HAL
open science

Ultrafast spectroscopy of aerosol particles and microcavities

François Courvoisier

To cite this version:

François Courvoisier. Ultrafast spectroscopy of aerosol particles and microcavities. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT : . tel-00082047

HAL Id: tel-00082047

https://theses.hal.science/tel-00082047v1

Submitted on 26 Jun 2006

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.

N° d'ordre 89-2005 Année 2005

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention

du DIPLÔME de DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

présentée et soutenue publiquement le

30 juin 2005

par

François COURVOISIER

Spectroscopie ultra-brève de particules d'aérosols et microcavités

Directeur de thèse : Professeur Jean-Pierre Wolf

Jury :

M.	Bernard JACQUIER	Président
M.	Bertrand GIRARD	Rapporteur
M.	Manuel JOFFRE	Rapporteur
M.	Philippe DUGOURD	
M.	Joseph ZYSS	
M.	Jean-Pierre WOLF	Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Président de l'Université	**M. le Professeur D. DEBOUZIE**
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. le Professeur R.GARRONE
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Le Professeur G. ANNAT
Secrétaire Général	M. J.P. BONHOTAL

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. O. ROBIN
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur L. COLLET
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. PARGE
Département de Production et Réalisation Assistance Conseil en Technologie pour l'Education	Directrice : Mme. le Professeur M. HEYDE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. PINON
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEA
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J. LIETO
IUT A	Directeur : M. le Professeur C. COULET
IUT B	Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Résumé

Nous avons mis au point une nouvelle technique optique de détection en temps réel des bioaérosols parmi un ensemble d'aérosols de fond, dont en particulier les suies de combustion. Cette technique repose sur l'excitation ultra-brève multi-impulsionnelle des fluorophores intrisèques des bioaérosols. Des signatures spécifiques aux bactéries et aux hydrocarbures ont ainsi été mises en évidence, alors que les spectres de fluorescence de ces espèces sont indiscernables.

La spectroscopie pompe-sonde a aussi été mise en oeuvre pour sonder la dynamique de propagation d'une impulsion femtoseconde dans une microcavité 2D de forme spirale. Nous avons réalisé un dispositif d'imagerie de corrélation afin de suivre, avec une résolution temporelle, la propagation d'un paquet d'onde laser. Des simulations FDTD ont permis d'interpréter les observations et de mettre en évidence un processus original de couplage de sortie, impliquant la réflexion de l'onde évanescente sur la discontinuité de la spirale.

Abstract

We have developed a new real-time optical technique that discriminates bioaerosols among urban background aerosols, especially soot emitted by diesel engines. This technique is based on the multipulse ultrashort excitation of instrinsic fluorophors of bioaerosols and identifies their molecular dynamics. Specific fingerprints of bacteria and hydrocarbons could be exhibited. This study is a first step towards the all-optical identification of biological material.

Pump-probe spectroscopy has also been employed to probe the propagation dynamics of a femtosecond pulse in a 2D spiral-shaped microcavity. An imaging technique using pulse correlation has been developed to visualize with femtosecond time resolution the propagation of a wavepacket in the microcavity. FDTD simulations have enabled to interpret our observations and to exhibit an original output coupling process, that implies the reflexion of the evanecent wave on the discontinuity of the spiral.

Remerciements

Remerciements, c'est une page importante ! C'est un peu la page d'excuses, aussi, à tous ceux à qui on a phagocyté du temps... beaucoup de temps... et à qui on veut dire toute notre gratitude et même beaucoup plus. En général, ils le savent, qu'on les estime, qu'on les aime, on les a déjà remercié de vive voix. Mais quand c'est écrit, ça ne s'oublie pas, et ça se dit devant tout le monde. Il y a aussi des remerciements "privés" : on ne doit pas oublier tous ceux qui nous ont soutenu tout le long du chemin ! Cette page, elle est à part... pour des gens à part !

La difficulté réside surtout dans l'uni-dimensionalité de l'écriture, alors que les remerciements, eux, vont dans tous les sens ! Je ne peux pas faire un classement. Mettez tous les nominés ci-dessous en bouquet, vous obtiendrez une jolie composition !

Donc, merci à :

- Jean-Pierre pour m'avoir accueilli en thèse, mais surtout soutenu, suivi attentivement même lorsqu'il était complètement surchargé ! Un indéfectible soutien, y compris après la soutenance, et là, je n'ai pas de mots assez forts. Pour ses 300 idées à la minute, pour son enthousiasme permanent et si communicatif ! Merci aussi à Noémi pour me l'avoir prêté "soirs et week-ends" et en particulier pendant l'écriture de ce manuscrit !
- Véronique, avec qui j'ai passé nombre d'heures dans le noir à écarquiller les yeux sur d'improbables photons de signal ! Pour les fous-rires sur des pixels entre gris clair et gris foncé, pour sa gentillesse, son soutien permanent, pour son aide tout au long de ma thèse, pour la relecture, les dossiers de post-doc, et tout le reste. Je remercie aussi Daniele et Félix (même s'il était bien petit !) pour avoir laissé Véronique me relire, alors qu'elle était déjà bien occupée !
- Joseph Zyss sur les conseils de qui je suis allé en stage chez Richard Chang et où la collaboration Cachan-Yale-Lyon et ma thèse ont commencé, pour son accueil au LPQM et ses $N >> 1$ lettres de recommandation pour tous mes dossiers...
- Richard Chang qui m'a donné le goût de la recherche et qui m'a dit un midi : "I think you should have lunch with Jean-Pierre". C'était une très bonne idée en effet. Pour son soutien toujours aussi constant, même des années après ce stage dans son laboratoire.
- Je remercie également tous les membres de mon jury qui ont accepté cette tâche sans hésiter ainsi que pour la perspicacité de leurs remarques. Je remercie en particulier mes rapporteurs, Bertrand Girard et Manuel Joffre pour leur lecture attentive de ce document (même à l'autre bout du monde !) et pour leurs suggestions judicieuses qui m'ont permis d'améliorer ce manuscrit.
- Christian Bordas et Michel Broyer pour leur accueil toujours chaleureux au sein du LASIM.
- Jérôme K. et ses facultés à suivre les tricots 100% pur Labview.

- Jérôme M. pour toutes les fois où on a refait le monde sur le coin du bureau.
- Guillaume, Vincent, Roland, Laurent pour cette sympathique ambiance qui régnait entre doctorants, pour leurs appels à la pause...et pour avoir tout de même fini par me convertir au café. Je souhaite aussi bon vent aux "nouveaux" : Matthieu, Mathieu et Pierre. La rédaction des corrections du manuscrit dans leur bureau, en musique, restera un bon souvenir !
- Marie-Ange pour toutes les clopes qu'on n'a pas fumées ensemble ;-) mais surtout pour sa gentillesse.
- Estelle et Jin pour avoir toujours gentiment répondu à mes appels au secours pour "dépanner" la chaîne d'amplification.
- Tous les personnels techniques, les 2 Marc, Rolland Hierle et sa salle blanche, Yvette et Aurélie, et une mention toute particulière pour Francisco.
- Mes parents, et aussi Yves et Marie-Hélène pour leur soutien, en particulier lors de la phase d'écriture de la thèse, pour le pot... et tout le reste, merci !
- Toute ma famille qui a répondu présent le jour de ma soutenance. Je ne sais comment leur dire combien j'ai été touché de leur présence.
- Enfin, Adeline, ma femme, qui a toujours été avec moi. Il n'est pas possible de détailler... ça tiendrait plus de place que le manuscrit qui suit.

En écrivant ces remerciements, je m'aperçois que le mot "soutien" revient souvent. Une répétition qui montre bien que je n'ai pas été seul dans cette aventure. Une thèse réussie, c'est surtout l'œuvre d'une équipe, d'un labo. Et à tous je vous dis MERCI !

Table des matières

Résumé i

Abstract iii

Remerciements v

Introduction xi

1 Techniques instrumentales 1
1.1 Le laser femtoseconde . . . 2
1.1.1 Principe . . . 2
1.1.2 Performances . . . 4
1.2 Mise en forme des impulsions femtoseconde en phase et en amplitude . . . 4
1.2.1 Ligne à dispersion nulle . . . 4
1.2.2 Modulation en phase et en amplitude . . . 6
1.3 Optimisation de la phase et de l'amplitude des impulsions : principe de l'algorithme génétique . . . 6
1.3.1 Problématique du contrôle cohérent optimal . . . 7
1.3.2 Principe de l'algorithme génétique . . . 7
1.4 Génération de microgouttelettes . . . 9
1.4.1 Principe . . . 9
1.4.2 Performances . . . 10
1.4.3 Observation des microgouttelettes et interaction avec les impulsions laser . . . 10
1.4.4 Synchronisation . . . 10
1.5 Techniques pompe-sonde . . . 11
1.5.1 Ligne à retard . . . 12
1.5.2 Corrélation d'impulsions . . . 12
Bibliographie . . . 14

2 Spectroscopie multiphotonique pour la détection de bioaérosols 15
2.1 Limites de la spectroscopie de fluorescence pour la détection de bioaérosols . 16
2.1.1 Techniques optiques actuelles de détection de bioaérosols . . . 16
2.1.2 Limites de l'identification de particules par leur spectre de fluorescence 16
2.1.3 Approche proposée : l'utilisation de la dynamique moléculaire . . . 18
2.2 Spectroscopie multiphotonique de flavines . . . 20
2.2.1 Dynamique de l'émission stimulée : schéma spectroscopique "pump-dump" . . . 21

2.2.2 Schéma de double excitation : "pump-pump" 23
2.3 Spectroscopie multiphotonique du tryptophane et du naphtalène 30
2.3.1 Dispositif expérimental 32
2.3.2 Résultats pour le tryptophane 32
2.3.3 Cas du naphtalène 35
2.4 Architectures moléculaires complexes 36
2.4.1 Bactéries en solution 36
2.4.2 Cas du gazole liquide 37
2.4.3 Application à la détection d'aérosols biologiques 38
2.5 Tentative d'optimisation de la différenciation par contrôle cohérent adaptatif 40
2.5.1 Optimisation de l'extinction de fluorescence de FMN 40
2.5.2 Optimisation du rapport entre les intensités de fluorescence du tryptophane et du gazole 41
2.5.3 Limites du dispositif expérimental et améliorations envisagées 43
Bibliographie 45

3 Etude de la dynamique de formation d'un plasma au sein d'une microgouttelette par imagerie pompe-sonde 51
3.1 Génération de plasma par LIB dans une microgouttelette 51
3.1.1 Confinement de la lumière et génération d'un plasma chaud 52
3.1.2 Modélisation de la génération du plasma 52
3.2 Dispositif expérimental 55
3.3 Évolution temporelle du plasma 57
3.3.1 Délai négatif : -300 fs 57
3.3.2 Délais courts : génération du plasma 57
3.3.3 Détermination du rayon de l'inclusion plasma 57
3.3.4 Cas des délais picoseconde 60
Bibliographie 61

4 Transmission d'un filament à travers les nuages 63
4.1 Enjeux et problématique 63
4.1.1 Filamentation 63
4.1.2 Applications de la filamentation 66
4.1.3 Problématique de l'étude 66
4.2 Caractérisation du filament 67
4.2.1 Génération du filament au laboratoire 67
4.2.2 Mesure du profil d'intensité du filament 67
4.2.3 Mesure de l'intensité du filament au cours de la propagation 71
4.3 Interaction entre un filament et une microgouttelette d'eau 72
4.3.1 Dispositif expérimental 73
4.3.2 Mesure du diamètre des microgouttelettes 73
4.3.3 Interaction avec une microgouttelette de diamètre inférieur (50 μm) à celui du filament 73
4.3.4 Interaction avec une microgouttelette de diamètre comparable (95 μm) à celui du filament 74
4.3.5 Analyse et interprétation 75
4.4 Interaction entre un filament et un nuage 77
4.4.1 Production du nuage de microgouttelettes d'eau 78

4.4.2 Dispositif expérimental 79
4.4.3 Mesure de la longueur du filament en fonction de la densité du nuage 79
4.4.4 Comparaison des transmissions en régime de propagation linéaire et non-linéaire 81
4.4.5 Analyse 82
Bibliographie 85

5 Suivi dans l'espace et le temps de la trajectoire d'une impulsion femtoseconde dans une microcavité de géométrie spirale 89
5.1 Microlasers bidimensionnels de géométrie spirale. Problématique 91
5.1.1 Microlasers spirale en PMMA : DCM 91
5.1.2 Microlasers spirale en semi-conducteurs 91
5.1.3 Problématique 92
5.2 Imagerie de fluorescence à deux photons 93
5.2.1 Propriétés spectroscopiques du DCM 95
5.2.2 Principe de l'imagerie pompe-sonde de fluorescence 96
5.2.3 Dispositif expérimental 98
5.2.4 Traitement numérique des images 101
5.3 Technologie des microcavités en polymère 102
5.3.1 Chromophore et matrice hôte 102
5.3.2 Présentation générale du procédé de photolithographie 104
5.3.3 Dépôt par centrifugation 104
5.3.4 Lithographie 105
5.3.5 Gravure sèche (Reactive Ion Etching) 106
5.3.6 Caractéristiques des échantillons utilisés 106
5.4 Visualisation de la propagation d'une impulsion femtoseconde dans les modes de galerie d'une microcavité en spirale 107
5.4.1 Localisation de l'impulsion dans les modes de galerie 107
5.4.2 Interaction de l'impulsion avec la discontinuité de la microcavité . . 109
5.4.3 Mesure du facteur de qualité 112
5.4.4 Limites de notre dispositif et évolutions possibles 113
5.5 Simulations FDTD 114
5.5.1 L'algorithme de Yee 115
5.5.2 Conditions aux limites 117
5.5.3 Validation de l'approche 118
5.5.4 Calcul précis au niveau de la discontinuité 119
Bibliographie 126

Conclusion et perspectives 129

Fluorophores biologiques et non-biologiques 131

Modes de galerie 135
Bibliographie 139

Introduction

La détection et l'identification des aérosols, et en particulier des bioaérosols, sont une préoccupation majeure de société. Si les techniques LiDAR (Light Detection And Ranging) permettent de mesurer de façon précise les distributions de tailles d'aérosols et d'établir des cartographies tridimensionnelles de leur répartition dans l'atmosphère, elles fournissent peu d'information sur leur nature. Pourtant, il serait utile de pouvoir détecter en temps réel des bactéries ou des pollens (allergies, légionnellose...).

Les longueurs d'onde optiques sont adaptées à l'identification de molécules, puisqu'elles correspondent aux énergies entre niveaux électroniques et vibrationnels moléculaires. Le développement récent des technologies femtoseconde a fait apparaître une combinaison intéressante de propriétés optiques des impulsions ultra-brèves. En effet, les impulsions femtoseconde présentent un spectre large et cohérent, une intensité de crête élevée et une extension spatiale réduite. Nous verrons comment cette combinaison de propriétés permet de générer des effets non-linéaires, des transitions multi-photoniques et d'accéder, *via* la technique pompe-sonde, voire le contrôle cohérent, à la dynamique moléculaire, tout comme à la dynamique de la propagation de la lumière dans les microcavités que sont les particules d'aérosols.

Le chapitre 1 décrira les techniques mises en œuvre au laboratoire pour générer et amplifier des impulsions femtoseconde, pour contrôler l'amplitude et la phase de leurs composantes spectrales, ainsi que pour les caractériser par corrélation dans des cristaux non-linéaires.

De nombreux groupes orientent leurs recherches sur la spectroscopie de fluorescence "classique" pour identifier les bioaérosols. Cependant, les spectres de fluorescence des particules d'aérosols présentent une grande variabilité. De surcroît, les particules issues de la combustion des moteurs diesel ont un spectre de fluorescence similaire à celui de nombreuses bactéries. Ainsi, en milieu urbain, les suies de combustion constituent un agent masquant pour la détection des bioaérosols. Le chapitre 2 présentera une étude de la dynamique moléculaire des principaux fluorophores des bioaérosols et des suies de combustion, afin d'augmenter la sélectivité de la réponse optique, dans le but de distinguer les bactéries des suies de combustion.

Une autre méthode d'analyse des particules consiste à tirer profit des hautes intensités de crête des impulsion femtoseconde pour générer un plasma au sein des particules. L'analyse des raies atomiques émises par le plasma permet, dans une certaine mesure, de caractériser les particules. Il s'agit de l'analyse LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). En raison de leur extension spatiale réduite et de leur intensité de crête élevée, les impulsions femtoseconde permettent de générer un plasma très localisé au sein des aérosols. Nous utiliserons, au chapitre 3, une technique d'imagerie pompe-sonde, pour caractériser la dynamique de la génération de plasma dans une microgouttelette d'eau.

Pour effectuer des analyses requiérant des effets non-linéaires (LIBS, absorption multi-

photon) à grande distance, les hautes intensités des impulsions femtoseconde ont un atout supplémentaire. Au-delà d'une certaine puissance, la propagation des impulsions femtoseconde peut devenir quasi-solitonique : l'autofocalisation due à l'effet Kerr est compensée par la défocalisation due à la création d'un plasma de faible densité par ionisation multi-photonique. Nous nous sommes intéressés, au chapitre 4, au devenir de ce mode de propagation après l'interaction d'un filament avec une microgouttelette d'eau ou avec un nuage.

Enfin, les techniques jusqu'ici développées pour l'étude de la dynamique moléculaire et pour l'étude de la propagation de la lumière dans des microcavités tridimensionnelles seront appliquées au cas de microcavités bidimensionnelles. La courte durée des impulsions femtoseconde implique une forte localisation dans l'espace qui permet de sonder les cavités d'une taille caractéristique supérieure à une centaine de micromètres.

Nous développerons, au chapitre 5, une technique permettant de visualiser la propagation d'une impulsion femtoseconde dans le plan d'une microcavité, grâce à la corrélation d'impulsions pompe et sonde par absorption à deux photons dans un fluorophore. Cette technique permettra de "décrypter" les modes d'un microlaser de forme spirale. En complément, des simulations FDTD (Finite-Difference-Time-Domain) seront réalisées, afin d'étudier spécifiquement les processus de couplage de sortie.

Chapitre 1

Techniques instrumentales

Nous consacrerons ce chapitre à la description des instruments que nous avons utilisés tout au long des différentes expériences de cette thèse. Le point central est le laser femtoseconde, dont nous utiliserons toutes les propriétés : une intensité de crête élevée pour générer des effets non-linéaires (création de plasma, génération d'harmoniques, absorption multiphotons, filamentation), un spectre large et cohérent qui permet de créer des paquets d'onde, que nous pourrons modeler (contrôle cohérent optimal) et enfin, une durée d'impulsion ultra-brève qui localise les impulsions sur une distance de quelques dizaines de micromètres. Les impulsions femtosecondes représentent alors des sondes de la matière donnant accès à la dynamique moléculaire et à la dynamique de propagation de la lumière dans les milieux.

Nous décrirons en premier lieu l'architecture du laser femtoseconde amplifié utilisé au laboratoire. Ensuite, nous expliquerons comment il est possible de modifier la forme temporelle des impulsions ultra-brèves, délivrées par le laser, par une modulation en amplitude et en phase de chacune des composantes spectrales. Le principe des algorithmes génétiques sera également décrit : ces algorithmes permettent de gérer le grand nombre de variables de la mise en forme temporelle des impulsions, dans le cadre du contrôle cohérent optimal.

Puis, nous décrirons comment la technique pompe-sonde permet d'accéder à la dynamique à l'échelle femtoseconde, et quelles ont été les méthodes de corrélation utilisées pour ajuster précisément les délais entre impulsions pompe et sonde.

Une grande partie de nos recherches a été consacrée à l'étude de l'interaction entre les impulsions ultra-brèves et les aérosols, dont, en particulier, la microgouttelette d'eau. Le laboratoire dispose donc d'un générateur de microgouttelettes dont nous décrirons le principe de fonctionnement et les spécificités.

1.1 Le laser femtoseconde

1.1.1 Principe

Le laser femtoseconde du laboratoire est un laser amplifié grâce à une chaîne d'amplification à dérive de fréquence. Nous décrirons ici uniquement son architecture globale et ses performances, puisqu'il s'agit d'un système maintenant couramment utilisé dans les laboratoires de recherche.

L'oscillateur $Ti : Sa$ de marque Femtosource, est pompé par un laser continu Millénia $Nd : YVO_4$ à 532 nm, de puissance 5 W. L'oscillateur génère des impulsions de 12 fs, dont le spectre est centré à 800 nm et est de largeur à mi-hauteur 60 nm. Les impulsions sont délivrées à un taux de répétition de 90 MHz, et possèdent une énergie de 5,7 nJ chacune. Les impulsions naissent dans la cavité par le phénomène de blocage de modes, obtenu ici de façon passive grâce à l'effet Kerr dans le cristal de $Ti : Sa$. Lors du blocage de modes, l'effet Kerr réduit la taille du faisceau impulsionnel, et diminue ses pertes, ce qui favorise l'établissement du régime impulsionnel vis-à-vis du régime continu.

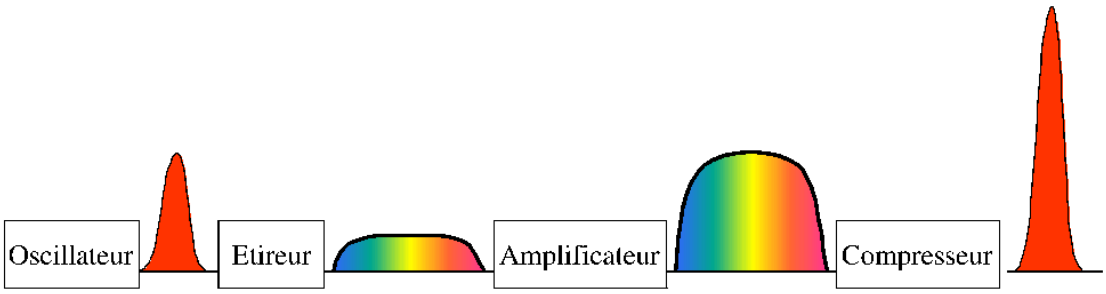


FIG. 1.1: Principe de la chaîne d'amplification à dérive de fréquence : après avoir été générées dans l'oscillateur, les impulsions sont étirées, amplifiées, puis compressées.

Une chaîne d'amplification, de marque BMI, permet d'accroître l'énergie des impulsions délivrées par l'oscillateur. Il s'agit d'une chaîne à dérive de fréquence. En effet, les impulsions ultra-brèves ne peuvent pas être amplifiées si leur durée est trop courte, car de nombreux effets non-linéaires – et en particulier l'effet Kerr – endommageraient à haute puissance les optiques et les cristaux d'amplification. Il est donc nécessaire d'étirer les impulsions avant de pouvoir les amplifier. Un compresseur permet de retrouver, après amplification, la durée limitée par transformée de Fourier des impulsions laser. La figure 1.1 résume le principe de l'amplification.

Dans l'étireur, la durée des impulsions est fortement augmentée. Un réseau disperse les différentes composantes spectrales, puis les recombine après leur passage sur un système de miroirs (*cf* figure 1.2). Ainsi, le chemin parcouru par les longueurs d'onde les plus courtes est plus long que celui effectué par les longueurs d'onde les plus longues. Les impulsions ont alors un "chirp" : la fréquence optique dérive pendant la durée d'impulsion. En sortie de l'étireur, les impulsions ont une durée d'environ 200 ps.

La partie d'amplification possède deux étages : un amplificateur régénératif et un amplificateur multipassages. Tous deux sont pompés à 532 nm par un même laser YAG (Spectra Physics), doublé en fréquence, qui délivre, à un taux de répétition de 20 Hz, des impulsions de 200 mJ de durée nanoseconde.

L'amplificateur régénératif est un résonateur laser $Ti : Sa$ injecté par le faisceau sortant de l'étireur, dans une configuration de type maître/esclave. Les propriétés des impulsions

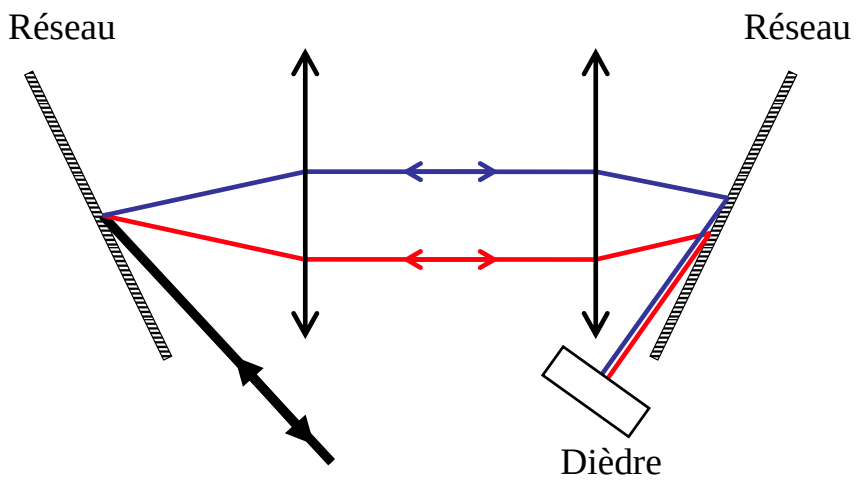


FIG. 1.2: Schéma de principe de l'étireur. Le chemin suivi par les longueurs d'onde les plus longues est plus long que celui suivi par les longueur d'onde les plus courtes. En pratique, le trajet du faisceau est plus complexe, et en particulier, le passage par les lentilles est remplacé par des réflexions successives sur un miroir sphérique.

générées par l'amplificateur régénératif sont identiques à celles du laser maître, excepté le taux de répétition, imposé par le laser pompe des cristaux amplificateurs, soit 20 Hz.

Les impulsions amplifiées dans la cavité régénérative en sont extraites par un basculement de leur polarisation, ce qui est réalisé grâce à une cellule de Pockels. La figure 1.3 représente un schéma de cavité régénérative. Cet étage d'amplification permet de multiplier l'énergie des impulsions par un facteur 10^6. L'énergie des impulsions est alors de l'ordre de 1 mJ.

Le deuxième étage d'amplification est un amplificateur multipassages (amplificateur "papillon") : chaque impulsion traverse six fois un milieu amplificateur, qui est un cristal de $Ti : Sa$ pompé par le laser YAG mentionné précédemment. L'énergie des impulsions après le deuxième étage d'amplification est de 15 mJ.

Enfin, le compresseur joue un rôle symétrique à celui de l'étireur : il permet de réajuster les trajets optiques des différentes fréquences pour qu'elles puissent être éjectées toutes au même délai, de sorte que la durée des impulsions en sortie de la chaîne soit limitée par leur spectre, c'est-à-dire limitées par transformée de Fourier.

Le compresseur est à l'origine d'une perte d'énergie notable, en raison de la présence d'un réseau. Le blazage de celui-ci permet de ne perdre que 40% de l'énergie. Ainsi, les impulsions de sortie ont une énergie de 8 mJ au maximum, à un taux de répétition de 20 Hz et une durée de 120 fs.

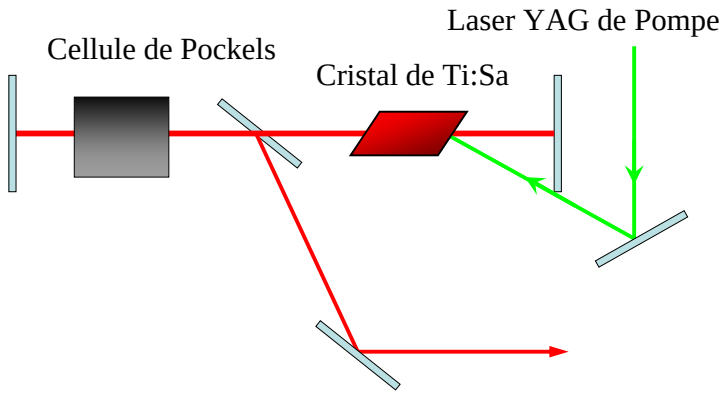


FIG. 1.3: Schéma de principe de l'amplificateur régéneratif. Le basculement de la polarisation par la cellule de Pockels permet d'extraire les impulsions amplifiées par la cavité laser esclave.

1.1.2 Performances

Le tableau suivant résume les performances du laser femtoseconde du laboratoire.

Longueur l'onde centrale	810 nm
Largeur spectrale (FWHM)	8 nm
Durée d'impulsion (FWHM)	100 fs
Taux de répétition	20 Hz
Énergie maximale par impulsion	8 mJ
Diamètre du faisceau ($1/e^2$)	12 mm
Stabilité coup à coup	$3-5\%$

1.2 Mise en forme des impulsions femtoseconde en phase et en amplitude

Une ligne de mise en forme des impulsions femtoseconde à 800 nm a été construite au laboratoire par E. Salmon. Cet instrument permettra au chapitre 2 de réaliser des expériences de contrôle cohérent optimal.

1.2.1 Ligne à dispersion nulle

Un schéma du dispositif est représenté sur la figure 1.4 : il s'agit de répartir spatialement les différents composantes du spectre des impulsions femtoseconde sur un modulateur de lumière, puis de recomposer le faisceau.

Ceci est réalisé grâce à un montage 4-f interposé entre deux réseaux. Le premier réseau établit une correspondance entre les fréquences optiques et les fréquences spatiales. Le modulateur et le réseau sont situés de part et d'autre d'une lentille cylindrique, respectivement au points focaux objet et image. Le modulateur est donc placé dans le plan de Fourier de la lentille : le champ électrique au niveau du modulateur sera la transformée de Fourier du champ au niveau du réseau. De la sorte, chaque longueur d'onde du faisceau initial,

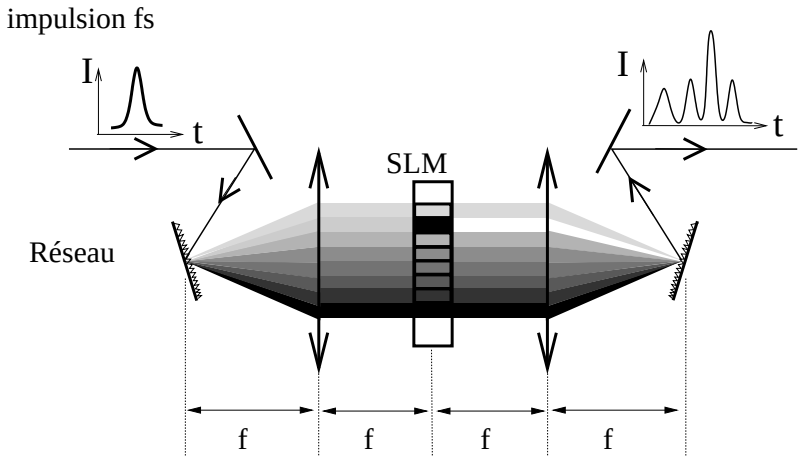


FIG. 1.4: Schéma de la ligne de mise en forme d'impulsions. Le modulateur spatial de lumière (SLM), situé dans le plan de Fourier du montage 4-f, modifie la phase et l'amplitude de chacune des composante du spectre de l'impulsion incidente.

correspondant à une fréquence spatiale, est projetée sur un point au niveau du modulateur (*cf* figure 1.5).

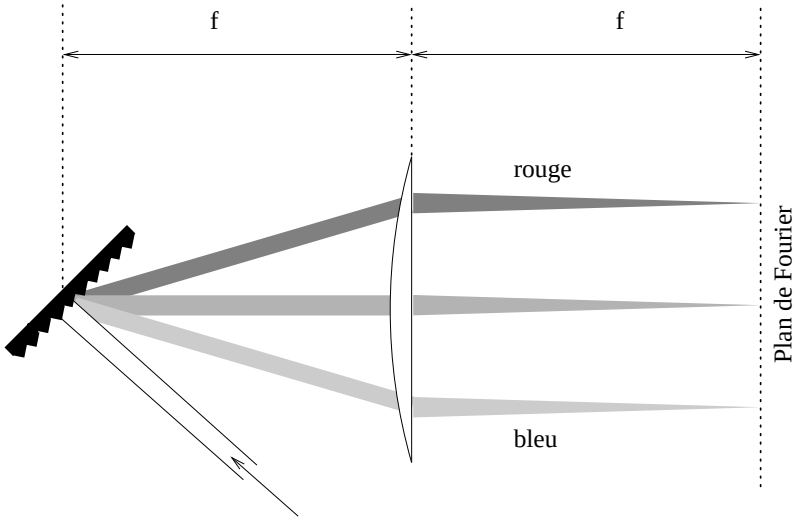


FIG. 1.5: L'association du réseau et de la lentille permettent de focaliser chaque longueur d'onde dans le plan de Fourier.

Après le modulateur, qui modifie indépendamment la phase et l'amplitude de la lumière arrivant sur chaque pixel, un dispositif symétrique réalise la transformée de Fourier du champ et recombine les vecteurs d'onde pour, en sortie, obtenir à nouveau un faisceau parallèle [1]. En l'absence de modulation, le chemin optique des différentes longueurs d'onde est strictement le même. C'est pourquoi cet arrangement est appelé "ligne à dispersion nulle".

En réalisant un développement limité au premier ordre en $\omega - \omega_0$, où ω_0 est la fréquence centrale des impulsions, l'abscisse x du plan de Fourier à laquelle est projetée une fréquence ω est [1] :

[1] La diffraction sur les pixels du modulateur est négligée.

$$x(\omega) = -\frac{2\pi cf}{\omega_0^2 dcos\left(\theta_d(\omega_0)\right)}(\omega - \omega_0)$$

avec : f, la focale de la lentille cylindrique, d, le pas du réseau et $\theta_d(\omega_0)$, l'angle auquel est réfléchie la composante ω_0 par le réseau (angle mesuré par rapport à la normale du réseau). Ceci se réécrit au premier ordre en $\lambda - \lambda_0$:

$$x(\lambda) = \frac{f}{dcos\left(\theta_d(\omega_0)\right)}(\lambda - \lambda_0)$$

Et pour $f = 200$ mm, $\frac{1}{d} = 1200$ mm^{-1} et $\theta_d(\lambda_0) = 35°$:

$$x(\lambda) = 293 \text{ mm/nm}$$

Le modulateur possédant des pixels de largeur $\Delta x = 100$ μm, la résolution spectrale est de 0,342 nm/pixel. Les impulsions générées par le laser du laboratoire ont une largeur spectrale $\Delta\lambda = 8$ nm à mi-hauteur, ce qui correspond à 25 pixels. Le spectre total des impulsions, avec la base de la gaussienne, se répartit donc sur environ cinquante pixels.

1.2.2 Modulation en phase et en amplitude

Le modulateur inséré dans le plan de Fourier est un modulateur à cristaux liquides (CRI SLM256), pris entre deux polariseurs, dont les axes sont parallèles. Les axes des cristaux liquides sont orientés à 45° par rapport à la polarisation de la lumière incidente (i.e. l'axe du polariseur d'entrée), l'axe lent du premier cristal correspond à l'axe rapide du deuxième.

Les électrodes transparentes entourant chaque cristal permettent de modifier l'indice extraordinaire, en fonction de la tension U appliquée : le champ électrique réoriente les molécules du cristal. A la traversée des deux cristaux, la lumière subit un déphasage $\Delta\phi = 2\pi n(U)\frac{l}{\lambda}$ entre les axes lent et rapide.

Après le polariseur de sortie, le champ électrique s'écrit alors pour le pixel n [1,2] :

$$E_n^{\text{sortie}} = E_n^{\text{entrée}}.e^{i(\Delta\phi_1+\Delta\phi_2)/2}.cos\left(\frac{\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2}{2}\right)$$

Le champ électrique en sortie du modulateur est ainsi modulé en phase et en amplitude. La valeur maximale accessible du déphasage $\Delta\phi$ pour chaque pixel est de 7π avec une discrétisation sur 4096 niveaux, soit une résolution de $5{,}37.10^{-3}$ rad. La modulation s'effectue alors dans une fenêtre temporelle de $\pm 2{,}2$ ps. Inséré dans le montage 4-f, ce dispositif permet alors de générer des impulsions de forme temporelle "arbitraire".

1.3 Optimisation de la phase et de l'amplitude des impulsions : principe de l'algorithme génétique

Nous décrirons en détail au chapitre 2 les atouts et les enjeux du contrôle cohérent optimal. La présente partie est destinée à décrire l'outil que représente l'algorithme génétique et les raisons de son utilisation dans les expériences d'optimisation.

1.3.1 Problématique du contrôle cohérent optimal

Nous avons décrit dans le paragraphe précédent comment les impulsions ultra-brèves peuvent être modelées en phase et en amplitude. L'intérêt principal de ce modelage réside dans le contrôle cohérent de systèmes quantiques. En choisissant judicieusement la phase et l'amplitude des composantes spectrales d'une impulsion excitant un système moléculaire, il est possible de contrôler la trajectoire du paquet d'onde dans les surfaces de potentiel de la molécule [3–6].

Cependant, le point clé de cette méthode est la connaissance de la structure des surfaces de potentiel des états excités pour le système quantique étudié. Cette structure, hormis pour le cas des atomes et des molécules diatomiques, n'est connue que de façon très approximative.

Une approche pourrait consister à tester toutes les formes d'impulsions possibles afin de trouver celles qui permettent d'exciter le système quantique vers l'état désiré. Ceci est cependant impossible, car leur nombre est beaucoup trop grand. Dans le cas de la ligne de mise en forme des impulsions du laboratoire, il faudrait tester $4096^{256} \simeq 5.10^{924}$ impulsions différentes. Ainsi, l'espace des solutions est beaucoup trop grand pour être exploré point par point, ou même par des approches stochastiques de type Monte-Carlo.

Une avancée majeure dans ce domaine a été l'introduction par Rabitz du concept d'expérience avec un boucle de rétroaction [7]. Cette démarche consiste à tester l'effet de certaines formes d'impulsion laser sur le système étudié. En fonction des résultats obtenus, un algorithme permet de choisir et de tester un autre ensemble d'impulsions, donnant *a priori* de meilleurs résultats. Par itérations successives, l'algorithme permet d'optimiser la forme de l'impulsion laser pour obtenir le résultat désiré sur l'excitation du système quantique. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de connaître la totalité du système quantique étudié.

Pour réaliser une procédure d'optimisation dans un espace de solutions aussi grand, dans un délai accessible à l'expérience, il est nécessaire de disposer d'un algorithme puissant, capable de converger même en présence de bruit expérimental. Les algorithmes génétiques sont particulièrement adaptés à l'optimisation expérimentale d'un signal, surtout dans le cas d'un grand nombre de paramètres [8, 9]. L'algorithme génétique dont nous disposons au laboratoire a été implémenté, dans sa majeure partie, par A. Bartelt et A. Lidinger de l'Université de Berlin.

1.3.2 Principe de l'algorithme génétique

Les algorithmes génétiques sont basés sur le concept de l'évolution biologique : une population évolue, au fur et à mesure des générations, vers l'ensemble d'individus le plus adapté aux contraintes du milieu [1,10,11]. Trois mécanismes gouvernent les passages d'une génération à l'autre : la copie, c'est-à-dire la survie des meilleurs individus, le croisement, qui permet la combinaison chez un même individu de qualités favorables de ses parents, ainsi que la mutation, qui permet de faire apparaître dans la population de nouvelles qualités.

Pour l'algorithme, chaque paramètre de l'expérience constitue un gène. Et l'ensemble des valeurs pour chaque gène constitue un individu. La contrainte fixée est de maximiser un signal. Par exemple, le rapport entre les intensités de fluorescence de deux colorants $R = \dfrac{\text{fluorescence de A}}{\text{fluorescence de B}}$ [12].

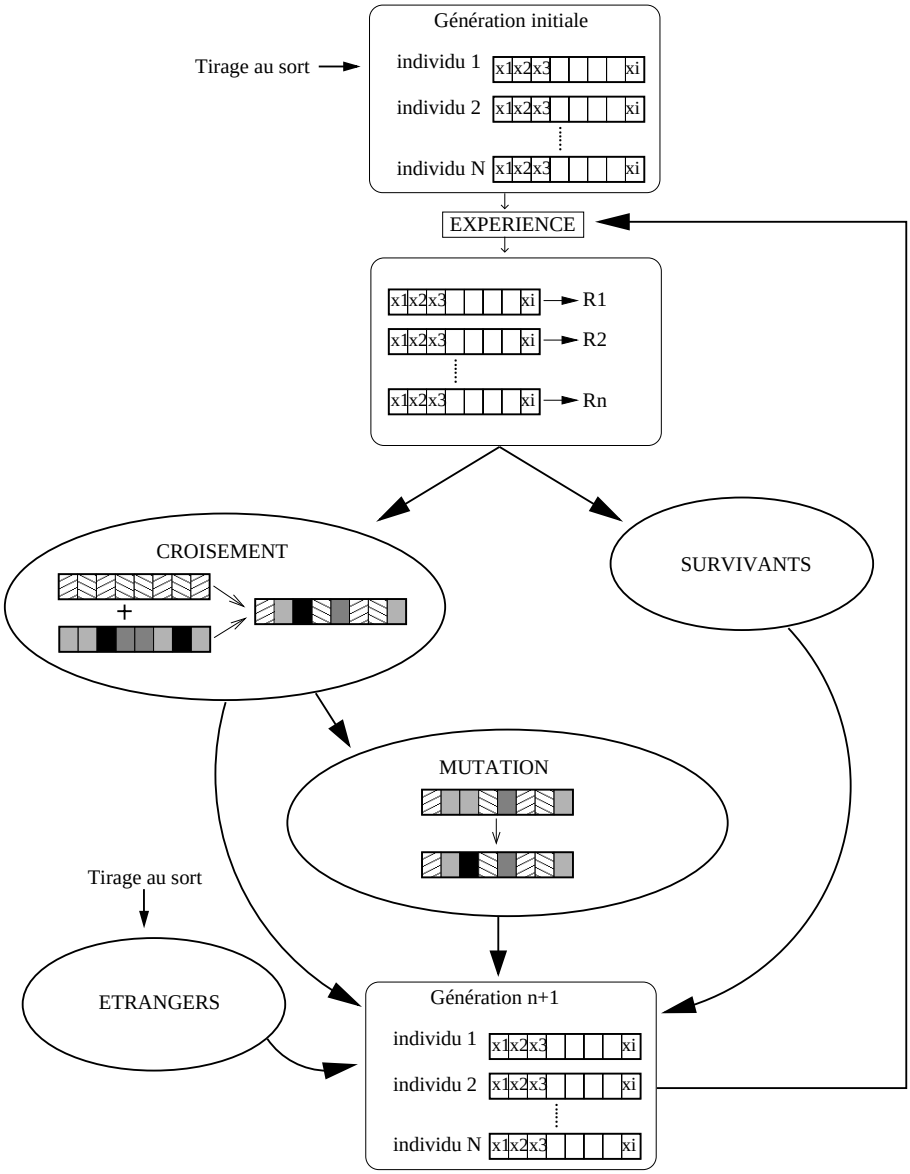


FIG. 1.6: Structure de l'algorithme génétique.

L'algorithme commence par choisir au hasard N individus, c'est-à-dire N formes d'impulsions laser, soit N ensembles des valeurs pour chacun des $2 \times 128 = 256$ pixels du modulateur spatial de lumière (modulation de phase et d'amplitude). Ces individus sont successivement testés, et le score pour le rapport R de chaque individu est enregistré.

À l'issue de cette étape, l'algorithme construit la génération suivante. Un certain nombre $N_{\text{survivants}}$ d'individus ayant obtenu le rapport R les plus élevés sont copiés sans modification pour la génération suivante. Quelques individus ($N_{\text{étrangers}}$) sont générés au hasard, afin d'apporter de la diversité génétique. Et les $N - N_{\text{survivants}} - N_{\text{étrangers}}$ autres individus de la génération sont construits à partir des individus de la génération précédente. La construction de nouveaux individus est réalisée en sélectionnant au hasard des paires de parents. En croisant au hasard les gènes des deux parents l'algorithme génère un enfant, dont les gènes proviennent statistiquement à 50% de chacun de ses parents. Par ailleurs,

quelques gènes de l'enfant peuvent être mutés. Ces gènes sont sélectionnés au hasard, et chaque valeur peut être modifiée de deux façons : soit la nouvelle valeur est tirée au sort dans une gaussienne centrée sur l'ancienne valeur, soit elle est la copie de la valeur d'un gène adjacent. Les performances de cette nouvelle génération sont testées à leur tour, et permettent de créer une nouvelle génération. Et ainsi de suite.

On arrête l'expérience lorsque les performances des générations successives n'évoluent plus. Un paramètre, "l'écart-type" de la population, permet de vérifier que la population d'individus s'est resserrée autour d'une solution, donc que l'algorithme a effectivement convergé.

1.4 Génération de microgouttelettes

Le générateur de microgouttelettes que nous avons utilisé est un générateur piézoélectrique de marque Microdrop [13]. Il permet de générer des microgouttelettes à la demande. Nous décrirons ici brièvement son principe de fonctionnement, ses performances, et comment est gérée l'interaction entre les microgouttelettes et les impulsions femtoseconde.

1.4.1 Principe

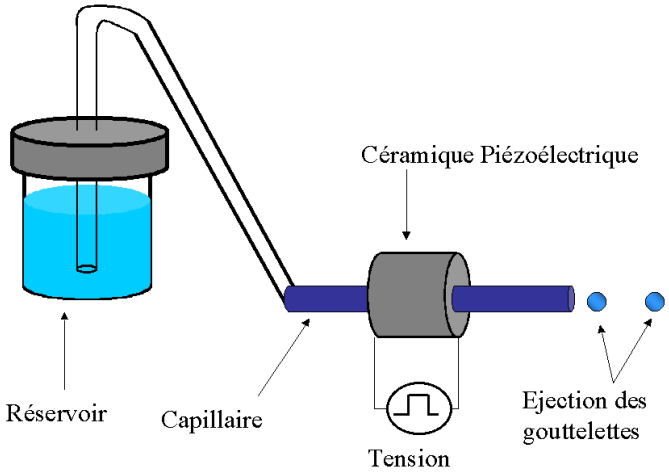


FIG. 1.7: Principe du générateur de microgouttelettes.

Le principe de fonctionnement du générateur de microgouttelettes repose sur le fait que l'application d'un créneau de tension à une céramique piézoélectrique, enserrant un capillaire, produit une onde de pression dans le liquide qu'il contient, ce qui conduit à l'expulsion d'une microgouttelette.

Le système que nous utilisons est schématisé figure 1.7. Le liquide est acheminé depuis le réservoir jusqu'au capillaire par l'intermédiaire d'un petit tube en plastique faisant office de siphon. Le capillaire est entouré par un tube en céramique piézoélectrique. Le diamètre intérieur du capillaire est de 120 μm.

Un générateur électrique haute tension permet d'appliquer des créneaux de tension d'amplitude et de durée variables. Le générateur est synchronisé avec le laser (*cf* § 1.4.4), afin de permettre la rencontre d'une impulsion laser avec une goutte unique. La stabilité

du jet et la taille des microgouttelettes sont ajustables grâce à l'amplitude et à la durée des créneaux de tension appliqués. Ces deux paramètres doivent être ajustés chaque jour.

D'une manière générale, l'amplitude des créneaux choisis varie entre 100 et 300 V et leur durée varie entre 100 et 200 μs.

1.4.2 Performances

Nous avons utilisé le générateur de microgouttelettes à une fréquence de 20 Hz, en synchronisation avec le laser. Les microgouttelettes sont éjectées de la buse à une vitesse de 1 m.s^{-1} environ, avec un diamètre pouvant varier entre 40 et 100 μm selon le créneau de tension appliqué au tube piézoélectrique. La reproductibilité du diamètre d des microgouttelettes est supérieur à 95% :

$$\frac{\Delta d}{d} < 5\%$$

La variabilité en position longitudinale des microgouttelettes, imposant une variation sur le paramètre d'impact b lorsqu'elles interagissnet avec le laser, est également faible :

$$\frac{\Delta b}{d} < 0{,}1$$

Le jet de microgouttelettes est cependant très sensible aux courants d'air. Il est donc nécessaire de travailler dans une pièce fermée, sans climatisation. C'est une des raisons pour laquelle la salle laser, climatisée, est séparée de la salle d'expérience.

1.4.3 Observation des microgouttelettes et interaction avec les impulsions laser

A la sortie de la buse, les microgouttelettes sont observées grâce à un objectif de microscope x20, fixé sur une caméra CCD, qui est reliée à un écran monochrome. L'éclairage des microgouttelettes est assuré par une LED rouge, émettant des flashes de lumière synchronisés avec les créneaux haute tension du générateur de microgouttelettes. On observe ainsi la génération et la trajectoire des microgouttelettes de façon stroboscopique.

La buse est montée sur des platines de translation XYZ micrométriques permettant de croiser la trajectoire des microgouttelettes avec l'axe du faisceau laser.

L'interaction temporelle est réalisée en ajustant le délai entre l'ouverture optique de la cellule de Pockels qui éjecte l'impulsion laser et le créneau haute tension du générateur de microgouttelettes. Ce délai est ajusté via un générateur de délais (Stanford SRS DG535) qui permet de gérer l'ensemble des signaux de synchronisation. Ce point sera détaillé au paragraphe suivant. L'opérateur peut vérifier l'interaction sur l'écran vidéo car la caméra CCD est sensible[2] à la diffusion du faisceau à 800 nm. Le réglage de l'interaction spatio-temporelle entre l'impulsion laser et les microgouttelettes est réalisé en maximisant l'intensité diffusée par les microgouttelettes.

1.4.4 Synchronisation

La figure 1.8 schématise le circuit de synchronisation entre le laser, le générateur de microgouttelettes, la LED d'éclairage stroboscopique et l'acquisition. Le laser YAG pompant les cristaux d'amplification de la chaîne laser génère un signal de déclenchement à

[2]La caméra est protégée par un filtre neutre afin d'éviter de trop fortes intensités à 800 nm.

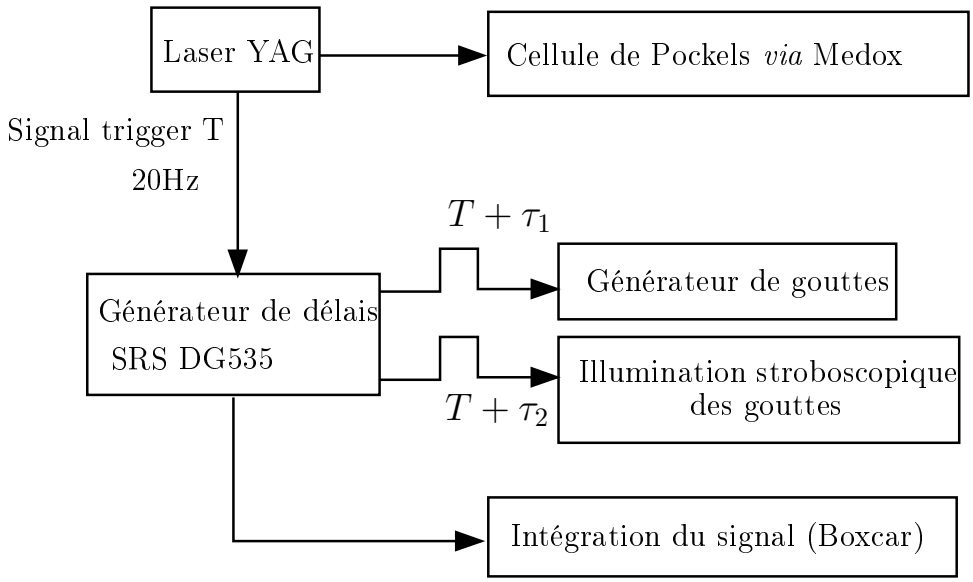


FIG. 1.8: Circuit de synchronisation de la génération et de l'observation des microgouttelettes.

20 Hz, correspondant à un délai T. L'ouverture optique de la cellule de Pockels de l'amplificateur régénératif est synchronisée –avec un délai– avec ce signal. La cellule de Pockels et sa synchronisation sont gérées spécifiquement par une alimentation haute tension à déclenchement rapide (Medox).

Le générateur de délais (SRS DG535) permet de retarder la création d'une microgouttelette à un délai $T + \tau_1$, τ_1 comprenant le temps de création de la gouttelette par le système piézoélectrique et le temps de chute de celle-ci jusqu'au point d'interaction. C'est le réglage fin du délai τ_1 qui permet d'ailleurs de réaliser l'ajustement de l'interaction temporelle entre une impulsion et une microgouttelette. Comme τ_1 est de l'ordre de 49,5 ms, et que la période de répétition du laser est de 50 ms, la microgouttelette interagit en réalité avec l'impulsion laser qui suit celle qui est à l'origine du déclenchement à T.

Un délai τ_2 est également généré pour l'illumination des microgouttelettes par la LED.

Enfin, le signal issu du laser YAG permet le déclenchement de l'acquisition et du moyennage par le système d'intégration (SRS Gated Integrated and Boxcar Averager : module SR 250 pour l'intégration et SR 245 pour la conversion analogique-numérique).

1.5 Techniques pompe-sonde

La majeure partie des expériences décrites dans les chapitres suivants utilise la technique pompe-sonde. Cette technique répond à l'absence de détecteur ultra-rapide permettant de suivre avec une résolution temporelle femtoseconde, l'évolution des systèmes excités par ces impulsions. Elle permet de mesurer les effets générés par une impulsion femtoseconde, à des délais temporels très brefs, pour étudier par exemple la dynamique moléculaire à l'échelle femtoseconde ([14] ou chapitre 2) ou la propagation de la lumière dans une microcavité (chapitres 3 et 5). L'impulsion pompe excite le système et déclenche la dynamique. L'impulsion sonde analyse l'état du système étudié, après un temps d'évolution réglable. Par exemple, l'impulsion sonde peut mesurer l'absorption d'une molécule dans un état transitoire généré par l'impulsion pompe.

1.5.1 Ligne à retard

La génération des deux impulsions pompe et sonde ainsi que le contrôle de leur retard est réalisé dans un dispositif similaire à un interféromètre de Michelson (*cf* figure 1.9). Selon la lame séparatrice utilisée, les fractions de l'intensité illuminant respectivement les bras fixe et mobile du montage sont 30%/70% ou 50%/50%. La variation du délai entre les deux impulsions est réalisée par une table de translation motorisée (OWIS), par un moteur pas à pas de résolution 2,5 μm, avec une amplitude de translation de 5 cm au total. Ceci permet de retarder les impulsions entre elles sur une plage de 300 ps avec une résolution de 16 fs.

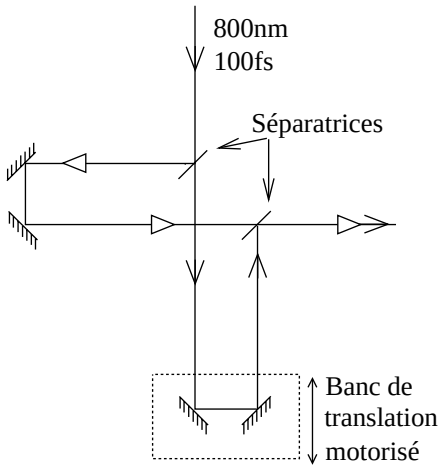


FIG. 1.9: Schéma de la ligne à retard.

1.5.2 Corrélation d'impulsions

L'ajustement du délai entre les impulsions pompe et sonde ou la mesure du profil temporel des impulsions générées par la ligne de mise en forme temporelle d'impulsions nécessite de réaliser une mesure de corrélation entre impulsions. Il sera décrit par la suite les différents schémas de corrélation utilisés en fonction des longueurs d'onde centrales des impulsions. Les corrélations sont réalisées grâce à la somme ou à la différence des fréquences dans des cristaux non-linéaires. Pour cela, deux cristaux sont utilisés, tous deux en β Barium-Borate (BBO), taillés différemment. Le premier, cristal doubleur, permet la somme des fréquences 800 nm + 800 nm, et le second, cristal tripleur, la somme des fréquences 800 nm + 400 nm ou la différence des fréquences 266 nm et 800 nm. Le tableau 1.1 donne les caractéristiques de ces cristaux.

Autocorrélation à 800 nm

Deux types d'autocorrélation sont utilisées :
- soit les deux faisceaux sont superposés et le doublage de fréquence dans le cristal doubleur présente une surintensité lors de la superposition temporelle des deux impulsions.
- soit les deux faisceaux sont croisés dans un cristal fin de BBO, orienté différemment, ce qui permet de ne générer de la seconde harmonique, dans la direction médiane

	BBO "Doubleur"	BBO "Tripleur"
θ (°)	29,2	44,3
ϕ (°)	0	0
Épaisseur (mm)	0,1	0,2
Dimensions transverses (mm)	8x8	8x8
Traitements anti-reflets (nm)	800/ 400	800/ 400/ 266

TAB. 1.1: Caractéristiques des cristaux non-linéaires pour les doublage et triplage de fréquences

des deux faisceaux, que lors de la superposition temporelle des impulsions. Dans ce cas le signal est obtenu sur fond nul.

Corrélation des faisceaux à 800 nm et à 400 nm

Lorsque le schéma d'étude nécessite les longueurs d'onde 800 et 400 nm, la corrélation des impulsions est réalisée par génération de troisième harmonique : les deux faisceaux sont superposés spatialement et génèrent une impulsion à 266 nm si les impulsions sont temporellement superposées. Ce dispositif sera en particulier utilisé pour connaître le profil temporel de l'impulsion à 800 nm, issue de la procédure d'optimisation (*cf* § 2.5).

Corrélation des faisceaux à 800 nm et 266 nm

De façon symétrique, lorsque les impulsions permettant l'étude du système sont centrées à 266 nm et 800 nm, la corrélation entre ces deux impulsions est réalisée dans le cristal de BBO "tripleur" : il réalise la différence de fréquence, générant une impulsion centrée à 400 nm. Comme précédemment, cet arrangement permettra de mesurer le profil temporel de l'impulsion à 800 nm, mise en forme temporellement par la procédure d'optimisation.

Bibliographie

[1] Andreas Bartelt. *Steuerung der Wellenpaketdynamik in kleinen Alkaliclustern mit optimierten Femtosekundenpulsen.* PhD thesis, Freien Universität Berlin, 2002.

[2] M.M. Wefers and K.A. Nelson. Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical waveforms. *Opt. Lett.*, 20(9) :1047–1049, 1995.

[3] D. Geppert, L. Seyfarth, and R. de Vivie-Riedle. Laser control schemes for molecular switches. *Appl. Phys. B*, 79 :987–992, 2004.

[4] J.L. Herek, W. Wohlleben, R.J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus. Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature*, 417 :533–535, 2002.

[5] J. Degert, C. Meier, B. Chatel, and B. Girard. Coherent control of matter-wave interference in molecular predissociation. *Phys. Rev. A*, 67 :041402, 2003.

[6] R. Mitric, M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonacic-Koutecky. New strategy for optimal control of femtosecond pump-dump processes. *JPCA*, 106(44) :10477, 2002.

[7] R.S. Judson and H. Rabitz. Teaching lasers to control molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1500, 1992.

[8] T. Feurer. Feedback-controlled optmization of soft X-ray radiation from femtosecond laser-produced plasmas. *Appl. Phys. B*, 68 :55, 1999.

[9] D. Zeidler, S. Frey, K.L. Kompa, and M. Motzkus. Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies. *Phys. Rev. A*, 64 :023420, 2001.

[10] J. Koza, M. Keane, and M. Streeter. L'informatique évolutionniste. *Pour la Science*, 307 :62–67, Mai 2003.

[11] www.genetic-programming.com : site d'un des inventeurs des algorithmes génétiques, J.Koza, fournissant de nombreux articles et tutoriels.

[12] T. Brixner, N.H. Damrauer, P. Niklaus, and G. Gerber. Photoselective adaptative femtosecond quantum control in liquid phase. *Nature*, 414 :57, 2001.

[13] www.microdrop.de.

[14] W. Chaozhi, T. Fiebig, O. Schieman, J.K. Barton, and A.H. Zewail. Femtosecond direct observation of charge transfer between bases in DNA. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(26) :14052–14055, 2000.

Chapitre 2

Spectroscopie multiphotonique pour la détection de bioaérosols

La détection et l'identification en temps réel de bactéries ou de pollens dans l'air sont devenues, depuis ces dernières années (allergies, alertes à légionellose ou à l'anthrax) un besoin de société. Actuellement, cette détection est encore effectuée par prélèvement d'échantillons sur le terrain puis par mise en culture [1–3]. Malgré de nombreuses avancées en biochimie (anticorps fluorescents, amplification en chaîne par polymérase (PCR), lymphocytes produisant une protéine luminescente... [4–9]), le temps d'analyse nécessaire reste encore souvent d'au moins une demi-heure [6].

La détection par spectrométrie optique présente de nombreux avantages vis-à-vis de la détection biochimique. En effet les systèmes optiques sont rapides, peuvent fonctionner 24 heures sur 24 et ne nécessitent que peu de consommables [10]. Bien que les systèmes optiques ne fournissent pas, pour l'instant, la sélectivité d'une analyse biochimique, il est communément envisagé qu'ils puissent constituer un premier système d'alerte en temps réel, avant des analyses plus poussées [1, 10–15].

L'étude décrite à travers ce chapitre vise à améliorer la spécificité de la détection optique de particules d'aérosols biologiques. Les aérosols sont des ensembles de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz, en particulier l'atmosphère. Le terme bioaérosol, ou aérosol biologique, désigne des aérosols contenant des micro-organismes, comme des bactéries, des pollens, des spores de champignons ou des virus. Les particules d'aérosols ont une taille caractéristique inférieure à une centaine de micromètres et des formes très diverses. La concentration typique, mais très variable, en bioaérosols dans l'atmosphère est de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de particules par mètre cube [1].

La première partie de ce chapitre montrera d'une part, les limites de la détection de bioaérosols par spectrométrie de fluorescence, qui est actuellement la technique la plus fréquemment adoptée, et d'autre part, proposera un diagnostic de spectroscopie ultrabrève. En particulier, celle-ci permet d'explorer la surface de potentiel en fonction du temps et donne, *a priori*, une réponse plus spécifique du fluorophore étudié, que celle donnée par le spectre de fluorescence, qui est l'intégrale temporelle de la dynamique.

Ensuite, nous étudierons la dynamique moléculaire de fluorophores biologiques et non-biologiques (aromatiques poly-cycliques), puis la dynamique de ces mêmes fluorophores, dans les milieux réels, mais plus complexes que sont les bactéries et le gazole. Enfin, nous tenterons d'optimiser la différenciation entre les fluorophores biologiques et non-biologiques par une expérience de contrôle cohérent optimal.

2.1 Limites de la spectroscopie de fluorescence pour la détection de bioaérosols

Comme nous l'avons mentionné en introduction, les analyses optiques fournissent des résultats en temps réel. De nombreuses techniques optiques ont été appliquées à la détection de bioaérosols. Dans cette partie, nous rappellerons leurs principes et leurs limites, avant de proposer une nouvelle approche.

2.1.1 Techniques optiques actuelles de détection de bioaérosols

Les aérosols peuvent être détectés, soit à distance par des techniques s'apparentant au LIDAR (pour Light Detection And Ranging) [16–18] ou plus souvent in situ. Dans ce dernier cas, l'air à analyser est aspiré par un système de concentration d'aérosols, et une préselection aérodynamique en taille de particules est effectuée : les particules sont concentrées sur un substrat ou dans un jet aérodynamique [13, 19]. Les analyses optiques sont effectuées soit sur l'ensemble, soit particule par particule [10–12].

Plusieurs méthodes ont été développées dans le passé pour l'analyse de particules. La technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) consiste à réaliser une ablation laser, et à enregistrer le spectre de raies atomiques émises par le plasma. Les rapports entre les intensités des raies atomiques permettent de caractériser l'échantillon [20–23]. Une technique proche utilise la spectrométrie de masse des ions créés par ablation laser [24], désorption laser [25, 26] ou pyrolyse des aérosols [13, 27].

La spectrométrie Raman [28] et la spectrométrie infra-rouge par transformée de Fourier [14] identifient les liaisons moléculaires. Cependant, la complexité des spectres obtenus rend leur interprétation ardue. La durée d'acquisition est également plus longue que celle des autres méthodes optiques, en raison de la faible intensité des signaux.

Les aérosols biologiques comportent également une part importante de fluorophores[1]. Par exemple, le tryptophane représente environ 5% de la masse à sec des spores de *Bacillus subtilis* [29, 30]. Il est possible de caractériser une particule d'aérosol grâce à son intensité de fluorescence ou à son spectre de fluorescence [11, 12, 19]. Cette mesure est, de plus, non destructive, ce qui permet une analyse complémentaire, par exemple biochimique [31].

La figure 2.1 donne un exemple des spectres de fluorescence de particules d'aérosols atmosphériques. Une majorité de particules peuvent être identifiées grâce à leur spectre de fluorescence. La technologie nécessaire à la spectrométrie de fluorescence est, de plus, relativement compacte. C'est ce qui explique pourquoi cette méthode est utilisée dans de nombreux systèmes de détection, y compris les systèmes commerciaux [32].

2.1.2 Limites de l'identification de particules par leur spectre de fluorescence

Dans leur étude de la fluorescence de particules uniques d'aérosols, Hill *et al* [10] soulignent que pour une même espèce de bactéries, le spectre de fluorescence peut varier, en termes de longueurs d'onde, de plusieurs dizaines de nanomètres, selon la préparation des échantillons. En effet, les spectres d'émission des fluorophores biologiques sont larges

[1] L'annexe A recense les fluorophores biologiques et leurs spectres d'absorption et de fluorescence.

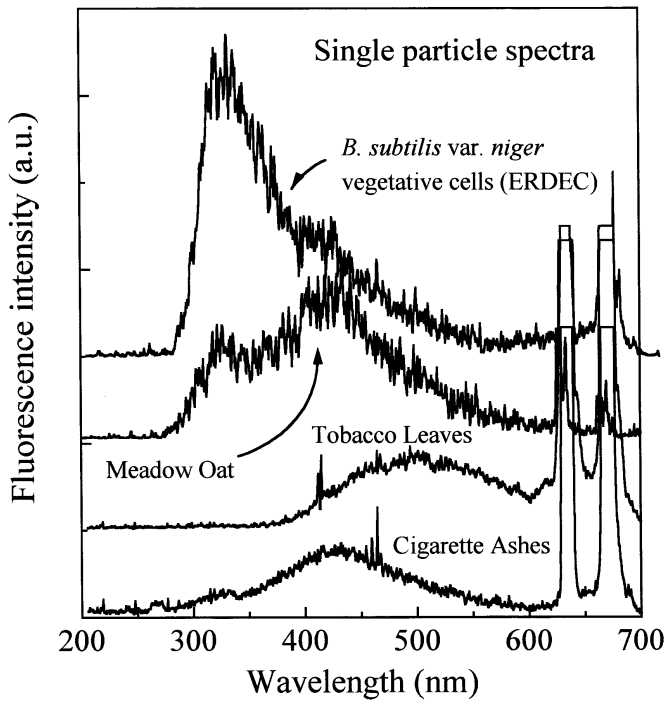


FIG. 2.1: Spectres de fluorescence de différentes types d'aérosols. Ces spectres sont issus de la fluorescence de particules uniques (D'après [10]).

et varient beaucoup en fonction de l'environnement moléculaire. Par exemple, la longueur d'onde du maximum de fluorescence du tryptophane varie de 310 nm à 350 nm selon la protéine à laquelle il est lié [33]. Ces signatures spectrales sont donc complexes et non univoques.

Par ailleurs, 10 à 60% en masse des aérosols urbains sont constitués par des particules de combustion, issues en particulier des moteurs diesel. Ces particules sont en partie composées de molécules polycycliques aromatiques [11, 34], parmi lesquelles le naphtalène est le fluorophore le plus abondant [35]. Ces molécules polycycliques aromatiques possèdent des spectres d'absorption et d'émission très similaires à ceux des fluorophores biologiques (*cf* annexe 5.5.4), car les propriétés de fluorescence de ces molécules proviennent des systèmes d'électrons π des noyaux aromatiques qui sont communs aux fluorophores biologiques et non biologiques.

Les figures 2.2 et 2.3 montrent la similarité entre les spectres d'émission de ces fluorophores, excités à 266 nm.

Ainsi, les suies issues des moteurs diesel ou la fumée de cigarette constituent des agents masquants vis-à-vis des bioaérosols. L'analyse par spectroscopie linéaire de fluorescence est donc insuffisamment spécifique pour éviter de nombreuses "fausses alarmes". De surcroît, la concentration des particules de suies en milieu urbain est beaucoup plus élevée que celle des bioaérosols (environ 10^3 particules de suies pour 1 bactérie [11]).

Des raffinements de la spectrométrie de fluorescence ont été développés : la corrélation entre les spectres de fluorescence obtenus à partir de différentes longueurs d'onde d'excitation augmente, dans une certaine mesure, la spécificité de la détection [36, 37]. Une approche complémentaire consiste à analyser, en plus de la fluorescence, le diagramme angulaire de diffusion élastique (Large Angle Two-Dimensional Optical Scattering [38]), pour

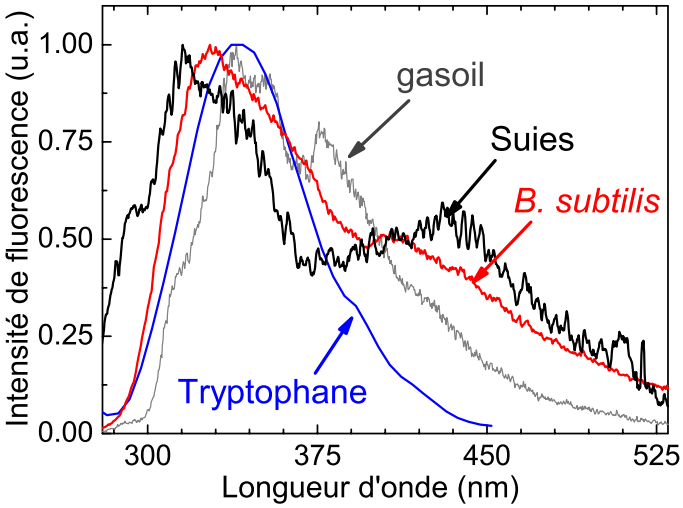


FIG. 2.2: Comparaison des spectres de la fluorescence, excitée à 266 nm, de suies de combustion, de gazole liquide, d'une solution de tryptophane ainsi que d'une solution de bactéries *Escherechia coli*. Les faibles différences observées entre ces spectres sont en réalité très variables en fonction du type d'échantillons, ou de leur préparation. Par exemple, l'épaulement situé à 400 nm sur les spectres du gazole et des suies de combustion peut également être observé pour des bactéries (*cf* figure 2.3).

obtenir des indications sur la forme de la particule.

Cependant, ces analyses poussées ne permettent pas de réduire de façon significative le nombre d'erreurs d'identification. La similitude entre les architectures moléculaires des fluorophores biologiques et non-biologiques rend nécessaire une approche optique dont la réponse soit plus sensible aux différences entre les surfaces de potentiel de chaque molécule.

2.1.3 Approche proposée : l'utilisation de la dynamique moléculaire

L'approche proposée dans cette étude est d'utiliser la dynamique moléculaire pour identifier plus précisément les fluorophores. En effet, le suivi du mouvement d'un paquet d'onde dans la surface de potentiel permet d'obtenir des informations sur la largeur et la profondeur des puits, sur le croisement entre états électroniques, donc des informations beaucoup plus fines sur les caractéristiques moléculaires que la classique fluorescence moyennée dans le temps.

Par exemple, Zewail a montré qu'après création d'un paquet d'onde vibrationnel dans le complexe de Van der Waals $Xe \cdots I_2$, la transition conduisant à la molécule XeI, induite par une seconde impulsion, a une efficacité qui dépend du retard entre les deux impulsions. Cette efficacité est modulée à une fréquence correspondant à l'oscillation du paquet d'onde dans le puits [39].

Un autre exemple est le contrôle par une impulsion à dérive de fréquence de l'escalade progressive des niveaux vibrationnels d'une molécule ("vibrationnal climbing" [40–43]), qui renseigne en particulier sur l'anharmonicité du puits.

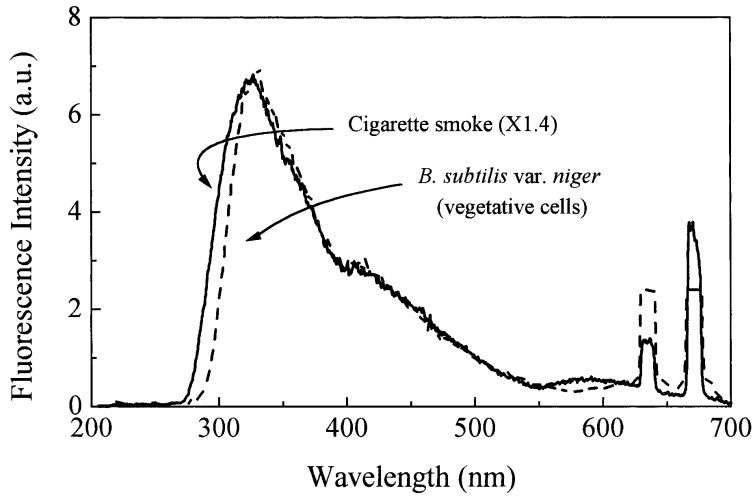


FIG. 2.3: Comparaison des spectres de fluorescence de la fumée de cigarette et de bactéries *Bacillus subtilis* (D'après [10]).

Pour suivre la dynamique moléculaire, nous utiliserons l'intensité de fluorescence, qui présente l'avantage d'être une mesure de signal sur fond noir, bien adaptée au cas des particules uniques, contrairement aux mesures de spectres d'absorption transitoire par exemple (on vise à terme l'analyse des particules une à une [10–12]). Le but premier de cette étude est ainsi d'identifier certains schémas d'excitation (longueurs d'onde, retard entre impulsions) qui permettent de mettre en évidence des différences dans la réponse de fluorescence, entre les fluorophores biologiques et non-biologiques. Nous cherchons à identifier une signature spécifique du fluorophore à travers l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction du retard appliqué entre impulsions excitatrices.

Puis, en prolongement de cette première étude, nous tenterons d'utiliser le contrôle cohérent optimal pour différencier les fluorophores. De façon théorique, de Vivie-Riedle [44] et Koutecky [45] ont en effet montré que le contrôle de l'amplitude et de la phase spectrales des impulsions permet de contrôler le passage d'une molécule d'un état initial à un état final, en "guidant" le paquet d'onde dans la surface de potentiel de l'état excité. Expérimentalement, Gerber [46], Motzkus [47] ou encore Dantus [48] ont montré qu'ils pouvaient contrôler, même en phase condensée, les rapports de branchement entre plusieurs voies de désexcitation, ou, lors de l'excitation à deux photons d'un mélange de colorants, faire fluorescer une espèce au détriment des autres[2]. Il est également possible de totalement contrôler l'efficacité d'une transition à deux photons selon la phase appliquée à l'impulsion (Silberberg [51]). Nous pouvons alors espérer, en modulant la phase et l'amplitude spectrales des impulsions, faire fluorescer les aérosols biologiques au détriment des aérosols non-biologiques.

Rabitz [52, 53] a par ailleurs mis en évidence théoriquement que le contrôle cohérent optimal peut même être appliqué pour rechercher la réponse spécifique d'une molécule dans un mélange de molécules inconnues, ce qui sera utile pour la détection de bioaérosols.

Cette approche présente deux avantages supplémentaires. Une excitation multi-

[2]Ces expériences peuvent s'interpréter comme des interférences intra-impulsion, qui conduisent à un spectre fin de puissance de seconde harmonique $|E^{(2)}(\omega)|^2$. Cette excitation spectralement plus fine permet de réaliser l'excitation à des fréquences ω où la différence entre les spectres d'absorption à deux photons $g^{(2)}(\omega)$ des colorants est la plus grande [48–50].

impulsionnelle permet "d'adresser" certaines tailles de particules, grâce à des effets de propagation de la lumière dans les microcavités qu'elles constituent [54]. Et il a été démontré que la fluorescence d'une particule excitée par une transition multiphotonique est préférentiellement émise en direction du laser excitateur [55], ce qui constitue un grand avantage pour les applications à la détection de bactéries par LIDAR.

En résumé, pour caractériser les fluorophores à travers leur dynamique moléculaire, nous mesurerons leur réponse de fluorescence en fonction du retard entre deux impulsions ultra-brèves excitatrices. Dans un second temps, nous tenterons d'augmenter la spécificité de la réponse des fluorophores en contrôlant l'amplitude et la phase spectrales d'une des deux impulsions.

2.2 Spectroscopie multiphotonique de flavines

La riboflavine (vitamine B2) constitue un précurseur de FMN (Flavine Mononucléotide) et FAD (Flavine Adénine Dinucléotide), qui sont des cofacteurs enzymatiques [56]. Elle est un fluorophore important dans les organismes biologiques, et est souvent utilisée comme molécule test pour simuler des bioaérosols [31, 57, 58].

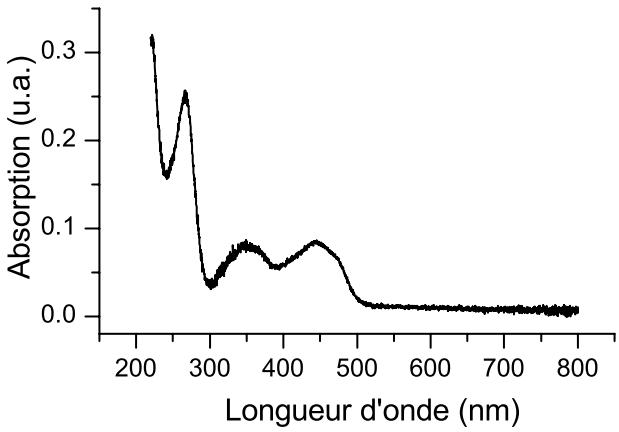


FIG. 2.4: Spectre d'absorption de la riboflavine.

Le spectre d'absorption de la riboflavine, identique à celui de FMN est représenté figure 2.4. Les bandes d'absorption autour de 400 nm, 260 nm et 200 nm révèlent la présence de trois états excités électroniques singulets. Après avoir provoqué la transition de l'état fondamental vers le premier état électronique excité, deux schémas spectroscopiques sont envisageables pour étudier la dynamique moléculaire sur la surface de potentiel de ce premier état excité :

- soit dépeupler ce niveau par émission stimulée, en forçant le retour à l'état fondamental ("pump-dump") [59, 60].
- soit dépeupler ce niveau par transfert de population vers un niveau électronique d'énergie supérieure ("pump-pump").

Ces deux schémas ont été testés pour la riboflavine.

2.2.1 Dynamique de l'émission stimulée : schéma spectroscopique "pump-dump"

L'étude de la dynamique moléculaire dans le premier état excité de la riboflavine a été réalisée en excitant la molécule par une transition à un photon à 400 nm ou à deux photons à 800 nm. Puis comme le spectre de fluorescence de la riboflavine est large et centré à 530 nm, une impulsion à 520 nm, retardée d'un délai variable par rapport à l'impulsion excitatrice doit provoquer l'émission stimulée de la molécule.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 2.5. Dans le bras fixe de la ligne à retard, de la lumière blanche est générée en focalisant le faisceau infra-rouge femtoseconde par une lentille de focale $f = 5$ cm sur une lame de saphir de 1 mm d'épaisseur. Cette lumière est collimatée par un achromat de focale 5 cm puis atténuée par des densités neutres. Un filtre BG40 élimine l'intensité résiduelle à 800 nm et un filtre interférentiel sélectionne les longueurs d'onde à 520 ± 5 nm.

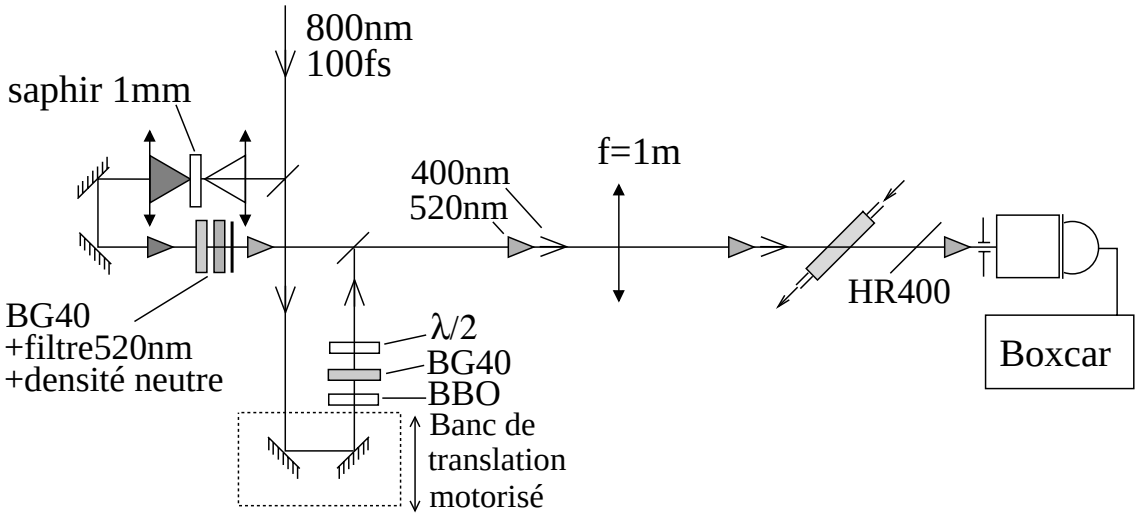


FIG. 2.5: Dispositif expérimental d'étude de la dynamique de l'émission stimulée dans la riboflavine.

Dans le bras mobile de la ligne à retard, un cristal doubleur de BBO est interposé sur le faisceau à 800 nm pour produire un faisceau à 400 nm. Pour que les polarisations des faisceaux à 400 nm et 520 nm soient parallèles, une lame $\lambda/2$ tourne la polarisation du faisceau à 800 nm avant le cristal doubleur. L'intensité résiduelle à 800 nm est également coupée par filtre BG40.

Après superposition des deux faisceaux, ceux-ci sont focalisés par une lentille de focale $f = 1$ m sur une cellule de quartz (suprasil), d'épaisseur 1 cm, dans laquelle circule une solution de riboflavine à 0,1 g.L^{-1}.

Après la cellule, un miroir de haute réflectivité à 400 nm (HR 400 45°) permet de filtrer l'intensité à 400 nm. La fenêtre d'entrée du spectromètre (Jobin Yvon H10) est alors placée sur le trajet du faisceau. Le spectomètre transmet la lumière à 520 ± 2 nm vers un photomultiplicateur (Hamamatsu H5571). Un diaphragme très resserré, disposé devant la

fenêtre d'entrée du spectromètre, sélectionne la lumière émise dans l'axe du faisceau, et élimine la fluorescence.

Lors des différents tests de ce schéma spectroscopique, une excitation de la riboflavine par une transition à deux photons à 800 nm a également été effectuée. Pour cela, le faisceau dans le bras mobile de la ligne à retard n'a pas été doublé en fréquence et les filtres adéquats ont été interposés devant les éléments de détection.

Avant la cellule, le faisceau excitateur à 400 nm possède une énergie de 50 μJ. Dans le cas de l'excitation à deux photons, le faisceau à 800 nm a une énergie par impulsion de 1,5 mJ.

Pour ne pas masquer l'émission stimulée, le faisceau "sonde" à 520 nm est fortement atténué, son énergie par impulsion est de l'ordre de 5 pJ au niveau de la cellule.

Discussion

Malgré de nombreuses tentatives et variations des différents paramètres (intensités, concentrations, polarisations, longueur d'onde de sonde, largeur du spectre de l'impulsion sonde), nous n'avons pas observé d'émission stimulée dans la riboflavine.

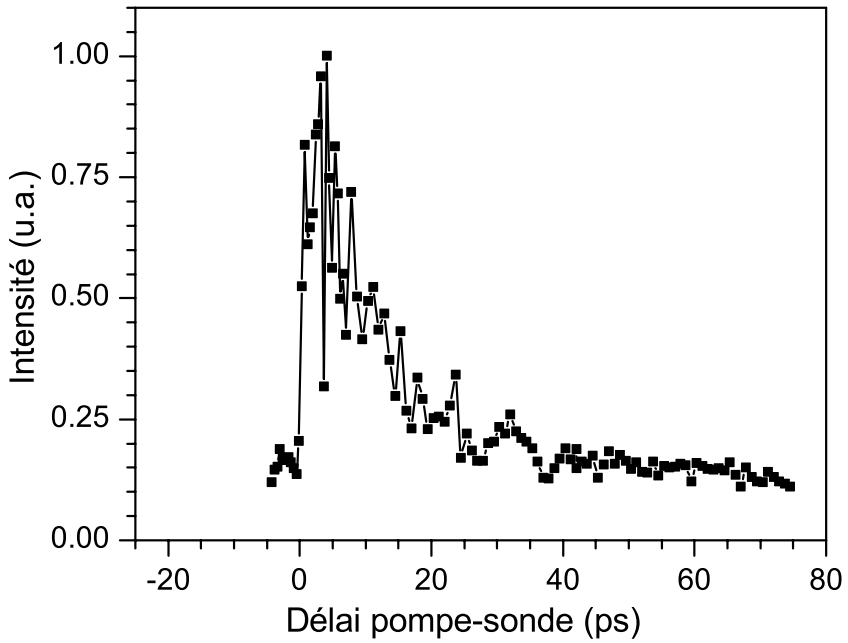


Fig. 2.6: Évolution de l'intensité d'émission stimulée de C153 avec le délai pompe (800 nm)-sonde (520 nm).

Le dispositif expérimental a été cependant validé en provoquant l'émission stimulée à 520 nm de la Coumarine 153 (C 153) pompée par une transition à deux photons à 800 nm. La figure 2.6 montre l'évolution de l'intensité d'émission stimulée en fonction du délai entre l'impulsion à 800 nm et celle à 520 nm.

D'après S. Islam *et al* [61], la section efficace d'absorption de la riboflavine est de 5.10^{-17} cm^2 à 400 nm, ce qui correspond, dans notre configuration expérimentale, à un produit $\sigma I \simeq 5.10^{-3} \ll 1$. Ainsi, la faible intensité de pompage dans nos conditions expérimentales, ne permet pas de générer un gain suffisant pour permettre d'observer l'émission stimulée.

Tanosaki *et al* [62] ont certes mis en évidence un effet laser dans des microgouttelettes de solution de riboflavine, mais le très haut facteur de qualité des résonateurs que sont les microsphères [63] et le fort confinement de la lumière dans ces structures leur permet d'obtenir un pompage très efficace.

2.2.2 Schéma de double excitation : "pump-pump"

La dynamique moléculaire sur S_1 peut également être sondée par transfert de population vers un état d'énergie supérieure. Le spectre d'absorption de la riboflavine révèle la présence de deux bandes électroniques à 260 nm et à 200 nm. Le dispositif décrit ici réalise le transfert de population de S_1 vers les niveaux S_n, responsables de l'absorption à 260 et 200 nm, par absorption d'un ou deux photons à 800 nm.

Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.7. Dans le bras fixe de la ligne à retard, les impulsions femtoseconde sont doublées en fréquence dans un cristal de BBO, et l'intensité résiduelle à 800 nm est éliminée par un filtre BG 40. Une lame $\lambda/2$ est interposée sur le faisceau à 800 nm dans le bras mobile de la ligne à retard, permettant de rendre la polarisation parallèle ou perpendiculaire à celle du faisceau à 400 nm. Dans le cas général, les résultats présentés ici ont été obtenus avec des polarisations parallèles.

Après superposition des deux faisceaux, ceux-ci sont focalisés par une lentille de focale $f = 1$ m sur une cellule de quartz d'épaisseur[3] 1 cm dans laquelle circule la solution de riboflavine à une concentration de 0,1 g.L^{-1}. Les faisceaux sont diaphragmés de sorte que leur diamètre soit de 1 mm sur la cellule. L'intensité de crête des impulsions du faisceau à 400 nm est de 9×10^8 W.cm^{-2}, celle du faisceau à 800 nm est de 10^{11} W.cm^{-2} au niveau de la cellule.

La fluorescence de la riboflavine est collectée perpendiculairement au faisceau laser par une lentille de focale 10 cm, relayant l'image de la cellule sur la fente d'entrée d'un spectromètre. Deux filtres permettent de supprimer, avant le spectromètre, la diffusion des faisceaux à 400 nm et 800 nm sur la cellule. Un photomultiplicateur mesure l'intensité de fluorescence collectée par le spectromètre, à 530 ± 2 nm.

L'intégration du signal issu du photomultiplicateur est assurée par un boxcar, synchronisé avec le laser. L'acquisition du signal de fluorescence et le déplacement de la table à translation sont gérés par ordinateur à travers une interface Labview.

Évolution de l'intensité de fluorescence avec le retard entre les impulsions d'excitation

Les figures 2.8 et 2.9 représentent l'évolution de l'intensité de fluorescence de la riboflavine en fonction du délai appliqué entre l'impulsion femtoseconde à 400 nm et celle centrée à 800 nm.

[3]Des résultats identiques ont été également obtenus avec une cellule d'épaisseur 1 mm.

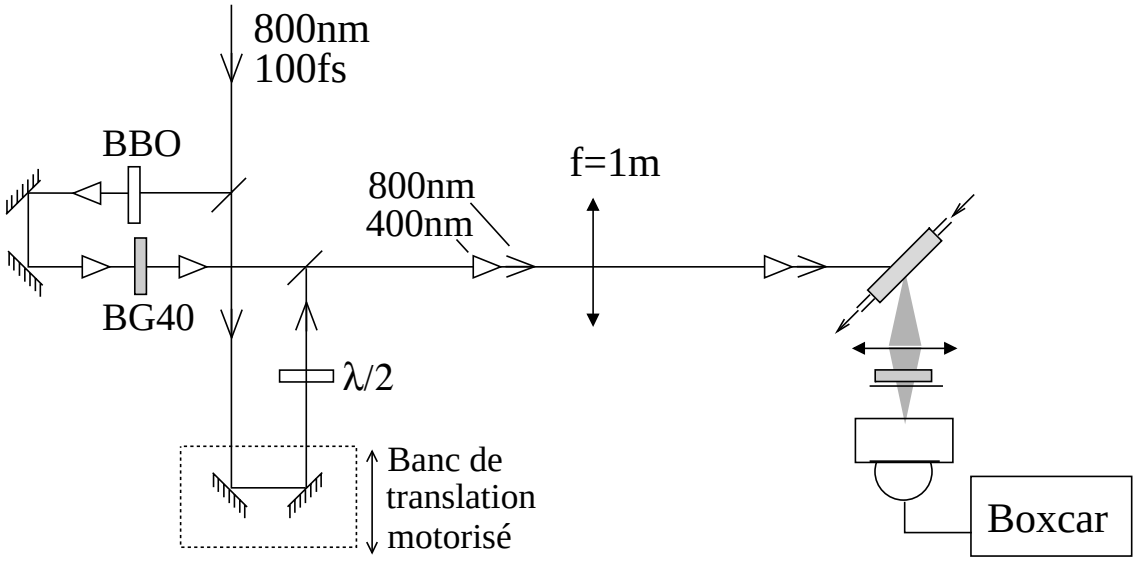


FIG. 2.7: Dispositif expérimental d'étude de la dynamique de la riboflavine par double excitation à 400 et 800 nm.

Pour les délais positifs, la fluorescence est partiellement éteinte. L'extinction se produit dès la superposition des impulsions. Aucun retour de la fluorescence n'est observé pour des délais valant jusqu'à 50 ps (délai maximal accessible dans notre dispositif expérimental).

Ce schéma d'excitation a également été testé pour une molécule très proche, la FMN (Flavine Mono-Nucléotide). Les résultats obtenus sont identiques (*cf* figure 2.10).

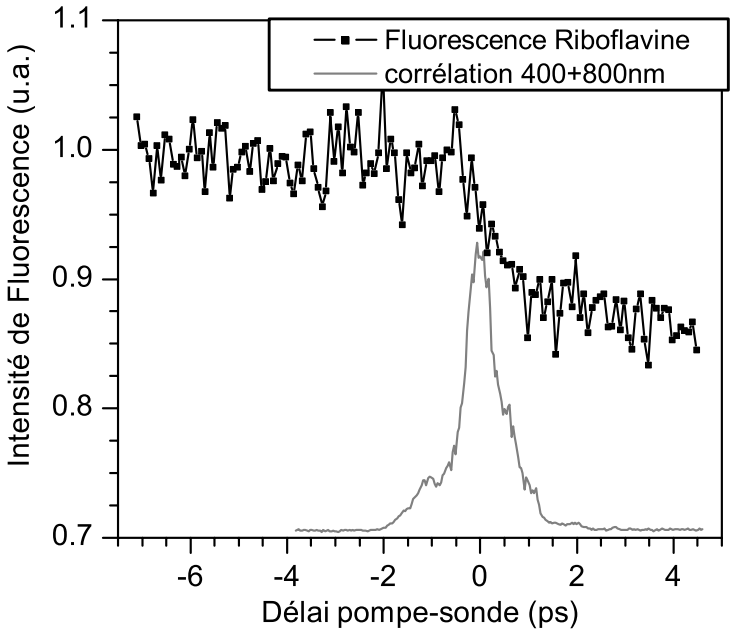


FIG. 2.8: Évolution de l'intensité de fluorescence de la solution de riboflavine, en fonction du délai entre les impulsions pompe (400 nm) et sonde (800 nm).

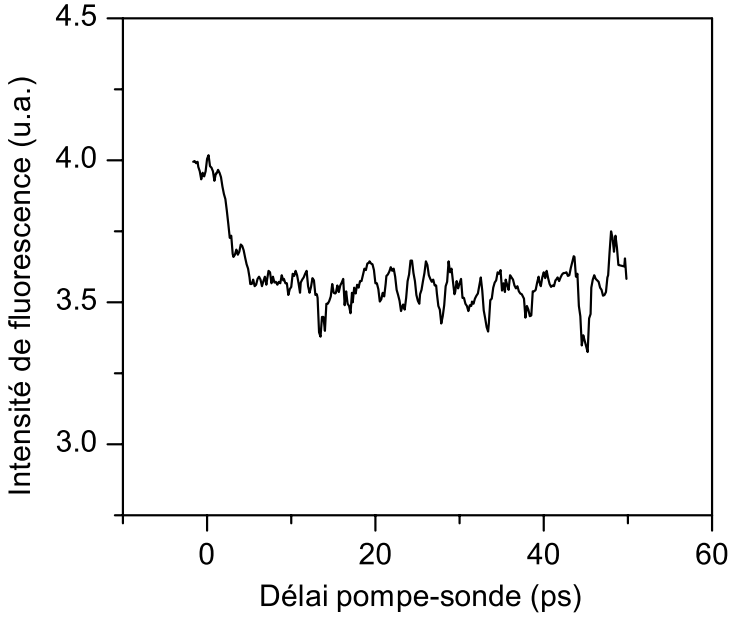


FIG. 2.9: Évolution de l'intensité de fluorescence de la riboflavine aux longs délais pompe-sonde.

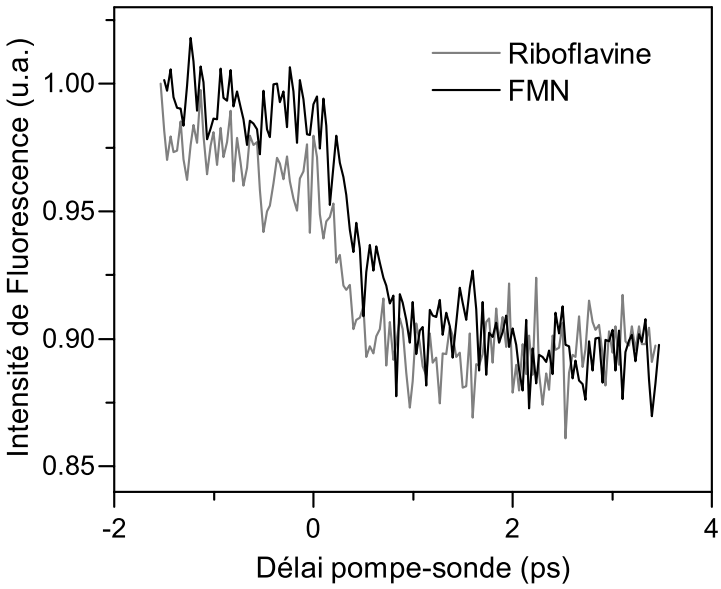


FIG. 2.10: Comparaison des dynamiques de FMN et de la riboflavine.

Effet de la polarisation

La figure 2.11 compare les évolutions de l'intensité de fluorescence en fonction du délai pour le cas de polarisations croisées et parallèles des deux faisceaux. Les évolutions observées sont très similaires. Cependant, ce point mérite une étude approfondie de l'effet de la polarisation relative des deux impulsions, en particulier pour identifier le rôle joué par la rotation des molécules.

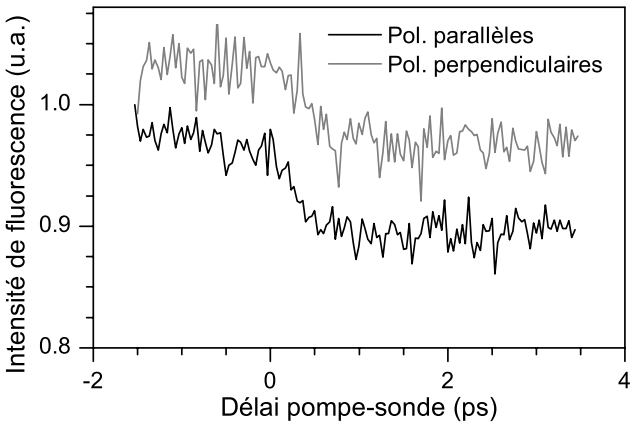


FIG. 2.11: Comparaison des effets d'extinction de fluorescence pour des excitations parallèles ou croisées.

Dépendance de l'extinction de fluorescence en fonction de la puissance de la seconde excitation

La dépendance de l'extinction maximale sur l'intensité du faisceau à 800 nm a été mesurée, et est représentée figure 2.12. Un ajustement linéaire des mesures en visualisation log-log donne une pente de 1,38. L'extinction de fluorescence maximale atteinte a été de 25%.

Modélisation et Discussion

La dépendance de l'extinction de fluorescence en fonction de l'intensité de la seconde impulsion a été analysée par un modèle à trois niveaux, similaire à celui développé par Iketaki *et al* pour analyser l'extinction de fluorescence du tryptophane en régime nanoseconde [64].

Les population des trois niveaux S_0, S_1, S_N sont notées respectivement N_0, N_1, N_N. La fluorescence correspond à la transition $S_1 \rightarrow S_0$. L'excitation par la première impulsion à 400 nm correspond à une transition $S_0 \rightarrow S_1'$, mais comme le phénomène de relaxation de S_1' vers S_1 est très rapide (100 fs [64]), nous ferons l'approximation que l'excitation est directe de S_0 vers S_1. Cette approximation est valable tant que la deuxième impulsion à 800 nm est retardée d'un délai grand devant le temps de relaxation de S_1' vers S_1. Pour ces simulations, nous avons utilisé un délai de 2 ps entre les impulsions à 400 nm et à 800 nm.

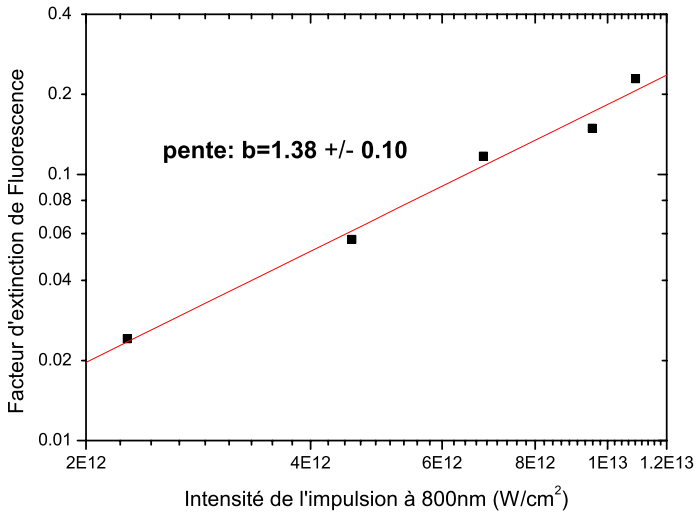


FIG. 2.12: Facteur d'extinction de l'intensité de fluorescence de la riboflavine en fonction de l'intensité de l'impulsion infra-rouge, en représentation log-log.

La deuxième impulsion transfère une partie de la population de S_1 vers S_N. Nous avons modélisé séparément deux cas extrêmes : dans le premier, la transition $S_1 \rightarrow S_N$ est réalisée par une transition à un photon, avec une section efficace σ_1, tandis que dans le deuxième cas, elle est réalilsée par une transition à deux photons, avec une section efficace σ_1'. Dans ce deuxième cas, l'état S_N a une énergie supérieure à celle du premier cas.

Les molécules dans l'état S_N relaxent soit vers S_1 (probabilité k_{N1}), ce qui donnera lieu à la fluorescence avec une durée de vie τ, soit vers d'autres états (triplets, ionisation, couplage non radiatif), sans donner lieu à de la fluorescence, avec une probabilité de transition k_{loss} (*cf* figure 2.13).

Les équations cinétiques s'écrivent donc, dans le cas d'une transition $S_1 \rightarrow S_N$ monophotonique :

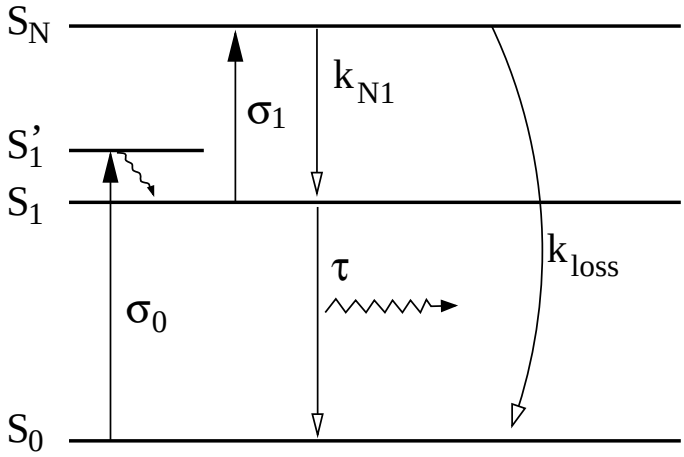


FIG. 2.13: Modèle à 3 niveaux de l'excitation "pump-pump" de la riboflavine

$$\begin{cases} \dfrac{dN_0}{\mathrm{d}t} = -\sigma_0 I_{270} N_0 + \dfrac{1}{\tau} N_1 \\ \dfrac{dN_1}{\mathrm{d}t} = \sigma_0 I_{270} N_0 - \left(\dfrac{1}{\tau} + \sigma_1 I_8 00\right) N_1 + k_{N1} N_n \\ \dfrac{dN_n}{\mathrm{d}t} = \sigma_1 I_{800} N_1 - (k_{loss} + k_{N1}) N_n \end{cases}$$

Dans le cas d'une transition $S_1 \rightarrow S_N$ biphotonique, il suffit de remplacer σ_1 par $\sigma_1' I_{800}$. Ces équations ont été résolues numériquement par une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4.

Le signal de fluorescence F est proportionnel à :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N_1(t)\,\mathrm{d}t$$

et le facteur d'extinction de fluorescence est alors :

$$\delta = \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} N_1^{\text{sans IR}}(t)\,\mathrm{d}t - \int_{-\infty}^{+\infty} N_1^{\text{avec IR}}(t)\,\mathrm{d}t}{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} N_1^{\text{sans IR}}(t)\,\mathrm{d}t}$$

Nous définissons également le rapport de branchement aux états ne donnant pas lieu à la fluorescence par : $\alpha = \dfrac{k_{loss}}{k_{N1} + k_{loss}}$. Le tableau 2.1 donne les valeurs des paramètres utilisés.

Paramètre	Source
$\sigma_0 = 0.4 \times 10^{-16}$ cm^2	[61]
$\sigma_1 = 1.0 \times 10^{-16}$ cm^2	[61]
$\sigma_1' = 0.4 \times 10^{-50}$ cm^4.s/photon	[65]
$k_{N1} = 1.7 \times 10^{13}$ s^{-1}	[61]

TAB. 2.1: Valeurs des paramètres utilisés pour la simulation des populations N_0, N_1, N_N.

A notre connaissance, la section efficace de transition à deux photons σ_1' de S_1 vers S_N n'a pas encore été mesurée expérimentalement. Nous avons donc fait l'hypothèse qu'elle est égale à la section efficace de transition à deux photons de S_0 vers S_1.

La figure 2.14 montre qu'il est possible de réaliser un ajustement des données expérimentales avec la valeur de $\alpha = 0.3$. Cependant, dans le cas d'une transition $S_1 \rightarrow S_N$ à un photon, il est nécessaire de corriger la mesure de l'intensité par un facteur 10^{-2} sans quoi aucune valeur de α (nécessairement compris entre 0 et 1) ne permet d'ajuster les mesures de l'extinction de fluorescence. Ceci semble indiquer que la transition $S_1 \rightarrow S_N$ donnant lieu à l'extinction de fluorescence est principalement bi-photonique.

La riboflavine possède une bande d'absorption à 200 nm qui est atteinte par une transition depuis le premier état excité S_1 par deux photons à 800 nm. Comme l'extinction de fluorescence intervient dès un délai nul entre les deux impulsions excitatrices, il est probable que l'ionisation des molécules depuis S_N soit la cause de l'extinction partielle de fluorescence observée.

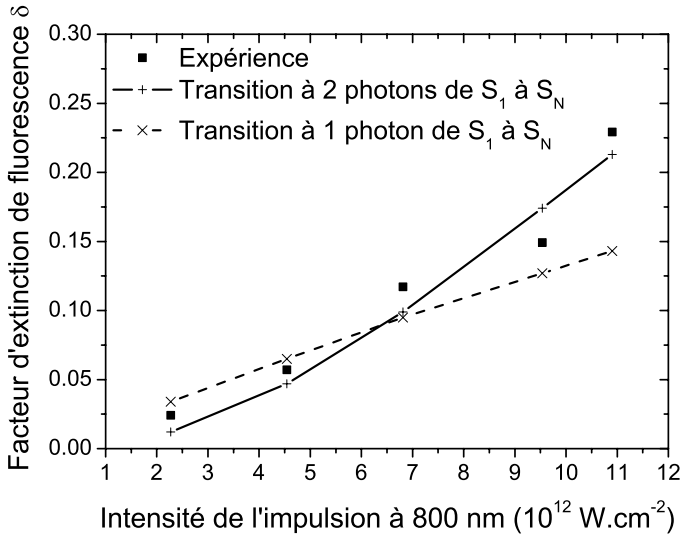


FIG. 2.14: Ajustement des données expériementales de l'extinction de fluorescence de la riboflavine en fonction de l'intensité du faisceau à 800 nm.

En régime picoseconde, Pakalnis *et al* [66] ont observé une absorption transitoire de FMN dans l'état S_1, à 400 nm, 500 nm et sur une large bande centrée à 800 nm. Ces absorptions transitoires perdurent sur 1 ns. Ces résultats sont compatibles avec nos observations.

Cependant, une analyse plus quantitative des rapports de branchement conduisant vers les états non radiatifs requiert une étude approfondie en fonction des conditions de pH. En effet, la riboflavine et FMN sont des structures impliquées dans plusieurs couples acido-basiques, dont les pK_a sont proches de 7 [67]. Dans les conditions de pH des mesures précédentes (pH$\sim$5 à 7), les proportions des formes acides et basiques sont du même ordre de grandeur. Cependant, la protonation d'un atome d'azote de la structure polycyclique modifie le réseau d'orbitales π avec lesquelles sont conjugués les doublets électroniques libres des atomes d'azote. La protonation a des effets sur la structure électronique de FMN et de la riboflavine. Il est possible que certaines formes acido-basiques soient impliquées différemment dans les processus aboutissant à l'extinction de fluorescence.

De surcroît, les propriétés acido-basiques de ces molécules sont couplées à des propriétés d'oxydoréduction [67]. Selon la forme acido-basique, certains transferts d'électrons s'effectuent plus ou moins facilement. Ce couplage est justement la raison du rôle joué par la riboflavine dans les processus enzymatiques.

2.3 Spectroscopie multiphotonique du tryptophane et du naphtalène

Une approche similaire a été utilisée pour l'étude du tryptophane qui est également un fluorophore biologique. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 2.1.1, le tryptophane est un acide aminé dont la concentration est importante dans les organismes biologiques.

Pour une excitation UV, son rendement de fluorescence est supérieur à celui des autres fluorophores biologiques [68]. Par ailleurs, la fluorescence du tryptophane étant sensible à l'environnement électrique [33], ce fluorophore est fréquemment utilisé comme sonde moléculaire. Par exemple, la fluorescence du tryptophane, résolue à l'échelle femtoseconde, permet à Zewail d'étudier les phénomènes d'hydratation des protéines [69–71].

Parallèlement, le naphtalène est le fluorophore dominant, pour les particules de suies de gazole [35]. Les spectres d'absorption du tryptophane et du naphtalène sont représentés sur la figure 2.15. Tous deux présentent deux bandes d'absorption dans l'UV, à 266 nm et à 200 nm. Un schéma de spectroscopie pompe-pompe par excitation à 266 nm puis à 800 nm permettra alors d'étudier et de comparer les dynamiques des ces deux fluorophores (*cf* figure 2.16).

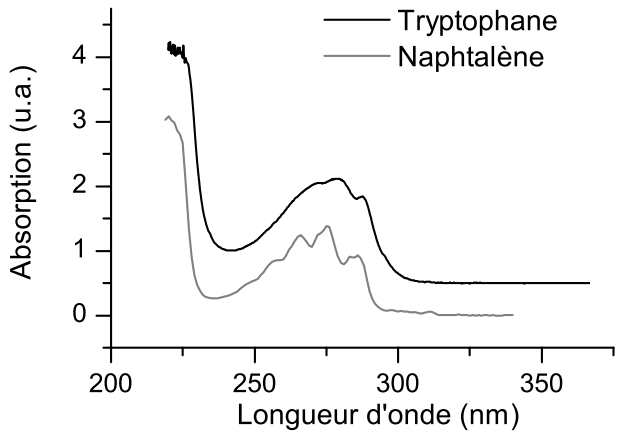


FIG. 2.15: Spectres d'absorption du tryptophane et du naphtalène (D'après [72]).

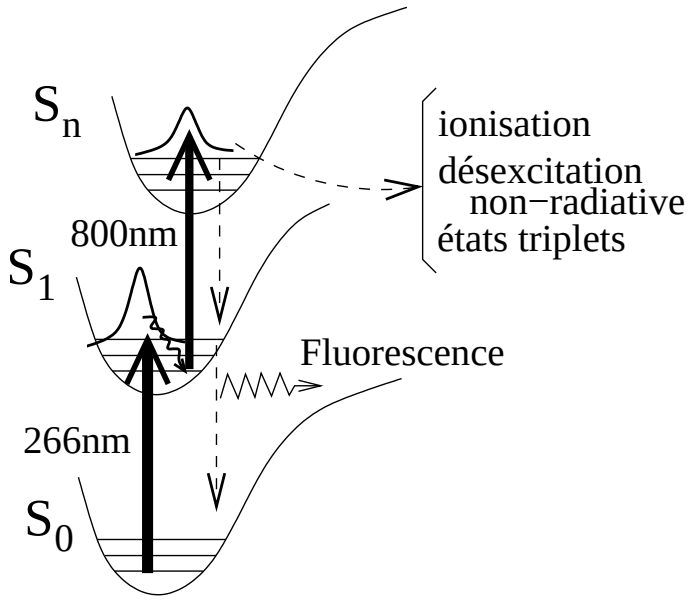


FIG. 2.16: Schéma de l'excitation "pompe-pompe" du tryptophane et du naphtalène.

2.3.1 Dispositif expérimental

La figure 2.17 représente un schéma du dispositif d'étude. Il est très similaire à celui de l'étude de la riboflavine. La génération d'une impulsion à 266 nm est assurée en interposant un cristal tripleur de BBO après le cristal doubleur : il permet de réaliser la somme des fréquences associées aux impulsions à 800 nm et 400 nm. L'intensité résiduelle à 400 nm est filtrée, tout comme celle à 800 nm. Au niveau de la cellule, l'énergie du faisceau à 266 nm est de l'ordre de 10 μJ. Ceci correspond à une intensité de 4.10^5 W.cm^{-2} pour les impulsions à 266 nm, et de 2.10^{10} W.cm^{-2} pour celles centrées à 800 nm. La cellule utilisée pour cette expérience a une épaisseur de 1 mm et est également associée à un circulateur[4]. La détection de la fluorescence est réalisée par le photomultiplicateur à travers le spectromètre, à 350$\pm$2 nm (maximum de fluorescence du tryptophane). Un filtre élimine par ailleurs la diffusion du faisceau à 266 nm sur la cellule. Les solutions de tryptophane ont été préparées par dissolution du tryptophane dans l'eau, à une concentration de 0,2 g.L^{-1}. Le naphtalène, hydrophobe, a été dissous à une concentration de l'ordre de 0,3 g.L^{-1} dans le cyclohexane, qui est un solvant dont l'absorption est nulle sur tout le spectre de l'UV et du visible.

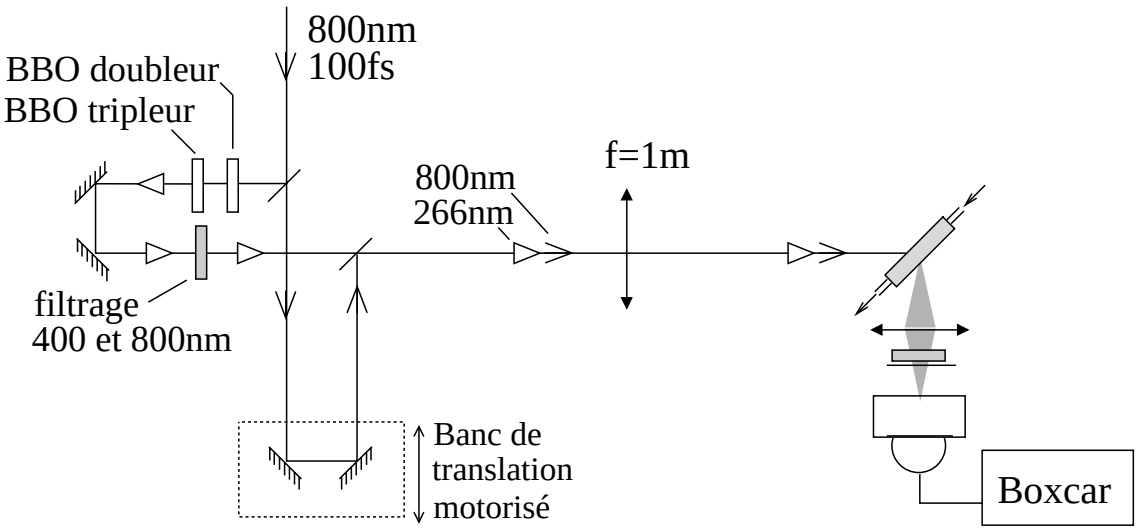


FIG. 2.17: Dispositif expérimental d'étude de la dynamique du tryptophane et du naphtalène par double excitation à 266 et 800 nm.

2.3.2 Résultats pour le tryptophane

Évolution de l'intensité de fluorescence avec le délai

La figure 2.18 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence à 350 nm en fonction du délai appliqué entre l'impulsion à 266 nm et celle centrée à 800 nm. Comme pour la riboflavine, une exctinction partielle de la fluorescence est observée. Toutefois, la chute de l'intensité de fluorescence est amorcée à partir d'un délai de 2 ps entre les deux impulsions. L'intensité de fluorescence reste ensuite stable, pour les délais allant jusqu'à 50 ps.

[4]La faible épaisseur de la cellule permet de limiter la génération de continuum de lumière blanche par automodulation de phase

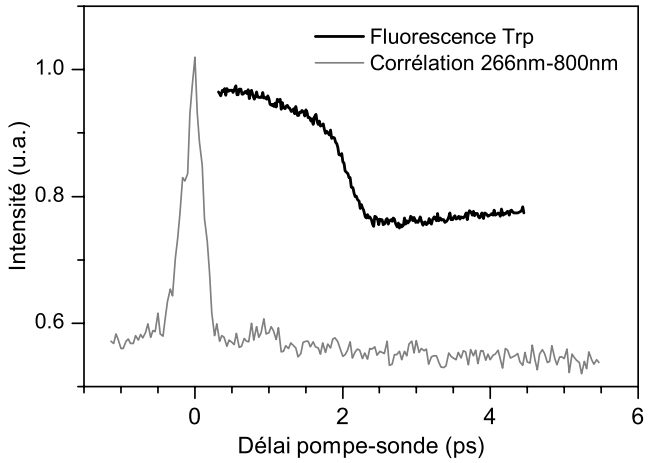


FIG. 2.18: Évolution de l'intensité de fluorescence du tryptophane en fonction du délai entre les impulsions à 266 nm et 800 nm.

Dépendance en puissance de l'impulsion infra-rouge

La dépendance de l'extinction maximale de fluorescence a été étudiée en fonction de l'intensité de l'impulsion à 800 nm.Nous avons observé une extinction allant jusqu'à 50% du signal de fluorescence (figure 2.19).

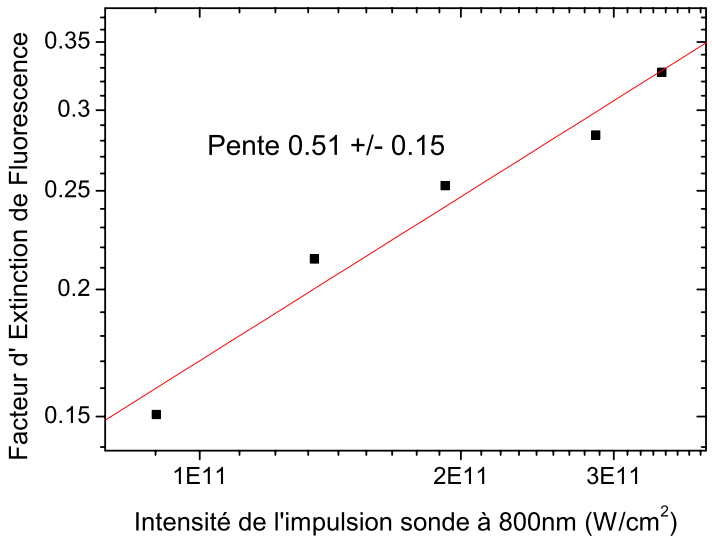


FIG. 2.19: Représentation log-log du facteur d'extinction de la fluorescence du tryptophane en fonction de l'intensité de l'impulsion infra-rouge.

Une interpolation linéaire en représentation log-log du facteur d'extinction en fonction de l'énergie de l'impulsion à 800 nm donne une pente de $0{,}51 \pm 0{,}15$.

L'extinction partielle de fluorescence du tryptophane en solution aqueuse a été observée récemment par Iketaki *et al* [64] mais en régime nanoseconde. Ils rapportent une diminution de l'intensité de fluorescence de 30 à 50% par excitation à un photon à 450 nm de S_1 vers des états électroniques supérieurs S_n.

La dépendance de l'extinction de fluorescence en fonction de la puissance de l'impulsion laser à 800 nm est interprétée par Iketaki *et al* dans un modèle à trois niveaux. Leur analyse montre que la conversion interne $S_n \rightarrow S_1(\nu = 0)$ n'a pas un rendement de 100% : la fraction des molécules excitées dans les états S_n qui ne reviennent pas vers S_1 est évaluée à 20%.

Nous avons réalisé une analyse similaire à celle développée par Iketaki *et al* , et utilisée pour l'analyse de l'extinction de fluorescence de la riboflavine. Ainsi, dans ce modèle, les équations cinétiques gouvernant les populations N_0, N_1, N_N sont (*cf* section 2.2.2) :

$$\begin{cases} \dfrac{dN_0}{\mathrm{d}t} = -\sigma_0 I_{270} N_0 + \dfrac{1}{\tau} N_1 \\ \dfrac{dN_1}{\mathrm{d}t} = \sigma_0 I_{270} N_0 - \left(\dfrac{1}{\tau} + \sigma_1 I_8 00\right) N_1 + k_{N1} N_n \\ \dfrac{dN_n}{\mathrm{d}t} = \sigma_1 I_{800} N_1 - (k_{loss} + k_{N1}) N_n \end{cases}$$

Comme pour le cas de la riboflavine, nous introduisons le facteur :

$$\alpha = \frac{k_{loss}}{k_{N1} + k_{loss}}$$

qui est le taux de branchement de S_n vers des états ne donnant pas lieu à la fluorescence. La figure 2.20 montre que les mesures expérimentales sont ajustées pour une valeur de $\alpha \simeq 0.3$, ce qui est en accord avec la valeur obtenue par Iketaki *et al* [64].

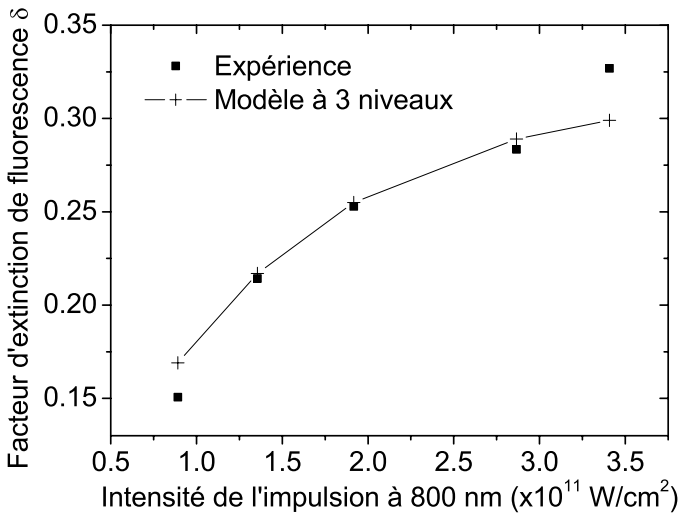


FIG. 2.20: Représentation log-log du facteur d'extinction de la fluorescence du tryptophane en fonction de l'intensité de l'impulsion infra-rouge.

Par ailleurs, Steen [73] a mesuré une diminution du rendement de fluorescence du tryptophane en solution aqueuse de 46% entre des excitations à 270 et à 220 nm et observé une augmentation corrélée de l'ionisation. Des calculs de chimie quantique [74, 75] pour la phase gazeuse, montrent de plus que pour une énergie supérieure à S_1, un état $^1\pi\sigma^*$, peut conduire à la dissociation ou, par croisement avec S_0, à une désexcitation non-radiative.

Il est donc probable que l'extinction partielle de fluorescence soit majoritairement due à l'ionisation.

Le délai de 2 ps observé avant l'amorce de l'extinction de fluorescence n'est cependant pas encore totalement interprété. Ce délai n'est pas dû à la dispersion dans les fenêtres de la cellule : le retard induit par la dispersion entre les impulsions à 266 nm et à 800 nm n'est que de 0,16 ps .

Deux voies d'interprétation de ce délai peuvent être envisagées. L'état S_1 est une combinaison de deux états proches : ^1L_a et ^1L_b [33, 74]. L'état ^1L_a est celui à partir duquel la fluorescence se produit. Zewail a montré [71] que l'état ^1L_a a un fort moment dipolaire, ce qui induit une réorganisation des molécules d'eau proches du tryptophane dès que celui-ci est excité. Cette réorganisation a lieu sur une durée caractéristique d'une picoseconde. Il se pourrait que l'ionisation de la molécule ou la migration vers des états non-radiatifs, puisse être favorisée après le réarrangement des dipôles électriques de l'eau autour du tryptophane, c'est à dire après une durée de 1 à 2 ps.

En outre, des simulations de dynamique moléculaire sont actuellement réalisées par le groupe de V. Koutecky à l'Université de Berlin. Leurs résultats préliminaires, en l'absence de solvant, montrent que le tryptophane subit un changement de conformation dans le premier état excité, sur une durée de 2 à 3 ps (*cf* figure 2.21). Ce changement de conformation pourrait être à l'origine de la différence d'absorption de l'état S_1 entre les délais 0 et 2 ps. Des simulations numériques en présence de solvant permettront d'interpréter plus précisément les délais et l'absorption observée. De plus, une étude de l'indole, qui est le "cœur" du tryptophane, pourra révéler l'influence de la chaîne carbonée et du groupement peptide.

2.3.3 Cas du naphtalène

Un schéma d'excitation identique a été utilisé pour caractériser le naphtalène, afin d'identifier sa réponse dans les mêmes conditions que pour le tryptophane. L'évolution de l'intensité de fluorescence du naphtalène, en fonction du délai appliqué entre les impulsions à 266 nm et 800 nm, est représentée figure 2.22. Aucune variation de l'intensité de fluorescence n'est décelable dans la limite du bruit expérimental sur des délais allant jusqu'à 50 ps (délai maximum de la ligne de retard) La différence de comportement de cette molécule avec le tryptophane est frappante, d'autant plus que leurs spectres linéaires d'absorption et d'émission sont très similaires. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette différence : dans le tryptophane, la dynamique sur S_1 est influencée de façon prédominante par la chaîne carbonée et le groupement peptide ("peptid backbone") [76] qui est absent sur le naphtalène. Par ailleurs, en phase gazeuse l'énergie d'ionisation du naphtalène (E_i = 8,4 eV [73, 77, 78]) est plus élevée que celle du tryptophane (E_i < 7,5 eV [78]) de plus de 1 eV : il est probable qu'en phase liquide, l'ionisation du tryptophane se situe à des énergies plus faibles que celle du naphtalène.

Une expérience complémentaire a été conduite pour tenter de mettre en évidence une extinction de fluorescence pour le naphtalène, à l'aide d'une excitation par une impulsion à 266 nm, puis une impulsion à 400 nm, permettant ainsi d'accéder à des niveaux d'énergie

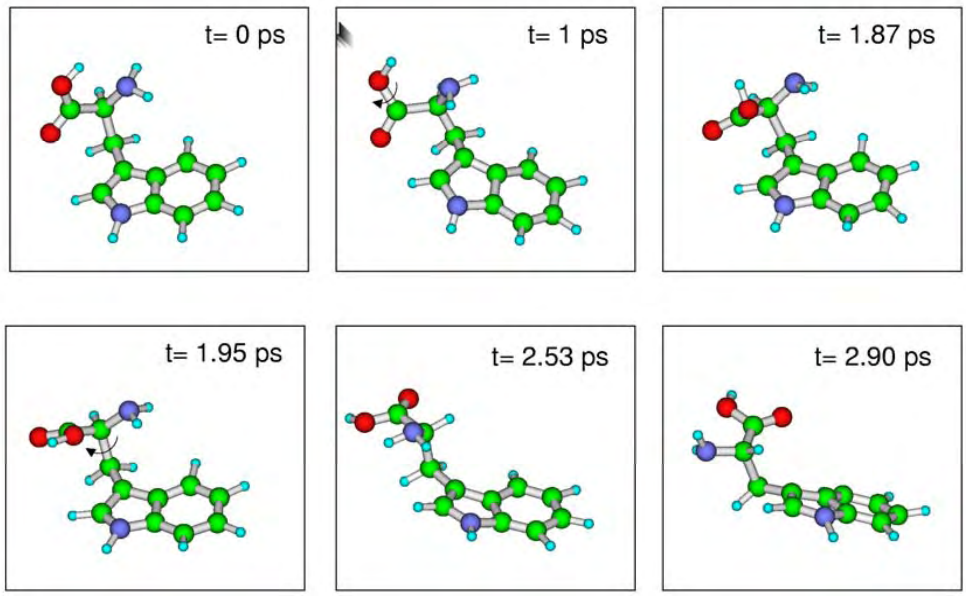


FIG. 2.21: Simulation de la dynamique du tryptophane dans le premier état excité, par V. Koutecky.

plus élevés. Aucun effet de l'impulsion à 400 nm n'a été observable. Il est possible que cela soit dû à une trop faible énergie de l'impulsion à 400 nm ($\sim 50\ \mu$J) pour pouvoir transférer une partie non négligeable de la population de S_1 vers les états de S_n.

Ainsi, les dynamiques moléculaires du tryptophane et du naphtalène sont très différentes. Cependant, dans les bactéries, le tryptophane est lié à des protéines, et le gazole présente des environnements moléculaires et une palette d'aromatiques polycycliques très divers. Le schéma spectroscopique de double excitation (pump-pump) différenciant naphtalène et tryptophane a alors été testé sur des milieux plus complexes, proches de la réalité de la détection de bactéries en atmosphère urbaine.

2.4 Architectures moléculaires complexes

L'étude de la dynamique des "sondes" moléculaires tryptophane et naphtalène dans les milieux "réels" a porté sur trois types de bactéries en solution : *Enterococcus fæcalis*, *Escherichia coli* (simulant de *Yersinia pestis*) et *Bacillus subtilis* (simulant de *Bacillus anthracis* [20]), ainsi que sur du gazole liquide, commercial.

2.4.1 Bactéries en solution

Deux types de solutions ont été étudiées : les bactéries lyophilisées ont été hydratées soit dans de l'eau pure (souche WATCC 9637 pour *Escherechia coli*, et souche ATCC 6633 pour *Bacillus subtilis*) soit dans une solution biologique permettant leur survie (Symbioflor pour *Enterococcus fæcalis*). Les concentrations typiques des solutions utilisées sont de 10^7 à 10^9 bactéries par millilitre. Comme pour la solution de tryptophane, les solutions de bactéries ont été utilisées dans un circulateur afin d'éviter le blanchiment des fluorophores.

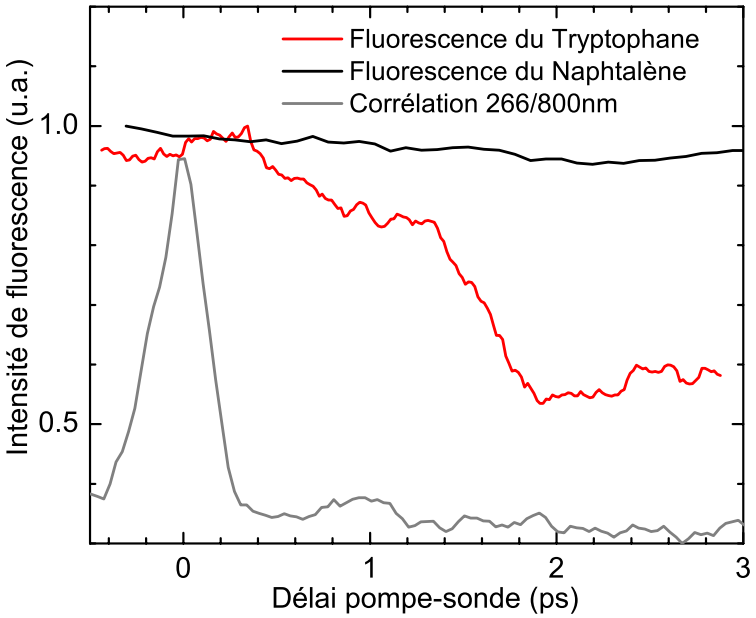


FIG. 2.22: Évolution des intensités de fluorescence du naphalène et du tryptophane en fonction du délai entre les impulsions à 266 nm et 800 nm. Ces deux mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions d'intensité et d'alignement des faisceaux. Chaque évolution est normalisée à 1. Aucune extinction de fluorescence n'est observable pour le naphtalène, alors que dans ces conditions, la fluorescence du tryptophane est diminuée de plus de 20% pour des délais supérieurs à 2 ps.

La figure 2.23 représente l'intensité de la fluorescence des bactéries, à 350 nm, en fonction du délai entre les impulsions laser à 266 nm et 800 nm. Les fluorophores des bactéries (dont en grande majorité le tryptophane) présentent une extinction de fluorescence d'amplitude comparable à celle du tryptophane libre. Ce résultat est inattendu dans la mesure où le tryptophane des bactéries est soumis à l'influence d'environnements moléculaires très divers, comme les protéines dans lesquelles il est contenu. Par exemple, le rendement de fluorescence du tryptophane varie de 0,35 à moins de 0,01, selon les protéines auxquelles il est lié [76].

2.4.2 Cas du gazole liquide

Une procédure identique a été utilisée pour l'étude du gazole. Celui-ci a été utilisé pur, également dans un circulateur. La figure 2.24 montre, que de façon similaire au cas du naphtalène, seule une très faible extinction de fluorescence est perceptible : elle est inférieure à 2%. Ce résultat était également inattendu : les divers fluorophores du gazole ont un comportement semblable à celui du naphtalène. Ce résultat général tend à montrer que l'effet d'extinction de fluorescence pourrait provenir des terminaisons peptidiques, inexistantes dans les molécules polycycliques aromatiques du gazole.

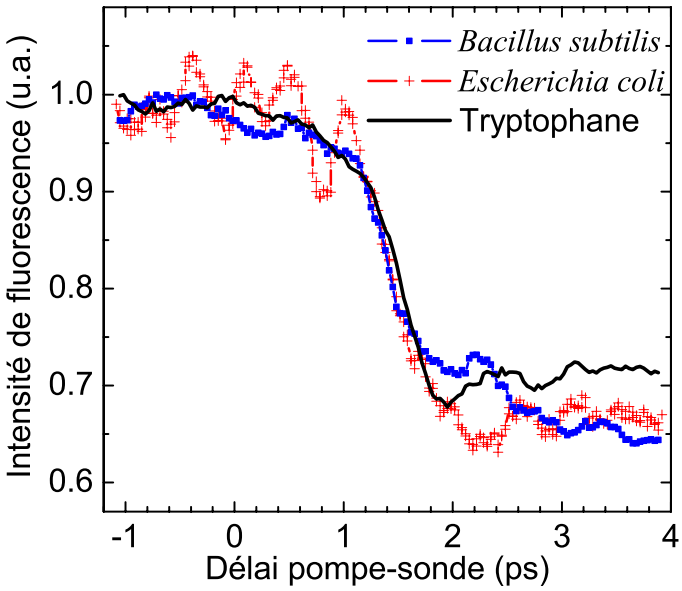


FIG. 2.23: Évolution des intensités de fluorescence des bactéries *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* et du tryptophane dans les mêmes conditions expérimentales. Les pourcentages d'extinction de fluorescence sont similaires pour le tryptophane et les bactéries. Les oscillations de la courbe pour *Escherechia coli* ne sont pas reproductibles.

2.4.3 Application à la détection d'aérosols biologiques

Les différences de dynamique moléculaire observées entre les fluorophores biologiques et non biologiques permettent alors d'envisager de distinguer des particules d'aérosols biologiques de celles des suies de combustion issues des atmosphères urbaines.

En effet, si l'on imagine un mélange de N_B bactéries et N_D particules de gazole de même tailles, dans l'air, deux séquences d'impulsions permettent de remonter aux valeurs de N_B et N_D. La méthode consiste à mesurer l'intensité de fluorescence P_{off} lorsque l'excitation ne comporte que la première impulsion excitatrice à 266 nm, puis l'intensité de fluorescence P_{on} lorsque l'excitation du sytème est due aux deux impulsions à 266 nm et 800 nm avec un retard entre elles d'au moins 2 ps ; ce retard correspond au maximum d'extinction de fluorescence du tryptophane.

L'excitation vers S_1 s'effectue ici en régime linéaire, car l'intensité de saturation de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est de $I_{266} = 5.10^{11}$ W.cm^{-2}, qui est largement supérieure aux intensités accessibles par le dispositif expérimental. Nous pouvons donc écrire pour l'espèce i :

$$P_{\text{Fluorescence}} = N_i \sigma_i I_{266}$$

Dans le premier cas (800 nm éteint), les sections efficaces de fluorescence des particules sont σ_D et σ_B, alors que dans le deuxième, les sections efficaces sont respectivement réduites par un facteur $R_B = 0{,}5$ et $R_D = 0{,}98$ d'après les mesures réalisées au paragraphe précédent.

On obtient alors le système d'équations :

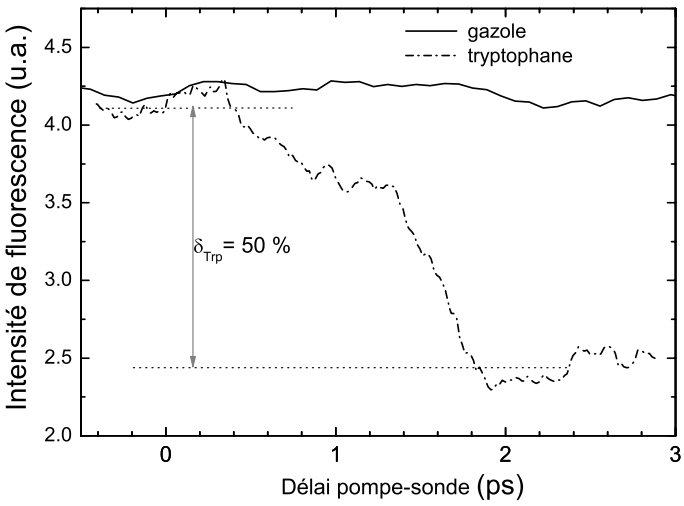


FIG. 2.24: Comparaison de l'évolution de l'intensité de fluorescence du gazole avec celle du tryptophane dans les mêmes conditions expérimentales.

$$\begin{cases} P_{off} &= (N_B\sigma_B + N_D\sigma_D)\,.I_{266} \\ P_{on} &= (R_B.N_B\sigma_B + R_D.N_D\sigma_D)\,.I_{266} \end{cases}$$

D'où l'on tire :

$$\begin{cases} N_B = \dfrac{R_D P_{off} - P_{on}}{\sigma_B(R_D - R_B)I_{266}} \\ N_D = \dfrac{R_B P_{off} - P_{on}}{\sigma_D(R_B - R_D)I_{266}} \end{cases}$$

Cette mesure est d'autant plus précise que la différence entre R_B et R_D est grande, ce qui est le cas.

Pour quantifier précisément N_B et N_D, il est nécessaire de connaître la valeur de σ_B et σ_D, ce qui peut être compliqué par la grande diversité d'aérosols rencontrés.

Néanmoins, nous pouvons estimer l'amélioration qu'apporte cette méthode sur l'identification d'un aérosol unique. Nous avons mesuré que la fluorescence d'une solution de tryptophane à 1,5 g.L^{-1}, c'est-à-dire l'ordre de grandeur de la concentration en tryptophane dans les micro-organismes, est deux fois plus intense que celle du gazole. Si le signal considéré dans ce cas est l'intensité de fluorescence, alors le rapport entre les signaux issus d'une bactérie et d'une particule de gazole de mêmes tailles sera :

$$\frac{S_B}{S_D} = \frac{\sigma_B}{\sigma_D} = 2$$

En revanche, en utilisant la méthode différentielle, si le signal considéré n'est pas l'intensité de fluorescence mais $S = \dfrac{(P_{on} - P_{off})}{I_{266}}$, alors le rapport entre les signaux pour une bactérie et pour une particule de gazole devient :

$$\frac{S_B}{S_D} = \frac{(P_{on} - P_{off})_B}{(P_{on} - P_{off})_D} = \frac{(R_B - 1)\sigma_B}{(R_D - 1)\sigma_D} = 50$$

Le rapport des signaux est alors augmenté d'un facteur $\frac{50}{2} = 25$

On peut ainsi considérer qu'on obtiendra environ 25 fois moins de fausses identifications avec cette méthode lors de l'identification d'un aérosol unique.

2.5 Tentative d'optimisation de la différenciation par contrôle cohérent adaptatif

L'étude de la dynamique réalisée précédemment ne permet la variation que d'un seul paramètre : le délai entre les deux impulsions excitatrices. Nous avons montré dans le chapitre 1 qu'il est possible de moduler la phase et l'amplitude de chaque composante du spectre des impulsions femtoseconde, afin de modifier le profil temporel de ces impulsions. Un profil temporel de l'impulsion adéquatement choisi permet de modifier la propagation de paquet d'onde dans la surface de potentiel de l'état excité et par exemple, de changer les rapports de branchement entre plusieurs voies de désexcitation [40, 44, 45, 51, 79]. L'approche du contrôle cohérent adaptatif ou optimal permet, par itérations, d'apprendre à modifier l'impulsion laser excitatrice pour maximiser le signal désiré. Cette approche se révèle particulièrement utile dans le cas de la phase condensée et/ou de systèmes moléculaires complexes [46,47,80,81]. Dans le prolongement de l'étude précédente, permettant la différenciation des bactéries des suies de gazole, nous avons tenté d'optimiser la phase et l'amplitude de la seconde impulsion excitatrice, à 800 nm, pour augmenter encore l'extinction de fluorescence de FMN et du tryptophane[5].

2.5.1 Optimisation de l'extinction de fluorescence de FMN

Le dispositif expérimental utilisé pour optimiser l'extinction de fluorescence de FMN est représenté figure 2.25. Il est identique à celui permettant l'étude de la dynamique par double excitation (pump-pump) : la ligne de mise en forme d'impulsions décrite au chapitre 1 a été insérée sur le faisceau à 800 nm et le retard supplémentaire a été compensé en allongeant le trajet du faisceau à 400 nm. La phase et l'amplitude des impulsions à 800 nm ont été optimisées (2×128 pixels) Il a été choisi de réaliser l'optimisation avec une solution de FMN plutôt que de riboflavine car le groupement phosphate en bout de chaîne chez FMN induit une solubilité nettement supérieure à celle de la riboflavine. Une solution plus concentrée permet alors d'augmenter le signal de fluorescence sur le détecteur et donc de réduire le bruit expérimental.

Un délai positif (typ. 0 à 3 ps) a été appliqué entre les deux impulsions, de sorte que l'impulsion limitée par transformée de Fourier transfère une partie de la population de S_1 vers des états d'énergie supérieure. Puis, il a été donné comme consigne à l'algorithme de diminuer le signal de fluorescence mesuré par le photomultiplicateur, c'est à dire de trouver une forme d'impulsion permettant de réaliser soit une dépopulation plus importante de S_1 vers S_n, soit de modifier les rapports de branchement entre les différentes voies de désexcitation, au profit des désexcitations non radiatives ou de l'ionisation.

La figure 2.26 présente un exemple des résultats obtenus lors de l'optimisation de l'extinction de fluorescence en ne modifiant que la phase de l'impulsion à 800 nm. L'algorithme semble converger lentement sur environ 130 générations.

[5]Le choix de la longueur d'onde de 800 nm pour l'optimisation est pour l'instant dicté par une contrainte expérimentale.

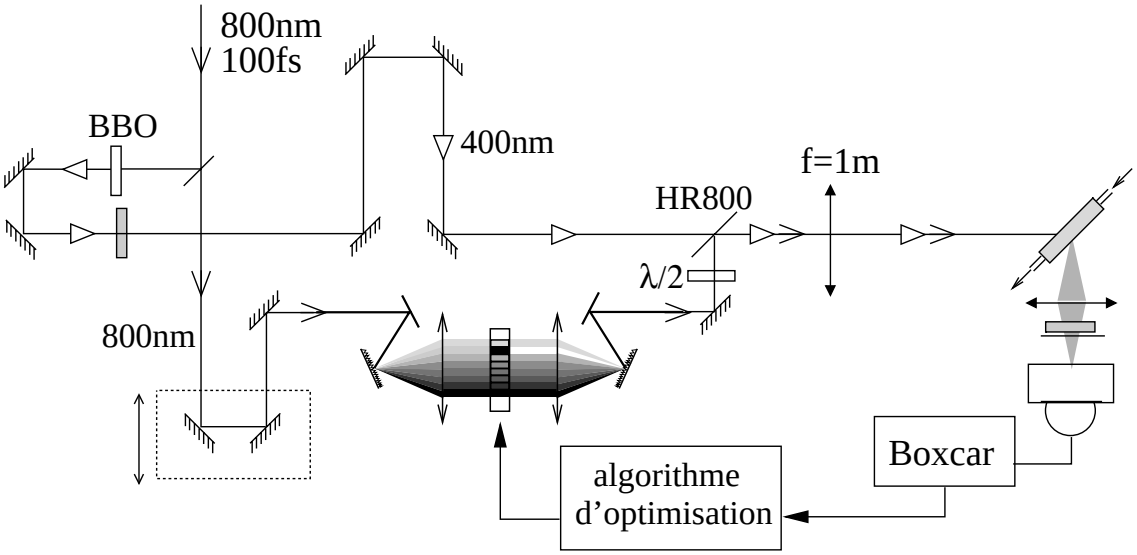
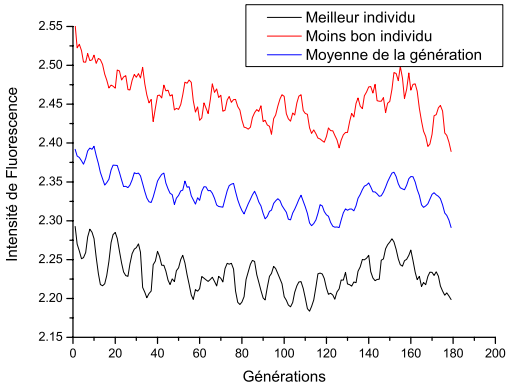


FIG. 2.25: Dispositif expérimental d'optimisation de l'extinction de fluorescence de FMN par contrôle de l'amplitude et de la phase spectrales de l'impulsion infra-rouge.

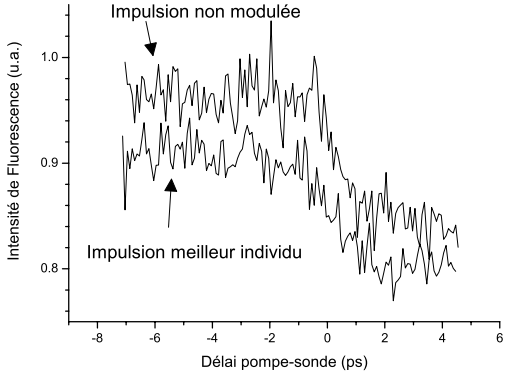
La figure 2.26(b) compare les extinctions de fluorescence dues à l'impulsion non mise en forme et à l'impulsion du "meilleur individu" de l'optimisation pour un même gain du photomultiplicateur. L'extinction de fluorescence est identique dans les deux cas, en valeur absolue (*ie* non rapportée à l'intensité maximale de la fluorescence). Quelque soit le délai pompe-sonde, la différence entre les signaux de fluorescence est constante. Cette différence correspond exactement à la valeur de l'intensité de fluorescence de FMN mesurée lorsque seules les impulsions à 800 nm limitées par transformée de Fourier illuminent la cellule : une proportion non négligeable de molécules de FMN est excitée par une transition $S_0 \rightarrow S_1$ à deux photons et produisent de la fluorescence. La corrélation, par génération de troisième harmonique, de l'impulsion du "meilleur individu" issu de l'optimisation, est représentée sur la figure 2.26(c). Il s'agit d'une impulsion à multiples rebonds. L'étalement temporel de l'impulsion par l'algorithme a seulement permis d'annuler la contribution à l'intensité de fluorescence de l'excitation de FMN par une transition à deux photons. De nombreuses optimisations ont été effectuées pour des délais différents, en modifiant la phase seule ou la phase et l'amplitude du spectre des impulsions, sans permettre toutefois d'augmenter l'extinction de fluorescence de FMN.

2.5.2 Optimisation du rapport entre les intensités de fluorescence du tryptophane et du gazole

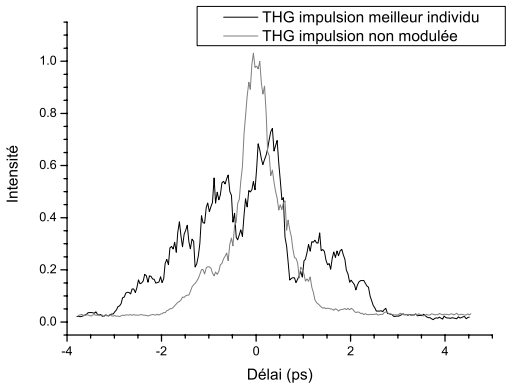
Une approche similaire a été utilisée pour augmenter l'efficacité de distinction pour la réponse de fluorescence, entre le tryptophane et le gazole. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.27 : il vise à comparer les intensités de fluorescence du tryptophane et du gazole après extinction, par une impulsion à 266 nm et transfert de la population de l'état excité par une impulsion à 800 nm dont les composantes spectrales sont modifiées en phase et en amplitude. Comme précédemment, le délai entre l'impulsion à 266 nm et l'impulsion, non modifiée, à 800 nm, a été fixée à une valeur positive, de sorte que la deuxième impulsion puisse dépeupler l'état S_1 du tryptophane et des molécules aromatiques polycy-



(a) Evolution de l'intensité de fluorescence au cours des générations



(b) Comparaison de l'extinction de fluorescence de FMN pour l'impulsion optimisée et pour l'impulsion non modulée



(c) Traces de corrélation des deux impulsions comparées

FIG. 2.26: Résultats de l'optimisation de l'extinction de fluorescence de FMN pour un délai de 3 ps entre les impulsions.

cliques du gazole. Il a alors été requis de l'algorithme génétique qu'il optimise l'adaptation de l'impulsion à 800 nm dans le but de diminuer l'intensité de fluorescence du tryptophane et de maximiser celle du gazole, c'est-à-dire de maximiser le rapport :

$$\frac{\text{Fluorescence du gazole}}{\text{Fluorescence du Trp}}$$

Le but de cette expérience était ainsi de trouver un profil de l'impulsion à 800 nm qui permette de maximiser la différenciation entre ces deux espèces. Malheureusement, malgré les tests de nombreuses valeurs de délais entre les deux impulsions, il n'a pas été possible d'observer un effet supplémentaire dû à la modification du profil de l'impulsion à 800 nm.

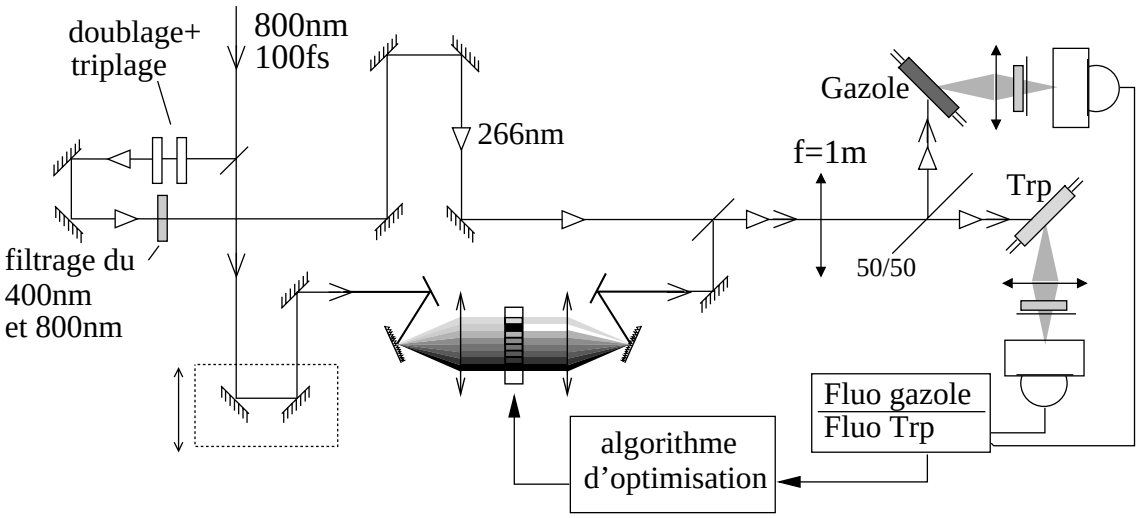


FIG. 2.27: Dispositif expérimental d'optimisation de l'extinction de fluorescence du tryptophane contre celle du gazole.

2.5.3 Limites du dispositif expérimental et améliorations envisagées

Les systèmes laser femtoseconde de haute puissance et de bas taux de répétition comme celui du laboratoire ne sont pas les plus stables, et la génération de troisième harmonique multiplie par trois les fluctuations de l'intensité du faisceau. L'effet de la modification du spectre des impulsions laser à 800 nm étant probablement faible, il n'a pas été possible de le mettre en évidence dans les conditions de l'expérience. De plus, le faible taux de répétition du laser implique de longues durées d'optimisation ($\sim$ 2 heures) pendant lesquelles les fluctuations lentes des caractéristiques du système laser modifient la calibration de la ligne de mise en forme des impulsions. Un laser fonctionnant en régime kHz, généralement très stable, permettrait de pallier à ces problèmes. Par ailleurs, il est probable que l'extinction de fluorescence dépende plus de la trajectoire du paquet d'onde sur l'état S_1 que dans les états S_n, pour le tryptophane comme pour le FMN ou la riboflavine. Il serait alors nécessaire de modifier l'impulsion à 266 nm (ou à 400 nm) plutôt que celle à 800 nm. Ceci requiert cependant des techniques spécifiques qui ont été récemment développées [82, 83]. Nous envisageons par ailleurs, grâce à un amplificateur paramétrique optique, de varier les longueurs d'onde des impulsions pour exciter les molécules à différentes énergies dans la surface de potentiel de S_1.

Conclusion

La spectroscopie de fluorescence linéaire est une des techniques les plus performantes, à l'heure actuelle, pour la détection en temps réel de particules d'aérosols biologiques. Cette méthode est cependant sujette à de nombreuses erreurs d'identification en raison de la grande variabilité des spectres de fluorescence des bioaérosols et de la fluorescence, dans la même gamme spectrale, des particules issues de la combustion du gazole, très présent en milieu urbain.

Différents schémas spectroscopiques multiphotoniques ont été testés afin d'étudier la

dynamique électronique de molécules biologiques. Le schéma retenu est celui d'une double excitation ("pump-pump") où une première impulsion excite les molécules au niveau S_1 et une deuxième, retardée d'un délai variable, transfère une partie de la population de S_1 vers des états S_n via une transition mono ou multiphotonique.

Dans le cas de molécules biologiques, flavine et tryptophane, la deuxième impulsion a pour effet d'éteindre partiellement la fluorescence de ces molécules. Cette diminution de l'intensité de fluorescence a été observée jusqu'à un délai de la seconde impulsion de 50 ps (délai maximum d'un dispositif expérimental).

L'extinction de fluorescence a pour origine vraisemblable l'ionisation des molécules. Par ailleurs un retard de 2 ps à l'extinction de fluorescence a été observé pour le tryptophane. Des simulations approfondies de chimie théorique, comprenant notamment les interactions avec le solvant, seront nécessaires pour interpréter ce retard.

Parallèlement, aucune extinction de fluorescence n'a été observée pour le naphtalène, le principal fluorophore du gazole, qui possède une structure proche de celle du tryptophane. Cette différence entre les extinctions de fluorescence a été également observée pour trois types de bactéries en solution et pour du gazole commercial.

Un schéma d'interrogation différentielle de la fluorescence a alors été proposé. Il permet d'augmenter d'un facteur 25 la sélectivité de détection entre un aérosol biologique et une particule de gazole.

La technique de contrôle cohérent optimal a été testée afin d'augmenter l'extinction de fluorescence pour les flavines et le tryptophane, sans réel succès jusqu'à présent. Une expérience est actuellement en cours en collaboration avec le groupe du professeur Rabitz à l'Université de Princeton (Etats Unis) dans laquelle la mise en forme d'implusions laser à 400 nm et à 270 nm permettront peut être d'observer une augmentation plus significative de l'extinction de fluorescence.

À plus long terme, des études seront menées dans le même esprit, pour tenter de distinguer entre eux différents types de bioaérosols (pollens, bactéries, spores de champignons), voire différentes familles de bactéries.

Bibliographie

[1] J. Ho. Future of biological aerosol detection. *Analytica Chimica Acta*, 457 :125–148, 2002.

[2] P.R. Murray, E.J. Baron, J.H. Jorgensen, M.A. Pfaller, and R.H. Eds Volken. *Manual of Clinical Microbiology.* Amer Society for Microbiology, 1999.

[3] http ://medic.med.uth.tmc.edu/path/00001458.htm.

[4] P. Belgrader, W. Bennet, D. Hadley, J. Richards, P. Stratton, R. Mariella, and F. Milanovich. PCR detection of bacteria in seven minutes. *Science*, 284 :449–450, 1999.

[5] F. Pourahmadi, M. Taylor, G. Kovacs, K. Lloyd, et al. Toward a rapid, integrated, and fully automated DNA diagnostic assay for Chlamydia Trachomatis and Neisseria Gonorrhoeae. *Clinical Chemistry*, 46 :1151–1153, 2000.

[6] T.H. Rider, M.S. Petrovick, F.E. Nargi, J.D. Harper, E.D. Schwoebel, et al. A B cell-based sensor for rapid identification of pathogens. *Science*, 301 :213–215, 2003.

[7] C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange, A. Kummer, N. Kerness, O. Brand, and H. Baltes. Smart single-chip gas sensor microsystem. *Nature*, 414 :293–296, 2001.

[8] B. Beatty, S. Mai, and J. Squire. *FISH : a practical approach.* Oxford University Press, 2002.

[9] B.K. De, S.L. Bragg, G.N. Sanden, et al. Two components direct fluorescent-antibody assay for rapid identification of Bacillus Anthracis. *Emerg. Infect. Dis.*, 8 :1060–1065, 2002.

[10] S.C. Hill, R.G. Pinnick, S. Niles, Y.L. Pan, S. Holler, R.K. Chang, J. Bottiger, B.T. Chen, C.S. Orr, and G. Feather. Real-time measurement of fluorescence spectra from single airborne biological particles. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 3(4-5) :221–239, 1999.

[11] Y.L. Pan, J. Hartings, R.G. Pinnick, S.C. Hill, J. Halverson, and R.K. Chang. Single-particle fluorescence spectrometer for ambiant aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 37 :628–639, 2003.

[12] J.D. Eversole, J.J. Hardgrove, W.K. Cary, D.P. Choulas, and M. Seaver. Continuous, rapid biological aerosol detection with the use of UV fluorescence outdoor : test results. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 3(4-5) :249–259, 1999.

[13] A.P. Snyder, W.M. Maswadeh, J.A. Parsons, A. Tripathi, H.L.C. Meuzelaar, J.P. Dworsanski, and M.G. Kim. Field detection of bacillus spore aerosols with stand-alone pyrolysis-gas chromatography-ion mobility spectrometry. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 3(4-5) :315–326, 1999.

[14] C.M. Gittins, L.G. Piper, W.J. Marinelli, J.O. Jensen, and A.N. Akinyemi. Passive and active standoff infrared detection of bio-aerosols. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 3(4-5) :274–282, 1999.

[15] F.L. Reyes, T.H. Jeys, N.R. Newbury, C.A. Primmerman, G.S. Rowe, and A. Sanchez. Bio-aerosol fluorescence sensor. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 3(4-5) :240–248, 1999.

[16] G. Méjean, J. Kasparian, J. Yu, S. Frey, E. Salmon, and J.P. Wolf. Remote detection and identification of biological aerosols using a femtosecond terawatt lidar system. *Applied Physics B*, 78 :535–537, 2004.

[17] J. Kasparian, M. Rodriguez, G. Méjean, J. Yu, E. Salmon, H. Wille, R. Bourayou, S. Frey, Y.B. André, A. Mysyrowicz, R. Sauerbrey, J.P. Wolf, and L. Wöste. White-light filaments for atmospheric analysis. *Science*, 301(5629, 4 Juil 2003) :61–64, 2003.

[18] J.P. Wolf. UV-DIAL-Lidar techniques for air pollution monitoring. In E.R.A. Meyers, editor, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pages 2226–2247. J. Wiley and Sons, 2000.

[19] Y.S. Cheng, E.B. Barr, B.J. Fan, P.J. Hargis, D.J. Rader, T.J. O'Hern, J.R. Torczynski, G.C. Tisone, B.L. Preppernau, S.A. Young, and R.J. Radloff. Detection of bioaerosols using multiwavelength UV fluorescence spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*, 30 :186–201, 1999.

[20] S. Morel, N. Leone, P. Adam, and J. Amouroux. Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 42(30) :6184–6191, 2003.

[21] K. Lombaert, S. Morel, L. Le Moyne, P. Adam, J. Tardieu de Maleissye, and J. Amouroux. Nondestructive analysis of metallic elements in diesel soot collected on filter : benefits of laser induced breakdown spectroscopy. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 24(1) :41–56, 2004.

[22] D.W. Hahn. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles. *Applied Physics Letters*, 72 :2960–2962, 1998.

[23] D.W. Hahn and M.M. Lunden. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*, 33 :30–48, 2000.

[24] R.L. Gieray, P.T.A. Reilly, M. Yang, W.B. Whitten, and J.M. Ramsey. Real-time detection of individual airborne bacteria. *J. Microbiol. Meth.*, 29 :191–199, 1997.

[25] T. Kishnamurthy, P.L. Ross, and U. Rajamani. Detection of pathogenic and non-pathogenic bacteria by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 10 :883–888, 1996.

[26] R.J. Arnold and J.P. Reilly. Fingerprint matching of E.Coli strains with matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of whole cells using a modified correlation approach. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 12 :630–636, 1998.

[27] A.P. Snyder, P.B.W. SMith, J.P. Dworzanski, and H.L.C. Meuzelaar. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry-detection of biological warfare agents. *Mass Spectrom. Character Microorg.*, 541 :62–84, 1994.

[28] A.J. Berger and Q. Zhu. Identification of oral bacteria by Raman microspectroscopy. *Journal of Modern Optics*, 50(15-17) :2375–2380, 2003.

[29] G.W. Faris, R.A. Copeland, K. Mortelmans, and B.V. Bronk. Spectrally resolved absolute fluorescence cross sections for bacillus spores. *Applied Optics*, 36(4) :958–966, February 1997.

[30] W.G. Murrel. Chemical composition of spores and spores structures. In G.W. Gould and A. Hurst, editors, *The bacterial spore*, chapter 7. Academic,London, 1969.

[31] Y.L. Pan, V. Boutou, J.R. Bottiger, S.S. Zhang, J.P. Wolf, and R.K. Chang. A puff of air sorts bioaerosols for pathogen identification. *Aerosol Science and Technology*, 38 :1–7, 2004.

[32] www.tsi.com.

[33] J.T. Vivian and P.R. Callis. Mechanism of tryptophan fluorescence shifts in proteins. *Biophysical Journal*, 80 :2093–2109, May 2001.

[34] J. Seinfeld and S. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. E.D. Sons,New York, 1998.

[35] E. Leotz-Gatziandia, V. Tatry, and P. Carlier. Sampling and analysis of organic compounds in diesel particulate matter. *Environ. Monitoring and Assessment*, 65 :155–163, 2000.

[36] V. Sivaprakasam, A.L. Huston, C. Scotto, and J.D. Eversole. Multiple UV-wavelength excitation and fluorescence of bioaerosols. *Optics Express*, 12(19) :4457–4466, 2004.

[37] H.E. Giana, L. Silveira, R. A. Znagaro, and M.T.T. Pacheco. Rapid identification of bacterial species by fluorescence spectroscopy and classification through principal components analysis. *Journal of Fluorescence*, 13(6) :489–493, 2003.

[38] Y.L. Pan, K.B. Aptowicz, R.K. Chang, M. Hart, and J.D. Eversole. Characterizing and monitoring respiratory aerosols by light scattering. *Optics Letters*, 28(8) :589–591, 2003.

[39] E.D. Potter, J.L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, and A.H. Zewail. Femtosecond laser control of a chemical reaction. *Nature*, 355 :66–68, 1992.

[40] C.J. Bardeen, Q. Wang, and C.V. Shank. Femtosecond chirped pulse excitation of vibrational wave packets in LD690 and Bacteriorhodopsin. *J. Phys. Chem.A.*, 102 :2759–2766, 1998.

[41] C. Ventalon, J.M. Fraser, M.H. Vos, A. Alexandrou, J.L. Martin, and M. Joffre. Coherent vibrational climbing in carboxyhemoglobin. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(36) :13216–13220, 2004.

[42] T. Witte, T. Hornung, L. Windhorn, D. Proch, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and L. Kompa. Controlling molecular ground-state dissociation by optimizing vibrational ladder climbing. *Journal of Chemical Physics*, 118(5) :2021–2024, 2003.

[43] B. Chatel, J. Degert, and B. Girard. Role of quadratic and cubic spectral phases in ladder climbing with ultrashort pulses. *Phys. Rev. A*, 70 :052414, 2004.

[44] D. Geppert, L. Seyfarth, and R. de Vivie-Riedle. Laser control schemes for molecular switches. *Appl. Phys. B*, 79 :987–992, 2004.

[45] R. Mitric, M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonacic-Koutecky. New strategy for optimal control of femtosecond pump-dump processes. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(44) :10477, 2002.

[46] T. Brixner, N.H. Damrauer, P. Niklaus, and G. Gerber. Photoselective adaptative femtosecond quantum control in liquid phase. *Nature*, 414 :57, 2001.

[47] J.L. Herek, W. Wohlleben, R.J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus. Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature*, 417 :533–535, 2002.

[48] I. Pastirk, J. Dela-Cruz, K.A. Walowiz, V.V. Lozovoy, and M. Dantus. Selective two-photon microscopy with shaped femtosecond pulses. *Optics Express*, 11(14), 2003.

[49] K.A. Walowicz, I. Pastirk, V.V. Lozovoy, and M. Dantus. Multiphoton intrapulse interference. 1. Control of multiphoton processes in condensed phases. *J. Phys. Chem.A.*, 106(41) :9369–9373, 2002.

[50] J.P. Ogilvie, K.J. Kubarych, A. Alexandrou, and M. Joffre. Fourier transform measurement of two-photon excitation spectra : applications to microscopy and optimal control. *Optics Letters*, 30(8) :911–913, 2005.

[51] D. Meshulach and Y. Silberberg. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *Nature*, 396 :239–242, 1998.

[52] B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz. Optimal dynamic discrimination of similar molecules through quantum learning control. *J. Phys. Chem.B.*, 106 :8125–8131, 2002.

[53] B. Li, H. Rabitz, and J.P. Wolf. Optimal dynamic discrimination of similar quantum systems with time series data. *Chemical Physics Letters*, 122 :154103, 2005.

[54] L. Méès, J.P. Wolf, G. Gouesbet, and G. Gréhan. Two-photon absorption and fluorescence in a spherical micro-cavity illuminated by using two laser pulses : numerical simulations. *Optics Comm.*, 208 :371–375, 2002.

[55] V. Boutou, C. Favre, S. Hill, Y.L. Pan, R.K. Chang, and J.P. Wolf. Backward enhanced emission from multiphoton processes in aerosols. *Appl. Phys. B*, 75 :145–152, 2002.

[56] S. Hustad, P.M. Ueland, and J. Schneede. Quantification of riboflavin, flavin mononucleotide, and flavin adenine dinucleotide in human plasma by capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence detection. *Clinical Chemistry*, 45(6) :862–868, 1999.

[57] Y.L. Pan, R.G. Pinnick, S.C. Hill, S. Niles, S. Holler, J.R. Bottiger, J.P. Wolf, and R.K. Chang. Dynamics of photon-induced degradation and fluorescence in riboflavin microparticles. *Appl. Phys. B*, 72 :449–454, 2001.

[58] Y.L. Pan, V. Boutou, R.K. Chang, I. Ozden, K. Davitt, and A.V. Nurmikko. Application of light-emmiting diodes for aerosol fluorescence detection. *Optics Letters*, 28(18) :1707–1709, 2003.

[59] F. Gai, J.F. McDonald, and P.A. Anfinrud. Pump-dump-probe spectroscopy of bacteriorhodosin : evidence for a near-IR excited state absorbance. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 :6201–6202, 1997.

[60] S.J. Marsh, D.A. Armoogum, and A.J. Bain. Stimulated emission depletion of two photon excited states. *Chemical Physics Letters*, 366 :398–405, 2002.

[61] S.D.M. Islam, A. Penzkofer, and P. Hegemann. Quantum yield of triplet formation of riboflavin in aqueous solution and of flavin mononucleotide bound to the LOVI domain of phot1 from Chlamydomonas reinhardtii. *Chemical Physics*, 291 :97–114, 2003.

[62] S. Tanosaki, H. Tanigushi, B. Devaraj, and H. Inaba. New biochemical material laser emission in microdoplets using riboflavin and its enhancement by mixing highly scattering intra lipid medium. *Optical and Quantum Electronics*, 32 :137–140, 2000.

[63] L. Collot, V. Lefèvre-Seguin, M. Brune, J. M. Raymond and S. Haroche. Very high-Q whispering-gallery mode resonances observed on fused silica microspheres. *Europhys. Lett.*, 23(5) :327–334, 1993.

[64] Y. Iketaki, T. Watanabe, S. Ishiuchi, M. Sakai, T. Omatsu, K. Yamamoto, M. Fujii, and T. Watanabe. Investigation of the fluorescence depletion process in the condensed phase ; application to a tryptophan aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 372 :773–778, 2003.

[65] G.A. Blab, P.H.M. Lommerse, L. Cognet, G. S. Harms, and T. Schmidt. Two-photon excitation action cross-section of the autofluorescent proteins. *Chemical Physics Letters*, 350 :71–77, 2001.

[66] S. Pakalnis, V. Sitas, H. Schneckenburger, and R. Rotomskis. Picosecond absorption spectroscopy of biologically active pigments NADH, FMN and fluorescence marker Rhodamine-123. *www.photobiology.com*, 2000.

[67] G.N. Yalloway, S.G. Mayhew, J.P.G. Malthouse, M.E. Gallagher, and G.P. Curley. pH-Dependent spectroscopic changes associated with the hydroquinone of FMN in flavodoxins. *Biochemistry*, 38 :3753–3762, 1999.

[68] A.A Rehms and P.R. Callis. Two-photon fluorescence excitation spectra of aromatic amino-acids. *Chemical Physics Letters*, 208(3-4) :276–282, 1993.

[69] S.K. Pal, J. Peon, B. Bagchi, and A.H. Zewail. Biological water : femtosecond dynamics of macromolecular hydratation. *J. Phys. Chem.B.*, 106 :12376–12395, 2002.

[70] S.K Pal, J. Peon, and A.H. Zewail. Biological water at the protein surface : dynamical solvation probed directy with femtosecond resolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(4) :1763–1768, 2002.

[71] D. Zhong, S.K. Pal, D. Zhang, S.I. Chan, and A.H. Zewail. Femtosecond dynamics of ribodoxin : tryptophan solvation and resonance energy transfer in the protein. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(1) :13–18, 2002.

[72] PhotoChemCAD : http ://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/.

[73] H.B. Steen. Wavelength dependence of the quantum yield of fluorescence and photoionisation of indoles. *Journal of Chemical Physics*, 61(10) :3997–4001, 1974.

[74] C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, S. Perun, and A.L. Sobolewski. External electric field effect on the lowest excited states of indole : *ab initio* and molecular dynamics study. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 5 :5118–5126, 2003.

[75] A.L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvet. Excited state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $^1\pi\sigma^\star$ states : A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 4 :1093–1100, 2002.

[76] P.R. Callis and J.T. Vivian. Understanding the variable fluorescence quantum yield of tryptophan in proteins using QM-MM simulations. Quenching by charge transfer to the peptide backbone. *Chemical Physics Letters*, 369 :409–414, 2003.

[77] I. Fischer-Hjalmars and M. Sundbom. *Acta Chem. Scand.*, 22 :607, 1968.

[78] http ://webbook.nist.gov.

[79] N. Dudovich, D. Oron, and Y. Silberberg. Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy. *Nature*, 418 :512–514, 2002.

[80] R.S. Judson and H. Rabitz. Teaching lasers to control molecules. *Physical Review Letters*, 68 :1500, 1992.

[81] M.O. Scully, G.W. Kattawar, R.P. Lucht, T. Opartny, H. Pilloff, A. Rebane, and A.V. Sokolov. FAST CARS : engineering a laser spectroscopic technique for rapid identification of bacterial spores. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(17) :10994–11001, 2002.

[82] M. Hacker, T. Feurer, R. Sauerbrey, T. Lucza, and G Szabo. Programmable femtosecond laser pulses in the ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am. B*, 18(6) :866–871, 2001.

[83] M. Roth, M. Mehendale, A. Bartelt, and H. Rabitz. Acousto-optical shaping of ultraviolet femtosecond pulses. *Appl. Phys. B*, 80 :441–444, 2005.

Chapitre 3

Etude de la dynamique de formation d'un plasma au sein d'une microgouttelette par imagerie pompe-sonde

L'étude réalisée au chapitre précédent a permis de montrer que la détection de bactéries dans l'air pouvait être réalisée grâce à la dynamique moléculaire des fluorophores biologiques. Une autre voie d'étude est également envisagée : la technique LIBS (pour Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [1,2]. Cette technique consiste à générer un plasma par laser dans le matériau à analyser. Le spectre émis par le plasma est alors constitué par un ensemble de raies atomiques, issues des différents constituants du matériau. Morel *et al* [3] et Hahn *et al* [4] ont montré qu'il est possible de distinguer différentes bactéries par cette technique en analysant les rapports d'intensité entre certaines raies. Une expérience réalisée au laboratoire au cours de la thèse de C. Favre [5–7] a mis en évidence la génération d'un "nano-plasma" dans une microgouttelette par une impulsion laser femtoseconde. Après avoir brièvement décrit le modèle utilisé par Favre *et al* pour interpréter la génération de plasma en régime femtoseconde dans une microgouttelette, nous étudierons la dynamique de formation de ce plasma à l'échelle femtoseconde grâce à un dispositif d'imagerie pompe-sonde.

3.1 Génération de plasma par LIB dans une microgouttelette

La focalisation d'une impulsion laser dans un milieu provoque l'ionisation de celui-ci si l'énergie absorbée excède l'énergie d'ionisation : un plasma est alors généré dans le milieu. Ce processus, observé en phase gazeuse ou condensée, est nommé "Laser Induced Breakdown" (rupture induite par laser). Originellement étudié pour les dommages qu'il induit dans les optiques de laser de haute puissance, cet effet est revisité pour ses applications à la spectroscopie LIBS ou à la microchirurgie, notamment ophtalmique [8,9].

3.1.1 Confinement de la lumière et génération d'un plasma chaud

Une étude réalisée par C. Favre pour son doctorat au LASIM [7], a mis en évidence qu'un plasma pouvait être généré dans une microgouttelette d'eau par une impulsion femtoseconde, conduisant à l'émission d'un continuum de lumière blanche.

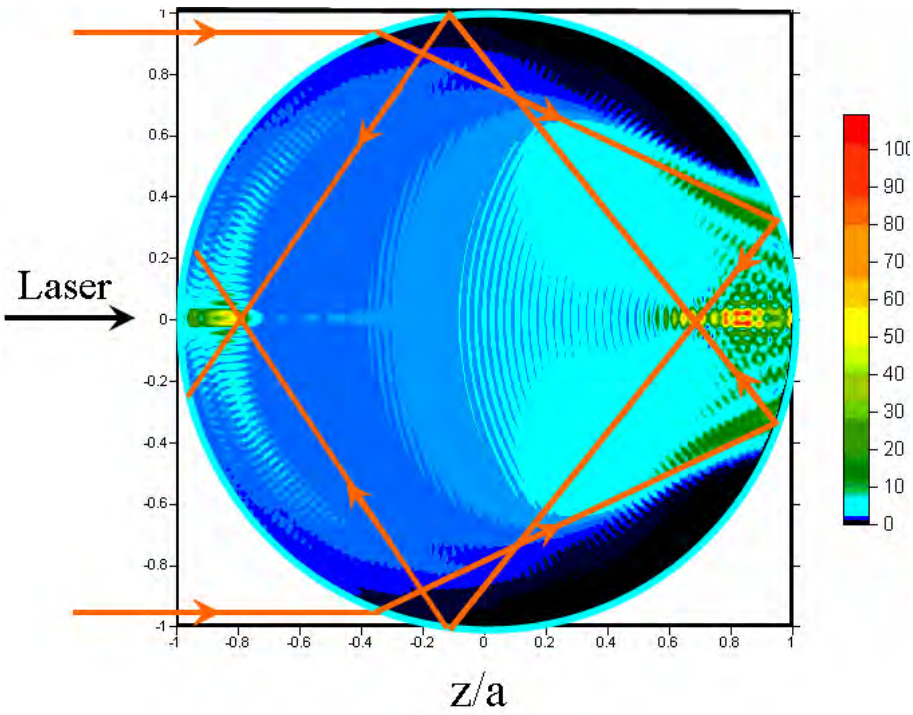


FIG. 3.1: Distribution de l'intensité lumineuse au sein d'une microgouttelette, lors de son illumination par une onde plane, en régime continu. Elle est calculée grâce à la théorie de Mie [5].

Des simulations numériques réalisées à partir de la théorie de Mie [10] ont montré que dans la microgouttelette, la lumière est focalisée en deux "points chauds" situés en $z = \pm 0,8a$ où a est le rayon de la microgouttelette (*cf* figure 3.1). En particulier, l'intensité au premier point chaud ($z = +0,8a$) est 100 fois supérieure à l'intensité de l'onde plane incidente. Ainsi, contrairement au cas de la focalisation d'impulsions laser dans un milieu aqueux continu [11, 12], l'extrême confinement de la lumière dans la microcavité au point de focalisation géométrique, permet de générer un plasma chaud, dont la température a été estimée entre 5000 et 7000 K selon l'intensité de l'impulsion laser incidente. L'émission du type corps noir de ce plasma est située dans le visible.

3.1.2 Modélisation de la génération du plasma

La modélisation de la génération du plasma a été réalisée dans l'étude précédente, à partir de l'équation proposée par Kennedy [11] et Noack [12] décrivant l'évolution de la densité d'électrons libres :

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{MPI}} + \eta_{\mathrm{casc}} - g\rho - \eta_{\mathrm{recombin.}}\rho^2 \tag{3.1}$$

$\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{MPI}}$ rend compte de la création d'électrons libres par ionisation multiphonique de l'eau qui est considérée comme un isolant, nécessitant 5 photons à 800 nm pour émettre un électron ($E_i = 6,5$ eV) [13].

Le deuxième terme, η_{casc}, traduit l'augmentation de la densité électrique par ionisation en cascade, calculé par Shen [14] dans un modèle d'électron accéléré dans un champ électrique oscillant, subissant des collisions élastiques avec les molécules d'eau. Les deux derniers termes correspondent à des pertes par diffusion des électrons hors du volume focal et à la recombinaison [15].

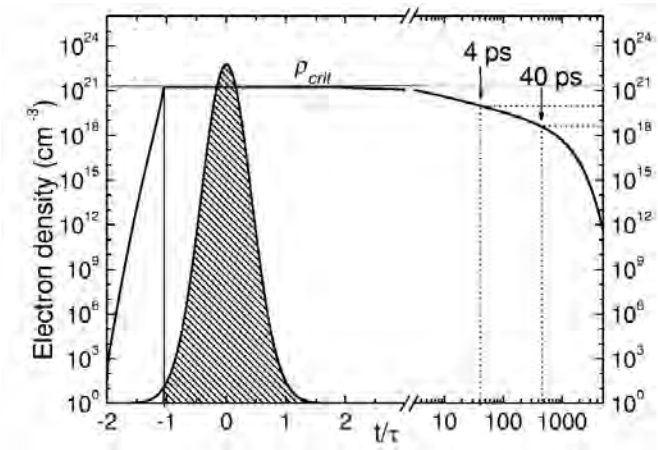


FIG. 3.2: Simulation de l'évolution de la densité d'électrons libres $\rho(t)$ dans l'eau en fonction du temps, lors de l'illumination du milieu par une impulsion de durée $\tau = 100$ fs et d'intensité de crête $6,5.10^{14}$ W.cm^{-2}. Cette valeur correspond à l'intensité au niveau du point chaud, pour une intensité incidente sur la gouttelette de $I_{\mathrm{inc}} = 6,5.10^{12}$ W.cm^{-2}.

Cette équation d'évolution a été résolue numériquement en tous points de la microcavité, à partir de la répartition d'intensité donnée par la théorie de Mie. La figure 3.2 montre l'évolution de la densité électronique au cours du temps, au niveau du premier point chaud. La croissance de la densité électronique est très rapide (quelques dizaines de femtosecondes) en raison de l'ionisation en cascade. 5% de l'énergie de l'impulsion femtoseconde, d'intensité de crête $6,5.10^{14}$ W.cm^{-2}, suffisent à générer un plasma atteignant la densité critique [16] :

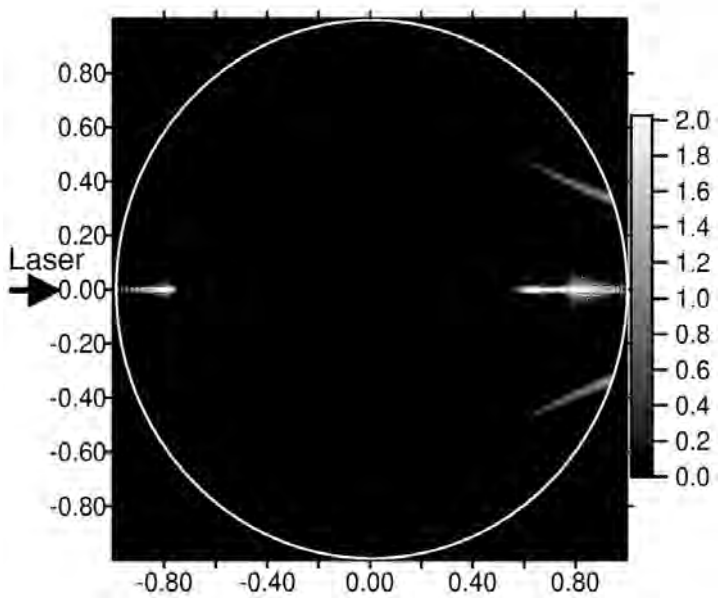
$$\rho_c = \frac{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0 m_e}{e\lambda^2} = 1,7.10^{21}\ \mathrm{cm}^{-3}$$

Au-delà de cette densité critique, le plasma devient opaque [17] et absorbe une partie des 95% de l'énergie restante par Bremsstrahlung inverse, ce qui chauffe le plasma. Le coefficient d'absorption est donné par la formule approchée suivante [12] :

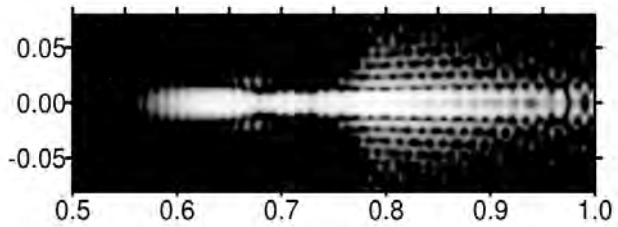
$$\alpha(\overrightarrow{r}) \simeq \frac{e^2 \tau_c}{m_e \varepsilon_0 c n_0 \left(1 + (\omega\tau_c)^2\right)} \frac{\int I(\overrightarrow{r},t)\rho(\overrightarrow{r},t)\,\mathrm{d}t}{\int I(\overrightarrow{r},t)\,\mathrm{d}t} \tag{3.2}$$

où ω est la fréquence centrale de l'impulsion laser (800 nm), $\tau_c = 1$ fs est le temps de parcours moyen entre deux collisions avec des molécules d'eau, e et m_e sont la charge et la masse de l'électron, et n_0, l'indice de réfraction de l'eau. Le rapport des intégrales est

un facteur traduisant le recouvrement temporel entre la densité électronique et l'impulsion laser.



(a)



(b)

FIG. 3.3: (a) Distribution de la valeur du cœfficient d'absorption local $\alpha(\overrightarrow{r})$, en μm^{-1}, après le passage de l'impulsion femtoseconde. (b) Agrandissement au niveau du premier point chaud.

La figure 3.3 représente la distribution de la valeur du coefficient d'absorption, après le passage de l'impulsion laser, calculé à partir de l'équation 3.2 et la théorie de Mie[1], pour une intensité incidente de 1.10^{12} W.cm^{-2}. Au premier point chaud, l'intensité lumineuse atteint 1.10^{14} W.cm^{-2} et le coefficient d'absorption a alors une valeur maximale de 2 μm^{-1}.

Dans la gouttelette, la structure absorbante est donc très localisée, principalement au niveau du premier point chaud. En $z = +0,8a$, l'absorption est maximale sur un rayon de l'ordre de 0,05a, soit 1,25 μm pour une microgouttelette de 25 μm de rayon. On distingue par ailleurs des sous-structures qui sont dues aux interférences constructives entre l'onde

[1]La figure 39, page 138, présente l'évolution au cours du temps de l'intensité au sein d'une microsphère illuminée par une impulsion femtoseconde, simulée grâce à la théorie de Mie.

incidente "paraxiale" (selon $+\overrightarrow{u_z}$) et la partie "marginale" de l'impulsion qui s'est réfléchie sur le dioptre de "sortie" de la microgouttelette (selon $-\overrightarrow{u_z}$).

On remarque enfin que la forte localisation du plasma dans la goutte est due à l'aspect multiphotonique de l'ionisation. En effet, comme 5 photons sont nécessaires à l'ionisation de l'eau, la répartition de la densité du plasma dans la goutte est quasiment superposable à celle de $I^5(\overrightarrow{r})$, qui est très resserrée au niveau du premier point chaud. Le calcul de l'énergie absorbée par le plasma a alors permis à Favre *et al* d'évaluer l'élévation de la température du plasma ($\sim$ 5000 K), qui est en accord avec l'émission de corps noir observée.

3.2 Dispositif expérimental

Nous avons montré, dans la partie précédente, comment l'effet de focalisation d'une microgouttelette amène à la génération d'un plasma de densité égale à la densité critique, au niveau des "points chauds" de la microcavité. Le plasma généré au niveau du premier point chaud ayant la structure la plus étendue, l'étude réalisée ici vise à mesurer la dynamique de la création de ce plasma au sein de la microgouttelette, et par là-même, à vérifier le modèle de création de plasma présenté dans la première partie. L'étude de la dynamique de création du plasma à l'échelle femtoseconde ne peut être réalisée qu'à travers une expérience pompe-sonde.

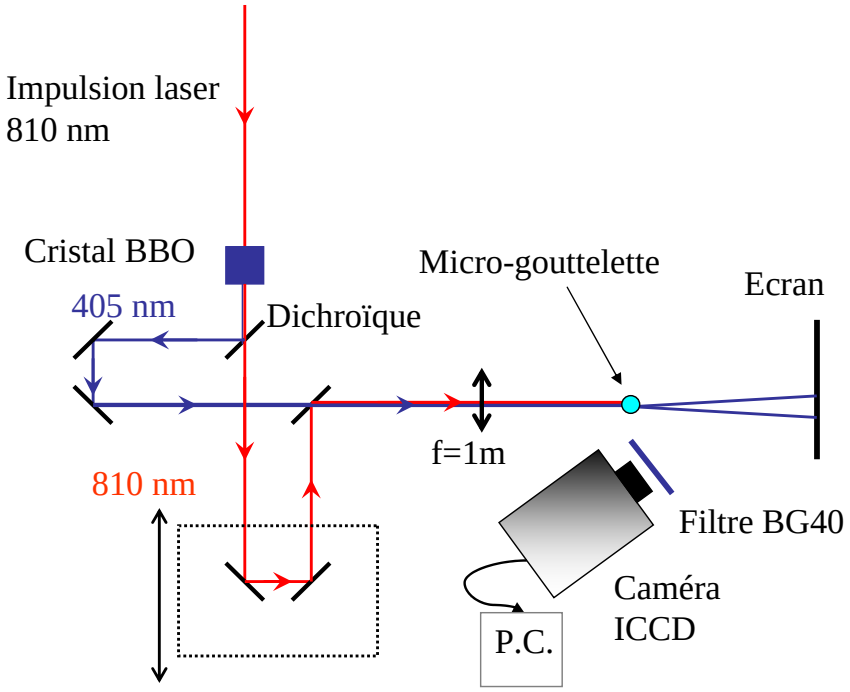


FIG. 3.4: Dispositif expérimental. L'impulsion pompe à 800 nm crée un plasma dans la microgouttelette, et la diffraction de l'impulsion sonde, à 400 nm, sur ce plasma, est observée sur l'écran.

Le dispositif expérimental, schématisé sur la figure 3.4, consiste à créer un plasma à l'aide d'une impulsion intense à 800 nm, puis à visualiser sa formation à l'aide de la diffraction d'une impulsion sonde à 400 nm sur les structures ainsi créées. Pour cela, un

cristal doubleur de BBO est interposé sur le faisceau, générant une impulsion à 400 nm. Les deux impulsions sont séparées dans les bras de la ligne à retard au moyen d'un miroir dichroïque D_1 (HT 800 HR 400), et recombinées sur un autre miroir dichroïque D_2 (HT 400 HR 800). Les deux faisceaux sont focalisés par une lentille de focale $f = 1$ m. Au point focal, leur waist est de l'ordre de 200 μm. Les microgouttelettes produites par le générateur décrit au chapitre 1 sont précisément placées au centre du faisceau selon la procédure décrite au paragraphe 1.4.3.

Pour cette expérience, le diamètre des microgouttelettes est de l'ordre de 50 μm pour un waist des faisceaux de 200 μm. Ceci permet de considérer les surfaces d'ondes illuminant la microgouttelette comme planes. L'intensité de crête des impulsions à 800 nm est de 7.10^{12} W.cm^{-2}, celles des impulsions à 400 nm est de 1.10^{11} W.cm^{-2}. L'intensité de l'impulsion sonde est suffisamment faible pour éviter la génération de plasma dans la microgouttelette.

Un écran, placé à une distance $d = 19,5 \pm 0,5$ cm de la microgouttelette, permet d'observer la figure de diffraction des faisceaux sur celle-ci. Cette image est ensuite projetée par un objectif de focale 50 mm sur une caméra CCD (Tektronix 512x512 F), refroidie à -30 °C et gérée par un contrôleur (ST-138 Princeton Instruments). Avant la projection, un filtre BG 40 permet de rejeter la composante infra-rouge.

Ainsi l'image obtenue sur la caméra CCD est celle de la diffraction de l'impulsion sonde à 400 nm sur les structures constituées par les microgouttelettes et l'inclusion constituée par le plasma. Chaque image enregistrée résulte de 100 accumulations.

3.3 Évolution temporelle du plasma

La figure 3.5 présente les enregistrements obtenus pour des délais entre les impulsions pompe et sonde variant entre -300 fs et 4 ps.

3.3.1 Délai négatif : -300 fs

Pour ce délai (*cf* figure 3.5a), l'impulsion bleue à 400 nm précède l'impulsion pompe : aucun plasma n'est généré dans la microgouttelette. La figure de diffusion consiste en des franges concentriques. L'approximation de Fraunhofer permet alors de retrouver le diamètre des microgouttelettes grâce à la mesure de l'interfrange i :

$$a = \frac{\lambda d}{2i} = 24,5 \pm 1,5 \ \mu\text{m}$$

Par ailleurs, le critère de validité de l'approximation de Fraunhofer est bien vérifié :

$$\begin{aligned} \frac{a^2}{\lambda d} &\simeq \frac{\left(2510^{-6}\right)^2}{400.10^{-9} \times 19.10^{-2}} \\ &\simeq 8.10^{-3} \\ &\ll 1 \end{aligned}$$

3.3.2 Délais courts : génération du plasma

Pour un délai pompe-sonde de -50 fs (*cf* figure 3.5 b) un second système d'anneaux concentriques, plus large, apparaît. Ce système caractérise donc une structure beaucoup plus petite : il révèle la formation du plasma. En effet, au délai de -50 fs, les deux impulsions se recouvrent partiellement : en particulier, la fin de l'impulsion sonde coïncide avec le début de la génération du plasma. Cette structure d'anneaux de diffraction est encore plus visible sur l'image correspondant au délai 0 fs (*cf* figure 3.5 c). Ces observations sont en accord avec le modèle de l'évolution de la densité électronique : la génération de plasma est extrêmement rapide. La densité électronique atteint la valeur critique ρ_c en un temps inférieur à la largeur temporelle de l'impulsion sonde, soit de l'ordre de 100 fs ($1,35\tau = 135$ fs d'après le modèle numérique), et seule une faible fraction de l'énerge de l'impulsion pompe suffit à générer le plasma.

3.3.3 Détermination du rayon de l'inclusion plasma

La mesure de l'interfrange du second système d'anneaux permet de calculer le rayon de l'inclusion plasma. Pour cela, le plasma sera modélisé par un disque de rayon r_0, situé en $z = 0,8a$ (point P) dans la microgouttelette.

Les effets des deux interfaces air/eau et eau/air sur la figure de diffraction doivent être pris en compte. La première interface (face illuminée de la microgouttelette) constitue un dioptre sphérique, de rayon de courbure a, de distance focale : $\dfrac{n}{n-n_0}a \sim 4a$, avec $n = 1,33$ et $n_0 = 1$.

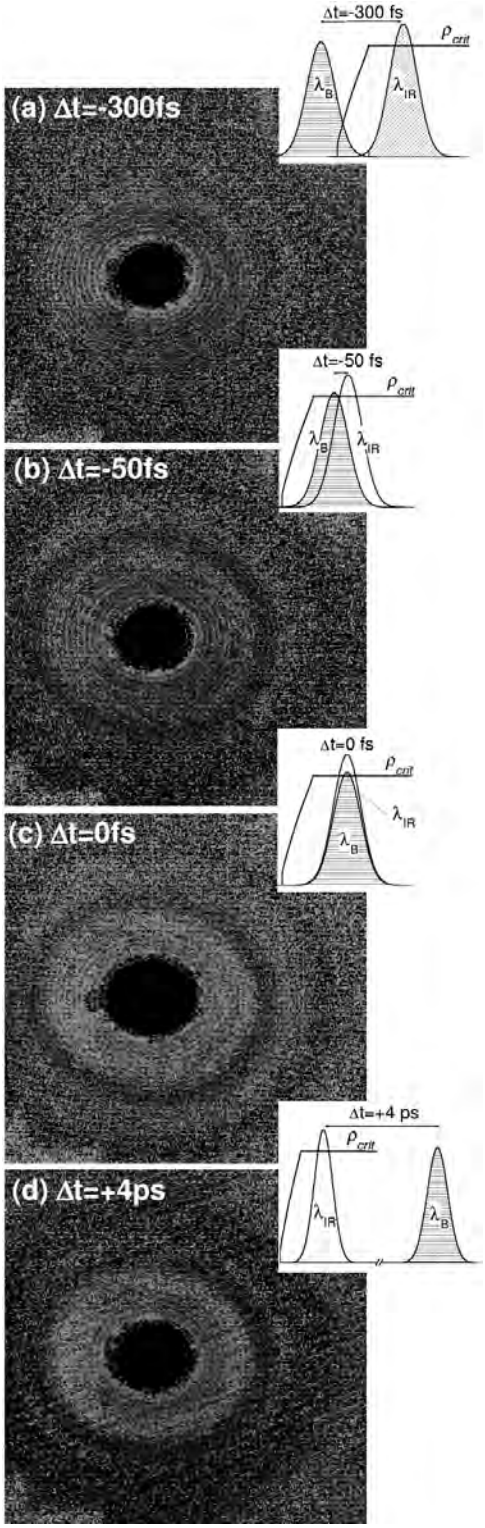
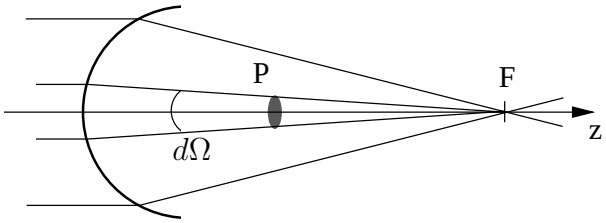


FIG. 3.5: Figures de diffraction de l'impulsion sonde sur la microgouttelette et l'inclusion plasma, en fonction du délai pompe-sonde Δt. En encart, la position relative des impulsions vis-à-vis de la croissance de la densité électronique.



Ainsi, le cylindre modélisant le plasma, situé en P, intercepte le font d'onde sur l'angle solide :

$$\mathrm{d}\Omega = \frac{\pi r_0^2}{(PF)^2} \simeq \frac{\pi r_0^2}{(2{,}2a)^2}$$

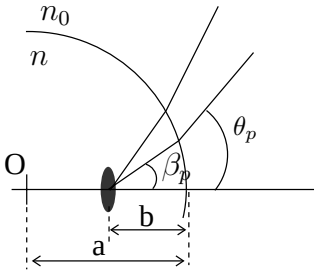
Le rayon r_0 est *a priori* de l'ordre de 1 μm :

$$\mathrm{d}\Omega \simeq 10^{-3} \ll 4\pi$$

L'onde illuminant le plasma peut donc être considérée comme plane. Les lois classiques de la diffraction à l'infini peuvent alors être utilisées ici.

Dans un milieu d'indice n, l'angle séparant deux anneaux de diffraction consécutifs sur une ouverture de rayon r_0 est approchée par [18] :

$$\beta_{p+1} - \beta_p \simeq \frac{\lambda}{2nr_0}$$



À l'interface de sortie de la microgouttelette, les rayons correspondant aux différents anneaux de diffraction sont réfractés. En utilisant la loi de Descartes et l'approximation des petits angles, on montre que la différence d'angle entre les ordres p et $p+1$ est :

$$\theta_{p+1} - \theta_p \simeq \frac{\lambda}{2nr_0}\left(1 - \frac{b}{a}\right)$$

avec b la distance entre le point P et la face de sortie (soit $b = 0{,}2a$).
Enfin, dans l'approximation des petits angles, si i' est l'interfrange mesuré entre les deux anneaux d'ordre p et $p+1$, on obtient :

$$\theta_{p+1} - \theta_p = \frac{i'}{d}$$

Ce qui donne, avec $i' = 1,6 \pm 0{,}25$ cm :

$$r_0 = 1,5 \pm 0,3\ \mu\mathrm{m}$$

Cette valeur est en parfait accord avec celle obtenue par V. Boutou *et al* [6], où le rayon de l'inclusion avait été estimé en comparant la dépendance angulaire de l'émission avec celle calculée par la théorie de Mie, en modélisant la source de lumière que constitue le plasma par un cylindre. Pour une intensité incidente de $7,5.10^{12}$ W.cm^{-2}, et pour des gouttelettes de rayon 25 μm, le rayon de ce cylindre avait été estimé à 1.25 μm.

3.3.4 Cas des délais picoseconde

La figure 3.5 d, pour un délai pompe-sonde de 4 ps, présente encore la structure d'anneaux larges, dont la taille n'a pas varié. Ceci est également en accord avec le modèle numérique précédent (*cf* figure 3.2) : la densité électronique, même après 4 ps, est encore proche de la densité critique. Elle ne chute que très lentement, après 40 ps. Cette évolution du plasma a été observée en cellule par Schaffer *et al* [19] et Abraham *et al* [20] : le plasma ne s'étend qu'au delà de 20 ps. Ce délai correspond au temps de transfert de l'énergie des électrons vers les ions. Au-delà, perdant de l'énergie cinétique, le plasma stoppe son expansion, mais une onde de pression continue de se propager.

Conclusion

L'analyse des figures de diffraction d'une impulsion femtoseconde, sonde, sur le plasma, générées par une impulsion femtoseconde pompe, intense, confirme, d'une part, que la dimension transverse du plasma est de $1,5 \pm 0,3$ μm de rayon, pour une intensité d'illumination de la microgouttelette de 7.10^{12} W.cm^{-2}. D'autre part, cette étude met en évidence que la génération du plasma s'effectue sur une durée de l'ordre de 100 fs, en accord avec le modèle développé par Favre *et al* [5].

Il est alors possible d'envisager de tirer profit de la génération de plasma dans les microcavités approximativement sphériques que constituent les particules d'aérosols, en réalisant des mesures de spectroscopie LIBS sur des particules uniques, afin de les identifier grâce à l'émission de raies atomiques par le plasma. De plus, des expériences en cours au laboratoire semblent montrer que la génération de plasma en régime femtoseconde permet l'émission de raies moléculaires, contrairement au cas nanoseconde où l'émission est uniquement atomique. La spectroscopie LIBS en régime femtoseconde permettrait ainsi une identification plus aisée des particules d'aérosols.

Bibliographie

[1] K. Lombaert, S. Morel, L. Le Moyne, P. Adam, J. Tardieu de Maleissye, and J. Amouroux. Nondestructive analysis of metallic elements in diesel soot collected on filter : benefits of laser induced breakdown spectroscopy. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 24(1) :41–56, 2004.

[2] U. Panne. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in environmental and process analysis. In P. Hering, J.P. Lay, and S. Stry, editors, *Laser in Environmental and Life Sciences*, pages 99–123. Springer-Verlag, 2004.

[3] S. Morel, N. Leone, P. Adam, and J. Amouroux. Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 42(30) :6184–6191, 2003.

[4] D.W. Hahn and M.M. Lunden. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*, 33 :30–48, 2000.

[5] S.C. Hill, V. Boutou, J Yu, S. Ramstein, J.P. Wolf, Y.L. Pan, S. Holler, and R.K. Chang. Enhanced backward-directed multiphoton-excited fluorescence from dielectric microcavities. *Physical Review Letters*, 85(1) :54, 2000.

[6] V. Boutou, C. Favre, S.C. Hill, Y.L. Pan, R.K. Chang, and J.P. Wolf. Backward enhanced emission from multiphoton processes in aerosols. *Applied Physics B*, 75 :145–152, 2002.

[7] C. Favre. *Spectroscopie non-linéaire d'aérosols uniques*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2002.

[8] V. Venugopalan, A. Guerra, K. Nahen, and A. Vogel. Role of laser-induced plasma formation in pulsed cellular microsurgery and micromanipulation. *Physical Review Letters*, 88(7), 2002.

[9] P.K. Kennedy. A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 31(12) :2241–2249, 1995.

[10] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 1983.

[11] Q. Feng, J.V. Moloney, A.C. Newell, E.M. Wright, K. Cook, P.K. Kennedy, D.X. Hammer, B.A. Rockwell, and C.R. Thompson. Theory and simulation on the threshold of water breakdown induced by focused ultrashort laser pulses. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 33(2) :127, 1997.

[12] J. Noack and A. Vogel. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales : calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 35(8) :1156, 1999.

[13] C.A. Sacchi. Laser-induced electric breakdown in water. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8(2) :337, 1991.

[14] Y.R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley, 1984.

[15] F. Docchio, P. Regondi, R.C. Capon, and J. Melleri. Study of temporal and spatial dynamics of plasmas induced in liquids by nanosecond Nd :YAG laser pulses. 2 : Plasma luminescence and shielding. *Applied Optics*, 27(17) :3669–3674, 1998.

[16] C.B. Schaeffer, A. Brodeur, and E. Mazur. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses. *Meas. Sci. Technol.*, 12 :1784–1794, 2001.

[17] W. Theobald, R. Hässner, R. Kingham, R. Sauerbrey, R. Fehr, D. Gericke, M. Schlanges, W. Kraeft, and K. Ishikawa. Electron densities, temperatures, and the dielectric function of femtosecond-laser-produced plasmas. *Physical Review E*, 59(3) :3544, 1999.

[18] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics.* Pergamon Press, 6th edition, 1989.

[19] C.B. Schaffer, N. Nishimura, E.N. Glezer, A.M.T. Kim, and E. Mazur. Dynamics of femtosecond laser-induced breakdown in water from femtoseconds to microseconds. *Optics Express*, 10(3) :196, 2002.

[20] E. Abraham, K. Minoshima, and H. Matsumoto. Femtosecond laser-induced breakdown in water : time-resolved shadow imaging and two-color interferometric imaging. *Optics Comm.*, 176 :441–452, 2000.

Chapitre 4

Transmission d'un filament à travers les nuages

Dans le chapitre précédent, nous avons mentionné la possibilité d'utiliser des techniques LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), pour analyser des aérosols et en particulier des bactéries. Ce type d'analyse nécessite de hautes intensités lumineuses. Le transport de hautes intensités peut être effectué grâce à des filaments, qui constituent un mode de propagation non-linéaire des impulsions laser. Ce sont des quasi-solitons générés par les impulsions laser ultra-brèves et ultra-intenses, et dont le diamètre ne varie que faiblement au cours de la propagation. L'équipe du projet Téramobile a notamment montré que les filaments permettent d'effectuer des analyses LIBS à grande distance (jusqu'à une centaine de mètres) alors qu'en régime linéaire, la diffraction, qui défocalise les faisceaux, limite les techniques LIBS usuelles à des distances de l'ordre d'une dizaine de mètres [1–3].

La filamentation, en transportant de hautes intensités à grande distance en dépassant les limites de la diffraction, permet d'envisager de nombreuses applications : télémétrie [4], analyse LiDAR des polluants atmosphériques (Light Detection And Ranging), analyses LIBS ou même guidage de la foudre. Il est alors légitime de s'interroger sur la survie de ce mode solitonique de propagation lorsque les microgouttelettes d'eau des nuages se trouvent sur le trajet du faisceau.

La première partie de ce chapitre rappelera les principales propriétés de la filamentation et ses enjeux. Ceci permettra alors de poser la problématique ainsi que le protocole de cette étude.

4.1 Enjeux et problématique

4.1.1 Filamentation

Nous présenterons ici brièvement les principales caractéristiques de la propagation par filamentation. Les équations de Maxwell permettent d'écrire l'équation d'onde :

$$\nabla^2 \overrightarrow{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \overrightarrow{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \overrightarrow{j}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial^2 \overrightarrow{P}}{\partial t^2} \tag{4.1}$$

$\overrightarrow{j}$ est le vecteur densité volumique de courant du milieu (plasma généré par l'impulsion). $\overrightarrow{P}$ est le vecteur polarisation du milieu, comprenant deux contributions : la polarisation

linéaire et la polarisation non-linéaire :

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \left(\chi + \chi_{NL}\right) \overrightarrow{E}$$

En supposant un faisceau de symétrie cylindrique, polarisé linéairement :

$$\overrightarrow{E}(r,\theta,z,t) = \left(\mathcal{E}(r,z,t)e^{i(kz-\omega t)} + c.c\right).\overrightarrow{u_x} \tag{4.2}$$

Nous obtenons alors pour l'équation d'onde 4.1 :

$$\nabla^2\mathcal{E} - \mu_0\sigma\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial t} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left((1+\chi+\chi_{NL})\mathcal{E}\right) = 0 \tag{4.3}$$

Nous décrivons ici la propagation d'une impulsion femtoseconde dans l'air, c'est-à-dire un milieu centro-symétrique. Dès lors, la valeur de la polarisation non-linéaire du second ordre est nulle : $\chi^{(2)} = 0$. Deux principaux phénomènes contribuent à la polarisation non-linéaire : d'une part, l'effet Kerr ($\chi_{NL} = \chi^{(3)}|\mathcal{E}|^2$) et d'autre part, une composante de χ_{NL} due à la présence de plasma. En effet, les hautes intensités créées par les impulsions femtoseconde génèrent un plasma de faible densité ($\sim 10^{13} - 10^{14}$ cm^{-3}) par ionisation des molécules O_2 ($E_i = 12{,}1$ eV) et N_2 ($E_i = 15{,}6$ eV).

En raison de la courte durée des impulsions femtoseconde, l'ionisation est principalement multiphotonique [5]. L'ionisation par effet tunnel et l'ionisation en cascade peuvent être négligées. À 800 nm, 8 et 11 photons sont respectivement nécessaires pour ioniser les molécules de dioxygène et de diazote. Pour chaque type de molécule, une susceptibilité non-linéaire apparaît :

$$\chi_{\text{plasma}} = -\frac{\rho}{\rho_c}\kappa\left(|\mathcal{E}|^2\right)^\alpha$$

ρ est la densité électronique, ρ_c la densité électronique critique ($\rho_c = 1{,}7.10^{21}$ cm^{-3} à 800 nm), κ une constante dépendant de la molécule, et α est le nombre de photons nécessaires à l'ionisation.

Les deux contributions à la susceptibilité non-linéaire (Kerr et plasma) n'ont pas le même signe. Il peut donc exister des régimes où les effets de ces deux contributions sur la propagation de l'impulsion s'équilibrent.

Dans le référentiel attaché à l'impulsion, se déplaçant à la vitesse de groupe, l'équation de propagation s'écrit, de façon plus complète [6–8] :

$$\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial z} = \frac{i}{2k_0}\nabla_\perp^2\mathcal{E} - \frac{ik''}{2}\frac{\partial^2\mathcal{E}}{\partial t^2} + ik_0n_2\mathcal{R}(t)\mathcal{E} - \left(\frac{\sigma}{2} + \frac{ik_0}{2\rho_c}\right)\rho\mathcal{E} - \frac{\beta^{(K)}}{2}|\mathcal{E}|^{2K-2}\mathcal{E} \tag{4.4}$$

- k_0 est le vecteur d'onde correspondant à la longueur d'onde centrale de l'impulsion (800 nm), et le premier terme de l'équation décrit la propagation d'un faisceau linéaire.
- k'' est le cœfficient traduisant la dispersion de vitesse de groupe : les différentes composantes spectrales d'une impulsion femtoseconde n'ont pas exactement la même vitesse de phase. ($k'' = 0{,}2$ fs^2.cm^{-1})
- n_2 est l'indice Kerr de l'air ($n_2 = 3{,}2.10^{-19}$ cm^2.W^{-1}), et :

$$\mathcal{R}(t) = \frac{1}{2}\left(|\mathcal{E}^2| + \frac{1}{\tau_K}\int_{minf}^{t} e^{-\left(\frac{t-t'}{\tau_K}\right)}|\mathcal{E}^2(t')|\mathrm{d}t'\right)$$

Le second terme de $\mathcal{R}$ traduit la contribution retardée à l'effet Kerr, due à la rotation des molécules O_2 et N_2, qui, contrairement à l'effet Kerr électronique, ne peut pas être considérée comme instantanée à l'échelle femtoseconde. ($\tau_K = 70$ fs)

– $\beta^{(K)}$ est le coefficient d'absorption par transition multiphotonique.

Ainsi, les termes en σ et $\beta^{(K)}$ constituent des termes de perte d'énergie. Le terme $-\dfrac{ik_0}{2\rho_C}\rho\mathcal{E}$ décrit la défocalisation dû à la génération de plasma.

La résolution de l'équation de Schrödinger non-linéaire 4.4 n'est possible que numériquement et nécessite de puissants moyens de calcul. La figure 4.1 présente des simulations réalisées par Chiron *et al* [9]. Pour des impulsions suffisamment intenses, le faisceau garde un profil transversal quasiment constant sur des distances bien supérieures à la distance de Rayleigh, qui est la limite de la diffraction : $Z_R = \dfrac{\pi w_0^2}{\lambda}$ est la longueur sur laquelle un faisceau linéaire gaussien garde un diamètre constant (w_0 est le diamètre du waist).

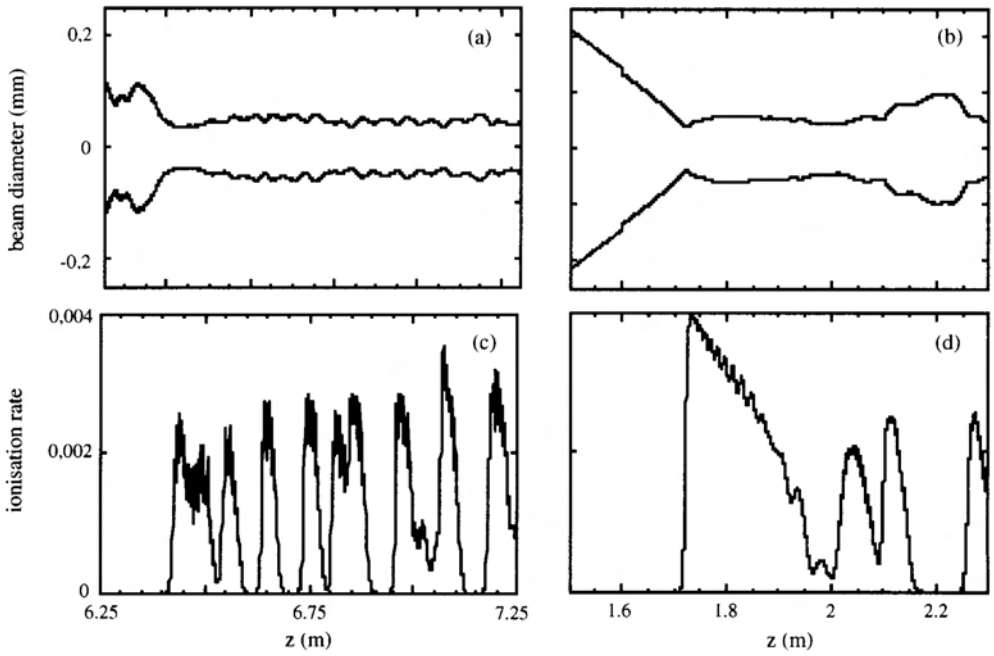


FIG. 4.1: Les graphiques (a) et (b) présentent l'évolution du diamètre du faisceau en fonction de la distance, et les graphiques (c) et (d) le taux d'ionisation de l'air correspondant. Le cas (a) correspond à la propagation d'un faisceau parallèle, et le cas (b), à celui d'un faisceau focalisé par un élément optique de focale 2 m. Dans ce dernier cas, le filament prend naissance beaucoup plus tôt (1,6 m) que dans le cas du faisceau parallèle (6,4 m). Le filament est par ailleurs légèrement plus large dans le cas du faisceau focalisé que dans le cas du faisceau parallèle. (d'après [9])

On peut alors introduire la puissance critique P_c à partir de laquelle l'autofocalisation prend le pas sur la diffraction classique, et donc pour laquelle le processus de filamentation peut s'établir :

$$P_c = 3{,}77\frac{\lambda^2}{8\pi n_0 n_2}$$

avec n_2 l'indice Kerr [10]. Dans l'air la puissance critique vaut $P_c = 3$ GW. Lorsque le faisceau comporte un très grand nombre de fois la puissance critique, plusieurs filaments

peuvent prendre naissance simultanément dans le faisceau [11].

Ainsi, ce mode de propagation est quasi-solitonique [5]. En ce sens, il a été montré par Nibbering *et al* [12] qu'un filament a une structure transverse d'environ 100 à 150 μm, et que sa propagation peut s'interpréter comme celle dans un guide d'onde autogénéré [13,14]. Dans ce modèle, la structure induite par la filamentation consiste en un cœur générant un plasma de faible densité ($\sim 10^{16}$ cm^{-3}), entouré par une couche d'indice plus élevé.

4.1.2 Applications de la filamentation

Le paragraphe précédent a mis en évidence le caractère solitonique, ou auto-guidé, de la propagation des impulsions ultra-brèves et ultra-intenses lors de la filamentation. La génération de plasma, ainsi que la haute densité au cœur de la structure induisent une modification de l'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-5}, ce qui est supérieur aux différences d'indice provoquées par les fluctuations thermiques dans l'atmosphère [15]. Pour cette raison, la propagation des faisceaux optiques *via* des filaments constituerait un moyen d'éviter les limitations dues à la turbulence et à la dispersion. Ceci constituerait un avantage décisif pour la télémétrie ou le guidage par laser. En effet, l'auto-guidage du faisceau permet qu'il reste collimaté sur plusieurs milliers de longueurs de Rayleigh [16].

Par ailleurs, l'intensité très élevée dans les filaments ($10^{13} - 10^{14}$ W.cm^{-2}), suscite deux points d'intérêt. D'une part, cette intensité permet d'ioniser des matériaux, et ainsi de réaliser des analyses LIBS [1–3]. Et d'autre part, les canaux de plasma générés par les filaments sont suffisamment continus pour constituer un véritable conducteur ohmique, d'une longueur de plusieurs mètres. Les travaux de J.C. Diels [17] et de l'équipe Téramobile ont montré que ce conducteur, généré dans l'atmosphère pourrait permettre de déclencher et de guider la foudre. De plus, grâce à la précompensation de la dispersion de vitesse de groupe, la filamentation peut être générée à l'altitude désirée. Le guidage et le déclenchement de décharges électriques ont été démontrés jusqu'à une distance de 4,5 m, avec un seuil de déclenchement abaissé de 30% [18–20].

Enfin, les très hautes intensités au cœur du filament rendent très efficace le processus d'automodulation de phase. Un supercontinuum est ainsi généré au cours de la propagation. Il couvre tout le spectre du visible, jusqu'au proche infra-rouge (de 230 nm à 4 μm [21–24]). De plus, ce supercontinuum est rétroréfléchi à l'intérieur même du filament, sur des variations d'indice de réfraction [25]. La rétrodiffusion est bien plus efficace que la diffusion classique de Rayleigh-Mie.

Les filaments constituent de ce fait un moyen d'analyse atmosphérique à travers des mesures de type LiDAR (Light Detection And Ranging). L'exceptionnelle largeur du spectre du supercontinuum permet de réaliser des mesures simultanées sur de nombreux polluants (O_3, NO_x, Composés Organiques Volatils (COV)), composants de l'atmosphère (O_2, H_2O pour la micrométéorologie [23]) ou bioaérosols [26], avec une résolution verticale (250 m par exemple pour l'expérience de Rairoux *et al* [21]).

Ainsi, les propriétés uniques des filaments en font un outil exceptionnel d'analyse et d'étude de propagation non-linéaire dans l'atmosphère.

4.1.3 Problématique de l'étude

Jusqu'ici, aucune étude théorique ou expérimentale n'a été réalisée sur la propagation de filaments à travers un nuage. La question est cependant cruciale en ce qui concerne

l'application au guidage de la foudre, aux analyses LIBS à grande distance, ou aux communications Terre-satellite qui rencontrent nécessairement des brumes ou des nuages.

Les gouttelettes d'eau des nuages peuvent atteindre des tailles du même ordre de grandeur que celle du cœur du filament (100 μm typiquement). Il serait ainsi possible que la rencontre du filament avec un nuage rompe l'équilibre à l'origine du régime quasi-solitonique de la filamentation.

Le régime multi-filaments est très complexe : des études théoriques ont montré qu'au cours de la propagation, des échanges d'énergie pouvaient intervenir entre filaments d'un même faisceau [6,27]. Le choix de l'étude s'est donc porté, en premier lieu, sur l'interaction d'un filament unique sur une particule d'aérosol (une microgouttelette d'eau), puis celle d'un filament unique avec un nuage de microgouttelettes. Le cas du régime multifilaments sera mentionné en conclusion avec les résultats obtenus par l'équipe du Téramobile.

Afin de permettre une étude précise de l'influence de l'interaction avec un aérosol sur la filamentation, nous avons commencé par caractériser le régime de libre propagation, en particulier pour connaître précisément la taille du cœur du filament généré au laboratoire.

4.2 Caractérisation du filament

4.2.1 Génération du filament au laboratoire

Comme il l'a été mentionné précédemment, le processus de filamentation intervient lorsque les puissances crêtes des impulsions atteignent la puissance critique $P_c = 3$ GW. Ceci est réalisé pour le laser de notre laboratoire, qui permet de fournir des impulsions laser d'énergie 7 mJ. La puissance crête correspondante est de 58 GW, soit environ $20P_c$. Un miroir concave[1] de focale $f = 5$ m permet de diminuer la distance de propagation nécessaire à l'établissement de la filamentation. En effet, sans focalisation, la filamentation s'établit après des distances de plusieurs dizaines de mètres [12, 28], ce qui ne serait pas réalisable dans notre laboratoire.

Ainsi, un filament est généré 4,2 m après le miroir de focalisation. Sa longueur est de 2,75 m. Elle excède ainsi de plus de 30 fois la longueur de Rayleigh.

La présence du filament est détectée par deux moyens : d'une part, le supercontinuum, généré et rétrodiffusé par le filament, rend celui-ci nettement visible dans l'obscurité : un trait de lumière blanche est visible sur une longueur de plus de 2,5 m. Et d'autre part, le plasma produit par le filament génère un son caractéristique sur une feuille de papier. Il suffit de déplacer la feuille le long du faisceau pour suivre de façon qualitative la filamentation. Il a d'ailleurs été mis en évidence par Yu *et al* [29] que les ondes sonores produites dans l'air par le filament sont corrélées à l'intensité de celui-ci.

4.2.2 Mesure du profil d'intensité du filament

La démarche expérimentale employée a tout d'abord consisté à mesurer la taille du cœur du filament, pour la comparer aux tailles des aérosols avec lesquels sont réalisées les interactions.

Le profil du filament a été mesuré à $d_1 = 1$ m et $d_2 = 2$ m après l'établissement du processus de filamentation. Le premier point de mesure (d_1) correspond au lieu de l'inter-

[1] La focalisation est effectuée par un miroir concave plutôt que par une lentille pour éviter la dispersion de l'impulsion dans le verre

action qui sera réalisée plus tard entre le filament et les microgouttelettes. Le deuxième point de mesure (d_2) est situé 1 m après cette interaction. La densité d'énergie du filament étant très importante, il n'est pas possible d'opérer avec un analyseur de faisceau placé directement sur le trajet du laser, car il serait immédiatement détruit.

Par conséquent, la méthode suivante a été développée : une feuille de cellulose a été placée au point de mesure. Si cette feuille est placée continûment devant le faisceau, celui-ci y perce progressivement une ouverture qui s'élargit progressivement. En mesurant simultanément la surface de l'ouverture et l'énergie lumineuse traversant cette surface, pour plusieurs tailles d'ouvertures, il est possible de remonter au profil du faisceau. Un schéma de principe est représenté figure 4.2.

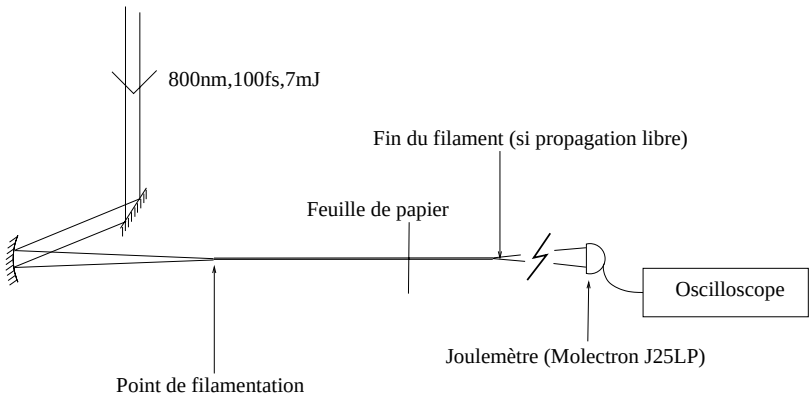


FIG. 4.2: Schéma du dispositif expérimental pour la détermination du profil du faisceau au cours de la filamentation.

En pratique, un obturateur programmable a été placé à la sortie du laser. Cet obturateur permet de ne laisser passer le faisceau que pour un nombre programmé d'impulsions laser. Cette série d'impulsions perce un diaphragme dans la cellulose, et un joulemètre (Molectron J25LP) mesure la l'énergie lumineuse qui le traverse[2]. Ce détecteur est placé plusieurs mètres en aval derrière la feuille de cellulose pour ne pas être endommagé par le filament. L'énergie mesurée pour la dernière impulsion laser de la série est celle traversant le diaphragme dont la taille sera mesurée. Cette opération est répétée pour des séries d'impulsions du durées différentes.

Le choix du matériau pour la feuille où sont percés les diaphragmes correspond à deux critères : le matériau doit tout d'abord être suffisamment fin pour pouvoir être percé par les zones du faisceau de faible densité d'énergie. De plus, il doit pouvoir être percé de la façon la plus progressive possible avec l'énergie déposée. Par exemple, l'aluminium n'a pas pu convenir à cette étude, car ce matériau résiste à une vingtaine de coups laser sans qu'aucune ouverture ne puisse être percée, puis il cède brusquement. L'aluminium ne permet donc pas de créer des diaphragmes de faible diamètre, et ainsi d'obtenir des informations sur le profil d'intensité au centre du faisceau. En revanche, la cellulose répond à ce critère.

L'aire de chaque diaphragme a ensuite été mesurée. Pour cela, les feuilles de cellulose ont été examinées sous l'objectif x10 d'un microscope. L'acquisition de l'image a été réalisée par une caméra CCD fixée sur la tête du microscope, et une échelle a été donnée par des diaphragmes calibrés, de 30, 50 et 100 μm.

[2]Un calcul en régime linéaire a permis de vérifier que le premier anneau de diffraction du faisceau sur les diaphragmes est bien situé sur la surface du détecteur.

Les mesures sont alors exploitées en réalisant une moyenne angulaire sur le faisceau, donnant uniquement un profil radial d'intensité au lieu d'une cartographie bidimensionnelle, qui, en raison de la trop faible statistique de nos mesures, aurait été trop imprécise.

Il est possible de retrouver la densité de puissance en $W.cm^{-2}$ pour tout rayon en dérivant la courbe $\mathcal{P}_{(W)} = f(\mathcal{A})$ qui donne la puissance traversant les diaphragmes en fonction de leur aire. En effet :

$$I(\mathcal{A})_{(W.cm^{-2})} = \frac{\mathrm{d}\mathcal{P}_{(W)}}{\mathrm{d}\mathcal{A}}$$

Cependant, une trop faible densité de points de mesure ne permet pas de réaliser l'opération de dérivation "directe" : $\frac{\mathrm{d}\mathcal{P}}{\mathrm{d}\mathcal{A}} = \frac{\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2}{\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2}$ car celle-ci est très sensible au bruit. Une interpolation des données $\mathcal{P}_{(W)} = f(r)$ a donc été réalisée.

Les observations de Braun [28] et Nibbering [12] montrent que la filamentation genère une structure à deux niveaux dans le faisceau : un cœur pour lequel la densité d'énergie est très élevée, de profil gaussien, reposant sur un fond moins intense, également nommé le "bain de photons". De ce fait, la structure est modélisée par une somme de deux gaussiennes :

$$I(r)_{(W.cm^{-2})} = \frac{I_1}{2\pi\sigma_1^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma_1^2}} + \frac{I_2}{2\pi\sigma_2^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma_2^2}}$$

La première représente le cœur : le filament, et la seconde le bain de photons.

L'interpolation de nos mesures est alors réalisée en ajustant les paramètres I_1, I_2, σ_1 et σ_2 dans l'intégrale :

$$\mathcal{P}_{(W)}(r_0) = 2\pi \int_0^{r_0} \mathrm{d}r \left(\frac{I_1}{2\pi\sigma_1^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma_1^2}} + \frac{I_2}{2\pi\sigma_2^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma_2^2}} \right)$$

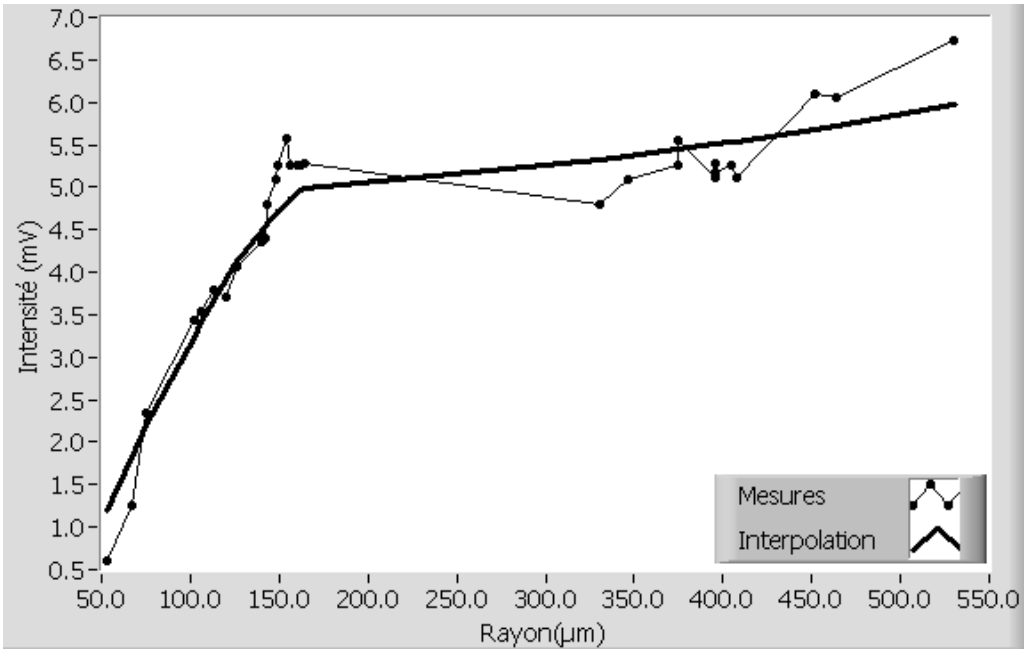
Cette interpolation a été réalisée pour les deux points d_1 et d_2 (respectivement à 1 et 2 m) après le début du processus de filamentation et a donné les résultats suivants :

Distance	$I_1(W)$	σ_1(μm)	$I_2(W)$	σ_2(μm)
d_1 (1 m)	$2{,}1.10^{10} \pm 0{,}4.10^{10}$	77 ± 10	$3{,}5.10^{10} \pm 1.10^{10}$	1100 ± 100
d_2 (2 m)	$0{,}7.10^{10} \pm 0{,}4.10^{10}$	50 ± 15	$4{,}9.10^{10} \pm 1.10^{10}$	1000 ± 100

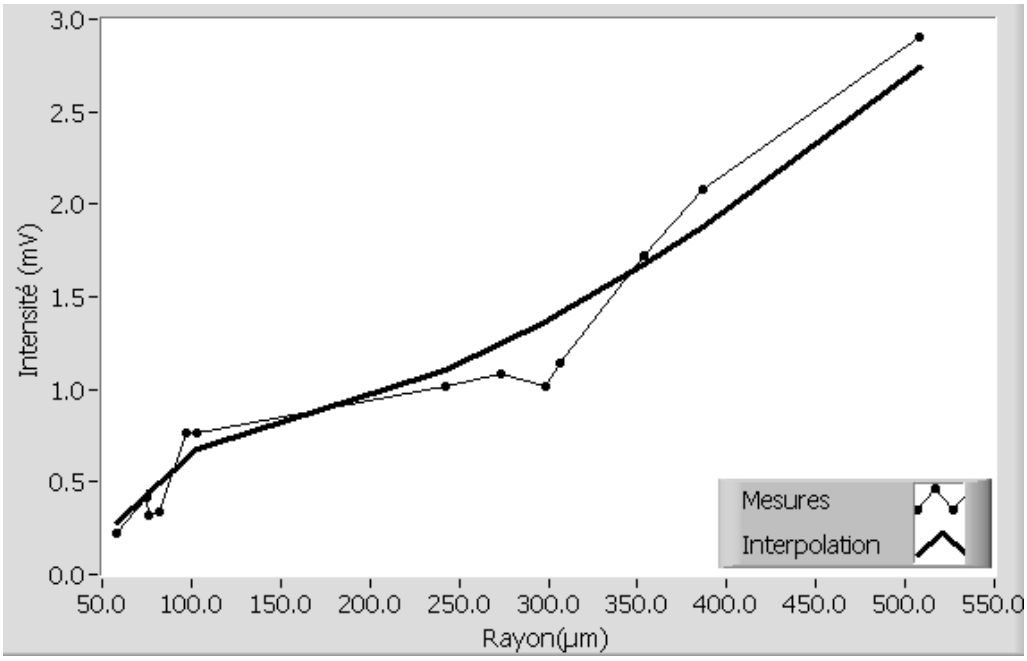
Le choix de l'interpolation par deux gaussiennes a été guidé par le sens physique. Nous avons vérifié, de surcroît, que l'interpolation ne converge pas pour une seule gaussienne. De plus, dans le cas d'une interpolation à trois gaussiennes, seulement deux d'entre elles obtiennent un poids significatif.

La figure 4.4 montre les profils d'intensité du filament aux deux points de mesure. Dans les deux cas, la structure se compose d'un cœur intense, qui sera désormais nommé le filament, d'un diamètre de 100 à 150 μm, avec une densité d'énergie de l'ordre de 10^{13} W.cm^{-2}. Ce cœur intense est entouré par un faisceau plus large spatialement, dont la densité de puissance est beaucoup plus faible ($\sim 10^{12}$ W.cm^{-2}). Ce faisceau représente un bain de photons [13, 27]. Il est donc vérifié que le régime est de mono-filamentation.

Le filament transporte environ 37% de l'énergie du faiceau (soit 2,5 mJ pour 6,7 mJ au total) à la distance d_1, contre 12% à la distance d_2 (soit 0,8 mJ). Cette dernière valeur

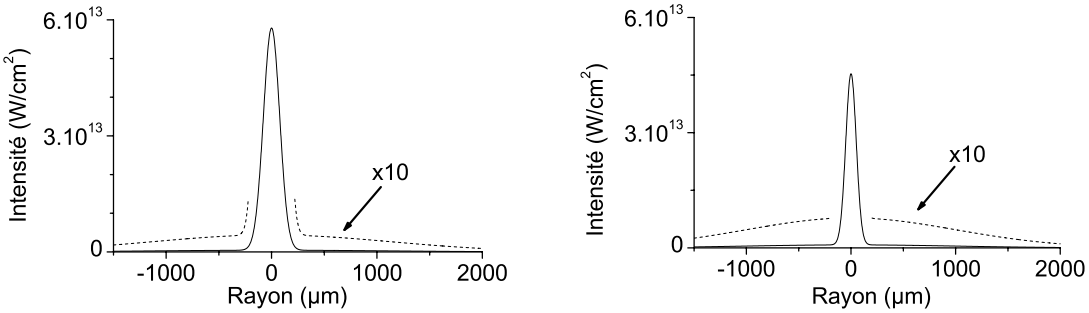


(a) à la distance $d_1 = 1$ m



(b) à la distance $d_2 = 2$ m

FIG. 4.3: Ajustement des mesures par l'intégrale de l'énergie sur la surface d'un faisceau, dont la structure est modélisée par deux gaussiennes.



(a) à la distance $d_1 = 1$ m

(b) à la distance $d_2 = 2$ m

FIG. 4.4: Profils du filament à d_1 (1 m) et d_2 (2 m) après le point de filamentation.

correspond à celles couramment mesurées (par exemple [28] ou [14]). Cette décroissance de l'énergie portée par le filament au profit du bain de photons a également été observée et modélisée dans l'étude réalisée par La Fontaine [14].

Les ordres de grandeur des caractéristiques du filament (dimensions et énergie) sont les mêmes que ceux mesurés par Nibbering [12] et La Fontaine [14] par imagerie du filament (insertion d'une lame de verre tangentiellement au faisceau, renvoyant une faible proportion de l'énergie vers une caméra CCD).

4.2.3 Mesure de l'intensité du filament au cours de la propagation

Après avoir caractérisé la structure transverse du filament, l'évolution de l'énergie transportée par le filament, le cœur de la structure, au cours de sa propagation a été mesurée. Cette étude permettra ensuite d'établir une comparaison avec le cas de l'interaction avec une particule d'aérosol.

Pour mesurer uniquement l'énergie portée par le filament, il est nécessaire de couper le faisceau correspondant au bain de photons par un diaphragme. Cependant, il est techniquement difficile d'ajuster le diamètre d'un diaphragme au diamètre du filament, d'autant plus que le diamètre du filament varie en fonction de la distance, et qu'il n'existe pas de diaphragme elliptique. De surcroît, même les diaphragmes en diamant ne peuvent résister très longtemps aux hautes intensités du filament. Ce problème a été contourné en laissant le filament percer son propre diaphragme dans une feuille d'aluminium.

Pour chaque point de mesure, le protocole utilisé est le suivant : une feuille d'aluminium est placée devant le filament, au point où son énergie doit être mesurée. Le filament perce progressivement un trou dans la feuille. Un joulemètre est placé plusieurs mètres après la fin du processus de filamentation pour éviter, comme précédemment, son endommagement par les hautes densités d'énergie. L'énergie mesurée par ce détecteur correspond à l'énergie traversant le diaphragme c'est-à-dire à l'énergie du filament à la position où est fixée la feuille d'aluminium.

Lors de l'illumination de la feuille d'aluminium par le faisceau laser, il est possible de distinguer deux phases en ce qui concerne le perçage du diaphragme : dans un premier

temps, une ouverture est percée par le filament en quelques secondes. Puis, cette ouverture est agrandie très lentement par le reste du faisceau. La mesure de l'énergie traversant le diaphragme a été effectuée pendant cette deuxième phase, lorsque le diaphragme garde un diamètre quasi-constant, correspondant au diamètre du filament. Le moyennage est effectué sur 512 coups laser, après que le filament ait percé la feuille d'aluminium. Le bain de photons est suffisamment peu intense pour qu'il n'agrandisse pas le diaphragme pendant la durée de la mesure (soit 25 s environ). Chaque point de la courbe correspond à 5 moyennages. Le résultat des mesures est représenté sur la figure 4.5.

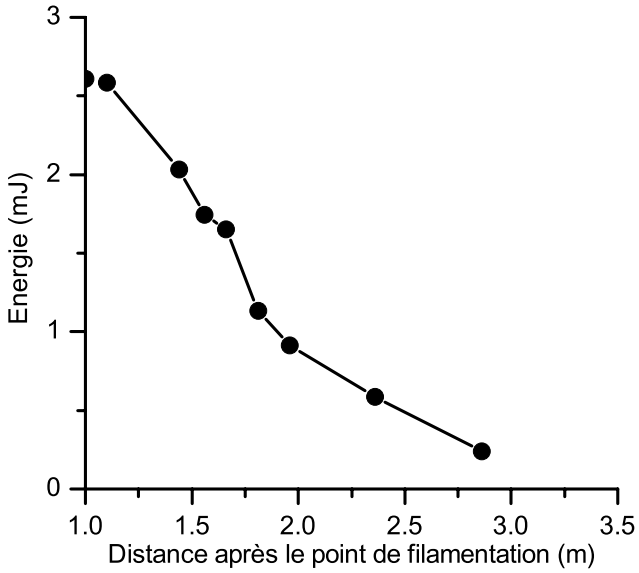


FIG. 4.5: Évolution de l'énergie transportée par le filament en fonction de sa distance de propagation.

L'énergie transportée par le filament décroît de 2,7 mJ pour une distance $d = 1$ m de propagation à 0,25 mJ pour $d = 2{,}75$ m. Au delà, la densité d'énergie est insuffisante pour percer la feuille d'aluminium. Il s'agit de la fin du processus de filamentation, ce qui est corroboré par l'absence de claquement caractéristique sur une feuille de papier. Comme au paragraphe précédent, une décroissance de l'énergie du filament est observée au cours de la propagation, en raison des pertes vers le bain de photons et l'ionisation multiphotonique des molécules de l'air. On retrouve également les valeurs de l'intensité transportée au sein du filament aux distances de 1 et 2 m après le point de filamentation.

4.3 Interaction entre un filament et une microgouttelette d'eau

La section précédente a permis de caractériser le filament et l'évolution de l'énergie qu'il transporte au cours de la propagation. Des mesures identiques ont alors été effectuées, mais cette fois en interposant une microgouttelette sur le trajet du filament.

4.3.1 Dispositif expérimental

Le schéma du montage expérimental est représenté figure 4.6. Il est identique au montage précédent en ce qui concerne la production du filament et la mesure de l'énergie qu'il transporte. Le générateur de microgouttelettes décrit au chapitre 1 a été placé à la distance $d = 1$ m après l'établissement de la filamentation. La position du jet de microgouttelettes au centre du filament a minutieusement été réglée grâce à la visualisation de l'interaction par un objectif de microscope et une caméra CCD.

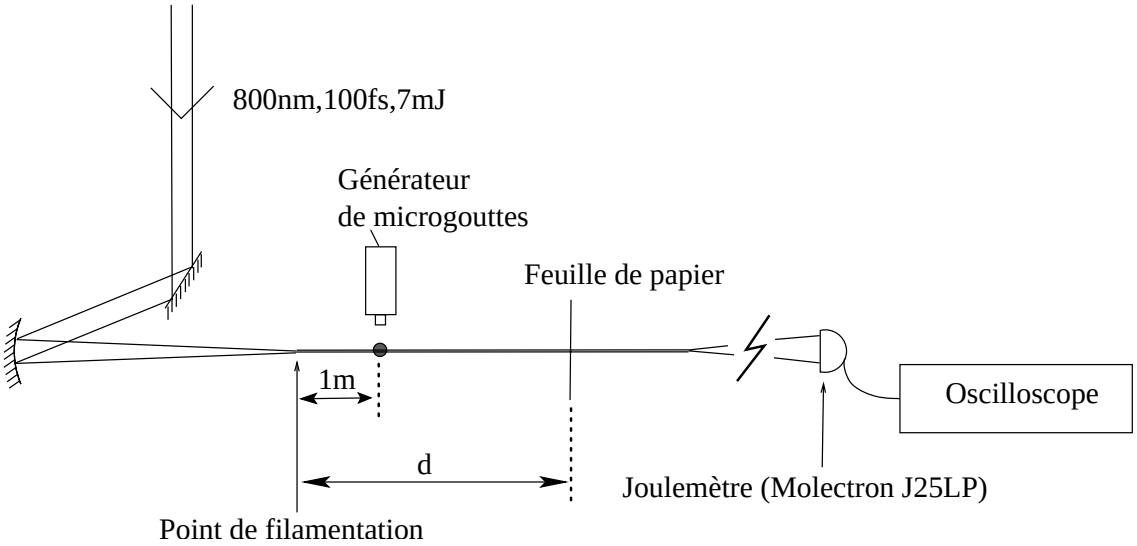


FIG. 4.6: Schéma du dispositif pour l'étude de l'interaction du filament avec une microgouttelette.

4.3.2 Mesure du diamètre des microgouttelettes

Le diamètre des microgouttelettes a été mesuré par la même méthode qu'au chapitre 3 : un cristal doubleur de BBO a été placé sur le trajet du faisceau[3] à 800 nm, produisant ainsi un faisceau colinéaire à 400 nm. La diffraction des impulsions à 400 nm par les gouttes a été observée sur un écran. La mesure de l'interfrange permet alors de retrouver, grâce à l'approximation de Fraunhofer, le diamètre des microgouttelettes.

4.3.3 Interaction avec une microgouttelette de diamètre inférieur (50 μm) à celui du filament

Une microgouttelette de 50 μm de diamètre a tout d'abord été placée sur le trajet du filament, correspondant à un tiers du diamètre du filament en ce point de la propagation. La première observation qualitative fournit un résultat exceptionnel : contre toute attente, le processus de filamentation perdure après l'interaction avec la microgouttelette.

L'énergie transportée par le filament en fonction de la distance a été mesurée, après l'interaction avec la microgouttelette, avec la même méthode qu'au paragraphe 4.2.3. Ces

[3]Pour cette mesure, l'énergie du faisceau a été diminuée à 2 mJ afin de ne pas endommager le cristal doubleur

mesures ont ensuite été comparées à celles effectuées pour la propagation libre du filament. Cette comparaison est représentée sur la figure 4.7. La barre d'erreur sur chaque mesure d'énergie est de 1%, ce qui implique une erreur relative variant entre 30% et 7% pour la différence d'énergie selon la valeur absolue de celle-ci.

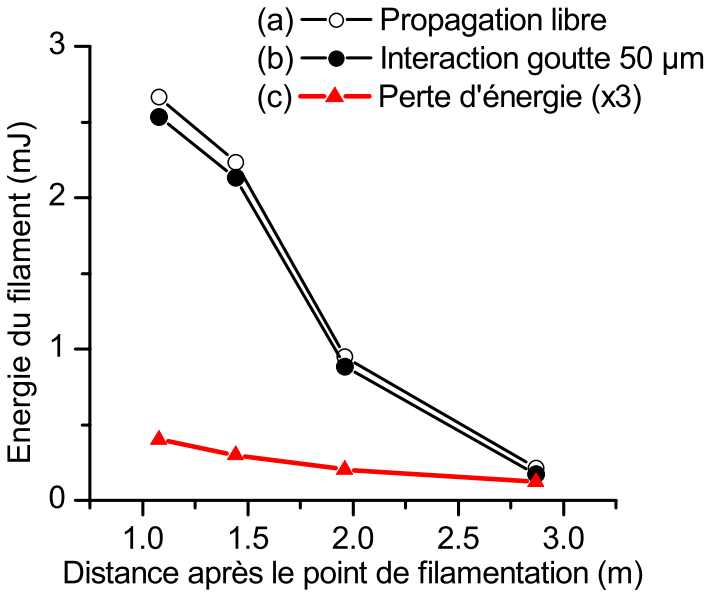


FIG. 4.7: Évolution de l'énergie du filament après interaction avec une microgouttelette d'eau de diamètre 50 μm.

Juste après l'interaction microgouttelette-filament, celui-ci a perdu environ 130±40 μJ, soit 5% de son énergie. Cette perte d'énergie est relativement faible, et l'analyse décrite au paragraphe 4.3.5 permettra de comprendre quel processus est mis en jeu ici.

Puis, après l'interaction cette perte d'énergie diminue au cours de la propagation, autrement dit, le filament semble regagner de l'énergie : ceci est à nouveau un résultat très surprenant. Il apparaît donc qu'un échange d'énergie s'effectue du bain de photons vers le filament.

4.3.4 Interaction avec une microgouttelette de diamètre comparable (95 μm) à celui du filament

Pour approfondir le test de la robustesse du processus de filamentation, la même expérience a été réalisée avec des gouttelettes d'eau de 95 μm de diamètre, c'est à dire le diamètre le plus élevé que nous pouvons produire avec le générateur de microgouttelettes du laboratoire.

Encore une fois, la survie du filament a été observée après l'interaction. Ceci est d'autant plus stupéfiant que le diamètre des microgouttelettes est quasiment aussi important que celui du filament lui-même. D'après l'étude menée au paragraphe 4.2, celui-ci a un diamètre de l'ordre de 150 μm au point où est placée la microgouttelette. Par ailleurs, cette expérience a été renouvelée en utilisant des microgouttelettes opaques d'encre noire,

de 95 μm de diamètre également, afin de tester la robustesse du filament en interaction avec une particule absorbante. L'évolution de l'énergie transportée par le filament dans ces deux cas est représentée figure 4.8.

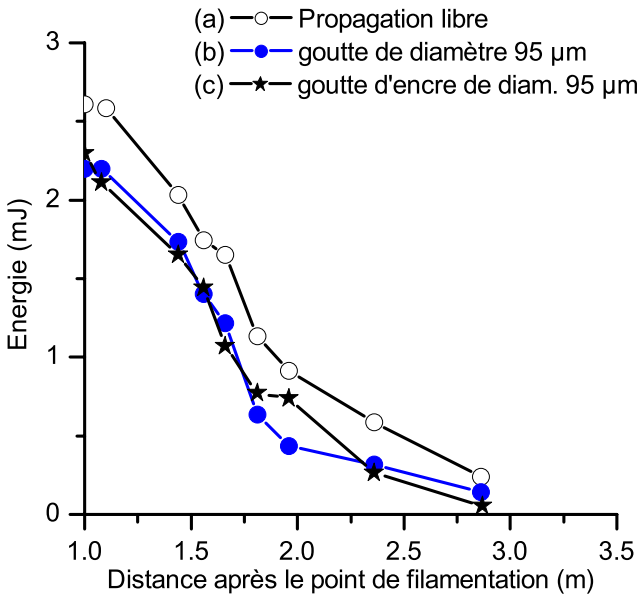


FIG. 4.8: Évolution de l'énergie du filament après interaction avec une microgouttelette d'eau ou d'encre de 95 μm de diamètre.

Trois observations peuvent alors être réalisées à partir de ces courbes :

- L'énergie perdue est quasiment identique dans le cas de la microgouttelette d'eau et dans le cas de la microgouttelette d'encre.
- La perte d'énergie est plus importante dans le cas des microgouttelettes de 95 μm de diamètre que dans le cas de celles de 50 μm de diamètre. Elle est ici de 300 ± 35 μJ.
- La perte d'énergie diminue, encore une fois, avec la distance.

Les observations réalisées seront interprétées dans le paragraphe suivant pour les interactions entre le filament et les microgouttelettes de 50 et 95 μm de diamètre.

4.3.5 Analyse et interprétation

Afin d'identifier le processus mis en jeu dans la perte d'énergie par le filament, nous avons comparé en premier lieu les pertes d'énergie juste après l'interaction, pour les trois cas d'aérosols testés.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que la variation de la perte d'énergie juste après l'interaction en fonction du rayon r des microgouttelettes est incompatible avec une variation en r^3 alors qu'elle est compatible avec une variation en r^2.

$\frac{\Delta E_{50\mu m}}{\Delta E_{95\mu m}} = 0{,}39 \pm 0{,}16$ et $\left(\frac{50}{95}\right)^2 = 0{,}27$, alors que $\left(\frac{50}{95}\right)^3 = 0{,}14$

De surcroît, en tenant compte de l'erreur réalisée sur la mesure du rayon des microgouttelettes, la perte d'énergie due à la particule d'aérosol absorbante est identique à celle

des microgouttelettes d'eau. Ces deux remarques indiquent que la perte d'énergie n'est pas corrélée au volume de la microgouttelette, mais à sa surface.

Pour préciser notre analyse, la perte d'énergie mesurée est comparée à la perte d'énergie due à un disque obstruant une partie du filament. La perte d'énergie due à un disque de rayon R centré sur l'axe du faisceau est :

$$\Delta E = 2\pi \int_0^R r\mathrm{d}r \left(\frac{I_1}{2\pi\sigma_1^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma_1^2}} + \frac{I_2}{2\pi\sigma_2^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma_2^2}} \right)$$

En utilisant les valeurs de I_1, I_2, σ_1 et σ_2 issues des mesures de profil au paragraphe 4.2.2, nous obtenons :

$$\begin{cases} \Delta E_{50\mu m} = 0{,}11 \text{ mJ} \pm 0{,}04 \\ \Delta E_{95\mu m} = 0{,}37 \text{ mJ} \pm 0{,}08 \end{cases}$$

Ces valeurs sont à comparer avec les pertes obtenues en pratique :

$$\begin{cases} \Delta E_{50\mu m} = 0{,}13 \pm 0{,}04 \text{ mJ} \\ \Delta E_{95\mu m}^{\text{eau pure}} = 0{,}30 \pm 0{,}035 \text{ mJ} \\ \Delta E_{95\mu m}^{\text{encre}} = 0{,}37 \pm 0{,}035 \text{ mJ} \end{cases}$$

Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues expérimentalement : l'énergie contenue dans la partie du filament rencontrant la microgouttelette est totalement perdue.

Suite à notre étude [30], deux groupes de recherche (Moloney, Bergé) ont modélisé numériquement l'interaction d'un filament unique avec un aérosol unique [31, 32]. Leurs conclusions complètent parfaitement notre étude. En effet, Skupin *et al* ont montré que la perte d'énergie du cœur du filament, due à l'interaction avec l'aérosol, diminue ensuite le long de la propagation. Leur étude montre également que, dans le cas d'une interaction avec une gouttelette de 50 μm de diamètre, le filament retrouve progressivement son profil le long de la propagation après l'interaction. Ceci est illustré sur la figure 4.9. De même, Kolesik *et al* ont, observé la reconstruction du filament après l'interaction avec un écran de 100 μm de diamètre.

Leurs études confirment qu'après une certaine distance après l'interaction avec un aérosol, le filament, c'est-à-dire le cœur de la structure, est totalement reconstruit, ce qui permet la poursuite du processus de filamentation, comme il l'a été observé dans les paragraphes précédents.

Par ailleurs, dans le cas où l'aérosol n'est pas centré sur le filament, la reconstruction est dissymétrique, mais la filamentation perdure également.

Enfin, Kolesik *et al* montrent que la filamentation doit sa robustesse au bain de photons. Un échange d'énergie entre ces deux parties de la structure permet d'assurer la survie du filament après l'interaction. En effet, leur interprétation de la filamentation est basée sur un modèle de réapprovisionnement dynamique [27,33], où des échanges cycliques s'effectuent entre le filament et le bain de photons, qui constitue un réservoir d'énergie. Un filament est une structure dynamique. Ceci explique alors la robustesse observée du processus de filamentation et sa relative insensibilité à la perte d'énergie locale induite par un aérosol. Leurs simulations indiquent également que les pertes dues à la diffraction sont faibles : la lumière diffractée par l'aérosol (diffraction analogue à celle par un bord d'écran) est recapturée par les effets non-linéaires.

En conclusion, l'étude de l'interaction entre un filament unique et un aérosol unique a montré que l'énergie portée par le filament au niveau de la microgouttelette est totalement perdue, et qu'après une certaine distance après l'interaction, le filament retrouve sa

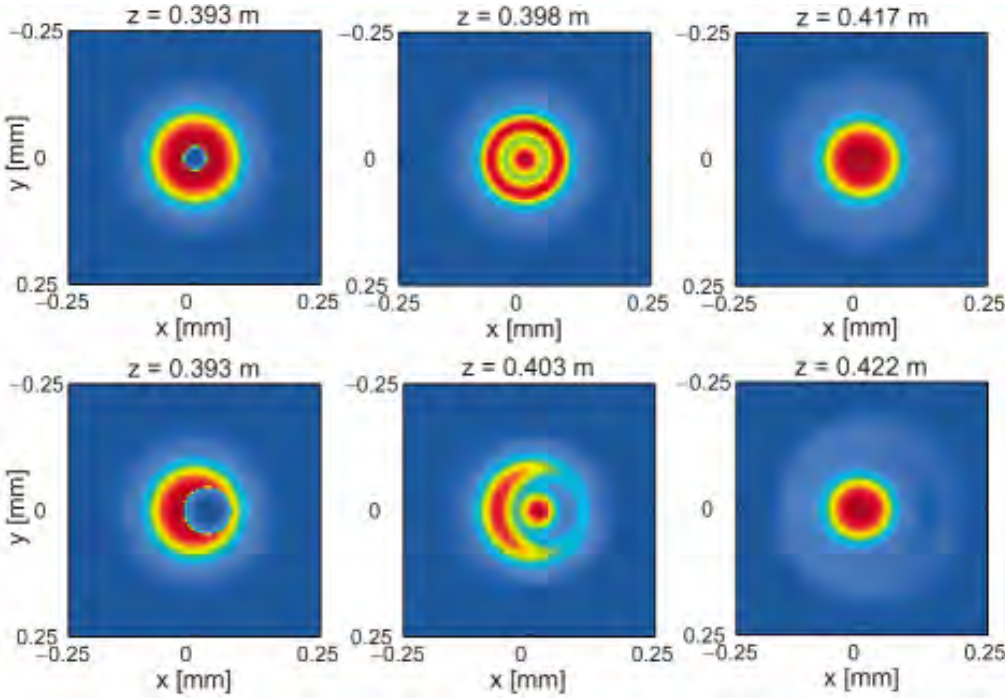


FIG. 4.9: Résultats d'une simulation réalisée par Skupin *et al* [32]. Sur la première ligne, les trois figures montrent l'évolution du faisceau lors de l'interaction avec une microgouttelette de 50 μm de diamètre, centrée sur le filament. La première image donne un profil d'intensité lors de l'interaction avec la microgouttelette, la seconde donne un profil immédiatement après l'interaction : le cœur d'intensité a disparu. Mais au cours de la propagation (troisième image) le filament s'est reconstruit. Sur la deuxième ligne, une simulation comparable est réalisée pour une microgouttelette totalement absorbante, de 95 μm de diamètre, décentrée par rapport à l'axe du faisceau. Cette fois encore, le filament se reconstruit quasiment à l'identique.

structure de propagation libre, et recouvre une partie de son énergie initiale grâce au bain de photons qui l'entoure, et qui agit comme un réservoir d'énergie.

Puisque le filament, après l'interaction, retrouve quasiment ses propriétés initiales, il devient alors envisageable que la robustesse de la filamentation soit suffisante pour qu'un filament résiste aux interactions avec les multiples particules d'aérosol d'un nuage. L'intérêt porté à la filamentation étant principalement en vue d'applications à la propagation dans l'atmosphère (*cf* section 4.1), il est nécessaire de connaître le comportement des filaments lors de la traversée de nuages. La partie suivante sera donc consacrée à l'étude de l'interaction entre un filament unique et un nuage simulé en laboratoire.

4.4 Interaction entre un filament et un nuage

Le filament généré au laboratoire a une longueur de 2,75 m. Notre étude s'est limitée au cas où le nuage est d'une taille inférieure à la longueur du filament. Le cas de la filamentation générée dans le nuage a été très récemment étudié [34, 35].

Les mesures réalisées dans cette partie portent sur deux points. D'une part, l'étude précédente, effectuée sur l'interaction du filament avec une particule d'aérosol unique a montré que le processus de filamentation survit à l'interaction, et que le filament est reconstruit

peu après l'interaction, grâce au réservoir d'énergie que constitue le bain de photons. La survie du filament à la traversée d'un nuage d'aérosol sera donc testée, en fonction de la densité optique du nuage. D'autre part, dans le cas où le filament soit suffisamment robuste pour traverser un nuage, la transmission du faisceau non-linéaire – ou "filamenté" – sera comparée à celle d'un faisceau linéaire. La question est, dans ce cas, de savoir si la propagation de faisceaux par filaments permettrait de limiter les pertes par diffusion.

4.4.1 Production du nuage de microgouttelettes d'eau

La production du nuage de microgouttelettes d'eau est effectuée dans une enceinte cylindrique de 30 cm de diamètre, et de hauteur 50 cm. Le fond de l'enceinte est rempli d'eau, et l'air dans l'enceinte est refroidi par un jet d'azote liquide. Une brume se forme alors au dessus du liquide, semblable à celle qui est observable l'hiver au dessus des lacs et rivières lorsque l'air froid condense l'humidité. Lorsque le jet d'azote est coupé, la brume se dissipe lentement, avec une constante de temps de l'ordre de une à deux minutes. Dans ces conditions, l'atmosphère de l'enceinte n'est pas sujette à des mouvements de turbulence, et le nuage est homogène à une altitude donnée.

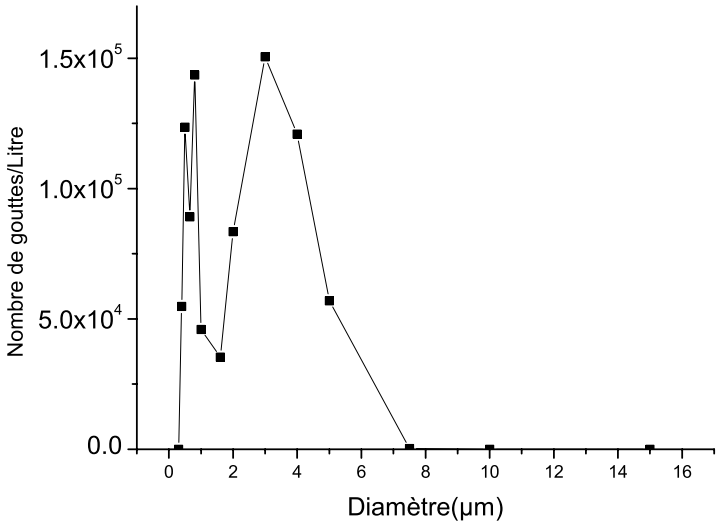


FIG. 4.10: Distribution en taille des microgouttelettes du nuage, en sortie de l'enceinte. La hauteur de la distribution n'est pas représentative de la concentration au centre de l'enceinte.

La distribution de taille des microgouttelettes à l'intérieur de l'enceinte a été évaluée grâce à un compteur optique de particules (GRIMM G1-108). La figure 4.10 représente la distribution mesurée. Le nuage ainsi formé est constitué de particules d'eau de diamètre moyen 4 μm et la distribution a une largeur à mi-hauteur de 2 μm. Pour éviter la saturation de l'appareil, cette mesure a été effectuée au niveau des ouvertures de l'enceinte, à l'endroit où la brume se dissipe. Il a alors été supposé que la distribution mesurée en sortie de l'enceinte est identique à celle du centre de l'enceinte, à un facteur multiplicatif près : cette mesure donne donc la distribution de taille (*ie* les proportions de chaque diamètre de gouttes), et non la densité absolue en particules d'aérosol. Grâce à la mesure de la

transmission d'un faisceau laser HeNe à travers le nuage, la concentration maximale en microgouttelettes a été estimée à 6.10^5 cm^{-3}.

Ce régime est différent du cas de la microgouttelette unique interagissant avec le filament : les particules du nuage sont beaucoup plus petites, donc l'énergie perdue par interaction sera beaucoup plus faible, et les microgouttelettes du nuage interagissent aussi bien avec le filament qu'avec le bain de photons.

4.4.2 Dispositif expérimental

La figure 4.11 représente le schéma expérimental utilisé pour cette expérience. L'enceinte décrite précédemment est placée sur le trajet du faisceau. Notons que l'enceinte est percée de deux ouvertures diamétralement opposées, de 5 cm de diamètre pour le passage des faisceaux. Le centre de l'enceinte est situé, pour des raisons d'encombrement, 50 cm après l'établissement du processus de filamentation. Par ailleurs, le faisceau d'un laser HeNe continu à 632 nm est disposé parallèlement au faisceau infra-rouge femtoseconde et à la même altitude, afin de pouvoir mesurer la densité optique du nuage, rencontrée par le filament. La transmission du laser HeNe est mesurée grâce à une photodiode.

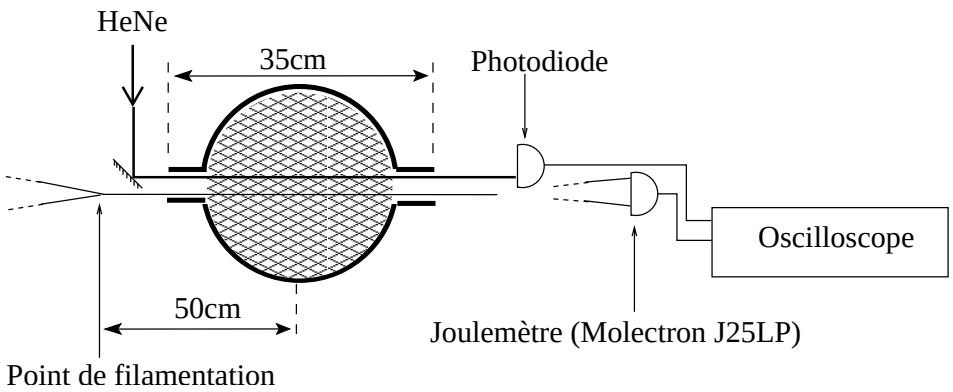


FIG. 4.11: Dispositif expérimental réalisant l'interaction du filament avec un nuage dense d'aérosols.

4.4.3 Mesure de la longueur du filament en fonction de la densité du nuage

Le but principal de cette étude est de savoir si la filamentation est un processus suffisamment robuste pour résister aux interactions avec les multiples particules d'un nuage. Les premières observations qualitatives réalisées avec le dispositif expérimental décrit au paragraphe précédent, révèlent que le filament peut survivre à l'interaction avec un nuage relativement dense, mais que sa longueur diminue avec la densité du nuage. Pour un nuage très dense, c'est-à-dire opaque pour l'oeil, le filament ne survit pas jusqu'à la sortie de l'enceinte.

La première expérience a donc consisté à mesurer la longueur du filament en fonction de la densité optique du nuage, donnée par la transmission du faisceau du laser HeNe. La technique utilisée pour mesurer la longueur du filament est la détection du claquement caractéristique du filament sur une feuille de papier noir (*cf* paragraphe 4.2.1).

La mesure de la dépendance de la longueur du filament en fonction de la densité optique a été réalisée en détectant l'instant t_n pour lequel le filament meurt à une position z_n prédéfinie, puis en recherchant quelle était la transmission du nuage à l'instant t_n. Le

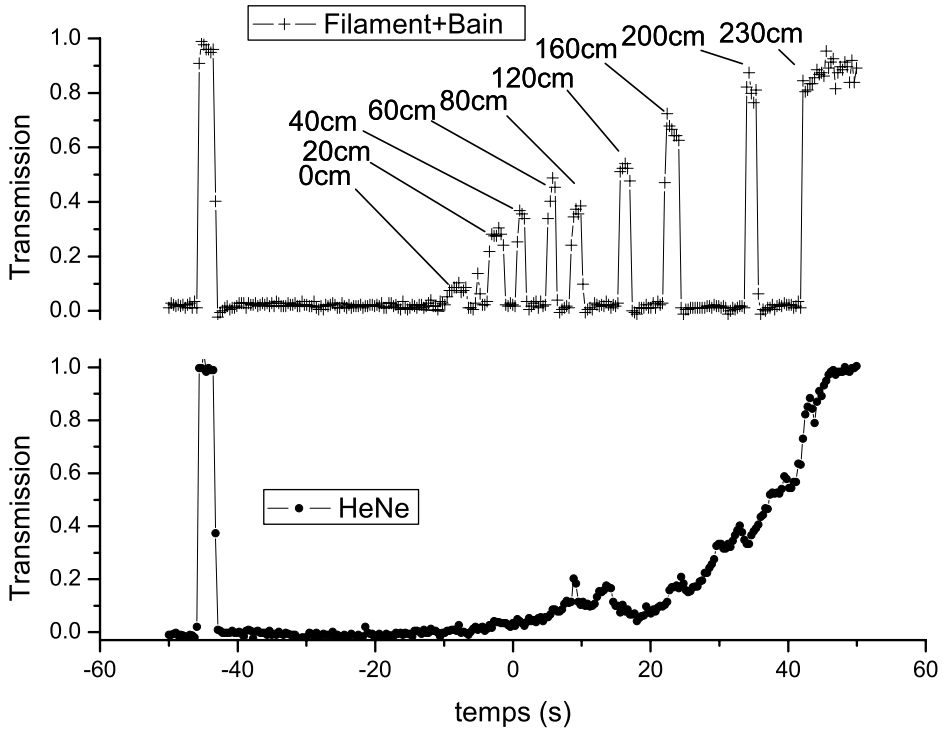


FIG. 4.12: Enregistrement de la transmission du faisceau du laser HeNe, et de celle du faisceau femtoseconde lorsque le filament survit jusqu'aux positions indiquées.

protocole utilisé est le suivant :

- Les deux voies correspondant aux deux détecteurs pour la transmission des faisceaux du laser HeNe et du laser femtoseconde sont simultanément enregistrées, pendant toute la durée d'établissement et de dissipation de la brume. Cependant, comme la formation du nuage par le refroidissement dû au jet d'azote est source de turbulence, seules les mesures effectuées pendant la dissipation du nuage seront prises en compte. La figure 4.12 montre un exemple d'enregistrement réalisé pour les deux voies.
- Alors que l'enceinte ne contient pas de nuage, les niveaux 1 et 0 de transmission des deux faisceaux sont enregistrés pour référence, respectivement en laissant la propagation libre pour les deux faisceaux, puis en les bloquant.
- Ensuite, une brume est formée dans l'enceinte grâce au jet d'azote liquide, et le faisceau infra-rouge est bloqué par une feuille de papier noir à la position z_n. Lorsque la brume est très dense, le filament ne traverse pas l'enceinte. Puis, grâce à la dissipation progressive de la brume, la longueur du filament augmente jusqu'à traverser le nuage. Dès que l'opérateur perçoit le claquement caractéristique du filament sur le papier, il laisse passer un bref instant le faisceau jusqu'au détecteur, et bloque à nouveau le faisceau, mais cette fois à la position z_{n+1}. Il attend alors que la densité du nuage diminue suffisamment pour que le filament ait une longueur atteignant

la feuille. Le bref passage du faisceau jusqu'au détecteur permet d'enregistrer *via* l'oscilloscope, l'instant t_n.

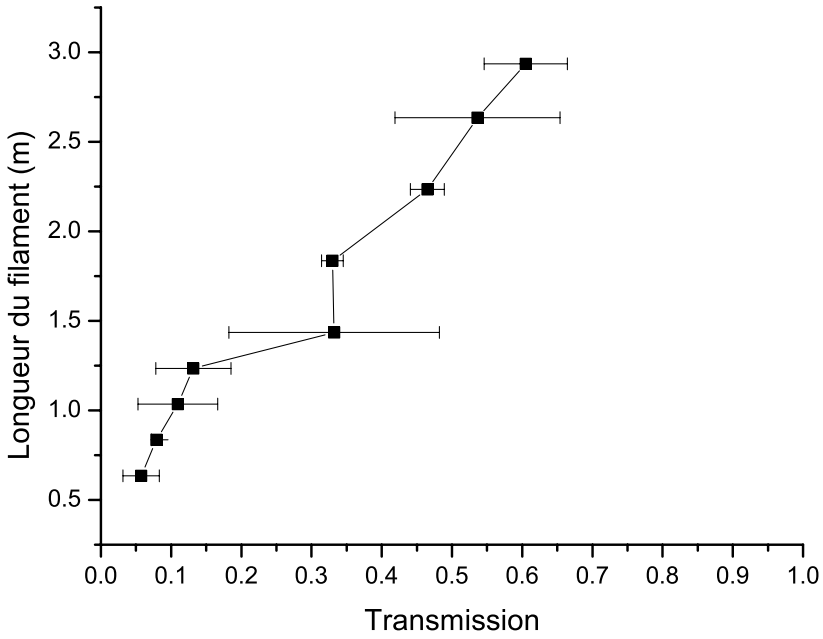


FIG. 4.13: Longueur du filament après le nuage, en fonction de la transmission optique de celui-ci.

Cette méthode permet ainsi de repérer les atténuations optiques du nuage pour lesquelles la survie du filament est observée, à des distances z_n prédéfinies (*cf* figure 4.12).

La figure 4.13 représente les résultats obtenus, où la longueur du filament est fonction de la transmission du nuage.

Ainsi, un filament obtenu à partir d'une énergie relativement modeste ($\simeq$ 7 mJ) peut survivre à la traversée d'un nuage d'épaisseur optique ($EO = ln\left(\frac{1}{T}\right)$) supérieure à 3 (soit 5% de transmission du faisceau linéaire à travers toute l'épaisseur du nuage). Cette épaisseur optique correspond à une valeur typique pour les cumulus et stratocumulus [36].

4.4.4 Comparaison des transmissions en régime de propagation linéaire et non-linéaire

L'expérience précédente a permis de mettre en évidence la survie du filament à l'interaction avec le nuage de microgouttelettes si celui-ci a une densité optique suffisamment peu élevée, la longueur du filament après l'interaction étant fonction de la densité optique du nuage.

L'expérience décrite dans ce paragraphe vise à mesurer si la transmission d'un filament à travers un nuage est supérieure ou inférieure à celle d'un faisceau linéaire. Le dispositif expérimental est identique à celui de la figure 4.11. La transmission du faisceau infra-rouge est mesurée par un joulemètre Molectron J25LP dont le diamètre de la surface sensible est suffisant pour mesurer l'énergie transportée par la totalité de la surface du faisceau.

L'expérience consiste à mesurer simultanément les transmissions du faisceau laser HeNe et du faisceau femtoseconde lors de la dissipation progressive du nuage. La figure 4.14 représente le tracé de la transmission du filament et du bain de photons en fonction de la transmission du laser HeNe. La régression linéaire des mesures donne une pente de 1,04±0,10. Ceci amène à conclure que les transmissions des deux faisceaux sont strictement identiques. La diffusion linéaire par le nuage d'aérosol domine donc le processus de perte d'énergie.

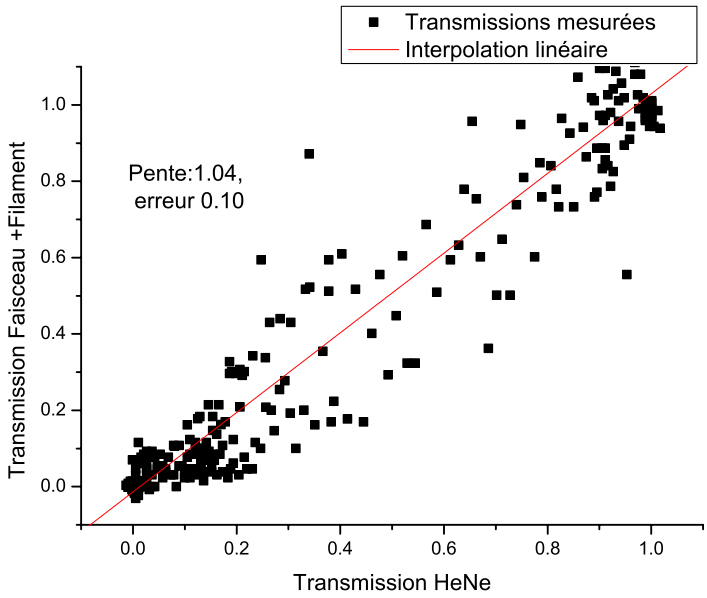


FIG. 4.14: Comparaison de la transmission du faisceau femtoseconde en propagation non-linéaire (filamentation) avec celle d'un faisceau linéaire (laser HeNe). La pente de la régression linéaire a une valeur de 1, ce qui indique que les transmissions sont identiques. Aucun écart des mesures par rapport à la droite ne permet de distinguer des régimes différents.

4.4.5 Analyse

Les mesures réalisées au paragraphe précédent montrent que la limitation à la transmission d'énergie à travers les nuages par les filaments est la diffusion Mie, comme pour les faisceaux linéaires. Le résultat corollaire est que la transmission des hautes intensités du filament est également limitée par la diffusion Mie. En effet, le bain de photons contrôle la génération et la survie du filament selon l'interprétation de Kolesik *et al.* Nibbering [12] et Chin [37] avaient d'ailleurs observé que la filamentation est stoppée si le bain de photons est coupé par un diaphragme. Ceci a également été vérifié pendant l'expérience conduite au paragraphe 4.2.2.

Pour cette raison, la survie du filament à la traversée de nuages est corrélée à l'énergie demeurant dans le bain de photons. En effet, pour un faisceau d'énergie initiale de 7 mJ, et un nuage de transmission 3%, la puissance des impulsions après le nuage n'est plus que de 2,1 GW, elle est donc inférieure à la puissance critique $P_c = 3$ GW. La filamentation ne peut plus se produire, comme il l'a été observé expérimentalement.

Finalement, comme le bain de photons interagit de façon linéaire avec les aérosols, la limitation ultime à la traversée du filament dans les nuages est la diffusion Mie.

Conclusion

Les filaments générés par les impulsions laser ultra-brèves et ultra-intenses sont des structures auto-guidées dont les propriétés (génération de plasma, autoguidage, génération de supercontinuum de lumière rétrodiffusée) en font des outils prometteurs pour l'analyse de l'atmosphère ou pour les télécommunications par laser. L'étude réalisée ici a eu pour but de déterminer s'il est possible de transmettre de hautes intensités à travers un nuage, et en particulier de déterminer si le processus de filamentation peut perdurer après l'interaction entre la structure hautement non-linéaire qu'est le filament et une microgouttelette d'eau.

Le résultat majeur de cette étude est que la filamentation est un processus suffisamment robuste pour perdurer après interaction avec une ou de multiples particules. Cette étude a également montré qu'au cours de la propagation après l'interaction, le filament regagne de l'énergie, grâce au bain de photons qui l'entoure. Des simulations numériques réalisées par Kolesik *et al* [31] et Skupin *et al* [32] ont confirmé cette observation expérimentale. La stabilité du filament repose sur le bain de photons, et qui agit comme un réservoir d'énergie permettant de régénérer le filament.

La transmission du faisceau non-linéaire –filament et bain de photons– à travers un nuage artificiel de microgouttelettes d'eau, a été comparée à celle d'un faisceau linéaire HeNe. Il a alors été observé que les transmissions de ces deux faisceaux sont identiques, ce qui indique que les pertes par diffusion Mie dominent le processus. La survie du filament à l'interaction est donc directement corrélée aux pertes subies par le bain de photons.

L'interaction avec un nuage a également été testée et simulée en régime de filamentation multiple par l'équipe du Téramobile [7]. Leurs observations confirment que même en régime de filamentation multiple, le nuage de microgouttelettes dissipe linéairement l'énergie du faisceau, et diminue en proportion le nombre de filaments.

Ainsi, même si la transmission d'énergie par un filament à travers les nuages reste identique à celle d'un faisceau linéaire, le résultat important de cette étude est qu'il est possible de transmettre de hautes intensités à travers un nuage, c'est-à-dire de transporter à grande distance une haute densité de puissance lumineuse pour générer des effets non-linéaires, même dans des conditions atmosphériques "optiquement" difficiles. Ceci permet d'envisager de façon réaliste les applications à l'analyse de l'atmosphère ou au déclenchement de la foudre. Deux études récentes ont montré que les filaments peuvent guider des décharges même en présence de pluie [34] et que, de surcroît, leur génération est possible même dans des conditions météorologiques dégradées [35]. La robustesse de la filamentation face aux interactions avec des particules rend ce processus très prometteur pour les applications de terrain.

Bibliographie

[1] P. Rohwetter, J. Yu, G. Méjean, K. Stelmaszczyk, E. Salmon, J. Kasparian, J.P. Wolf, and L. Wöste. Remote LIBS with ultra-short pulses : characteristics in picosecond and femtosecond regimes. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 19 :437, 2004.

[2] P. Rohwetter, K. Stelmaszczyk, L. Wöste, R. Ackermann, G. Méjean, E. Salmon, J. Kasparian, J. Yu, and J.P. Wolf. Filament-induced remote ablation for long range LIBS operation. *Spectrochemica Acta B*, à paraître, 2005.

[3] K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, G. Méjean, J. Yu, E. Salmon, J. Kasparian, R. Ackermann, J.P. Wolf, and L. Wöste. Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air. *App. Phys. Lett.*, 85(18) :3977, 2004.

[4] J. Bland-Hawthorn, A. Harwit, and M. Harwit. Laser telemetry from space. *Science*, 297 :523, 2002.

[5] L. Bergé and A. Couairon. Gas induced solitons. *Phys. Rev. Lett.*, 86(6) :1003–1006, 2001.

[6] M. Mlejnek, M. Kolesik, J.V. Moloney, and E.M. Wright. Optically turbulent femtosecond light guide in air. *Phys. Rev. Lett.*, 83(15) :2938–41, 1999.

[7] G. Méjean, J. Kasparian, J. Yu, E. Salmon, S. Frey, J.P. Wolf, S. Skupin, A. Vinçotte, R. Nuter, S. Champeaux, and L. Bergé. Multifilamentation transmission through fog. *PRE*, 2005. à paraître.

[8] G. Méjean. *Propagation d'impulsions terawatt femtoseconde dans l'atmosphère et applications*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.

[9] A. Chiron, B. Lamouroux, R. Lange, J.-F. Ripoche, M. Franco, B. Prade, G. Bonnaud, G. Riazuelo, and A. Mysyrowicz. Numerical simulations of the nonlinear propagation of femtosecond optical pulses in gases. *European Physical Journal D*, 6 :383–396, 1999.

[10] J.H. Marburger. Self-focusing : theory. *Prog. Quantum. Electron.*, 4, 1975.

[11] L. Bergé, S. Skupin, F. Lederer, G. Méjean, J. Yu, J. Kasparian, E. Salmon, J.P. Wolf, M. Rodriguez, L. Wöste, R. Bourayou, and R. Sauerbrey. Multiple filamentation of TW laser pulses in air. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :225002, 2004.

[12] E.T.J. Nibbering, P.F. Curley, G. Grillon, B.S. Prade, M.A. Franco, F. Salin, and A. Mysyrowicz. Conical emission from self-guided femtosecond pulses in air. *Opt. Lett.*, 21(1) :62–64, 1996.

[13] J.V. Moloney, M. Kolesik, and M. Mlejnek. Femtosecond self-guided atmospheric light strings. *Chaos*, 10(3) :559–69, 2000.

[14] B. La Fontaine, F. Vidal, Z. Jiang, C.Y. Chien, D. Comtois, A. Desparois, T.W. Johnson, J.C. Kieffer, and H. Pépin. Filamentation of ultrashort pulse laser beams resulting from their propagation over long distances in air. *Physics of Plasmas*, 6(5) :1615–21, 1999.

[15] G. Méjean, R. Ackermann, J. Kasparian, J. Yu, E. Salmon, and J.P. Wolf. Laser filaments generated and transmitted in highly turbulent air. *Opt. Lett.* à paraître.

[16] M. Rodriguez, R. Bourayou, G. Méjean, J. Kasparian, J. Yu, E. Salmon, A. Scholz, B. Stecklum, J. Eislöffel, U. Laux, A.P. Hatzes, R. Sauerbrey, L. Wöste, and J.P. Wolf. Kilometer-range non-linear propagation of femtosecond laser pulses. *Physical Review E*, 69 :036607, 2004.

[17] X.M. Zhao, P. Rambo, and J.C. Diels. Quantum electronics and lasers. In *OSA technical Digest Series*, volume 16, page 178, 1995.

[18] M. Rodriguez, R. Sauerbrey, H. Wille, L. Wöste, T. Fujii, Y.B. André, A. Mysyrowicz, L. Klingbeil, K. Rethmeier, W. Kalkner, J. Kasparian, E. Salmon, J. Yu, and J.P. Wolf. Megavolt discharges triggered and guided with laser filaments. *Opt. Lett.*, 27(9) :772–774, 2002.

[19] R. Ackermann, G. Méjean, E. Salmon, J. Yu, J. Kasparian, J. P. Wolf, K. Stelmasczyk, P. Rohwetter, L. Wöste, G. Méchain, V. Bergmann, S. Schaper, B. Weise, T. Kumm, K. Rethmeier, and W. Kalkner. Properties of laser induced spark discharges with regard to lightning applications. In *Cleo Europe 2005*, Munich, Germany, 2005.

[20] La Fontaine,B. Guiding large-scale spark discharges with ultrashort pulse laser filaments. *J. Appl. Phys.*, 88(610), 2000.

[21] P. Rairoux, H. Schillinger, S. Niedermeier, M. Rodriguez, F. Ronneberger, R. Sauerbrey, B. Stein, D. Waite, C. Wedekind, H. Wille, L. Wöste, and C. Ziener. Remote sensing of the atmosphere using ultrashort laser pulses. *Appl. Phys. B*, 71 :573–580, 2000.

[22] J. Kasparian, M. Rodriguez, G. Méjean, J. Yu, E. Salmon, H. Wille, R. Bourayou, S. Frey, Y.B. André, A. Mysyrowicz, R. Sauerbrey, J.P. Wolf, and L. Wöste. White-light filaments for atmospheric analysis. *Science*, 301(5629) :61–64, 2003.

[23] R. Bourayou, G. Méjean, J. Kasparian, M. Rodriguez, E. Salmon, J. Yu, H. Lehmann, B. Êstecklum, U. Laux, J. Eislöffel, A. Scholz, A.P. Hatzes, R. Sauerbrey, L. Wöste, and J.P. Wolf. White-light filaments for multiparameter analysis of cloud microphysics. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22 :369, 2005.

[24] J. Kasparian, R. Sauerbrey, D. Mondelain, S. Niedermeier, J. Yu, J.P. Wolf, Y.B. André, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, S. Tzortzakis, M. Rodriguez, H. Wille, and L. Wöste. Infrared extension of the supercontinuum generated by fs-TW-laser pulses propagating in the atmosphere. *Opt. Lett.*, 25(18) :1397–1399, 2000.

[25] J. Yu, D. Mondelain, G. Ange, R. Volk, S. Niedermeier, and J.P. Wolf. Backward supercontinuum emission from a filament generated by ultrashort laser pulses in air. *Opt. Lett.*, 26(8) :533–535, 2001.

[26] G. Méjean, J. Kasparian, J. Yu, S. Frey, E. Salmon, and J.P. Wolf. Remote detection and identification of biological aerosols using a femtosecond terawatt lidar system. *Appl. Phys. B*, 78 :535–537, 2004.

[27] M. Mlejnek, E.M. Wright, and J.V. Moloney. Power dependence of dynamic spatial replenishment of femtosecond pulses propagating in air. *Opt. Expr.*, 4(7) :223–8, 1999.

[28] A. Braun, G. Korn, X. Liu, D. Du, J. Squier, and G. Mourou. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air. *Opt. Lett.*, 20(1) :73–75, 1995.

[29] J. Yu, D. Mondelain, J. Kasparian, E. Salmon, S. Geffroy, C. Favre, V. Boutou, and J.P. Wolf. Sonographic probing of laser filaments in air. *Appl. Opt.*, 42(36), 2003.

[30] F. Courvoisier, V. Boutou, J. Kasparian, E. Salmon, G. Méjean, J. Yu, and J.P. Wolf. Ultraintense light filaments transmitted through clouds. *App. Phys. Lett.*, 83(2) :213–215, 2003.

[31] M. Kolesik and J.V. Moloney. Self-healing femtosecond light filaments. *Opt. Lett.*, 29(6) :590–592, 2004.

[32] S. Skupin, L. Bergé, U. Peschel, and F. Lederer. Interaction of femtosecond light filaments with obscurants in aerosols. *Phys. Rev. Lett.*, 93(2) :023901/1–4, 2004.

[33] M. Mlejnek, E.M. Wright, and J.V. Moloney. Dynamic spatial replenishment of fentosecond pulses propagating in air. *Opt. Lett.*, 23(5) :382–384, 1998.

[34] R. Ackermann, K. Stelmaszczyk, P. Rohwetter, G. Méjean, E. Salmon, J. Yu, J. Kasparian, G. Méchain, V. Bergmann, S. Schaper, B. Weise, T. Kumm, K. Rethmeier, W. Kalkner, J.P. Wolf, and L. Wöste. Triggering and guiding of megavolt discharges by laser-induced filaments under rain conditions. *App. Phys. Lett.*, 85(23) :5781–5783, 2004.

[35] G. Méchain, G. Méjean, R. Ackermann, P Rohwetter, Y.-B. André, J. Kasparian, B. Prade, K. Stelmaszczyk, J. Yu, E. Salmon, W. Winn, L.A. Schlie, A. Mysyrowicz, R. Sauerbrey, L. Wöste, and J.P. Wolf. Propagation of fs-TW-laser filaments in adverse atmospheric conditions. *Appl. Phys. B.* à paraître.

[36] World Climate Research Program (WCRP) classification. http ://isccp.giss.nasa.gov/cloudtypes.html.

[37] S.L. Chin, A. Brodeur, S. Petit, O.G. Kosareva, and V.P. Kandidov. Filamentation and supercontinuum generation during the propagation of powerful ultrashort laser pulses in optical media (white light laser). *J. Nonlin. Opt. Phys. and Mat.*, 8 :121–146, 1999.

Chapitre 5

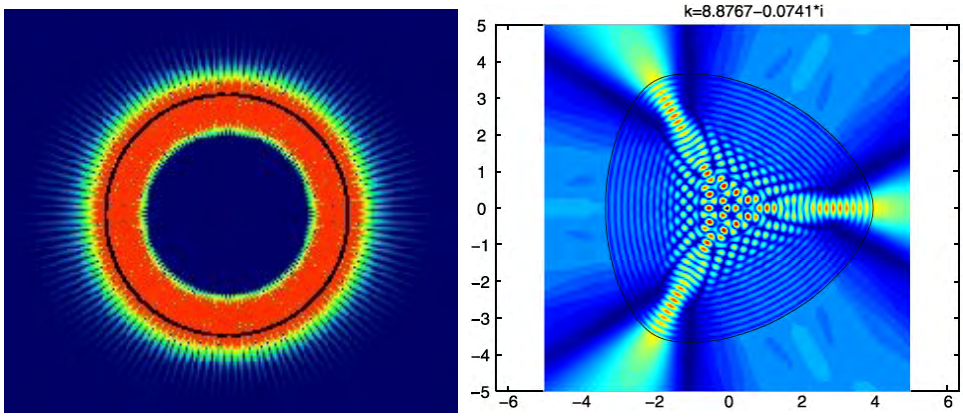
Suivi dans l'espace et le temps de la trajectoire d'une impulsion femtoseconde dans une microcavité de géométrie spirale

Nous avons développé jusqu'ici des techniques pompe-sonde et d'absorption multiphotonique, afin d'étudier différents aspects de dynamique moléculaire ou des microgouttelettes. L'étude présentée ici a pour objet les microcavités à deux dimensions, utilisées en tant que microlasers. Nous utiliserons ici le fait que les impulsions femtoseconde ont une extension spatiale de l'ordre de 20 μm dans un milieu d'indice $n = 1{,}5$, et permettent de sonder la dynamique de propagation de la lumière dans des cavités d'une taille supérieure à quelques dizaines de micromètres.

Les microcavités optiques sont des structures compactes, mono-, bi- ou tridimensionnelles, d'une taille caractéristique comprise entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres. Depuis une vingtaine d'années, les microcavités à haute finesse, c'est-à-dire de haut facteur de qualité, suscitent un vif intérêt aussi bien du point de vue fondamental de l'électrodynamique quantique en cavité [1,2] que d'un point de vue technologique pour des applications aux télécommunications en optique intégrée. Les microcavités peuvent être utilisées au routage de signaux optiques [3–7] tout comme sources laser à bas seuil, en semi-conducteurs ou en verre dopé par des ions de terres rares [8–10]. Il a été également démontré que des microcavités peuvent constituer le support de modes laser chaotiques [11–13].

Par ailleurs, l'affirmation de l'optoélectronique organique dans le champ des nouvelles technologies fait ressortir l'intérêt de la filière polymère comme matériau de base des composants de la micro-optique intégrée. En effet, la production de composants en polymère par photolithographie de couches minces est plus aisée, rapide et moins onéreuse que les techniques de dépôts par épitaxie puis de lithographie par faisceau d'électrons. L'autre intérêt des polymères est qu'ils peuvent être dopés par de nombreuses molécules organiques, soit par greffage soit en tant que matrice hôte. Les géométries des microcavités en semiconducteurs sont transposables au domaine des polymères. Dans ce domaine également, les microcavités constituent un axe de recherche important [14–17].

L'orientation actuelle de la recherche sur les microlasers est la quête de géométries permettant une émission uni-directionnelle. En effet, les microsphères, les microdisques,



(a) (b)

FIG. 5.1: (a) Cartographie du champ électrique d'un mode de galerie dans une cavité bidimensionnelle circulaire. L'émission laser correspondante (émission tangentielle par couplage évanescent) est isotrope (D'après [18]). (b) Exemple de mode laser pour une cavité non circulaire. L'émission est cette fois anisotrope, mais non uni-directionnelle (D'après [19]).

microanneaux ou les microtores possèdent des modes de très hauts facteurs de qualité (jusqu'à 10^{10} [1, 10]), permettant des seuils lasers exceptionnellement faibles [8]. Ces modes sont nommés "modes de galerie", car leur propagation correspond à un guidage par réflexions totales internes le long des parois de la cavité[1]. Cependant, l'émission issue des modes de galerie est isotrope dans le plan, ce qui constitue un inconvénient pour l'optique intégrée. D'autres géométries de cavités ont été testées : triangles [20], carrés [21–23], hexagones [24], octogones [7], ellipses, quadrupoles [11,14]... Mais, bien que leurs émissions angulaires ne soient pas isotropes, aucun de ces lasers n'a une émission unidirectionnelle[2], et de plus, leurs facteurs de qualité sont inférieurs à ceux observés dans les géométries circulaires [25, 26].

Le principe d'un microlaser en spirale a été introduit par A.W. Poon. Il s'agit d'un disque déformé, muni d'un méplat d'où la lumière pourrait être émise par réfraction, de façon directionnelle (*cf* figure 5.2).

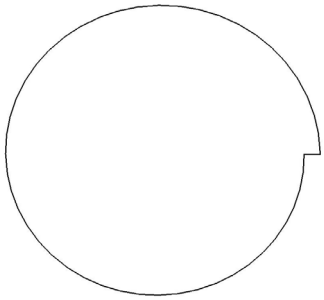


FIG. 5.2: Géométrie d'un microlaser en spirale.

[1]L'annexe 5.5.4 donne une brève introduction aux modes de galerie.
[2]Par exemple, les microlasers carrés possèdent huit lobes d'émission

Le rayon de cette structure suit la relation : $r(\theta) = r_0 \left(1 - \frac{\varepsilon\theta}{2\pi}\right)$, avec $\varepsilon = 0.1$ pour les cas étudiés. A priori, cette structure pourrait simultanément supporter des modes proches des modes de galerie, donc à haut facteur de qualité, et bénéficier d'une émission unidirectionnelle grâce à sa géométrie asymétrique.

La première section de ce chapitre relatera brièvement les résultats obtenus au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM) de l'ENS de Cachan et à l'Université de Yale aux États-Unis pour des microlasers respectivement en polymère et en semiconducteurs. Nous verrons alors que certaines propriétés d'émission de ces microlasers sont surprenantes et nécessitent une étude approfondie de la dynamique de propagation de la lumière dans ce type de cavité.

5.1 Microlasers bidimensionnels de géométrie spirale. Problématique

5.1.1 Microlasers spirale en PMMA : DCM

Un des axes de recherche du LPQM est constitué par l'élaboration et l'étude de microlasers en matériaux polymères. En particulier, une étude a été entreprise concernant les microlasers de géométrie spirale. Ceux-ci ont été réalisés en PMMA (polyméthyl-métacrylate) qui est un polymère, dopé par un chromophore, le DCM (4-diacyanométhylène-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran), qui est un colorant laser couramment utilisé.

Ces microlasers ont un diamètre de 190 μm ($r_0 = 90$ μm, $\varepsilon = 0{,}1$) pour une épaisseur d'environ 1 μm.[3] L'indice de réfraction du PMMA est de 1,5. Le pompage d'un laser Nd :YAG à 532 nm de durée d'impulsion 100 ps génère l'effet laser dans ces microcavités, source d'une émission centrée à 620 nm. En particulier, deux types de pompages ont été testés :

- un pompage illuminant entièrement la structure
- un pompage n'illuminant qu'une couronne ou une ligne à la périphérie de la spirale.

Les mesures de la répartition angulaire de l'émissivité sont représentées sur la figure 5.3. Lors du pompage uniforme, l'émission n'est pas unidirectionnelle : un lobe important d'émission spontanée amplifiée (ASE) apparaît à 270°. Ce lobe disparaît lors du pompage en couronne [27]. Dans ce cas, l'émission laser est beaucoup plus directive, mais de façon surprenante, le lobe d'émission est centré autour de 15° par rapport à la normale du méplat, alors qu'une analyse rapide laisserait penser que la lumière confinée à l'extrême périphérie de la cavité devrait être émise hors de la cavité selon une direction normale au méplat. (*cf* figure 5.4)

5.1.2 Microlasers spirale en semi-conducteurs

Cette étude a été effectuée à l'Université de Yale, dans le groupe de recherche du Professeur Richard K. Chang. Les microlasers étudiés sont des structures InGaN à multipuits quantiques, pompées dans l'ultraviolet par l'harmonique triple (355 nm) d'un laser Nd :YAG pulsé.

Ces microlasers ont un diamètre de 500 μm ($\varepsilon = 0.1$ également) pour une épaisseur de 1,5 μm. L'indice de réfraction est dans ce cas $n = 2{,}6$. L'émission laser est cette fois située

[3] Le processus d'élaboration de ces microlasers sera décrit dans la partie 5.3.

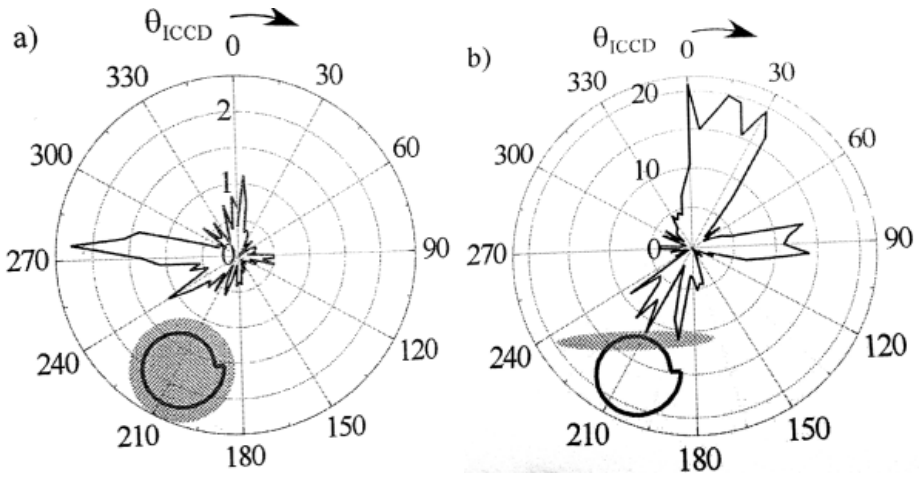


FIG. 5.3: (a) Emissivité angulaire d'un microlaser PMMA-DCM spirale par pompage complet de sa surface. (b) Pompage sur un segment [23].

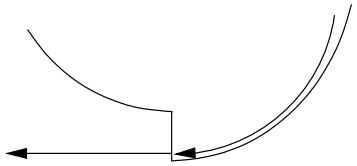


FIG. 5.4: Le pompage des modes de galerie, tangents à la surface, devrait *a priori* rendre l'émission laser normale au méplat de la spirale.

à 404 nm. Le pompage en couronne permet également d'obtenir une émission directive, dans un lobe relativement large, centré à 40° [28]. Une fois encore, la valeur de cet angle de sortie est surprenante (*cf* figure 5.5).

Un pompage électrique en couronne a d'ailleurs été effectué pour le même type de cavité, et la mesure de l'émission angulaire est similaire (*cf* figure 5.6).

A partir d'un modèle sophistiqué de tracé de rayons [4] [28], les auteurs de cette étude interprètent le mode laser de la façon suivante : des pseudo-modes de galerie[5], orientés dans le sens horaire ($m < 0$ *cf* figure 5.7) permettent d'établir une résonance. Ensuite, la diffraction sur la discontinuité de la spirale couple une partie de l'énergie des modes de $m < 0$ vers les modes orientés dans le sens anti-horaire ($m > 0$). L'énergie de ces modes peut fuir hors de la cavité par réfraction à travers le méplat.

5.1.3 Problématique

Deux points de ces études ont retenu notre attention. D'une part, il semble *a priori* surprenant que la lumière puisse être diffractée, comme le suggère la figure 5.7 dans des directions contre-propagatives. De plus, le modèle de tracé de rayons, bien que très perfec-

[4]Ce modèle calcule les résonances de la cavité sans tenir compte du gain laser et des différentes saturations.

[5]Nous employons ici le terme "pseudo-modes de galerie" car ceux-ci ne sont théoriquement définis que pour des géométries circulaires

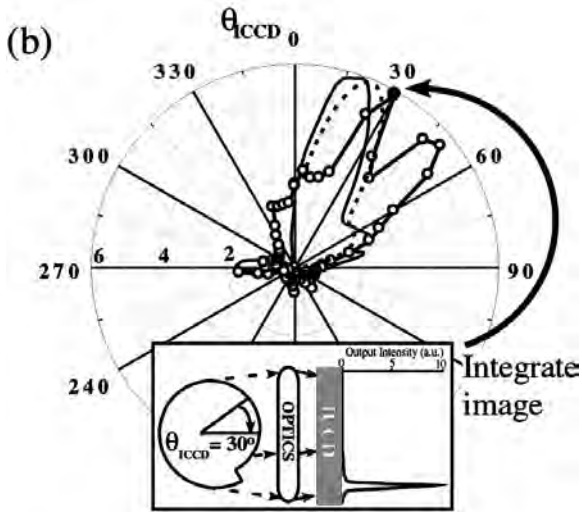


FIG. 5.5: Emissivité angulaire des lasers InGaN spirale sous pompage en couronne [28].

tionné, ne peut prendre en compte la diffraction sur la discontinuité que de façon limitée, puisque cette simulation est réalisée dans la limite $\lambda \to \infty$.

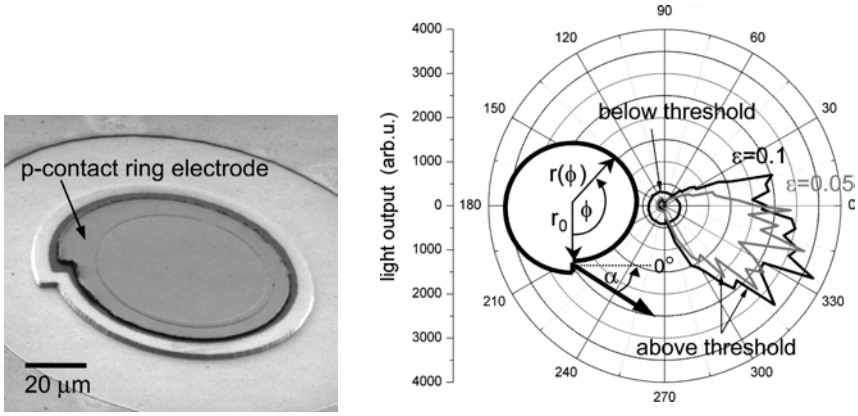
Notre étude a eu alors deux objectifs. D'une part, nous avons cherché à vérifier que des "pseudo-modes de galerie" pouvaient effectivement prendre naissance dans ces cavités et s'il était possible de visualiser le processus de diffraction invoqué par Chern *et al.* D'autre part, dans le cas où ces modes étaient une réalité, nous avons émis l'hypothèse que l'onde évanescente associée aux modes de galerie de $m < 0$ pouvait être réfléchie sur l'interface du méplat et peut-être donner lieu au processus de couplage de sortie et donc à l'émission laser.

Pour cela, nous avons imaginé une technique permettant de visualiser la propagation de la lumière dans les "modes de galerie" des microcavités de géométrie spirale, avec une résolution temporelle.

5.2 Imagerie de fluorescence à deux photons

En 1999, les professeurs J.P.WOLF et R.K. CHANG ont montré qu'il est possible de sonder les modes d'une microcavité passive à l'aide d'impulsions femtoseconde [31]. En effet, les impulsions femtoseconde sont très localisées dans l'espace : une impulsion d'une durée de 100 fs a une extension spatiale de 30 μm dans l'air et de 20 μm dans un milieu d'indice $n = 1{,}5$. Cette forte localisation spatiale des impulsions ultra-brèves permet de sonder les aérosols ou d'une manière plus générale les microcavités de taille caractéristique supérieure à une centaine de micromètres. Leur expérience a eu pour support des gouttelettes d'éthylène-glycol de 500 μm de diamètre.

Cependant, localiser spatialement une impulsion laser n'est possible que par corrélation. L'élément corrélateur de leur expérience est la fluorescence d'un colorant, la Coumarine 510 (C510), qui est excitée par l'absorption simultanée de deux photons. Leur expérience a alors consisté à coupler, dans les modes de la gouttelette, deux impulsions femtoseconde pompe et sonde à 600 nm et 1200 nm dont la somme permet l'excitation de la Coumarine 510, puis à mesurer la fluorescence émise en fonction du retard entre les deux impulsions.



(a) (b)

FIG. 5.6: (a) Structure des microlasers spirale InGaN pompés électriquement, vu microscope électronique à balayage. Le pompage n'est réalisé que sur la périphérie de la microcavité.
(b)Emissivité angulaire des microlasers pompés électriquement, pour deux paramètres ε différents [29].

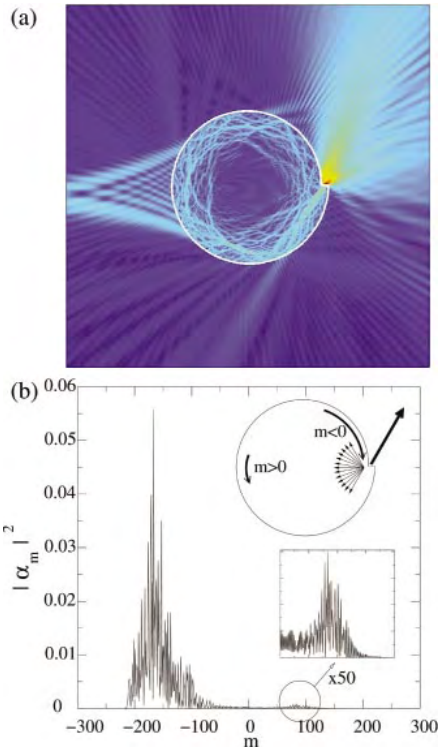


FIG. 5.7: Simulation d'un des modes de résonance d'une microcavité spirale. (a) Ce mode possède une émission correspondante à celle observée expérimentalement [28]. (b) Valeurs des cœfficients obtenus par projection de ce mode sur les fonctions de Bessel. Cette simulation est effectuée à partir d'un modèle de tracé de rayons [30].

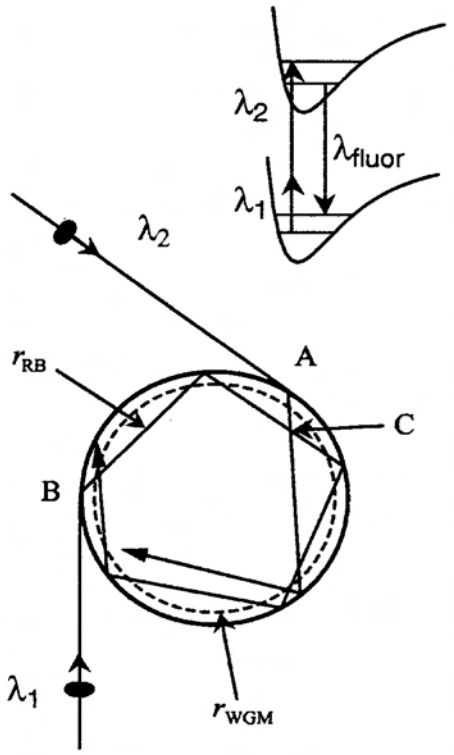


FIG. 5.8: Schéma de principe de l'expérience réalisée par Wolf *et al* [31] permettant d'analyser la propagation de la lumière dans les modes d'une microsphère, grâce à la corrélation des impulsions femtoseconde par excitation à deux photons d'un chromophore (C510).

L'étude de la corrélation des deux impulsions dans les modes de la microgouttelette leur a permis d'analyser le couplage des impulsions femtoseconde dans les modes de galerie et dans les modes "géométriques" de la microsphère en fonction du facteur d'impact (*cf* figure 5.8).

Nous nous sommes inspirés de cette méthode pour analyser les modes des microcavités spirale. L'idée maîtresse de notre étude a été d'utiliser l'approche temporelle – la dynamique de la propagation – pour visualiser et caractériser la propagation de la lumière dans ces microcavités. Le dispositif expérimental que nous avons conçu permet d'observer dans le temps la propagation d'un paquet d'onde femtoseconde dans une microcavité de forme spirale par la corrélation de deux impulsions pompe et sonde dans la fluorescence d'un colorant dopant la microcavité. Cette section sera consacrée à la description du dispositif expérimental et des principes physiques sur lesquels il repose.

5.2.1 Propriétés spectroscopiques du DCM

Les spectres d'absorption et de fluorescence du DCM sont représentés sur la figure 5.9. Ce colorant présente une absorption conséquente à 400 nm alors qu'elle est nulle à 800 nm. Il est alors possible d'utiliser l'absorption non-linéaire à deux photons à 800 nm pour induire la fluorescence. Le déplacement spectral ("Stokes shift") du DCM est important, ce qui permet d'éviter la réabsorption de la fluorescence par le DCM lui-même. Le spectre de fluorescence est par ailleurs centré à 620 nm.

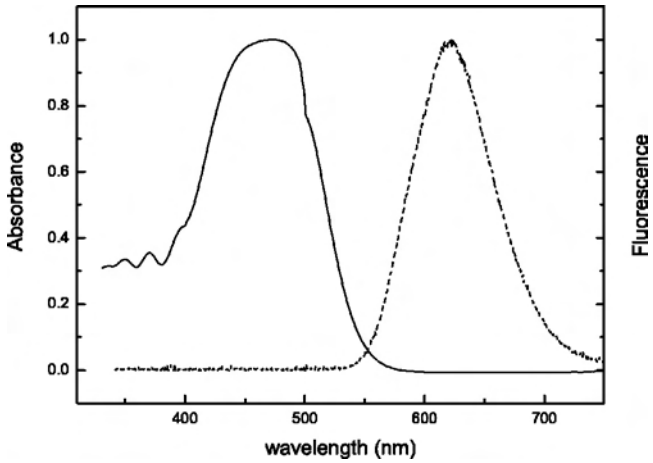


FIG. 5.9: Spectres d'absorption et de fluorescence du DCM en matrice de PMMA (D'après [32]).

5.2.2 Principe de l'imagerie pompe-sonde de fluorescence

Pour visualiser l'évolution temporelle de la propagation d'une impulsion femtoseconde dans une microcavité, nous tirerons profit de la corrélation due à l'absorption à deux photons par le DCM, à travers un schéma pompe-sonde. Dans notre dispositif expérimental, l'impulsion pompe se propage dans le plan de la microcavité, sur les modes de galerie que nous souhaitons étudier. Ce faisceau est injecté dans la cavité dans la direction opposée à l'émission laser observée (soit $\sim 10°$), afin de reconstituer la trajectoire de l'émission laser en "remontant" le temps.

L'impulsion sonde illumine toute la surface de la cavité, en se propageant selon un axe vertical (*cf* figure 5.10). L'injection de la lumière dans les modes de galerie de la spirale est effectuée à travers le méplat de la cavité.

Le signal de fluorescence émis en un point M de la microcavité par les molécules de colorant contient un terme corrélateur des deux impulsions. Les impulsions sont de même longueur d'onde centrale et seront donc notées $E_p(t)e^{i(\omega t+\phi_p(t))}$ et $E_s(t)e^{i(\omega t+\phi_s(t))}$. En un point M de la microcavité, les impulsions pompe et sonde ont un retard qui dépend du délai appliqué dans la ligne à retard et de la longueur du trajet l effectué par l'impulsion sonde dans la microcavité, jusqu'au point M : $\tau(M) = \Delta t + \frac{n}{c}l(M)$. La fluorescence collectée sur le détecteur, issue des molécules de colorant en M, illuminées par les deux impulsions est [33] :

$$\begin{aligned} F(\tau(M)) =& \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \Big[I_p^2(t) + I_s^2(t+\tau(M)) \\ & + 4 I_p(t) I_s(t+\tau(M)) \\ & + 2 I_p(t) I_s(t+\tau(M)) \\ & \times \cos 2\left(\omega\tau(M) + \phi_s(t+\tau(M)) - \phi_p(t)\right) \\ & + 4\sqrt{I_p(t) I_s(t+\tau(M))}\left(I_p(t) + I_s(t+\tau(M))\right) \\ & \times \cos\left(\omega\tau(M) + \phi_s(t+\tau(M)) - \phi_p(t)\right) \Big] \end{aligned} \tag{5.1}$$

Le cœfficient α est proportionnel à la concentration en molécules de colorant dans

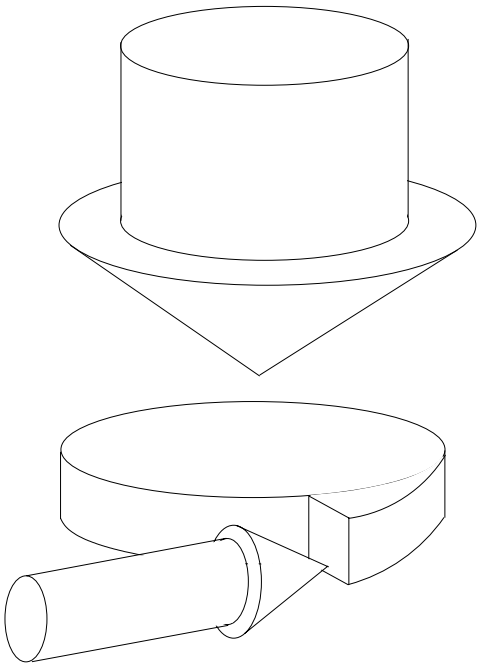


FIG. 5.10: Principe de l'expérience. Le faisceau pompe est injecté dans les modes de galerie de la spirale par le méplat de la microcavité, dans le sens opposé à l'émission laser observée. Le faisceau sonde illumine la totalité de la cavité, perpendiculairement au plan de la cavité.

l'échantillon, à leur section efficace d'absorption à deux photons, à leur efficacité quantique de fluorescence ainsi qu'à l'efficacité de collection de la fluorescence. Pour alléger les notations, nous n'avons pas fait apparaître dans cette équation que les intensités I_s et I_p ne sont pas uniformes dans l'espace. ($I_s(M,t)$, $I_p(M,t)$)

En réalité, la fluorescence dépend de la polarisation respective des deux impulsions. En pratique, une lame $\lambda/2$ a permis de tourner la polarisation du faisceau pompe, afin d'optimiser le contraste.

Le délai de la ligne à retard n'a une résolution que de 5 μm et nous verrons dans le dispositif expérimental que la résolution spatiale associée au détecteur est de 1 μm. Dans ce cas, les phases respectives entre les deux impulsions sont moyennées, et les termes oscillants sont annulés. Il reste donc :

$$F(\tau(M)) = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \Big[I_p^2(t) + I_s^2(t+\tau(M)) + 4 I_p(t) I_s(t+\tau(M)) \Big] \tag{5.2}$$

Le dernier terme de la somme constitue le signal de corrélation : il n'est non nul au point M qu'à la condition que $I_p(t)$ et $I_s(t+\tau(M))$ soient non nuls simultanément, ou autrement dit, qu'à la condition que les deux impulsions femtoseconde se croisent à la fois spatialement et temporellement. Comme les impulsions sont courtes, ce terme n'est non nul que pour une surface peu étendue de la microcavité : l'extension spatiale des impulsions est plus faible que la dimension typique de la microcavité. De plus, si l'on varie le délai entre les deux impulsions, celles-ci se croisent en des points différents le long de la trajectoire de l'impulsion pompe (*cf* figure 5.11).

Ainsi, en augmentant pas à pas le retard de l'impulsion sonde, et en enregistrant simultanément l'image de la fluorescence émise par les différents points de la microcavité, nous pourrons reconstruire l'évolution temporelle de la propagation de l'impulsion femtoseconde

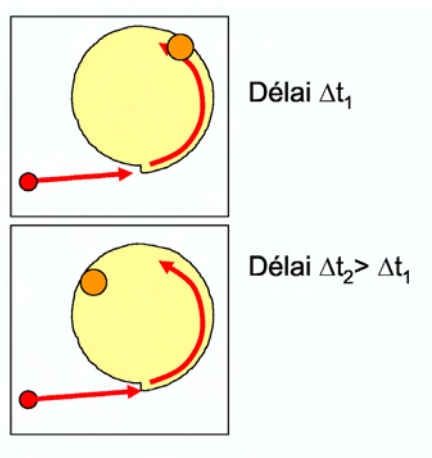


FIG. 5.11: Schéma de principe de l'expérience : en variant le délai entre les impulsions pompe et sonde, la zone de la microcavité où le terme de corrélation est non nul se déplace. L'enregistrement d'une séquence d'images de fluorescence pour des délais différents permettra de reconstruire la trajectoire de l'impulsion sonde dans les modes de galerie, avec une résolution temporelle.

pompe dans le plan de la microcavité.

Cependant, les deux premiers termes de la somme de l'équation 5.2 constituent un bruit de fond qu'il faudra éliminer pour faire apparaître nettement le signal de corrélation sur les images enregistrées. Ce traitement numérique sera décrit en détail au paragraphe 5.2.4.

Comme le retard $\tau(M)$ dépend de la propagation du faisceau pompe dans la microcavité, il sera plus utile par la suite d'utiliser la formulation suivante de l'équation 5.2, qui fait porter $\tau(M)$ dans l'intensité de pompe par un changement d'origine du temps :

$$F(\tau(M)) = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \left[I_p^2(t-\tau(M)) + I_s^2(t) + 4 I_p(t-\tau(M)) I_s(t) \right] \tag{5.3}$$

5.2.3 Dispositif expérimental

Schéma du dispositif expérimental La figure 5.12 schématise le dispositif expérimental que nous avons construit pour cette expérience. L'échantillon support des microcavités est placé sous un microscope Nikon Eclipse 400 pour épifluorescence, muni d'un objectif x20 plan-fluor, de distance de travail 2,1 mm. Comme nous l'avons décrit au paragraphe précédent, deux faisceaux se croisent : le faisceau pompe est injecté dans le plan horizontal alors que le faisceau sonde, vertical, illumine toute la surface de la microcavité.

Pour cela, le faisceau issu du laser femtoseconde du laboratoire est séparé en deux parties dans la ligne à retard. Le faisceau issu du bras fixe est alors focalisé par une lentille de focale $f = 5$ cm dans le plan de la microcavité pour injecter les modes de galerie, par le méplat de la microcavité en spirale (*cf* figure 5.13). Pour permettre un réglage fin de l'injection, nous avons disposé l'échantillon sur une table micrométrique à réglages X, Y, Z, θ, ϕ.

Le faisceau issu du bras mobile passe par un système de deux lentilles convergentes, avant d'être couplé dans le microscope. Ce système de lentilles ($f = 10$ cm et $f = 20$ cm) permettra plus tard d'adapter la taille du faisceau éclairant la microcavité et de réaliser un filtrage spatial. Ce faisceau sonde est couplé dans le bras d'épifluorescence du microscope.

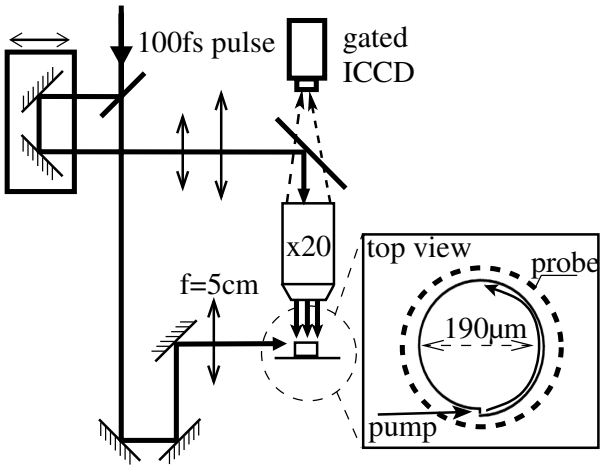


FIG. 5.12: Schéma du dispositif expérimental.

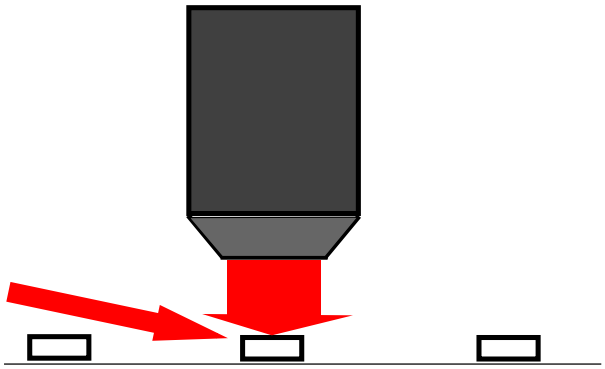


FIG. 5.13: Vue de profil de l'injection. Comme l'échantillon supporte plusieurs microcavités, l'injection du faisceau pompe dans la spirale est réalisée avec un angle par rapport au plan de 5 à 10° environ.

Un miroir de haute réflectivité centré à 800 nm permet de réfléchir le faisceau vers l'objectif du microscope, qui le focalise vers la microcavité étudiée.

Nous avons choisi le bras mobile, assurant le retard Δt pour ce faisceau, car sa position sur la microcavité est moins critique que celle du faisceau injectant les modes de galerie. L'énergie par impulsion du faisceau laser dans chaque bras est de l'ordre de 100 à 200 μJ/pulse.

La fluorescence issue des molécules de colorant dopant le polymère est collectée par l'objectif de microscope et conjuguée sur une caméra CCD. Le miroir réfléchissant le faisceau à 800 nm est par ailleurs transparent sur toute la gamme spectrale de la fluorescence. Il permet également d'éliminer la diffusion par l'échantillon du faisceau à 800 nm, qui endommagerait le détecteur.

Détection Le détecteur est une matrice CCD (ICCD 576 Princeton Instruments) de 394x576 pixels, intensifiée et refroidie par un élément Peltier et par circulation d'eau. Un flux continu d'azote gazeux évite la condensation et le gel de l'humidité de l'air sur la matrice du détecteur.

Le contrôleur (ST-130 Princeton Instruments) réalise l'interface avec l'ordinateur d'ac-

quisition. Le contrôleur possède en outre une alimentation d'impulsions haute tension (FG-100 Princeton Instruments), qui permet de n'intégrer le signal reçu par le détecteur que sur une porte temporelle brève (20 à 2500 ns).

Distance entre l'objectif de microscope et l'échantillon Le réglage de la distance de travail entre l'objectif de microscope et l'échantillon est un point clé du dispositif. Le microscope a en effet un rôle triple dans notre expérience :

- il permet de visualiser l'injection du faisceau pompe dans les modes de galerie de la microcavité, grâce à un miroir amovible, qui se situe avant la caméra CCD, dirigeant la fluorescence vers le système binoculaire.
- il permet d'illuminer la microcavité par le faisceau sonde de façon verticale.
- il permet la collection de la fluorescence et l'imagerie sur le détecteur.

Les positions respectives des différents éléments optiques doivent en conséquence respecter les critères suivants :

- l'échantillon et le détecteur doivent être conjugués par l'objectif de microscope. L'image de la microcavité sur le détecteur doit être la plus étendue possible pour obtenir une résolution optimale.
- l'échantillon et la rétine de l'expérimentateur doivent être conjugués par l'objectif et les binoculaires.
- le faisceau sonde, illuminant la microcavité, doit posséder un front d'onde plan. Le faisceau doit donc être parallèle en sortie de l'objectif de microscope.
- la taille de ce faisceau doit être suffisante pour illuminer entièrement la microcavité. Les cavités voisines sur l'échantillon doivent, elles, rester hors du faisceau.
- la distance entre l'échantillon et l'objectif de microscope doit être la plus proche de la distance de travail nominale, afin de collecter au mieux la fluorescence.

Pour que le faisceau sonde sorte parallèle en sortie du microscope, l'agencement des lentilles devrait être le suivant :

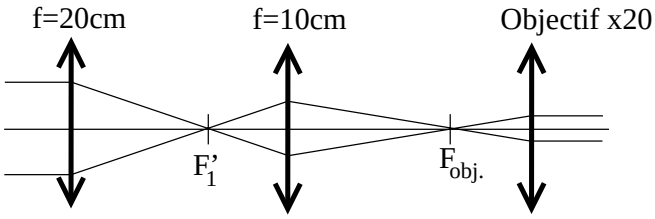


Fig. 5.14: Agencement des lentilles tel qu'il devrait être pour permettre un filtrage spatial, une réduction du diamètre du faisceau sonde ainsi que l'émission d'un faisceau parallèle par l'objectif de microscope. La lentille de focale 10 cm doit conjuguer le point focal image de la lentille de 20 cm avec le point focal objet de l'objectif de microscope. Le faisceau sortirait ainsi parallèle du microscope, avec un diamètre réduit. Le filtrage spatial est effectué au point focal de la lentille de 20 cm.

Il faudrait ainsi focaliser le faisceau incident au niveau du point focal objet de l'objectif. Cependant, ceci n'est pas possible en pratique car de fortes intensités seraient créées au niveau du point focal objet de l'objectif, qui endommagerait les nombreuses lentilles de celui-ci.

En pratique, nous avons dû focaliser le faisceau sonde en amont du point focal objet de l'objectif, et éloigner de quelques centaines de micromètres. l'échantillon de la distance nominale de travail. Ainsi, le paralléllisme du faisceau sonde est imparfait, mais nous avons

dû réaliser des choix optimisant les différents critères énoncés plus haut. Nous estimons la convergence résiduelle du faisceau à une dizaine de degrés, ce qui correspond à un décalage temporel d'environ 25 fs entre le centre et la périphérie de la cavité. Cependant, comme la propagation de l'impulsion pompe s'effectue pour un rayon quasiment constant autour du centre du faisceau, l'effet de ce décalage temporel sera minime. Pour pallier à l'allongement de la distance de travail, nous avons alors ajouté une bague allonge sur les binoculaires et reculé le détecteur.

L'homogénéité du faisceau sonde est cruciale pour la qualité des images. Nous avons donc apporté un soin tout spécifique au réglage de l'homogénéité du faisceau laser ainsi qu'à la grande propreté de toutes les optiques, afin d'éviter toute diffraction du faisceau sur des poussières déposées.

Interfaces et protocole de mesure Les commandes du détecteur et du moteur pas à pas de la ligne à retard sont réalisées *via* un ordinateur, grâce à deux programmes distincts : Winview 4.0 gère le contrôleur du détecteur ICCD, et un programme écrit en langage Labview assure la commande du moteur.

Par ailleurs, la porte d'intégration du détecteur a été synchronisée avec le laser femtoseconde, et la taille de la porte temporelle a été réduite de façon à n'intégrer que le signal de fluorescence, qui intervient dans un délai de quelques nanosecondes, et ainsi limiter le bruit dû à la lumière ambiante résiduelle (écran de l'ordinateur).

Pour limiter les effets des fluctuations laser, nous avons intégré chaque image pendant 4 secondes, ce qui correspond à 80 coups laser et donc 80 ouvertures de la porte de détection.

La procédure utilisée pour nos mesures est la suivante : une fois réglés les paramètres d'injection dans les modes de galerie de la microcavité, deux images sont enregistrées, qui permettront plus tard d'extraire le signal de corrélation. Il s'agit d'une part de l'image de la fluorescence lorsque seul le faisceau sonde illumine la cavité et d'autre part d'une image pour laquelle le croisement temporel des impulsions s'effectue en dehors de la cavité. Pour cette dernière image, l'expression de la fluorescence contient un terme nul de corrélation en tout point de la cavité :

$$F_{\text{corrélation nulle}}(M) = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} I_p^2(M, t - \tau(M)) + I_s^2(M, t)\, \mathrm{d}t$$

Puis, nous avons enregistré une séquence d'images, en variant le délai Δt entre les impulsions pompe et sonde. Cette séquence, après traitement numérique, permettra de reconstruire la propagation de l'impulsion pompe dans la microcavité.

5.2.4 Traitement numérique des images

Nous avons montré au paragraphe 5.2.2 que nous devons éliminer le bruit de fond pour visualiser le signal de corrélation des impulsions. Les images enregistrées au format Winview sont tout d'abord converties en un tableau de points (ASCII) pour réaliser des calculs point par point sur l'image.

Afin d'éliminer l'influence des fluctuations temporelles du laser et du blanchiment, toutes les images sont normalisées, en prenant pour référence une zone de la microcavité hors de la trajectoire de l'impulsion pompe. Ensuite, le bruit de fond constitué par la fluorescence à deux photons due indépendamment à chacun des deux faisceaux est éliminé. Pour cela, nous soustrayons à chaque image de la séquence l'image de corrélation nulle.

$$F'(M) = F(M) - F_{\text{corrélation nulle}}(M)$$

D'où :

$$F'(M) = 4\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(M, t - \tau(M)) I_s(M, t)\, \mathrm{d}t$$

Comme l'impulsion sonde se déplace perpendiculairement au plan de la microcavité, ses dépendances spatiales et temporelles sont séparables : $I_s(M,t) = f(M)g(t)$.

$$\begin{aligned} F'(M) &= 4\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} f(M)g(t)I_p(M, t - \tau(M))\, \mathrm{d}t \\ &= 4\alpha f(M) \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)I_p(M, t - \tau(M))\, \mathrm{d}t \end{aligned}$$

Si le faisceau était parfaitement homogène, $f(M)$ aurait une valeur identique pour tous les points du plan éclairés par le faisceau. Ceci n'est cependant pas tout-à-fait le cas. Pour y remédier, nous avons divisé point par point cette image par la racine carrée de l'image de fluorescence due au faisceau sonde seul $F_s(M)$:

$$\begin{aligned} F''(M) &= \frac{F'(M)}{\sqrt{F_s(M)}} \\ &= \frac{F'(M)}{\sqrt{\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} I_s^2(M,t)\, \mathrm{d}t}} \\ &= \frac{4\alpha f(M) \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)I_p(M, t - \tau(M))\, \mathrm{d}t}{f(M)\sqrt{\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} g^2(t)\, \mathrm{d}t}} \end{aligned}$$

Ce qui donne : $F''(M) = C \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)I_p(M, t - \tau(M))\, \mathrm{d}t$ où C est une constante.

Ainsi, l'image de F'' est une convolution entre l'impulsion pompe et le profil temporel de l'impulsion sonde. Nous obtenons donc une "photographie" de l'impulsion pompe, légèrement élargie temporellement par la convolution.

5.3 Technologie des microcavités en polymère

Pour répondre à la problématique posée au paragraphe 5.1.3, nous avons utilisé des microcavités en spirale semblables aux microlasers étudiés. Une seule modification a été apportée, concernant l'épaisseur des microcavités. Pour faciliter l'injection d'un faisceau à 800 nm dans le plan des microcavités, nous avons fabriqué des cavités de 2.5 μm d'épaisseur, au lieu de 1 μm pour les microlasers. Dans le cadre de la collaboration établie avec le LPQM, j'ai pu fabriquer les microcavités dans la salle blanche du LPQM, sous la direction de Rolland Hierle.

5.3.1 Chromophore et matrice hôte

La molécule de DCM est représentée figure 5.15. Son choix comme colorant laser, et comme élément corrélateur pour notre expérience, est guidé par plusieurs critères :

- une forte absorption
- un déplacement de Stokes important, ce qui permet d'éviter la réabsorption de la fluorescence
- un rendement quantique élevé, dans la matrice utilisée.

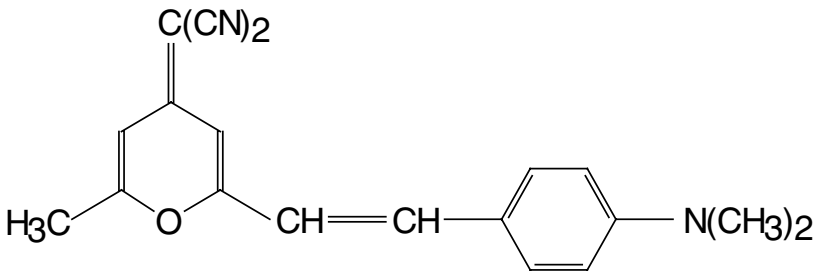


FIG. 5.15: Formule développée du DCM (4-diacyanométhylène-2-méthyl-6-(p-diméthylamino-styryl)-4H-pyran).

Le poly-méthyl-métacrylate (PMMA) est un polymère très fréquemment utilisé en dehors des applications photoniques. Sa technologie est donc très bien maîtrisée. Ce polymère possède deux qualités principales : il est transparent dans tout le spectre visible et infrarouge, et est de plus très souple d'utilisation. Ce polymère est soluble dans un grand nombre de solvants (chlorobenzène, trichloroéthane, anisole...) sur une grande plage de concentrations.

Par ailleurs, nous noterons que pour obtenir un signal de fluorescence maximal, nous pourrions doper les microcavités en utilisant la concentration la plus élevée possible en DCM ($\sim 15\%$ en masse). Cependant, des observations réalisées par les chercheurs du LPQM montrent qu'à trop haute concentration, des interactions entre les différentes molécules de DCM abaissent le rendement de fluorescence ("fluorescence quenching"). Nous avons donc choisi une concentration proche de celle utilisée pour le dopage des microcavités laser, c'est-à-dire une concentration de 5 à 7% en masse. Ce pourcentage exprime le rapport suivant :

$$\frac{m_{\mathrm{DCM}}}{m_{\mathrm{DCM}} + m_{\mathrm{PMMA}/anisole}}$$

où $m_{\mathrm{PMMA}/anisole}$ est la masse de polymère dissous dans le solvant.

L'architecture des structures utilisées est alors la suivante :

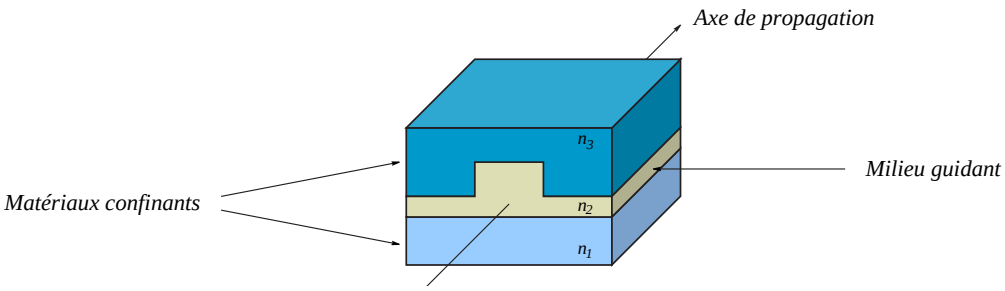


FIG. 5.16: Le confinement de la lumière dans un guide ou une microcavité est réalisé en imposant les relations $n_2 > n_1$ et $n_2 > n_3$ (Extrait de [34]).

Le substrat utilisé est un support de silicium pur, d'épaisseur 280 μm et de diamètre 5 cm (*ie* 2 pouces). La couche guidante, c'est-à-dire la couche de PMMA-DCM dans la-

quelle sont sculptées les microcavités, doit être isolée optiquement par deux couches de confinement.

La couche de confinement inférieure est réalisée en SOG (Spin-On-Glass). L'indice de réfraction de cette couche ($n = 1{,}45$), proche de celui du verre, est inférieur à celui de la couche guidante pour permettre la réflexion totale à l'interface. Le SOG se présente comme une solution contenant des alcoxydes de silicium. Au cours d'un recuit à $220°C$, les réactions d'hydrolyse et de polycondensation permettent d'obtenir un réseau tridimensionnel d'oxyde de silicium. Le SOG présente l'avantage de former, après recuit, des couches très reproductibles (contrôle de l'épaisseur inférieur à 0,05 μm).

La couche de confinement supérieur est constituée par l'air ($n = 1$).

5.3.2 Présentation générale du procédé de photolithographie

Le procédé de photolithographie utilisé pour produire les microcavités comporte trois étapes :

- Les dépôts par centrifugation et les recuits des différentes couches (SOG, couche guidante, résine photosensible).
- L'insolation de la résine au travers d'un masque, puis la révélation, qui permettent d'imprimer les motifs du masque sur la résine.
- La gravure sèche, au cours de laquelle sont sculptés les microstructures.

La figure 5.17 schématise la succession de ces étapes.

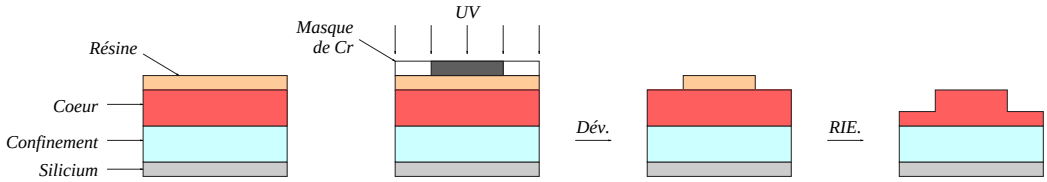


FIG. 5.17: Principales étapes de la photolithographie : dépôt par centrifugation, insolation, développement et gravure sèche (Reactive Ion Etching) (Extrait de [34]).

5.3.3 Dépôt par centrifugation

La réalisation de couches minces par centrifugation (ou "spin-coating") est un procédé couramment utilisé en microélectronique. Une goutte de la solution est déposée au centre du substrat. La rotation de celui-ci à plusieurs milliers de tours par minute permet de réaliser une couche mince (*cf* figure 5.18), dont l'épaisseur dépend de quatre paramètres :

- la viscosité de la solution
- la vitesse de rotation du substrat
- l'accélération du substrat
- le temps total de rotation

Les équipes du LPQM ont calibré ces divers paramètres pour chaque solution utilisée, afin d'obtenir des dépôts très reproductibles et de bonne qualité.

Avant d'être déposées, les solutions sont agitées pendant plusieurs heures, et microfiltrées. Pour chaque dépôt, l'étape de recuit, au four, permet d'évaporer les solvants et de former une couche mince solide de 1 à 2 μm d'épaisseur au plus. La solution déposée

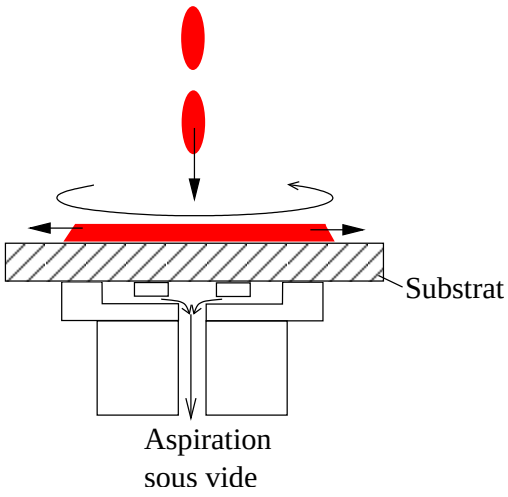


FIG. 5.18: Schéma de principe du dépôt par centrifugation ("Spin-coating").

sur l'échantillon a été préparée avec 1,11 g de PMMA dissous dans l'anisole. Les chaînes polymériques utilisées possèdent en moyenne 495000 éléments. Puis, 80 mg de DCM ont été dissous dans cette même solution. Après évaporation du solvant, la concentration en DCM est donc de 6,7% en masse. En assimilant la masse volumique du dépôt à celle du PMMA (*ie* 1,19 g.cm^{-3}), la concentration en DCM dans le dépôt final est de :

$$C_{\text{mol}}^{\text{DCM}} \simeq \frac{C_{\text{mass.}}^{PMMA}}{M_{\text{DCM}}}$$
$$\simeq 2{,}6.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$$

Après chaque recuit, l'épaisseur de chaque couche est contrôlée au profilomètre ($DekTak^3ST$,Veeco).

Le tableau suivant donne les épaisseurs des différentes couches :

Couche	Épaisseur (μm)
substrat	280
SOG	1,9
PMMA-DCM	3,0
résine	2,3

5.3.4 Lithographie

Le transfert des structures à graver est réalisé par insolation sous une lampe UV (lampe à mercure) à travers un masque. Ce masque est une plaque de verre recouverte par une très fine couche de chrome, dessinant les motifs des structures. Le temps d'exposition dépend de l'épaisseur de la couche de résine. Dans notre cas, il est de 7 s.

La résine insolée, non protégée par le chrome, subit une réaction de photopolymérisation. Elle est éliminée par trempage dans une solution de révélateur. Le temps de révélation est de 1 minute.

Nous pouvons noter qu'il est nécessaire de plaquer la face chromée du masque sur l'échantillon avec un bon contact mécanique pour obtenir des structures de bonne qualité. Ceci implique malheureusement une destruction progressive du masque dont la durée de vie ne permet la fabrication que de quelques centaines d'échantillons.

5.3.5 Gravure sèche (Reactive Ion Etching)

La gravure des structures est réalisée lors d'une attaque chimique de la résine et du polymère non protégé par un plasma d'oxygène, sous vide. Le plasma d'oxygène moléculaire comporte des espèces très réactives : O^{2-}, O^{-}, O qui forment avec la résine et le polymère des composés volatils.

Le plasma est formé entre deux électrodes planes, de diamètre supérieur à celui de l'échantillon à graver. L'échantillon étant déposé sur une des deux électrodes, l'attaque chimique est directive, normale à l'échantillon (*cf* figure 5.19).

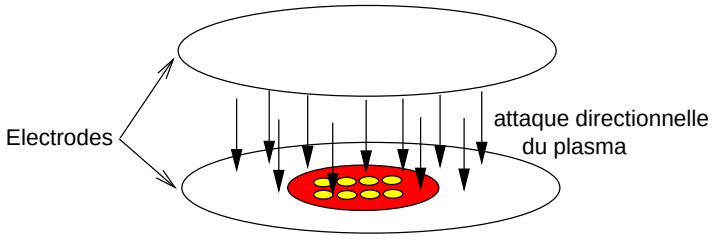


FIG. 5.19: Placement de l'échantillon par rapport aux électrodes : le champ électrique étant normal à l'échantillon, la gravure des microcavités donne des faces bien verticales.

La vitesse de gravure dépend évidemment de l'espèce chimique. Le PMMA-DCM est éliminé plus rapidement que la résine. Le choix du temps de gravure et de l'épaisseur de la résine doivent être ajustés pour permettre l'élimination totale du polymère non protégé et de la résine protectrice, sans que l'attaque n'endommage les structures de polymère. Dans notre cas, le temps d'attaque RIE (Reactive Ion Etching) a été de 20 minutes.

5.3.6 Caractéristiques des échantillons utilisés

Après l'étape de gravure sèche, les microcavités sont formées et prêtes à être utilisées. La qualité de la gravure est vérifiée au microscope optique ainsi qu'au profilomètre. Un exemple d'observation de microcavité au microscope optique, après la gravure, est donné figure 5.20. La présence de traces violettes (couleur de la résine) sur la cavité montrerait que l'attaque plasma n'aurait pas été suffisamment longue.

Une étude antérieure, réalisée par le LPQM, a permis l'observation au microscope électronique à balayage des structures ainsi formées. De fines stries ($\sim$ 100 nm), dues au procédé de gravure et à la qualité de l'insolation, sont visibles sur les faces verticales des cavités (*cf* figure 5.21).

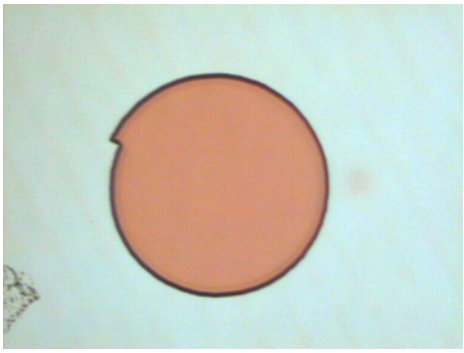


FIG. 5.20: Exemple de vue d'une spirale en fin de gravure, au microscope optique.

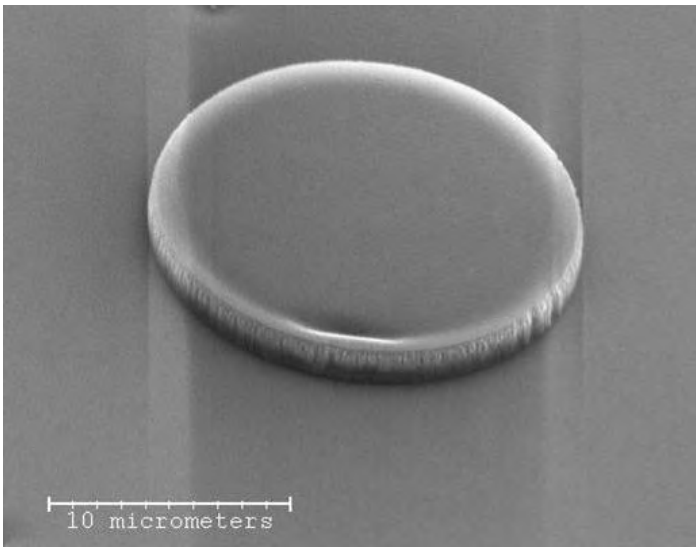


FIG. 5.21: Vue au microscope électronique à balayage d'un microdisque de PMMA-DCM réalisé par le procédé de photolithographie décrit précédemment.

5.4 Visualisation de la propagation d'une impulsion femtoseconde dans les modes de galerie d'une microcavité en spirale

Nous avons décrit dans la partie 5.2 le principe du dispositif expérimental, et comment le traitement numérique des images acquises permet d'obtenir des "photographies" de l'impulsion pompe se propageant dans le plan de la cavité. Nous présentons ici les résultats issus des expériences que nous avons effectuées sur les microcavités en spirale.

5.4.1 Localisation de l'impulsion dans les modes de galerie

La séquence d'images représentée figure 5.22 montre la propagation d'une impulsion dans les modes de galerie d'une microcavité spirale de 190 μm de diamètre.

La première observation est que l'impulsion est fortement localisée dans les modes de galerie : sa dimension transverse est de 8 à 10 μm, ce qui correspond à la largeur du faisceau interceptée par le méplat de la spirale.

Lors de la propagation, ce paquet d'onde optique reste confiné dans les modes à l'extrême périphérie de la cavité, sans pour autant subir d'étalement spatial. La longueur de l'impulsion est de 30 μm dans la cavité, ce qui correspond à la taille d'une impulsion de 120 fs dans un milieu d'indice $n = 1{,}5$, en comptant l'élargissement dû à la convolution avec le faisceau sonde.

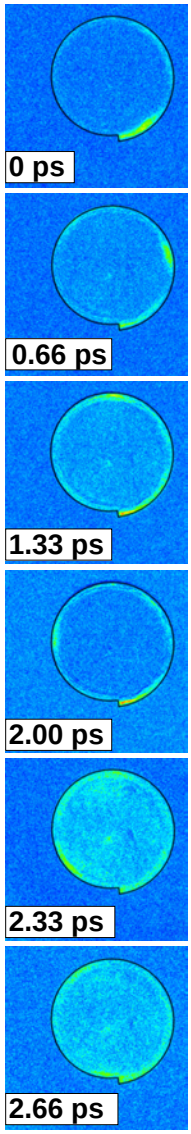


FIG. 5.22: Reconstruction de la propagation d'une impulsion femtoseconde dans les modes de galerie d'une microcavité spirale.

Puisque l'impulsion pompe n'est pas significativement élargie, un grand nombre de quasi-modes de galerie de la cavité sont excités de façon cohérente. Réalisons ici une estimation du nombre de modes de galerie excités de façon cohérente par l'impulsion [31]. Pour ce calcul, la microcavité spirale sera assimilée, par approximation, à un disque.

Le paramètre de taille moyen de notre cavité est :

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda} = 746$$

avec : $r = 95$ μm, et $\lambda = 800$ nm.

D'après [35], la densité de modes d'une sphère peut être approchée par l'expression suivante, sans tenir compte de la dégénérescence azimuthale :

$$\frac{1}{\delta x} = \frac{x\rho^2(\rho - \text{Arctan } \rho)}{\pi}$$

avec : $\rho = \sqrt{n^2 - 1}$.
L'espace entre les fréquences de résonance peut alors s'exprimer comme :

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi r}\delta x = 1{,}30.10^{-11} \text{ nm}$$

Donc le nombre de modes compris dans la largeur spectrale des impulsions femtoseconde est :

$$\frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} \simeq 613$$

Cette estimation confirme donc qu'un grand nombre de modes sont excités de façon cohérente pour propager l'impulsion dans la microcavité.

5.4.2 Interaction de l'impulsion avec la discontinuité de la microcavité

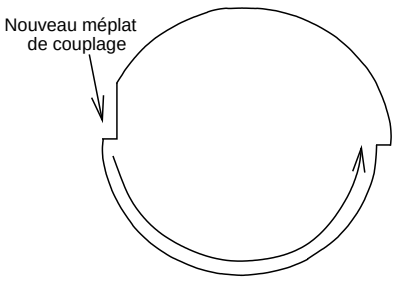


FIG. 5.23: Nouveau schéma de microcavité, permettant d'étudier la propagation de la lumière au niveau de la discontinuité, en évitant la superposition avec l'injection.

Il est difficile de visualiser l'interaction de l'impulsion femtoseconde avec la discontinuité de la spirale. En effet, comme la discontinuité joue le rôle de fenêtre d'entrée de la microcavité, l'intensité de la fluorescence à deux photons due à l'absorption à deux photons du faisceau pompe est très grande à cet endroit. Il devient alors difficile d'extraire le faible signal de corrélation dû au paquet d'onde ayant circulé sur un tour dans la microcavité, de l'importante fluorescence causée par le seul faisceau pompe.

Nous avons donc utilisé une forme légèrement différente de microcavité, possédant deux discontinuités (*cf* figure 5.23). Il s'agit d'une spirale à laquelle nous avons ajouté un méplat jouant le rôle de fenêtre d'entrée. Ce dispositif nous a permis d'injecter le faisceau pompe dans les modes de galerie, sans masquer la zone cruciale de la trajectoire : l'interaction avec la discontinuité.

La figure 5.24 présente une séquence d'images correspondant à l'interaction de l'impulsion femtoseconde avec la discontinuité, avec une résolution temporelle de 250 fs. L'impulsion est diffractée sur la discontinuité dans un cône de 30°, et est ensuite recouplée dans les modes de galerie. La valeur de ε est suffisamment faible pour que les trajectoires sur les

modes de galerie soient quasi-closes. Cependant, la diffraction sur la discontinuité réinjecte une partie de la lumière sur des modes pour lesquels l'angle d'incidence, pour la réflexion au bord de la microcavité, est un peu plus faible. Ces modes sont un peu plus internes que les premiers. La diffraction représente alors une perte pour les modes de galerie très périphériques.

Ceci démontre que la lumière confinée à l'extrême périphérie de la microcavité peut, après interaction avec la discontinuité, être recouplée sur le même type de mode, permettant ainsi de clore la trajectoire. Ceci conduit alors à des résonances.

Cette étude confirme donc les observations réalisées sur les microlasers de géométrie spirale. En effet, les émissions laser directionnelles ont été obtenues par des pompages de la périphérie des microcavités : pour $\varepsilon = 0{,}1$, la discontinuité n'est pas un obstacle à l'établissement de résonances dans les modes de galerie.

Enfin, un certain étalement de l'impulsion est notable après l'interaction avec la discontinuité. Ceci est un effet de la diffraction : la partie diffractée de l'impulsion suit un chemin optique plus long que la partie non diffractée. Cet étalement spatial diminue le contraste et nous n'avons pu suivre la trajectoire de l'impulsion au-delà.

Nous n'avons cependant pas observé le processus de diffraction invoqué par Chern *et al* expliquant le couplage de sortie de ce mode laser (*cf* figure 5.7). Le paquet d'onde se diffracte dans un cône de 30° dans la direction de propagation, et non dans toutes les directions du demi-plan. Il est possible que ce processus de "rétro-diffraction" se soit situé en dessous de la limite de détection de notre dispositif expérimental.

Nous avons émis l'hypothèse que l'onde évanescente, à l'extérieur de la microcavité, et associée aux modes de galerie, pouvait être réfléchie sur la discontinuité et être à l'origine du processus de couplage de sortie. Des simulations réalisées dans la partie 5.5 permettront de compléter les observations expérimentales.

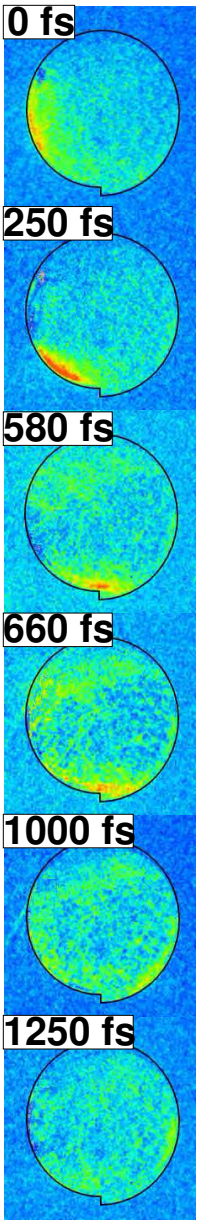


FIG. 5.24: Propagation de l'impulsion au niveau de la discontinuité de la spirale.

5.4.3 Mesure du facteur de qualité

Nous avons montré au paragraphe 5.2.4 qu'après traitement numérique, l'intensité du signal est directement proportionnelle à l'intensité de l'impulsion pompe. Nous pouvons alors mesurer le facteur de qualité de la microcavité en mesurant l'évolution de l'énergie de l'impulsion au cours de la propagation. Nous avons mesuré l'énergie de l'impulsion en intégrant le signal sur toute la surface concernée par l'impulsion (sommation de l'intensité de chaque pixel). La figure 5.25 représente les résultats de ces mesures.

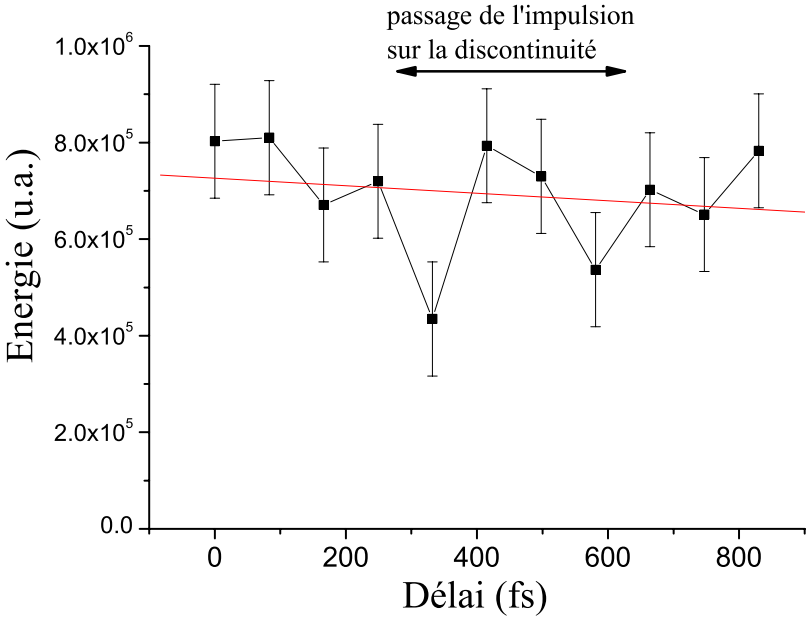


FIG. 5.25: Evolution de l'énergie portée par l'impulsion, en fonction du délai appliqué.

La première observation est qu'aucune perte d'énergie importante n'est associée au passage de l'impulsion au voisinage de la discontinuité. Nous obtenons de plus une perte de 9% de l'énergie pour 160 μm de propagation, ce qui correspond à une perte de 5 cm^{-1} par absorption et diffusion des défauts de surface de la microcavité.

En supposant les modes clos, le facteur de qualité vaut alors :

$$Q = \frac{E}{P_{perdue}}\omega_0 \sim 10^3$$

Cependant, deux points limitent la mesure du facteur de qualité. D'une part, nous devons supposer que les quasi-modes de galerie que nous avons observés sont parfaitement clos, ce qui n'est pas exactement le cas. Nous avons observé que l'interaction avec la discontinuité a des effets sur l'étalement spatial de l'impulsion. La répartition de l'impulsion sur les différents modes de la cavité varie après l'interaction. La résolution de notre expérience n'est pas suffisante pour pouvoir discerner les modes périphériques des modes plus internes. Nous n'avons donc pas pu mesurer la perte d'énergie associée au couplage par la diffraction dans les modes plus internes. Il aurait été possible d'effectuer ce type de mesure si nous avions pu suivre la trajectoire de l'impulsion sur une distance plus longue : il aurait

été alors possible de distinguer progressivement une séparation spatiale entre les modes "internes" et les modes périphériques.

D'autre part, les fluctuations dues au bruit de nos mesures sont supérieures à la perte d'énergie que nous tentons de mesurer. Notre mesure s'interprète alors comme une borne supérieure du facteur de qualité : $Q < 10^4$. Pour comparaison, le facteur de qualité mesuré pour les microlasers circulaires (microdisques et microanneaux) de PMMA-DCM est de l'ordre de 10^3 à 10^4 [23]. Notons par ailleurs que les pertes par diffusion sont plus importantes à 620 nm (émission des microlasers) qu'à 800 nm, ce qui explique en partie le facteur élevé que nous avons mesuré.

Cependant, un facteur de qualité élevé n'est pas nécessairement en contradiction avec le fait que nous n'ayons pu visualiser l'impulsion sur plusieurs tours. En effet, l'énergie de l'impulsion pompe change peu, alors qu'en raison de l'étalement spatial de l'impulsion, son intensité est fortement diminuée, et l'excitation de la fluorescence est également diminuée. Peu après la discontinuité, l'impulsion est "noyée" dans le bruit.

Néanmoins, cette technique de visualisation de la propagation de la lumière avec une résolution temporelle présente un avantage certain : elle permet de localiser les pertes et de quantifier leurs proportions. Ceci pourrait être très utile lors de la validation de schémas de circuits tout optiques par exemple.

5.4.4 Limites de notre dispositif et évolutions possibles

Ce paragraphe est consacré à la description des difficultés technologiques que nous avons rencontrées, ainsi qu'aux propositions d'amélioration du dispositif.

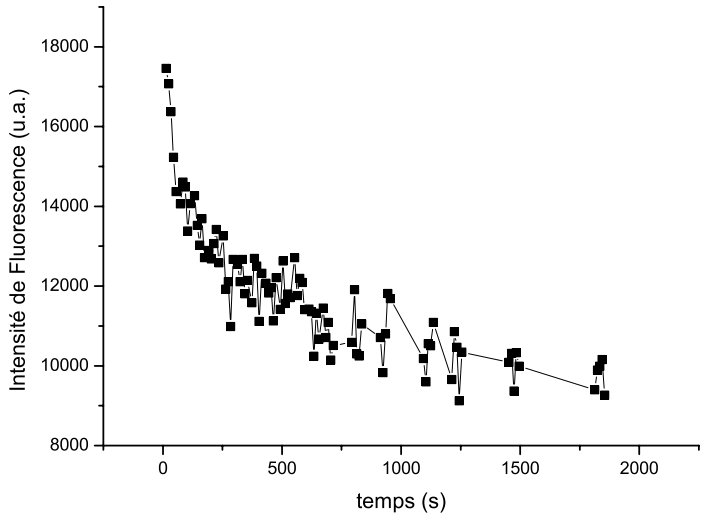


FIG. 5.26: Évolution de l'intensité de fluorescence émise par l'échantillon sous illumination du faisceau sonde. Le temps caractéristique de décroissance est de 130 s.

La principale limitation que nous avons rencontrée est le blanchiment du DCM dopant les microcavités. La figure 5.26 montre l'évolution du signal de fluorescence lorsque la microcavité est illuminée par le faisceau sonde seul. Le temps caractéristique de décroissance est de l'ordre de 130 s. L'intensité lumineuse due aux deux faisceaux n'est pas uniforme sur

toute la surface de la microcavité puisque le faisceau pompe n'illumine que la périphérie de la cavité. De plus, les points de la cavité où a lieu la corrélation des deux impulsions, sont soumis à un blanchiment supplémentaire du fait de la simultanéité des impulsions. Ceci rend la correction du blanchiment difficile, puisqu'elle devrait dépendre à la fois des points de la spirale et de l'historique des mesures.

En pratique, nous avons dû réaliser nos expériences en limitant la durée totale d'illumination des échantillons à la moitié du temps de décroissance du blanchiment, soit une minute, afin de limiter les effets du blanchiment sur les mesures. Nous avons par ailleurs réalisé deux enregistrements de chaque séquence d'images, en diminuant le délai entre les impulsions, puis en l'augmentant, de sorte que la sommation des images aux délais identiques élimine l'effet du blanchiment au premier ordre. De plus, la normalisation permet également de corriger le blanchiment au premier ordre, mais ceci ne corrige pas les variations aux différents points de la cavité.

Trois pistes peuvent être envisagées pour limiter les effets du blanchiment :

- travailler sous atmosphère d'azote diminuerait l'oxydation du colorant et augmenterait la durée de vie des microcavités.
- les boîtes quantiques ("quantum dots") sont moins sensibles au blanchiment, et peuvent être intégrées dans des matrices de PMMA. Des tests approfondis sont cependant nécessaires avant d'utiliser cette technologie, car les paramètres de photolithographie sont certainement différents de ceux du PMMA-DCM. Par ailleurs, les boîtes quantiques sont sujettes à des variations importantes de leur réponse lumineuse ("blinking").
- enfin, il serait possible d'effectuer cette expérience avec des matériaux semiconducteurs, qui sont plus robustes. Pour cela, il serait nécessaire de modifier les longueurs d'onde d'excitation, ce qui serait envisageable avec un amplificateur paramétrique optique (OPA).

Par ailleurs, le rapport signal sur bruit pourrait être amélioré en excitant la fluorescence du DCM par deux photons de longueur d'onde différentes : par exemple le faisceau pompe à 900 nm et le faisceau sonde à 700 nm. Le contraste au niveau de la trajectoire du faisceau pompe serait bien meilleur car celui-ci ne pourrait exciter seul la fluorescence par deux photons. La visualisation du signal en serait grandement améliorée.

Enfin, une autre méthode de visualisation de la propagation d'une impulsion femtoseconde dans un résonateur a été récemment développée [36, 37]. Le champ évanescent de l'impulsion qui se propage dans la structure photonique est couplé dans une pointe de fibre optique, et interfère avec une impulsion référence. Cette technique performante donne accès aux vitesses de phase.

5.5 Simulations FDTD

Notre expérience de suivi dynamique de la trajectoire d'une impulsion femtoseconde dans les modes de galerie nous a permis en particulier de vérifier que les quasi-modes de galerie peuvent être à l'origine de résonances. Le processus de "rétro-diffraction" invoqué par Chern *et al* pour expliquer le processus de couplage de sortie n'a cependant pas été observé. Nous avons émis l'hypothèse que l'onde évanescente associée aux modes de galerie, pouvait être réfléchie sur la discontinuité et être à l'origine du processus de couplage de sortie.

Cependant, notre schéma expérimental ne nous permettait de visualiser que la lumière

piégée à l'intérieur de la microcavité, et non la lumière se propageant vers l'extérieur. Des simulations numériques se sont alors révélées indispensables pour valider l'un ou l'autre des processus invoqués. Les simulations FDTD (pour Finite Difference Time Domain) sont bien adaptées à ce type de problème : elles permettent de propager numériquement, sans approximation, les équations de Maxwell.

A travers cette section, nous décrirons le principe des simulations FDTD, c'est-à-dire l'algorithme de Yee et les conditions aux bords utilisées, ainsi que les résultats obtenus.

Trois codes de simulations différents ont été utilisés : deux logiciels commerciaux (OptiFDTD et FullWave)[6], ainsi qu'un code que j'ai écrit partiellement. Les résultats obtenus grâce à ces trois programme sont très semblables.

5.5.1 L'algorithme de Yee

En 1966, lors de l'apparition des premiers moyens importants de calcul, Kane S. Yee a développé un algorithme permettant de résoudre numériquement les équations de Maxwell pour des situations non solubles analytiquement [38, 39]. Bien qu'ancien, cet algorithme est toujours utilisé, et depuis l'explosion des technologies de l'information, le nombre de publications ayant trait à la technique FDTD – dont le cœur est l'algorithme de Yee – croît exponentiellement avec les années [40, 41]. En effet, la propagation de la lumière dans les cristaux photoniques est souvent simulée par FDTD.

Le principe de cet algorithme est de discrétiser le temps et l'espace sur un réseau de points, puis de résoudre les équations de Maxwell sur ce réseau.

Voici les correspondances entre les représentations analytiques et numériques :

$$\overrightarrow{r} \longrightarrow (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z)$$

$$t \longrightarrow n\Delta t$$

$$f(x) \longrightarrow \frac{f(x+\frac{\Delta x}{2}) + f(x-\frac{\Delta x}{2})}{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) \longrightarrow \frac{f(x+\frac{\Delta x}{2}) - f(x-\frac{\Delta x}{2})}{\Delta x}$$

Δx, Δy, Δz, et Δt sont définis par l'opérateur avant de procéder au calcul. Nous verrons plus loin que des critères de stabilité imposent certaines conditions entre ces paramètres.

Prenons comme exemple l'équation de Maxwell-Ampère dans un milieu non conducteur :

$\frac{\varepsilon(\overrightarrow{r})}{c}\frac{\partial}{\partial t}\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r},t) = \overrightarrow{\text{rot}}\ \overrightarrow{H}$ s'écrit pour la composante E_x :

$$\frac{\partial}{\partial t}\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r},t) = \frac{1}{\varepsilon(\overrightarrow{r})}\left(\frac{\partial H_z}{\partial y}(\overrightarrow{r},t) - \frac{\partial H_y}{\partial z}(\overrightarrow{r},t)\right)$$

[6] Ces logiciels nous ont été gracieusement prêtés par les sociétés Optiwave et Rsoft.

Soit, après discrétisation :

$$\frac{1}{2\Delta t}\left(E_x^{n+1}-E_x^{n-1}\right)= \frac{1}{\varepsilon(i,j,k)}\left[\frac{1}{2\Delta y}\left(H_z^n(i,j+1,k)-H_z^n(i,j-1,k)\right) - \frac{1}{2\Delta z}\left(H_y^n(i,j,k+1)-H_y^n(i,j,k-1)\right)\right] \quad (5.4)$$

De plus, l'algorithme de Yee a deux particularités dans la discrétisation : les six composantes des champs $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{H}$ sont définies et évaluées sur deux grilles spatialement décalées (*cf* figure 5.27). Par ailleurs, les composantes de $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{H}$ ne sont pas évaluées à chaque pas temporel, mais, alternativement, $\overrightarrow{E}$ ou $\overrightarrow{H}$ est calculé à chaque pas. Il s'agit d'un calcul de type "leap-frog" (ou "saut de grenouille"). Ce type de calcul assure la stabilité de la propagation [42].

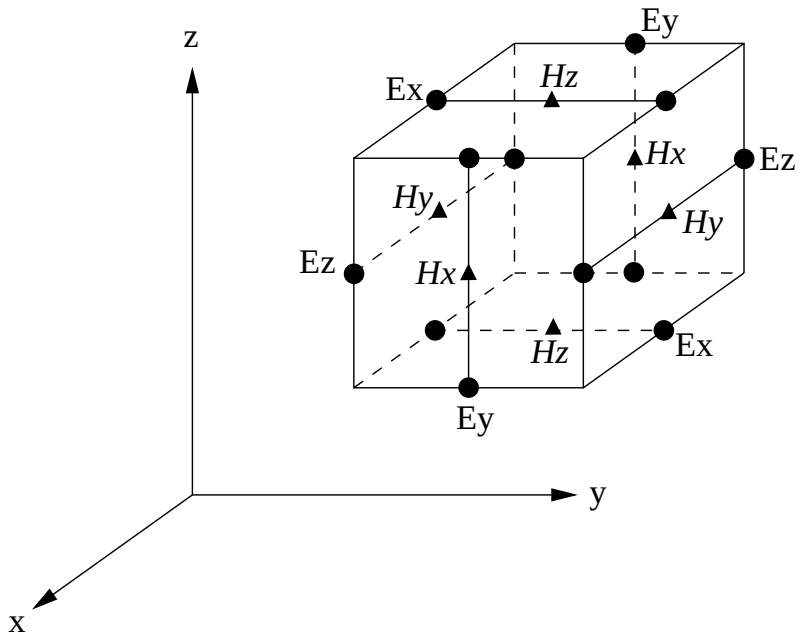


Fig. 5.27: Grille de calcul des champs $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{H}$, introduite par Yee [38].

Ce qui donne alors pour l'équation précédente :

$$E_x^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2},j,k\right)-E_x^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2},j,k\right)= = \frac{1}{\varepsilon\left(i+\frac{1}{2},j,k\right)}\left[\frac{\Delta t}{\Delta y}\left(H_z^n(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k)-H_z^n(i+\frac{1}{2},j-\frac{1}{2},k)\right) - \frac{\Delta t}{\Delta z}\left(H_y^n(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2})-H_y^n(i+\frac{1}{2},j,k-\frac{1}{2})\right)\right] \quad (5.5)$$

Deux critères numériques doivent être vérifiés :

– un critère spatial : la discrétisation ne doit pas être supérieure à $\frac{\lambda}{10}$:

$$\Delta x, \Delta y, \Delta z < \frac{\lambda}{10}$$

– un critère temporel : pour que l'algorithme soit stable, il faut que l'intervalle temporel respecte la condition :

$$v_{\max}\Delta t \leqslant \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta x}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Delta y}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Delta z}\right)^2}$$

où $v_{\max}$ est la vitesse de phase la plus élevée attendue.

Il est évident qu'une telle discrétisation de l'espace et du temps implique de grands besoins en termes de mémoire et de temps de calcul. Nous nous sommes donc limités au cas bidimensionnel.

5.5.2 Conditions aux limites

Les algorithmes FDTD supportent différents types de conditions aux limites :
- les conditions aux limites ouvertes, que nous avons utilisées.
- les conditions aux limites périodiques, performantes dans le cas des cristaux photoniques.
- les conditions aux limites symétriques.
- les conditions hybrides qui combinent plusieurs des conditions précédentes.

Les conditions aux limites ouvertes, qui ont été utilisées pour cette étude, consistent à simuler un espace non limité par la fenêtre de calcul. Pour cela, aucune réflexion ne doit être associée aux limites de cette fenêtre. Le cœfficient de réflexion est annulé en plaçant numériquement autour de l'espace de calcul un milieu totalement absorbant.

A travers les trois logiciels utilisés, nous avons eu recours à trois types de conditions aux limites ouvertes : les conditions de Mur [43], basées sur les équations d'Enquist-Majda [44], les conditions PML (Perfectly Matched Layers : couches parfaitement ajustées) introduites par Bérenger [45, 46] et leur formulation anisotrope (Gedney [47]). Les conditions de Mur, utilisées dans le programme que j'ai partiellement réécrit, sont les moins performantes dans la mesure où elles n'assurent un cœfficient de réflexion parfaitement nul que pour les ondes planes en incidence normale à la fenêtre. Cependant, il est communément admis [39] qu'elles permettent généralement d'abaisser le cœfficient de réflexion d'un ordre de grandeur en intensité. Les conditions PML et UPML, utilisées dans les logiciels Fullwave et OptiFDTD sont relativement ardues à implémenter, en raison de la nécessité d'introduire de nouvelles variables de champs (par exemple : $H_z = H_{zx} + H_{zy}$ pour [45]). Mais elles sont en revanche beaucoup plus performantes.

Dans la suite de notre étude, quel que soit le logiciel employé, nous nous sommes assurés que l'ordre de grandeur des effets que nous voulions observer soit toujours nettement supérieur à l'amplitude des ondes réfléchies aux limites de la fenêtre de calcul. De plus, comme nous avons simulé la propagation d'une impulsion brève, il est relativement aisé de discerner les ondes réfléchies aux limites. L'élargissement de la fenêtre de calcul permet, le cas échéant, d'éviter leur interaction avec l'impulsion objet de l'étude.

5.5.3 Validation de l'approche

En utilisant les logiciels commerciaux, notre premier intérêt s'est porté sur la validation de notre approche des paramètres à utiliser. C'est pourquoi, nous avons cherché à simuler la propagation de l'impulsion dans une microcavité spirale à grande échelle.

Le temps et la résolution nécessaires au calcul du parcours d'une impulsion femtoseconde le long de toute la circonférence d'une spirale étant prohibitifs, nous avons simulé la propagation d'une impulsion sur environ un tiers de la circonférence d'une spirale, comprenant la discontinuité. En effet, plus la distance parcourue est longue, plus les effets des erreurs numériques augmentent. Donc, plus la longueur de parcours est grande, plus la précision requise est grande. Le diamètre de la spirale utilisé pour ce calcul est de 35 μm, l'indice est de $n = 1{,}5$. Bien que le diamètre utilisé dans la simulation soit inférieur à celui des microcavités PMMA-DCM, les résultats sont *a priori* comparables, puisque les ordres de grandeur des dimensions caractéristiques sont les mêmes.

L'étape la plus complexe est alors celle de l'implémentation des conditions initiales : pour propager l'impulsion à partir d'une position interne à la cavité, il faudrait connaître exactement la répartition de l'impulsion sur les modes de galerie [7], et surtout avoir la possibilité de les implémenter à travers les logiciels utilisés. Ceci n'est hélas pas le cas.

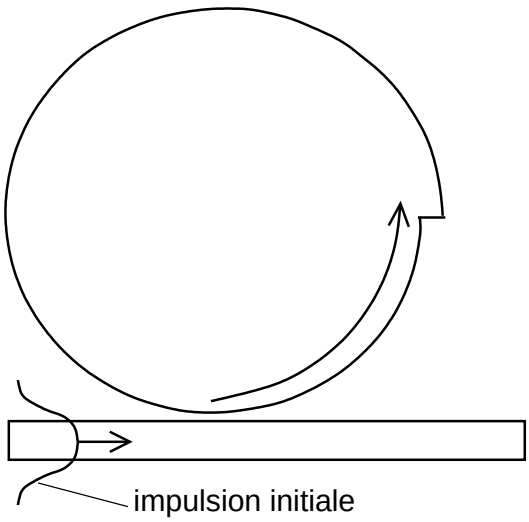


FIG. 5.28: L'excitation des modes de galerie est simulée grâce au couplage évanescent d'une impulsion se propageant dans un guide d'onde proche de la cavité en spirale.

Nous avons alors eu recours au schéma représenté figure 5.28 : l'impulsion à 800 nm est injectée par couplage évanescent depuis un guide d'onde, vers les modes de galerie de la spirale. La figure 5.29 compare alors les résultats de cette simulation avec les mesures que nous avons réalisées précédemment. Comme dans l'expérience, l'impulsion se diffracte sur la discontinuité dans un cône de 30° avant d'être couplée à nouveau dans les modes de galerie.

Une légère différence est cependant perceptible : après l'interaction avec la discontinuité, l'impulsion est couplée dans des modes plus internes pour la simulation que dans la réalité. Ceci provient seulement d'un problème géométrique : le rayon de courbure de la

[7] Il faudrait pour cela extrapoler la théorie de Mie au cas d'une spirale.

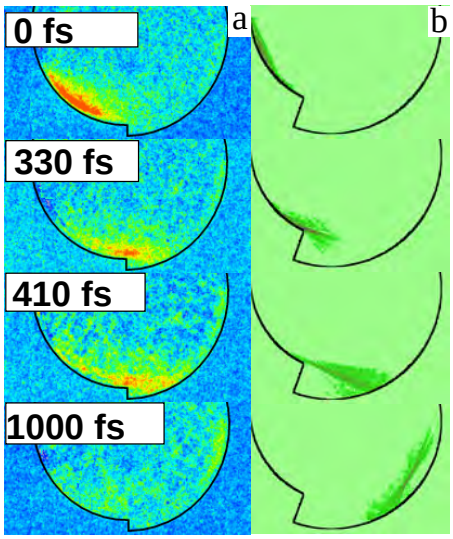


FIG. 5.29: Propagation au niveau de la discontinuité de la spirale : comparaison entre l'expérience (a) et la simulation FDTD (b).

spirale est plus faible dans le cas de la simulation que dans la réalité, pour des raisons de temps de calcul, et la lumière est donc moins confinée en surface après l'interaction.

En conclusion, l'excellent accord observé permet de valider notre approche du problème. Cependant, comme nous l'avons évoqué plus haut, la simulation à grande échelle ne permet pas d'avoir une résolution suffisante pour obtenir des résultats précis sur les faibles intensités. L'étude suivante est alors consacrée à la simulation de l'interaction de l'impulsion femtoseconde sur la discontinuité.

5.5.4 Calcul précis au niveau de la discontinuité

Modèle utilisé

La grille de calcul que nous avons utilisée est de 400×1000 points et 10000 itérations temporelles. La résolution spatiale est de $\mathrm{d}x = \mathrm{d}y = 25$ nm et la résolution temporelle de $\mathrm{d}t = 0{,}04$ fs. Ces paramètres correspondent à une fenêtre de 10 par 25 μm, et une propagation de l'impulsion pendant 4 ps. Pour plus de clarté, nous avons effectué les simulations pour des durées d'impulsion de 5 fs. En effet, une impulsion de 100 fs aurait occupé la totalité de la fenêtre de calcul et masqué les différents processus.

Sur cette fenêtre restreinte, comme dans l'étude précédente, il est malaisé d'implémenter les modes de galerie, tout comme l'excitation des modes de galerie par couplage évanescent. Le schéma utilisé a alors été celui présenté sur la figure 5.30 : une impulsion à 800 nm, de profil spatial gaussien se propage dans un milieu d'indice $n = 1{,}5$ jusqu'à rencontrer une interface plane avec le vide, plan par rapport auquel la direction de propagation est en incidence supercritique. Il y a donc génération d'une onde évanescente se propageant le long du plan, de façon similaire à la propagation dans les modes de galerie. Nous avons alors limité cette interface, de façon à reproduire la discontinuité des microcavités en spirale.

Enfin les processus étant linéaires, nous avons réalisé cette étude en utilisant une impulsion polarisée en mode TE : $H_z = E_x = E_y = 0$. Par manque de temps, nous n'avons pu comparer la totalité de nos résultats dans les deux polarisations TE et TM, mais quelques

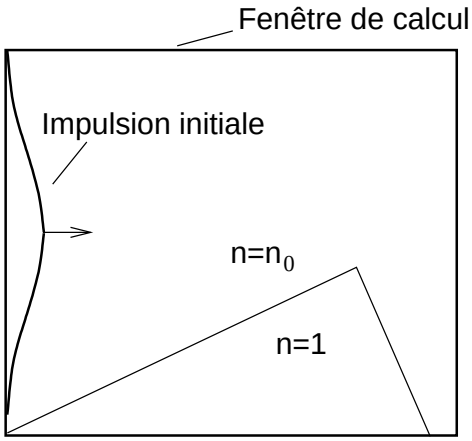


FIG. 5.30: Schéma de la fenêtre de calcul utilisée pour modéliser la trajectoire de l'impulsion femtoseconde sur la discontinuité. L'impulsion se propage dans un milieu d'indice n_0, en incidence super-critique sur une interface avec le vide. Cette interface est limitée, simulant ainsi la discontinuité de la spirale.

simulations réalisées dans ce sens indiquent que les comportements sont très similaires mais non identiques, comme nous pouvions le pressentir.

Un processus original de couplage de sortie

La figure 5.31 présente une séquence de cartographies de l'amplitude du champ électrique, au cours de la propagation de l'impulsion. L'onde évanescente est nettement visible sur les premières images. Nous observons alors qu'au niveau de la discontinuité, une onde propagative prend naissance et se propage à rebours : une partie de l'onde évanescente a été couplée vers l'extérieur de la microcavité.

Nous avons alors varié l'angle d'incidence et mesuré l'angle de sortie pour un indice du milieu intérieur $n = 2{,}6$ (indice de l'InGaN). Ces résultats sont représentés sur la figure 5.32.

Nous pouvons observer que pour des angles tendant vers 90°, l'angle de sortie tend vers 40°, ce qui correspond exactement à l'angle d'émission laser des microcavités spirale en InGaN.

Nous avons réalisé une simulation identique pour un angle d'incidence de 80°, pour un matériau d'indice $n = 1{,}5$ (indice du PMMA-DCM), et cette fois, l'angle de sortie est inférieur : il est de 15°, ce qui peut également correspondre à l'angle de l'émission laser observée dans les microlasers PMMA-DCM.

Ces simulations ont été répétées pour des impulsions centrées à 400 et 600 nm : l'angle de sortie est identique dans les trois cas, ce qui indique que le processus de couplage de sortie n'est pas un effet de la nature ondulatoire de la lumière.

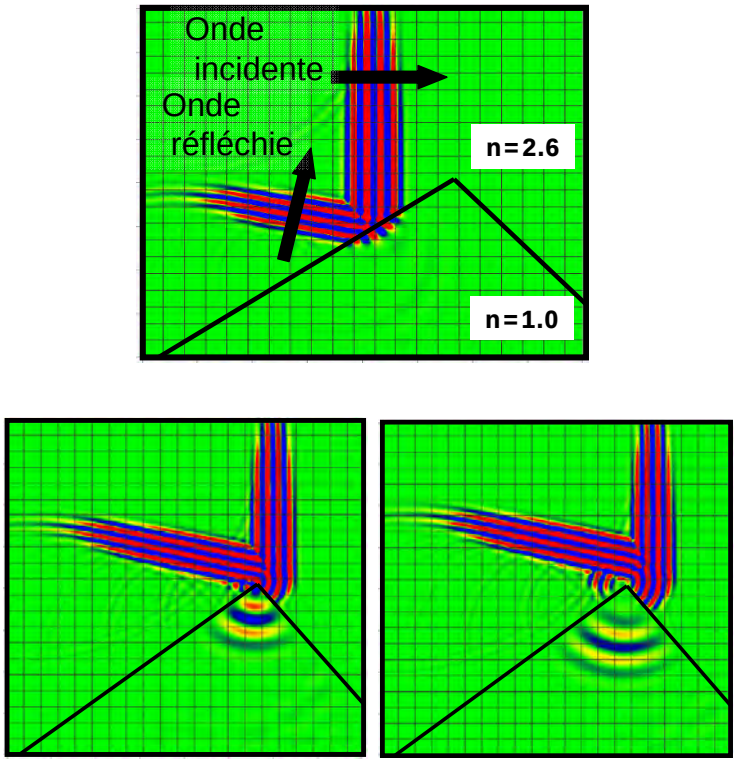


FIG. 5.31: Séquence de cartographies de l'amplitude du champ électrique, lors de la simulation de la propagation de l'impulsion au niveau de la discontinuité. Une fraction de l'onde évanescente devient propagative, et se propage à l'extérieur de la cavité, dans le vide.

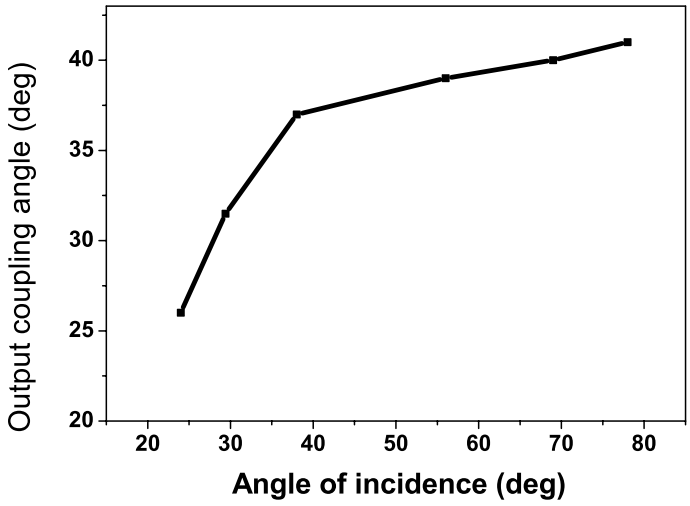


FIG. 5.32: Angle de sortie de l'onde couplée vers l'extérieur, en fonction de l'angle d'incidence. L'angle de sortie est mesuré par rapport à la normale au méplat de la cavité (*ie* parallèlement à l'interface cavité/vide. L'indice "intérieur" est $n_0 = 2{,}6$).

Origine du processus : réflexion de l'onde évanescente

Afin de comprendre l'origine du processus faisant naître cette impulsion en dehors de la microcavité, nous avons augmenté l'angle de la discontinuité : nous l'avons fait évoluer de $\frac{\pi}{2}$ à $\frac{\pi}{2} + \alpha$, en variant α entre 0 et 50° (*cf* figure 5.33).

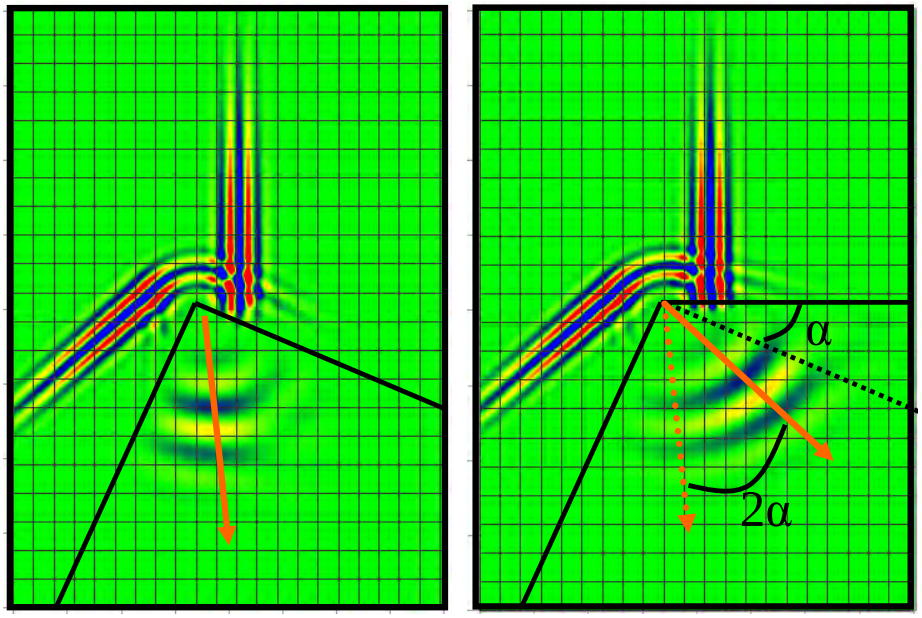


FIG. 5.33: Comparaison des angles de sortie lorsque l'angle de la discontinuité passe de $\pi/2$ à $\pi/2 + \alpha$.

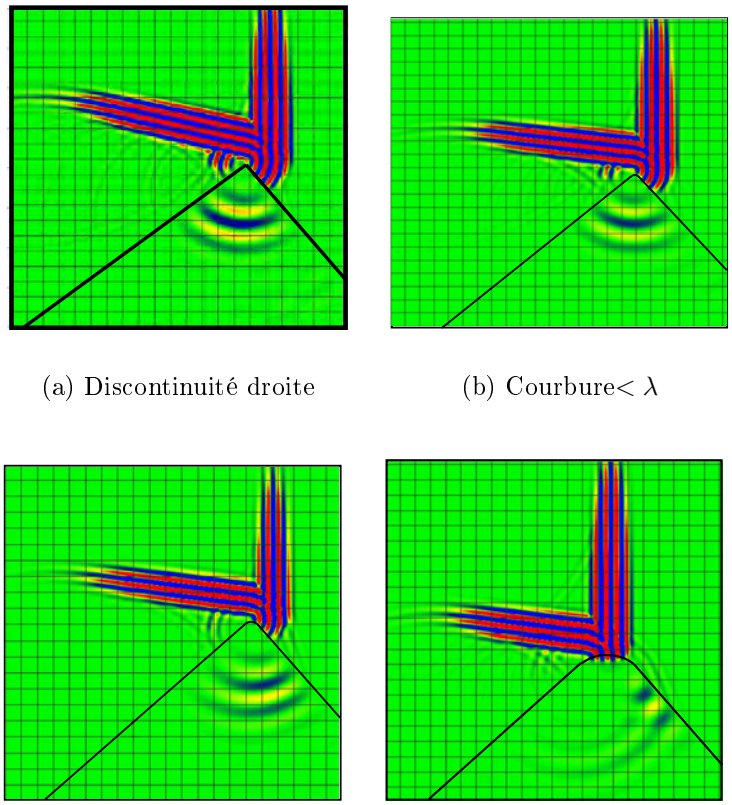
L'onde sortante est alors défléchie d'un angle 2α. Ceci démontre qu'il s'agit, comme l'hypothèse en avait été faite, de la réflexion de l'onde évanescente à l'interface vide-méplat. Nous avons de plus calculé l'énergie de l'impulsion sortante : pour le cas du PMMA, elle correspond à environ 12% de l'énergie associée à l'onde évanescente. Cette proportion est justement celle du facteur de réflexion à l'interface vide/PMMA.

Un processus sensible à la qualité de gravage de la discontinuité

Dans la dernière partie de nos simulations, nous nous sommes intéressés aux effets de la qualité de l'angle de la discontinuité sur la direction de l'onde émise. Nous avons alors remplacé l'angle de la discontinuité par un quart de cercle dont nous avons varié le rayon. En dessous d'un rayon proche de la longueur d'onde, l'effet observé est identique au cas de la discontinuité à angle "droit". Ceci permet en particulier de vérifier que le processus observé est bien physique, et non dû à un artefact numérique.

Au-delà de ce rayon, l'angle d'émission augmente : par exemple, il est proche de 90° pour un rayon de 2λ, un indice "intérieur" $n_0 = 2{,}6$ et un angle d'incidence de 50° (*cf* figure 5.34).

Ainsi, le processus de réflexion de l'onde évanescente est très sensible à la qualité de gravage de la discontinuité : si la discontinuité est trop arrondie, l'émission associée à la réflexion de l'onde évanescente tendra vers 90°.



(a) Discontinuité droite (b) Courbure$< \lambda$

(c) Courbure$\sim \lambda$ (d) Courbure$>> \lambda$

FIG. 5.34: Evolution de l'angle d'émission en fonction du rayon de courbure de la discontinuité, pour un indice de réfraction $n = 2{,}6$.

Comparaison avec le modèle proposé par Chern *et al* [28]

Outre la découverte d'un processus original de couplage de sortie, la figure 5.35 nous permet d'observer la diffraction dans les directions contre-propagatives invoquée par Chern *et al* pour expliquer le couplage des modes de $m < 0$ aux modes $m > 0$. L'intensité diffractée dans la direction de l'onde évanescente est du même ordre de grandeur que l'intensité de l'onde sortante, issue de la réflexion de l'onde sur le méplat.

De ce fait, nos résultats ne contredisent pas le modèle proposé par Chern *et al* . Les deux processus de couplage de sortie proposés expliquent l'émission observée. Ces processus de sortie sont donc vraisemblablement compétitifs.

Une réserve concerne cependant l'émission laser des microcavités PMMA-DCM : la qualité de gravure par photolithographie étant de l'ordre de la longueur d'onde, le couplage de sortie par onde évanescente n'est peut-être pas responsable de l'émission à 10°, mais pourrait correspondre au plus faible lobe d'émission à 90° (*cf* figure 5.3 page 92) : lorsque l'angle du méplat avec la cavité est trop arrondi, l'émission est plutôt située vers 90° d'après les calculs effectués au paragraphe précédent.

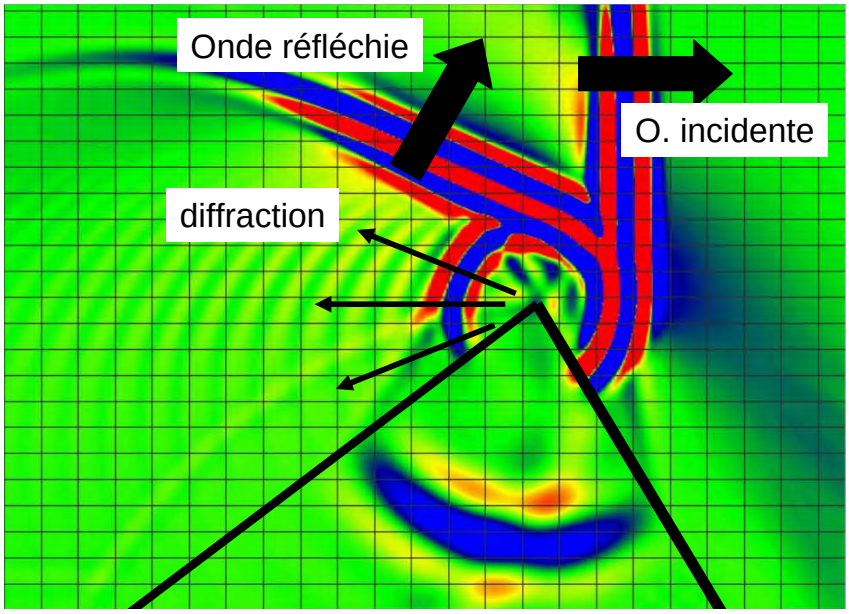


FIG. 5.35: Une onde diffractée dans la direction contraire à celle de l'onde incidente est également observée, comme le suggère le modèle proposé par Chern *et al* (*cf* figure 5.7).

Conclusion

La propagation dans le temps et l'espace d'une impulsion femtoseconde a été étudiée dans les modes de galerie d'une cavité de géométrie spirale grâce à une expérience de dynamique pompe-sonde dans une microcavité de polymère dopé par un colorant (PMMA-DCM).

Cette étude a permis de vérifier que la discontinuité de la spirale n'était pas incompatible avec une quasi-fermeture des modes de galerie. Le seuil de détection de l'expérience est resté cependant trop élevé pour permettre d'infirmer ou de confirmer le modèle de couplage de sortie proposé par Chern *et al.*

La simulation FDTD a alors permis d'étudier un nouveau schéma de couplage de sortie : l'onde évanescente associée aux modes de galerie, sur lesquels s'établissent les modes laser, se réfléchit sur le méplat de la spirale, donnant naissance à une onde propagative, dont la direction est liée à l'indice relatif de la cavité et est indépendante de la longueur d'onde.

Cependant, aucun des résultats, obtenus expérimentalement ou par simulation, ne permet actuellement de savoir quel est, des deux processus de couplage de sortie envisagés, celui impliqué dans l'émission des microlasers spirale. Il est probable que ces deux couplages de sortie soient compétitifs et que leur intensité relative dépende à la fois du pompage et de la qualité de la gravure.

Les performances, en termes de bruit et de seuil de détection, du dispositif expérimental utilisé pourront être nettement améliorées sur des études de semi-conducteur, moins sensibles au blanchiment, et de meilleure qualité surfacique. Malgré ses imperfections, ce dispositif a néanmoins montré qu'il était adapté à la mesure des facteurs de qualité et à la détection des pertes dans les dispositifs d'optique intégrée. L'utilité de l'approche dynamique face à l'approche spirale a également été mise en évidence, pour l'étude des microcavités optiques. De nouvelles études sont envisagées, concernant la propagation de la lumière dans des microcavités chaotiques.

Bibliographie

[1] W. von Klitzing, R. Long, V.S. Ilchenko, J. Hare, and V. Lefèvre Seguin. Frequency tuning of the whispering gallery modes of silica microspheres for cavity QED and spectroscopy. *Optics Letters*, 26(166), 2001.

[2] V. Lefèvre, J.C . Knight, V. Sandoghdar, D.S. Weiss, J. Hare, J.M. Raimond, and S. Haroche. Very high Q whispering-gallery-modes in silica microspheres for cavity QED experiments. In R.K. Chang and A.J. Campillo, editors, *Optical processes in microcavities*, page 101. World Scientific, 1996.

[3] V. Van, T.A. Ibrahim, K. Ritter, P.P. Absil, F.G. Johnson, R. Grover, J. Goldhar, and P.-T. Ho. All-optical nonlinear switching in GaAs-AlGaAs microring resonators. *IEEE Phot. Tech. Lett*, 14(1) :74–76, 2002.

[4] B.E. Little, S.T. Chu, H.A. Haus, J. Foresi, and J.P. Laine. Microring resonator channel dropping filters. *Journal of Lightwave Technology*, 15 :998, 1997.

[5] C. Manolatou, M.J. Kahn, S. Fan, P.R. Villeneuve, H.A. Haus, and J.D. Joannopoulos. Coupling of mode analysis of resonant channel add-drop filters. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 35 :1322, 1999.

[6] C.Y. Fong and A.W. Poon. Mode field pattern and preferential mode coupling in planar waveguide-coupled square microcavities. *Optics Express*, 11(22) :2897–2904, 2003.

[7] C. Li, N. Ma, and A.W. Poon. Waveguide-coupled octogonal microdisk channel add-drop filters. *Optics Letters*, 29(5) :471–473, 2004.

[8] I. Protsenko, P. Domokos, J. Hare, V. Lefèvre, J.M. Raimond, and L. Davidovich. Quantum theory of the thresholdless laser. *Phys. Rev. A*, 59 :1667, 1999.

[9] W. von Klitzing, E. Jahier, R. Long, F. Lissilour, V. Lefèvre, J. Hare, J.M. Raimond, and S. Haroche. Very low threshold lasing in Er^{3+} doped ZBLAN microsphere. *Electronic Letters*, 35 :1745, 1999.

[10] D.V. Armani, T.J. Kippenberg, S.M. Spillane, and K.J. Vahala. Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip. *Nature*, 421(6926) :925, 2003.

[11] J.U. Nöckel, A.D. Stone, G. Chen, H. Grossman, and R.K. Chang. Directional emission from asymmetric resonant cavities. *Optics Letters*, 21 :1609, 1996.

[12] J.U. Nöckel and A.D. Stone. Ray and wave chaos in asymmetric resonant cavities. *Nature*, 385(45), 1997.

[13] C. Gmachl, F. Capasso, E.E. Narimanov, J.U. Nöckel, A.D. Stone, J. Faist, D.L. Sivco, and A.Y. Cho. High-power directional emission from microlasers with chaotic resonators. *Science*, 280 :1556–1564, 1998.

[14] H.G.L. Schwefel, N.B. Rex, H.R. Tureci, R.K. Chang, A.D. Stone, T. Ben-Messaoud, and J. Zyss. Dramatic shape sensitivity of directional emission patterns from similarly deformed cylindrical polymer lasers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21(5) :923–34, 2004.

[15] T. Ben-Messaoud, D. Wright, E. Toussaere, S.X. Dou, and J. Zyss. Laser threshold of polymer cylindrical microresonators. *Synt. Met.*, 138 :347–351, 2003.

[16] G.D. Chern, A.W. Poon, R.K. Chang, T. Ben-Messaoud, O. Alloschery, E. Toussaere, J. Zyss, and S.Y. Kuo. Direct evidence of open ray orbits in a square two-dimensional resonator of dye-doped polymers. *Optics Letters*, 29(14) :1674–1676, 2004.

[17] A.L. Matin, D.K. Armani, L. Yang, and K.J. Vahala. Replica-molded high-Q polymer microresonators. *Optics Letters*, 29(6) :533–535, 2004.

[18] http ://darkwing.uoregon.edu/ noeckel/microlasers.html.

[19] Y. Baryshnikov, P. Heider, W. Parz, and V. Zharnitski. Whispering gallery modes inside asymmetric resonant cavities. *Physical Review Letters*, 93(13), 2004.

[20] Q.Y. Lu, X.H. Chen, W.H. Guo, L.J. Yu, Y.Z. Huang, J. Wang, and Y. Luo. Mode characteristics of semiconductor equilateral triangle microcavities with side length of $5 - 20$ μm. *IEEE Phot. Tech. Lett*, 16(2) :359–61, 2004.

[21] T. Ling, L. Liu, Q. Song, L. Xu, and W. Wang. Intense directional lasing from a deformed square-shaped organic-inorganic hybrid glass microring cavity. *Optics Letters*, 28(19) :1784–1785, 2003.

[22] G.D. Chern, A.W. Poon, and R.K. Chang. Directional laser emission from square, spiral and mismatched semi-circular dye-doped polymer based micropillar cavities. In *IEEE Quantum Electronics & Laser Science Conference*, number 02CH37338, pages 25–26, 2002.

[23] T. Ben-Messaoud. *Effet laser en microcavités symétriques et asymétriques à base de polymère luminescent.* PhD thesis, École Normale Supérieure de Cachan, 2003.

[24] N. Ma, F.K.L . Tung, S.F. Lui, and A.W. Poon. Hexagonal micro-pillar cavities : multimode resonances and open-loop resonance linewidth broadening. In *Proceedings of SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, volume 4986, pages 153–60, 2003.

[25] A. Mekis, J.U. Nöckel, G. Chen, A.D. Stone, and R.K. Chang. Ray chaos and Q-spoiling in lasing droplets. *Physical Review Letters*, 75 :2682, 1995.

[26] J.U. Nöckel, A.D. Stone, and R.K. Chang. Q spoiling and directionality in deformed ring cavities. *Optics Letters*, 19 :1683, 1994.

[27] T. Ben-Messaoud and J. Zyss. Unidirectional laser emission from polymer-based spiral microdisks. *Applied Physics Letters*, 86(24), 2005.

[28] G.D. Chern, H.E. Tureci, A.D. Stone, R.K. Chang, M. Kneissl, and N.M. Johnson. Unidirectional lasing from InGaN multiple-quantum-well spiral-shaped micropillars. *Applied Physics Letters*, 83(9) :1710–12, 2003.

[29] M. Kneissl, M. Teepe, N. Miyashita, N.M. Johnson, G.D. Chern, and R.K. Chang. Current-injection spiral-shaped microcavity disk laser diodes with unidirectional emission. *Applied Physics Letters*, 84(14) :2485–2487, 2004.

[30] H. Türeci. *Wave chaos in dielectric resonators : asymptotic and numerical approaches.* PhD thesis, Yale University, 2003.

[31] J.P. Wolf, Y.L. Pan, G.M. Turner, M.C. Beard, C.A. Schmuttenmaer, S. Holler, and R.K. Chang. Ballistic trajectories of optical wave packets within microcavities. *Phys. Rev. A*, 64 :023808, 2001.

[32] J. Sansregret, J.M. Drake, W.R.L. Thomas, and M.L. Lesiecki. Light transport in planar luminescent solar concentrators : the role of DCM self-absorption. *Applied Optics*, 22(4) :573–7, 1983.

[33] C. Xu, J. Guild, and W.W. Webb. Determination of absolute two-photon excitation cross sections by *in-situ* second order autocorrelation. *Optics Letters*, 20(23) :2372–2374, 1995.

[34] P. Labbé. *Étude de solutions polymères pour la radio sur fibre.* PhD thesis, École Normale Supérieure de Cachan, 2001.

[35] S.C. Hill and R.E. Benner. Morphology-dependant resonances. In P.W. Barber and R.K. Chang, editors, *Optical effects associated with small particles.* World Scientific, 1988.

[36] H. Gersen, J.P. Korterik, N.F. van Hulst, and L Kuipers. Tracking ultrashort pulses through dispersive media : experiment and theory. *Physical Review E*, 68 :026604, 2003.

[37] M.L.M. Balistreri, H. Gersen, J.P. Korterik, L. Kuipers, and N.F. van Hulst. Tracking femtosecond laser pulses in space and time. *Science*, 294 :1080–1082, 2001.

[38] K.S. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotopic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, AP-14(3) :302–307, 1966.

[39] A. Taflove and M.E. Brodwin. Numerical solution of steady-state electromagnetic scattering problems using the time-dependent Maxwell's equations. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 23(8) :623–630, 1975.

[40] A. Tavlove. *Computational Electrodynamics : The Finite-Difference Time-Domain Method.* Artech House, Boston, 1998.

[41] K.L. Shlager and J.B. Schneider. A selective survey of the finite-difference time-domain literature. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 37(4) :39–56, 1995.

[42] Numerical Recipes. Disponibles à l'adresse : www.nr.com.

[43] G. Mur. Absorbing boundary conditions for the finite-difference approximation of the time-domain electromagnetic field equations. *IEEE Trans. Electromagnetic Compatibility*, 23(4) :377–382, 1981.

[44] B. Enquist and A. Majda. Absorbing boundary conditions for the numerical simulation of waves. *Mathematics of Computation*, 31 :629–651, 1977.

[45] J.P. Béranger. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *J. Comput. Phys.*, 114(1) :185–200, 1994.

[46] J.P. Béranger. Three-dimensional perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *J. Comput. Phys.*, 127 :363–379, 1996.

[47] S.D. Gedney. An anisotropic perfectly matched layer-absorbing medium for the truncation of FDTD lattices. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 44 :1630–1639, 1996.

Conclusion et perspectives

Les résultats présentés dans ce travail ont trait à différents aspects de la spectroscopie ultrabrève et de ses applications, entre autres à l'analyse de particules d'aérosols. La finalité essentielle de ces travaux est de permettre un diagnostic optique fiable et complet de particules d'aérosols d'origine biologique.

La spectroscopie de fluorescence classique ne permettant pas de différencier de façon fiable les particules biologiques parmi des particules issues de suies de combustion, nous avons proposé une approche utilisant la dynamique moléculaire des fluorophores des particules d'aérosols pour révéler une signature spécifique de leur nature biologique ou non-biologique. Ainsi, nous avons mis en évidence qu'en utilisant un schéma d'excitation à deux impulsions de type " pompe-pompe", le tryptophane et la riboflavine présentent une dépopulation de l'état excité induite par la seconde impulsion, qui conduit à l'extinction partielle de leur fluorescence, contrairement au naphtalène qui présente pourtant des caractéristiques spectrales semblables. Des comportements identiques ont été observés respectivement pour des bactéries et du gazole, choisi pour simuler les suies de combustion. Ce schéma permet d'améliorer d'un facteur 25 la discrimination entre des particules d'aérosols d'origine biologique et des particules non biologiques (suies de combustion). L'origine du délai pompe-pompe conduisant à l'extinction partielle de la fluorescence du tryptophane et des bactéries n'est pas encore totalement élucidée. Une étude de l'indole devrait apporter des informations utiles à la compréhension de ce délai.

S'il permet d'améliorer la distinction biologique/non biologique, ce schéma d'excitation ne permet pas de distinguer deux particules biologiques de pathogénie différente. Pour cela, nous avons entrepris des travaux pour utiliser la technique de contrôle cohérent optimal. Il s'agit alors, en utilisant le même schéma d'excitation pompe-pompe, de façonner l'une ou l'autre des impulsions d'excitation pour augmenter la sélectivité du diagnostic. Pour diverses raisons, vraisemblablement techniques et physiques, le contrôle de la phase et de l'amplitude spectrales de l'impulsion à 800 nm n'a pas donné de résultats intéressants. Dans une collaboration avec le groupe de H. Rabitz de Princeton, nous concentrons donc nos efforts actuels au contrôle de la première impulsion (à 400 nm ou 270 nm selon le fluorophore excité) qui, en permettant d'atteindre le niveau électronique S_1, est sans doute plus sensible à la dynamique moléculaire du fluorophore dans son environnement moléculaire. Nous envisageons d'ailleurs de mener une étude sur le tryptophane dans différents sites protéiniques. En effet, tant pour l'identification de bactéries que pour la microscopie « fonctionnelle » de tissus biologiques, une identification des protéines par sonde de fluorescence « naturelle » apparaît très pertinente.

En raison de leur puissance crête élevée, les impulsions ultrabrèves permettent de générer des plasmas au cœur des microparticules. L'identification de particules d'aérosols par spectroscopie LIBS femtoseconde est donc une voie de recherche prometteuse. Dans ce contexte, nous avons étudié, grâce à une expérience d'imagerie pompe-sonde, la dynamique

de génération ultrarapide d'un plasma ultralocalisé au sein d'une microgouttelette d'eau. Des expériences récemment entreprises au laboratoire semblent par ailleurs montrer que la génération de plasma par une impulsion femtoseconde fait apparaître des signatures de groupements moléculaires plutôt qu'atomiques, ce qui devrait faciliter la caractérisation des structures moléculaires des particules.

D'autres voies d'identifications basées sur la signature des liaisons moléculaires peuvent être envisagées pour l'identification de particules d'aérosols. En particulier, la spectroscopie CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) en régime femtoseconde a été récemment proposée par M.O. Scully et peut être également candidate pour le contrôle cohérent optimal.

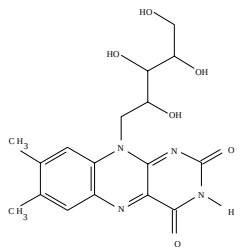
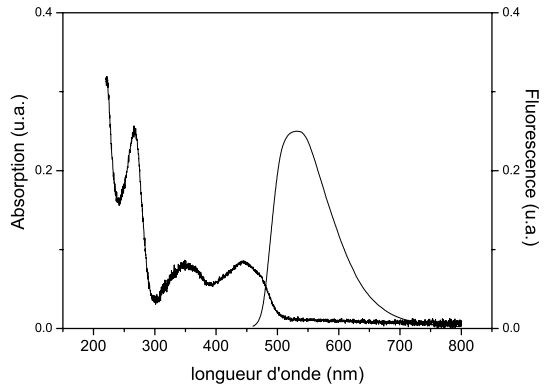
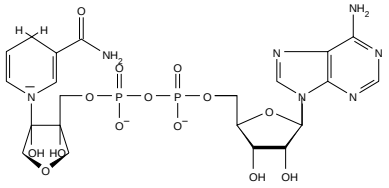
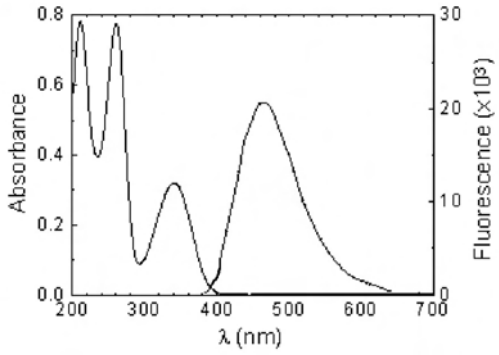
Afin de générer à distance , dans l'atmosphère, les effets non linéaires décrits ci-dessus (absorption mutiphotonique, génération de plasma, CARS), la propagation par filamentation d'impulsions ultrabrèves est idéale car elle permet de contrecarrer les effets de la diffraction et de transporter sur de longues distances de hautes intensités lumineuses. Nous avons montré en laboratoire, que, de façon inattendue, le processus de filamentation peut même survivre à l'interaction avec les microgouttelettes des nuages. Ce résultat ouvre des perspectives intéressantes en particulier dans le domaine de la détection par LIDAR non-linéaire de bioaérosols.

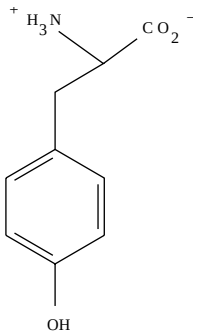
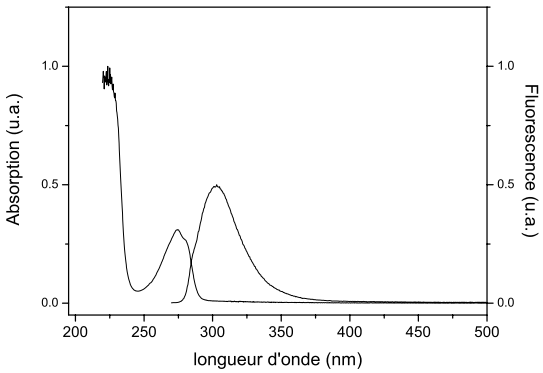
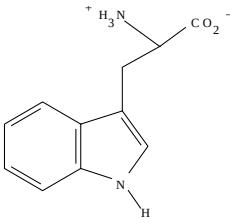
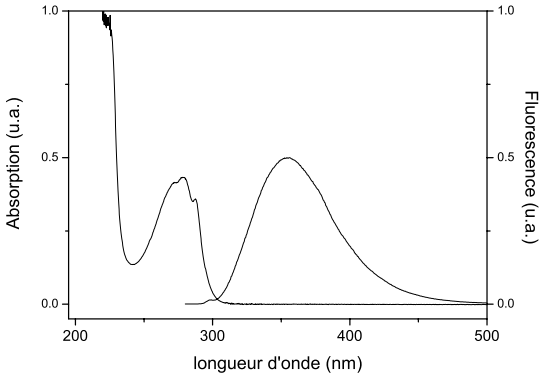
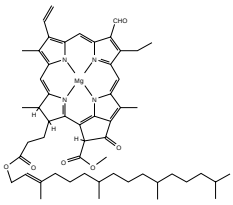
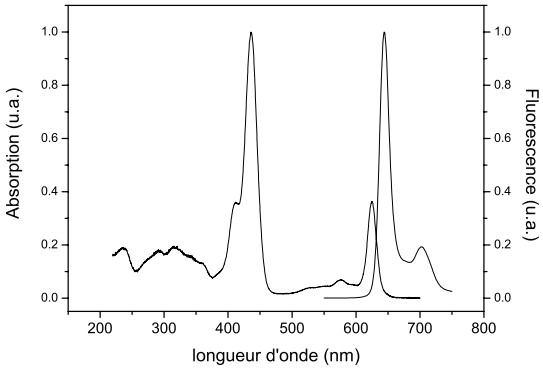
Enfin, dans une dernière partie, nous avons appliqué les techniques pompe-sonde déjà utilisées pour les études de microgouttelettes, au cas bidimensionnel de microcavités laser. Un schéma de corrélation d'impulsions femtoseconde par fluorescence excitée à deux photons a été proposé et mis en œuvre pour étudier la propagation d'une impulsion dans les modes de galerie d'une microcavité de forme spirale. Afin d'étudier les processus de couplage de sortie, des simulations FDTD ont été implémentées et se sont révélées particulièrement pertinentes pour compléter nos observations. Un processus original de couplage de sortie a ainsi été mis en évidence, basé sur la réflexion propagative d'une onde évanescente. De nouvelles structures de microlasers, donnant lieu à des émissions laser plus directives, pourraient être testées dans un proche avenir en tirant profit de ce processus.

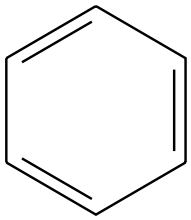
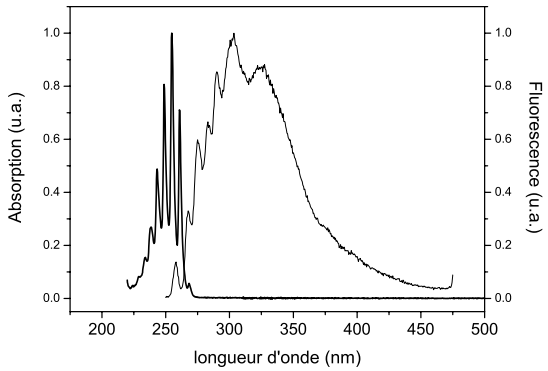
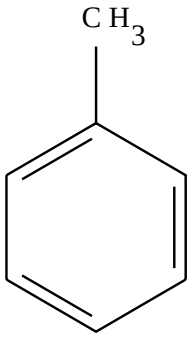
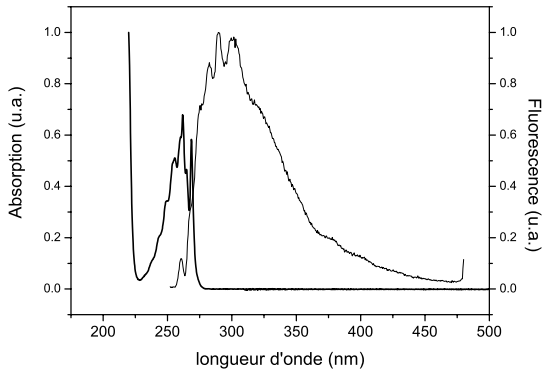
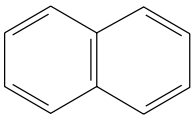
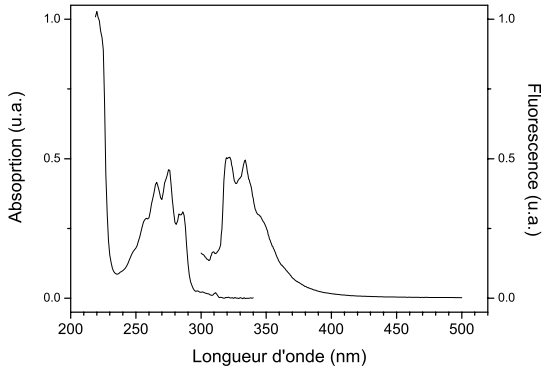
L'expertise développée pour les simulations FDTD pourra être également utilisée avantageusement pour l'étude de particules d'aérosols, y compris en régime non-linéaire. Les simulations actuelles sont en effet restreintes à la théorie de Mie généralisée au cas d'ellipsoïdes ou au tracé de rayons. Les simulations FDTD permettront de prendre en compte dans le calcul les effets de processus non-linéaires pour l'étude de particules d'aérosols non sphériques.

Fluorophores biologiques et non-biologiques

Dans cette annexe sont répertoriés les principaux fluorophores biologiques, ainsi qu'une partie des fluorophores "non-biologiques" qui sont issus des suies de combustion. Le but est ici de mettre en évidence les similarités de leurs architectures moléculaires et de leurs propriétés spectrales.

Riboflavine		
NADH		

Tyrosine		
Tryptophane		
Chlorophylle		

Benzène		
Toluène		
Naphtalène		

Ainsi, les fluorophores contenus dans les particules d'aérosols sont des aromatiques, polyaromatiques ou des polycycliques. Leurs bandes d'absorption se situent dans l'UV : généralement à 260 et 200 nm. On remarque enfin que les spectres de fluorescence des fluorophores non-biologiques sont comparables à celui du tryptophane (spectres autour de 350 nm).

En pratique, ces fluorophores subissent des environnements moléculaires très divers, qui translatent les bandes d'absorption et d'émission parfois sur plusieurs dizaines de nanomètres. Par conséquent, la spectroscopie de fluorescence classique ne permet pas leur

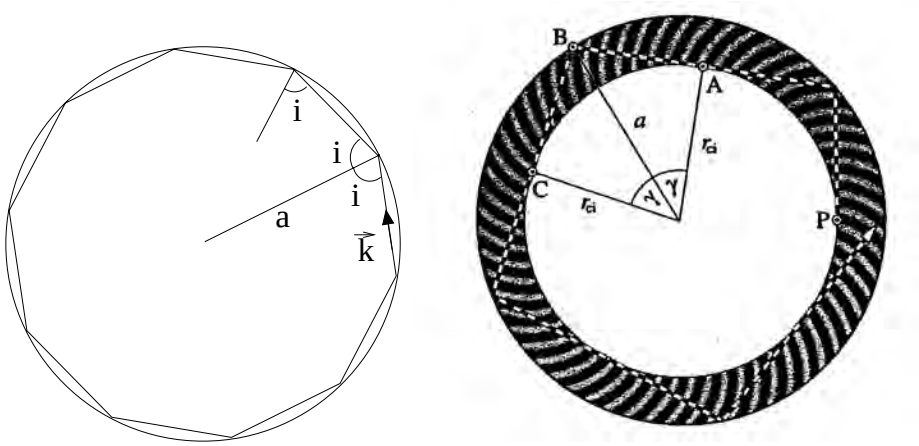
identification précise. C'est la raison de l'approche de dynamique moléculaire proposée au chapitre 2.

Ces spectres ont été obtenus d'après le site internet PhotochemCAD.

Modes de galerie

Cette annexe a pour but de donner une brève introduction aux modes de galerie. Historiquement, ce nom provient de l'explication par Lord Rayleigh en 1877 d'une curiosité acoustique de la galerie du dôme de la cathédrale Saint-Paul de Londres : deux personnes peuvent converser en chuchotant, quelque soit leur éloignement dans une galerie circulaire de 50 m de diamètre. Les ondes sonores sont guidées par réflexions successives sur les murs : l'énergie reste confinée le long des parois, qui assurent le guidage des ondes sonores. En anglais, les modes de galerie sont de ce fait nommés "whispering gallery modes" (WGM).

Mie, en 1908, a résolu analytiquement le problème de la diffusion d'une onde plane par une sphère diélectrique [1,2]. Le spectre de la lumière diffusée présente de fines résonances, qui sont associées aux modes de galerie : c'est-à-dire à des modes pour lesquels la lumière reste confinée à l'extrême périphérie de la sphère.



(a) (b)

FIG. 36: (a) Représentation géométrique d'un mode de galerie. (b) Les modes de galerie sont confinés dans la couronne limitée par la caustique intérieure (D'après [3]).

Dans l'approximation géométrique, ces modes correspondent à la propagation de rayons lumineux par réflexion totale sur l'interface diélectrique/vide. Dans une sphère ou un microdisque, grâce à la symétrie de rotation, l'angle d'incidence d'un rayon lumineux sur l'interface reste identique tout au long de la propagation (*cf* figure 36(a)). Ces modes ont un angle d'incidence supérieur à l'angle critique : $i_c = arcsin\left(\frac{1}{n}\right) \simeq 42°$ pour le PMMA ($n = 1{,}5$). Sans dissipation, le temps de vie dans la cavité des photons associés à ces

trajectoires serait infini.

Les trajectoires polygonales des rayons piégés dans les modes de galerie s'effectuent dans une couronne, limitée par la surface de la cavité ($r = a$) et un cercle de rayon $a_1 = \frac{a}{n}$, qui est la caustique intérieure (*cf* figure 36(b)).

Si au bout d'un tour, les rayons sont en phase, il y a interférence constructive, et résonance, comme dans le cas d'un interféromètre de Fabry-Pérot. Pour les incidences quasi-rasantes, la condition de résonance s'écrit :

$$2\pi na = \lambda l$$

où l est un nombre entier. La figure 37 montre un exemple de mode de galerie, calculé grâce à la théorie de Mie.

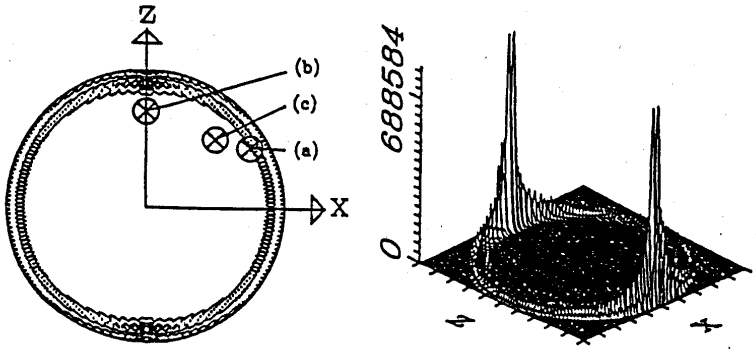


FIG. 37: Distribution d'intensité d'un mode de galerie calculé par la théorie de Mie, excité par une onde plane en résonance (D'après [4]).

D'une manière générale, les modes résonants de galerie sont décrits par trois nombres quantiques n, l, m. n est l'ordre radial du mode : il représente le nombre de zéros de la fonction d'onde radiale. l est le nombre de zéros de la fonction d'onde angulaire (ou le nombre de longueurs d'onde sur la circonférence de la cavité). Ce nombre peut également ête associé au moment angulaire de la lumière dans le mode :

$$l = \|\overrightarrow{L}\| = \|\overrightarrow{r} \wedge \overrightarrow{k}\| \simeq \frac{2\pi}{\lambda} na$$

pour les trajectoires infiniment proches de l'équateur.

Dans le cas tridimensionnel, le troisième nombre quantique, m, correspond à la projection du moment cinétique sur l'axe polaire.

L'énergie contenue dans ces modes fuit à l'extérieur par effet tunnel (*cf* figure 38), tangentiellement à la surface. Le couplage vers l'extérieur par ce processus étant très faible, le facteur de qualité des modes de galerie est très élevé : le facteur limitant la valeur du facteur de qualité est généralement la qualité de surface des microcavités.

La figure 39 représente une simulation de l'excitation d'une microsphère par une impulsion femtoseconde, réalisée grâce à la théorie de Mie [5]. Dans un premier temps, la microsphère joue le rôle de microlentille : à l'intérieur de la cavité, la lumière est focalisée vers le premier "point chaud". Puis, après réflexions successives, la lumière qui n'est pas couplée dans les modes de galerie est rapidement couplée à l'extérieur. Au contraire, dans les modes de galerie, deux impulsions continuent de se propager, avec une durée de vie déterminée par le facteur de qualité de la microsphère.

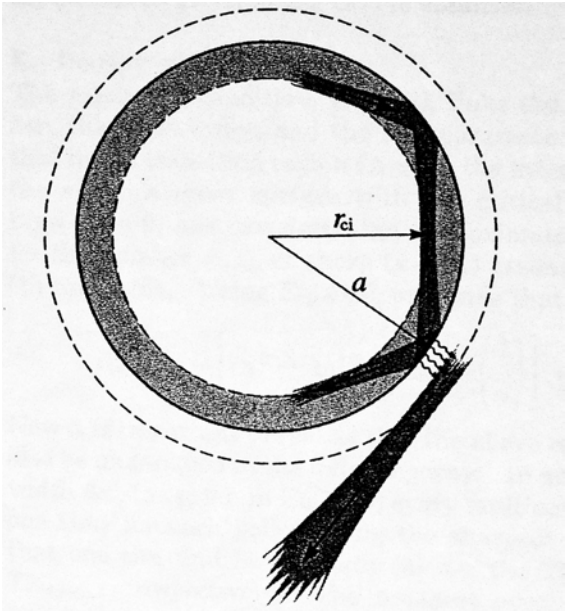


FIG. 38: L'énergie contenue dans les modes de galerie est couplée à l'extérieur par effet tunnel. (d'après [3])

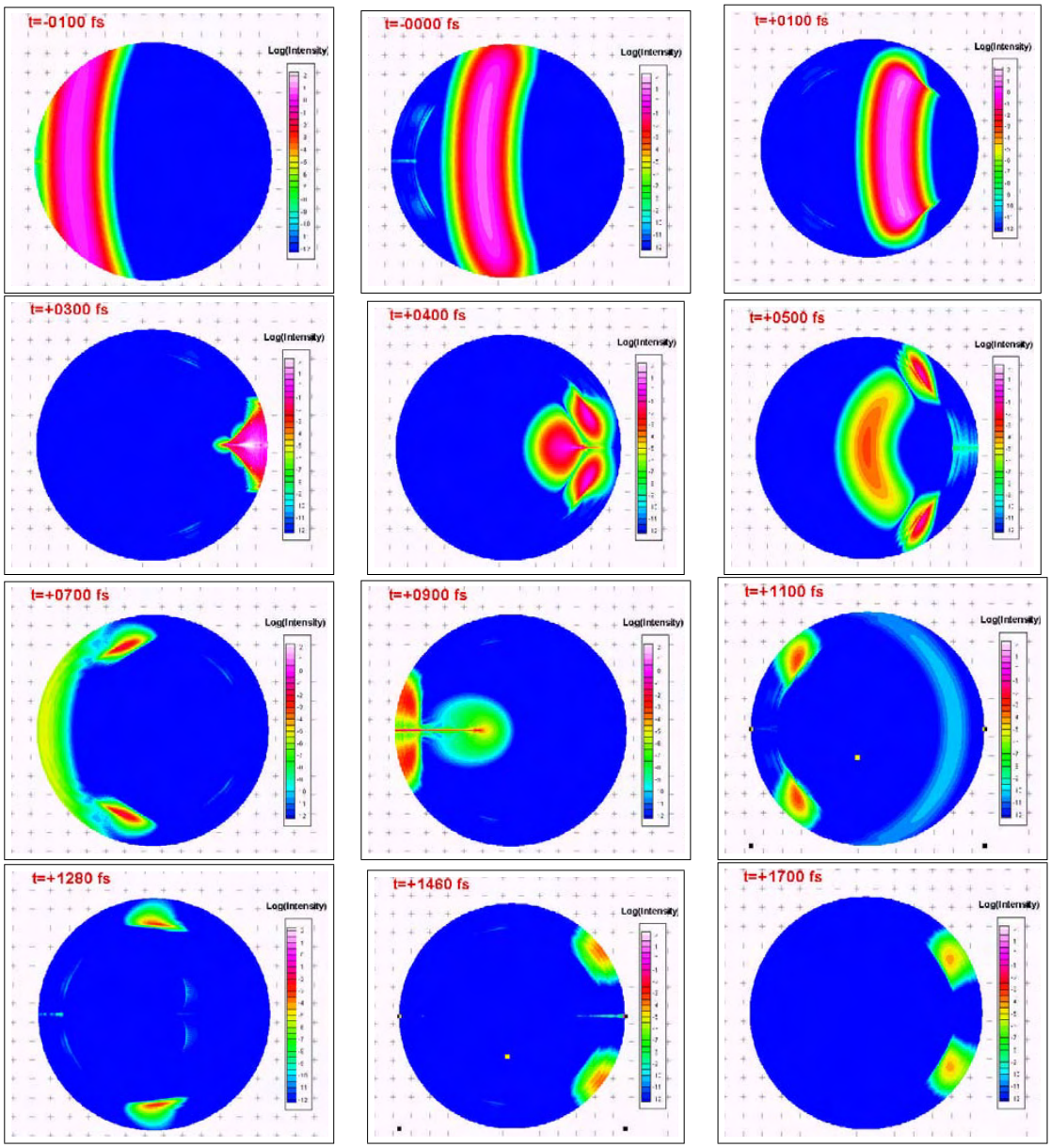


FIG. 39: Évolution temporelle de l'intensité dans une microsphère de diamètre 100 μm, illuminée par une impulsion de 100 fs (D'après [5]).

Bibliographie

[1] G. Mie. Beitrage zur Optik trüber Medien, speziell kolloïdaler Metallosungen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 25 :337–445, 1908.

[2] R.K. Chang and A.J. Campillo. *Optical processes in microcavities.* World Scientific, 1996.

[3] G. Roll and G. Schweiger. Geometrical optics model of Mie resonances. *J. Opt. Soc. Am. A*, 17(7) :1301–1311, 2000.

[4] D.Q. Chowdhury, S.C. Hill, and P.W. Barber. Time dependance of internal intensity of a dielectric sphere on and near resonance. *J. Opt. Soc. Am. A*, 9(8) :1364–1372, 1992.

[5] L. Mées, G. Gouesbet, and G. G. Gréhan. Interaction between femtosecond pulses and a spherical microcavity : internal fields. *Opt. Comm.*, 199 :33–38, 2001.

François Courvoisier

Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire
Université Claude Bernard Lyon 1

Spectroscopie ultra-brève de particules d'aérosols et microcavités

Résumé

Nous avons mis au point une nouvelle technique optique de détection en temps réel des bioaérosols parmi un ensemble d'aérosols de fond, dont en particulier les suies de combustion. Cette technique repose sur l'excitation ultra-brève multi-impulsionnelle des fluorophores intrisèques des bioaérosols. Des signatures spécifiques aux bactéries et aux hydrocarbures ont ainsi été mises en évidence, alors que les spectres de fluorescence de ces espèces sont indiscernables.

La spectroscopie pompe-sonde a aussi été mise en oeuvre pour sonder la dynamique de propagation d'une impulsion femtoseconde dans une microcavité 2D de forme spirale. Nous avons réalisé un dispositif d'imagerie de corrélation afin de suivre, avec une résolution temporelle, la propagation d'un paquet d'onde laser. Des simulations FDTD ont permis d'interpréter les observations et de mettre en évidence un processus original de couplage de sortie, impliquant la réflexion de l'onde évanescente sur la discontinuité de la spirale.

Mots clés : impulsions laser femtoseconde, bio-aérosols, filamentation, micro-goutte, plasma, modes de galerie, microcavités

---

Ultrafast spectroscopy of aerosol particles and microcavities

Abstract

We have developed a real-time optical technique that discriminates bioaerosols among urban background aerosols, especially soot emitted by diesel engines. This technique is based on the multipulse ultrashort excitation of instrinsic fluorophors of bioaerosols and identifies their molecular dynamics. Specific fingerprints of bacteria and hydrocarbons could be exhibited. This study is a first step towards the all-optical identification of biological material.

Pump-probe spectroscopy has also been employed to probe the propagation dynamics of a femtosecond pulse in a 2D spiral-shaped microcavity. An imaging technique using pulse correlation has been developed to visualize with femtosecond time resolution the propagation of a wavepacket in the microcavity. FDTD simulations have enabled to interpret our observations and to exhibit an original output coupling process, that implies the reflexion of the evanecent wave on the discontinuity of the spiral.

Keywords : femtosecond laser pulses, bioaerosols, filamentation, micro-droplet, plasma, whispering gallery modes (WGM), microcavities

---