



HAL
open science

Manipulation cohérente d'atomes et de molécules diatomiques avec des impulsions mises en forme

Jérôme Degert

► **To cite this version:**

Jérôme Degert. Manipulation cohérente d'atomes et de molécules diatomiques avec des impulsions mises en forme. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2002. Français. NNT: . tel-00288584

HAL Id: tel-00288584

<https://theses.hal.science/tel-00288584v1>

Submitted on 17 Jun 2008

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.



Année 2002

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER
TOULOUSE III

THÈSE

présentée pour obtenir

le grade de DOCTEUR EN SCIENCES

spécialité

Physique Atomique et Moléculaire

par

JÉRÔME DEGERT

MANIPULATION COHÉRENTE D'ATOMES ET DE MOLÉCULES DIATOMIQUES AVEC DES IMPULSIONS MISES EN FORME

Soutenue le 2 Décembre 2002 devant la commission d'examen :

M.	Christian	CHARDONNET	Rapporteur
M.	Manuel	JOFFRE	Rapporteur
M.	Marcus	MOTZKUS	Invité
M.	Christoph	MEIER	
Mme.	Béatrice	CHATEL	Co-Directrice de thèse
M.	Bertrand	GIRARD	Directeur de thèse
Mme.	Annick	SUZOR-WEINER	Présidente

REMERCIEMENTS

Merci les femtogirls et les femtoboys. Merci à la “petite” Béa pour m’avoir encadr e durant ces trois années, dans la joie, les chansons, les gâteaux, les bonbons et la bonne humeur. Merci surtout pour ton aide sur la fin (simulation pour le rubidium et manip dans le sodium). Merci   Chris, “The King of Wave Packets”, pour m’avoir initi e aux joies de la théorie, et pour les nombreuses discussions que nous avons eues sur nos deux pays respectifs. Merci   Bertrand, notre chef v en er e, et mon directeur de thèse, pour m’avoir fait bénéficier de sa science et pour m’avoir donn e l’opportunité de travailler dans l’équipe femto. Merci   Valérie pour une brève, mais douloureuse initiation aux molécules polyatomiques (l’acétylène de sinistre mémoire, quatre atomes, c’est  norme!) et pour sa disponibilité pour répondre à mes questions de béotien sur tout ce qui a plus d’un atome et qui est dans un système sous vide. Merci   Aziz, pour ses cours de physique des lasers et d’optique non-linéaire, et pour ses explications claires, nettes et sans bavures dans de nombreux domaines.

Mention spéciale à Sabine, mon petit scarabée, et à Sébastien (alias Kojack), mes coéquipiers en salle de manip pendant une bonne partie de ma thèse, et avec qui j’ai partag e pleins de bons moments, que ce soit au LCAR ou en dehors.

Toute ma reconnaissance va aux membres du jury : Christian Chardonnet, Manuel Joffre, Marcus Motzkus et Annick Suzor-Weiner, pour leurs questions et remarques constructives concernant mon manuscrit.

Je tiens à remercier tous les membres permanents du laboratoire, et en particulier son directeur Jacques Vig e.

Mes remerciements vont aussi aux stagiaires, thésards et post-docs c otoy es au cours de ma thèse : “Maître” Coquel, Jean Christophe Delagnes, Rémi Delhuile, Etienne Gindensperger, Antoine Monmayrant, Arnaud Rentenier, Nicolas Rivières et Tatjana Wilk.

Je tiens à remercier mes nombreux collaborateurs allemands (en fait munichois) : Eberhard Riedle, Stefan Lochbrunner, Vincent de Waele, Johannes Piel, Kai Stock, Martin Zi sler au BMO et surtout Wendel Wohlleben du MPQ   Garching.

Je voudrais aussi remercier les techniciens sans qui les manips ne seraient pas ce qu’elles sont : Daniel Castex, Michel Gianesin, Philippe Paquier, Laurent Polizzi, William Volondat et l’ingénieur hors classe Gérard Tr enec.

Enfin, je remercie aussi tous ceux que j’ai pu oublier (je pense par exemple aux canards de Chris), et qui sont morts au combat pour la glorieuse avancée de la Science.

Table des matières

INTRODUCTION	1
I Dispositif expérimental	5
I.1 Propagation dans un milieu dispersif	5
I.2 Oscillateur titane-saphir	8
I.3 Amplificateur régénératif	10
I.4 Caractérisation des impulsions	11
I.4.1 Autocorrélation intensimétrique	11
I.4.2 SPIDER	13
I.5 Amplificateur Paramétrique Optique Non-colinéaire	14
I.5.1 Principe de l'amplification paramétrique optique	14
I.5.2 Amplification paramétrique optique : géométrie de l'accord de phase	16
I.5.3 OPA non-colinéaire : état de l'art	21
I.5.4 Dispositif expérimental	22
I.6 Mélanges de fréquences	28
II Contrôle de transitoires cohérents	33
II.1 Transitoires cohérents	34
II.1.1 Etude théorique	34
II.1.2 Résultats expérimentaux	40
II.1.2.1 Principe de l'expérience	40
II.1.2.2 Résultats	42
II.2 Contrôle des transitoires cohérents	44
II.2.1 Contrôle par modulation spectrale de l'impulsion	44
II.2.1.1 Principe	44
II.2.1.2 Homothétie temps-fréquence	46
II.2.1.3 Dispositif expérimental	50
II.2.1.4 Effet d'un saut de phase de π	54
II.2.1.5 Etude théorique systématique de l'effet du saut de phase de π et/ou d'un trou en amplitude	60
II.2.2 Contrôle par modulation temporelle de l'impulsion	71
II.2.2.1 Analogie avec la diffraction de Fresnel	72
II.2.2.2 Mise en forme d'impulsions : zones de Fresnel	73
II.2.2.3 Remarques	78
II.2.2.4 Résultats expérimentaux	79

II.3 Conclusion	85
III Interférences de chemins quantiques	87
III.1 L'atome de sodium	88
III.2 Interférences dans la population de l'état excité	88
III.2.1 Le modèle des états habillés	89
III.2.2 Origine des interférences	92
III.2.3 Approche analytique perturbative	97
III.2.4 Simulations numériques	99
III.3 Observation des interférences	100
III.3.1 Dispositif expérimental	100
III.3.1.1 Réalisation d'une dérive de fréquence variable	101
III.3.1.2 Cellule de sodium	103
III.3.1.3 Comptage de photons	104
III.3.2 Résultats	106
III.4 Influence de la longueur d'onde excitatrice	108
III.4.1 Première approche	108
III.4.2 Effet des ordres supérieurs de dispersion	113
III.5 Conclusions et perspectives	117
IV Etude de la prédissociation d'une molécule	119
IV.1 Système modèle et théorie	121
IV.1.1 La prédissociation de NaI	121
IV.1.2 Modélisation numérique	124
IV.2 Distribution des fragments résolue en temps	127
IV.2.1 Observation par ionisation à deux photons résonnante avec un niveau intermédiaire	127
IV.2.2 Expression de la distribution des fragments dans le continuum d'ionisation	128
IV.2.3 Résultats	131
IV.2.3.1 Evolution temporelle de la distribution des fragments	131
IV.2.3.2 Dépendance de la résolution en énergie en fonction du délai pompe-sonde	140
IV.2.4 Conclusion : faisabilité de l'expérience	140
IV.3 Manipulation de la distribution des fragments	143
IV.3.1 Principe	143
IV.3.2 Oscillation de Rabi	144
IV.3.2.1 Présentation générale	144
IV.3.2.2 Impulsion 2π	151
IV.3.2.3 Impulsion π	153
IV.3.3 Passage adiabatique	155
IV.3.4 Conclusions et perspectives	158
CONCLUSION	161

Annexe A : Impulsions lumineuses ultracourtes	165
A.1 Représentations d'une impulsion lumineuse ultracourte	165
A.2 Grandeurs expérimentales	166
A.2.1 Durée temporelle et largeur spectrale	166
A.2.2 Puissance, énergie	166
Annexe B : Transformation de Fourier	169
B.1 Définition et propriétés	169
B.1.1 Définition	169
B.1.2 Propriétés	169
B.2 Transformation de Fourier discrète	170
B.2.1 Echantillonnage et repliement spectral	170
B.2.2 Transformée de Fourier d'un signal échantillonné	171
Annexe C : Description de l'amplificateur régénératif Spitfire de Spectra Physics	173
Bibliographie	177

INTRODUCTION

Comme les autres branches de la Physique, le but de la Mécanique Quantique n'est pas seulement de comprendre les phénomènes se déroulant à l'échelle microscopique, mais aussi de les manipuler. Avec l'avènement du laser au début des années soixante, les physiciens et les chimistes ont fait une avancée considérable dans ce sens. En effet, les propriétés de cohérence du laser en font l'outil idéal pour manipuler les degrés de liberté interne d'un atome ou d'une molécule. Par exemple, en Chimie, les lasers sont utilisés pour initier sélectivement une réaction chimique en excitant une liaison chimique spécifique. Mais l'existence de processus de relaxation lors de la dynamique photoinduite conduit à une disparition de la sélectivité : on obtient plusieurs produits de réaction indésirables. Cependant, on ne doit pas perdre de vue que les phénomènes quantiques sont de nature ondulatoire. Ainsi, si l'on excite plusieurs chemins quantiques pour aller vers un même état final, la probabilité de transition résulte de l'interférence entre ces différents chemins. Donc, en jouant sur la phase associée à chacun de ces chemins, on peut exalter ou "tuer" le processus considéré. C'est de cette constatation qu'est née la notion de contrôle cohérent [1] : comme la phase associée à chaque chemin d'excitation dépend des propriétés de cohérence du champ excitateur, en jouant sur celles-ci nous allons pouvoir contrôler le processus d'interaction rayonnement-matière.

Alors que le premier schéma de contrôle proposé reposait sur l'utilisation de deux lasers continus ou nanosecondes [1], les études ultérieures se sont surtout focalisées sur l'utilisation d'impulsions ultracourtes [2–4]. On peut, par exemple, contrôler un processus en faisant interférer deux chemins quantiques excités par deux impulsions identiques, mais décalées temporellement. Le contrôle est alors réalisé en faisant varier le délai entre ces deux impulsions : il s'agit du contrôle cohérent temporel. Il a été démontré avec succès aussi bien en phase gazeuse [5–7], qu'en phase condensée [8, 9]. Cependant, cette méthode souffre d'un manque certain de flexibilité puisqu'elle n'a qu'un seul paramètre ajustable, à savoir le délai entre les deux impulsions. Donc, plutôt que d'utiliser une paire d'impulsions décalées temporellement, il serait intéressant de disposer d'une impulsion unique dont le profil temporel serait optimisé de manière à réaliser un objectif fixé au préalable [10]. Toutefois, concevoir cette impulsion "optimale" n'est pas forcément chose aisée. D'un point de vue théorique, si le système que l'on veut contrôler est suffisamment simple et bien caractérisé pour que l'on puisse calculer l'interaction rayonnement-matière, il est alors possible de chercher la forme d'impulsion pouvant donner le résultat recherché. Dans le cas contraire, le problème demeure ouvert. Mais plutôt que de chercher à tout prix à déduire de l'Hamiltonien du système étudié la forme de l'impulsion de contrôle, il peut être plus efficace de laisser le système trouver par lui-même la meilleure solution. Cette approche, appelée contrôle optimal, a été proposée par Rabitz et al. [4]. Elle peut être vue comme un processus auto-cohérent dans lequel on résout itérativement l'équation de Schrödinger décrivant le système étudié, en changeant à chaque itération la forme de l'impulsion lumineuse jusqu'à

ce que l'on converge vers l'impulsion optimale réalisant l'objectif recherché. L'équation de Schrödinger n'est plus alors résolue numériquement, mais expérimentalement par les atomes ou les molécules excités par l'impulsion mise en forme. Cette approche est particulièrement intéressante pour les systèmes complexes dont le Hamiltonien est difficile à calculer. Pour mettre en œuvre cette méthode, il suffit donc de monter en boucle fermée un dispositif de mise en forme d'impulsions [11], un détecteur permettant de mesurer l'efficacité de l'impulsion et un algorithme d'optimisation pour retoucher la forme de l'impulsion [12, 13] (voir par exemple la référence [14]).

L'approche proposée par Judson et Rabitz a donné de très beaux résultats expérimentaux [14, 15]. Cependant, elle présente certaines limites. Par exemple, la solution optimale donnée par l'algorithme d'optimisation ne représente pas forcément l'optimum absolu du problème considéré. De plus l'espace des phases exploré est limité par les contraintes expérimentales (par exemple la dispersion quadratique que l'on peut introduire est limitée par le dispositif de mise en forme d'impulsions). Nous adopterons tout au long de cette thèse la démarche visant plutôt à déterminer a priori la forme de l'impulsion optimale à partir des caractéristiques du système étudié. A cette fin, nous ne considérerons que des systèmes simples : atomes alcalins ou molécule diatomique. L'objectif de cette approche est de comprendre la Physique et de pouvoir ensuite extrapoler à des systèmes plus complexes. Les processus physiques que nous chercherons à contrôler nous obligerons à recourir à des mises en forme d'impulsions diverses et variées, allant de l'introduction d'une simple dérive de fréquence à la réalisation d'oscillations de Rabi, en passant par la génération d'impulsions modulées en phase et en amplitude à l'aide d'un dispositif de mise en forme d'impulsions. Selon la nature du processus étudié (transitions à un ou deux photons) et de la mise en forme d'impulsion effectuée, nous manipulerons soit un transfert de population, soit un phénomène transitoire sans affecter le transfert de population à la fin de l'excitation.

Dans une transition à un photon en régime de champ faible, la probabilité de transition ne dépend que de l'énergie de l'impulsion excitatrice à la fréquence de la transition. Ni la phase, ni l'amplitude des autres composantes spectrales de l'impulsion affectent la probabilité de transition. Cependant, l'évolution de la population transférée au cours de l'excitation dépend fortement de la forme de l'impulsion. Par exemple, si l'impulsion présente une dérive de fréquence, on observe dans l'état excité des oscillations résultant de l'interférence entre les amplitudes de probabilité transférées à résonance et après passage de la fréquence instantanée du laser par la fréquence de résonance [16]. Comme ces phénomènes transitoires sont sensibles à la relation de phase existant entre les différentes composantes spectrales de l'impulsion, on peut les manipuler en jouant sur la phase spectrale de cette dernière. Ceci a été démontré expérimentalement en mettant en forme des impulsions limitées par transformée de Fourier ou à dérive de fréquence [17, 18]. Lorsque l'intensité de l'excitation est suffisamment élevée pour saturer la transition, la situation est tout autre. La réponse du système dépend tout à la fois de l'amplitude et de la phase de chaque composante spectrale de l'impulsion et donc de la forme temporelle précise. Pour une impulsion limitée par transformée de Fourier, on observe des oscillations de Rabi reliées à l'aire de l'impulsion [19, 20]. Tandis que pour une impulsion intense présentant une dérive de fréquence suffisamment lente, on réalise une inversion totale de population entre états fondamental et excité par passage adiabatique rapide [21], processus particulièrement

robuste vis-à-vis des fluctuations d'intensité du laser, contrairement à une impulsion " π " de Rabi.

Pour une transition à deux photons, la situation est différente de par le caractère non-linéaire du processus. La transition se produit pour toutes les paires de photons présentes dans le spectre de l'impulsion satisfaisant à la condition de résonance de la transition à deux photons. Ces différents chemins d'excitation interfèrent entre eux pour donner une contribution à la probabilité de transition. Donc, celle-ci peut être contrôlée en jouant sur le déphasage entre les différentes composantes spectrales de l'impulsion. Si, de plus, un ou plusieurs niveaux intermédiaires sont présents dans le domaine spectral de l'impulsion excitatrice, on observe des interférences quantiques entre chemins d'excitation à deux photons séquentiel et direct. Ces interférences ont été observées en utilisant des impulsions à dérive de fréquence peu intenses [22]. On peut même montrer que pour certaines valeurs de la dispersion quadratique, on peut accroître ou supprimer la probabilité de transition par rapport à une impulsion limitée par transformée de Fourier (cf. chapitre III). En régime de champ fort, les impulsions à dérive de fréquence permettent de réaliser des transferts adiabatique de population dans des échelles de niveaux atomiques ou moléculaires [23, 24]. D'autres résultats spectaculaires ont été obtenus en mettant en forme des impulsions limitées par transformée de Fourier. Ainsi, le groupe de Y. Silberberg a montré qu'avec des impulsions mises en forme de puissance crête beaucoup plus faible que celle de l'impulsion initiale, il était possible d'obtenir des transferts de population beaucoup plus efficaces [25–27]. Dans ces expériences, la mise en forme d'impulsion consistait à filtrer le spectre de l'impulsion, ou bien à appliquer une modulation de phase spectrale appropriée.

Les études expérimentales et théoriques présentées dans cette thèse se situent dans le contexte décrit ci-dessus.

Au chapitre I, nous décrivons les divers systèmes optiques constituant le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse. Puis, au chapitre II, nous présentons plusieurs expériences de manipulation de transitoires cohérents dans le rubidium. Après une brève introduction sur les transitoires cohérents, nous montrons dans le cadre de l'homothétie temps-fréquence existant pour des impulsions très étirées qu'un saut de phase spectral permet de les déphaser. Cette étude est suivie de la mise en œuvre expérimentale d'une lentille de Fresnel dans le domaine temporel. Tous ces travaux sont accompagnés d'une étude théorique afin de mieux cerner les effets et les limitations induits par les différents paramètres expérimentaux.

Au chapitre III, nous considérons des transitions à deux photons, et nous nous intéressons en particulier aux interférences de chemins quantiques observées lorsqu'on excite une échelle de niveaux avec des impulsions à dérive de fréquence. Ces interférences sont interprétées dans la représentation de l'atome habillé. Dans notre étude, nous mettons bien en évidence les contributions aux interférences provenant des chemins d'excitation directs et séquentiels. Nous montrons que pour une impulsion très large spectralement, elles sont observables quel que soit le signe de la dispersion quadratique introduite. Nous montrons aussi que pour une dispersion quadratique négative, le contraste des oscillations est proche de 1. L'étude expérimentale est menée dans l'atome de sodium. Nous évoquerons aussi une application possible à l'étoile artificielle polychromatique.

Le chapitre IV est consacré à l'étude théorique du contrôle de la prédissociation d'une

molécule diatomique modèle : NaI. La prédissociation d'une molécule conduit à l'observation d'interférences d'ondes de matière dans la distribution des fragments. Nous montrons dans un premier temps qu'il est possible d'observer ces interférences en sondant la molécule avec une impulsion judicieusement choisie. Puis, nous montrons comment manipuler la fonction d'onde nucléaire de la molécule prédissociant, et donc le processus de prédissociation, en utilisant une séquence d'impulsions de contrôle induisant des transitions entre niveaux électroniques de la molécule. La conséquence la plus spectaculaire est qu'une interaction laser avec la partie électronique de la fonction d'onde permet de modifier radicalement la distribution d'énergie cinétique des fragments et donc la fonction d'onde nucléaire.

Chapitre I

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Ce chapitre est consacré à la description de la chaîne laser femtoseconde utilisée par notre équipe. Grâce à elle nous avons accès à une plage de longueur d'onde couvrant le visible et le proche infrarouge, que l'on peut étendre au proche UV en utilisant divers mélanges de fréquences. Après une brève présentation de l'effet de la traversée d'un milieu dispersif sur une impulsion ultracourte, nous décrirons le premier élément de la chaîne : l'oscillateur titane-saphir. Il délivre des impulsions de 100 fs, d'énergie égale à 5 nJ, accordable entre 780 et 820 nm avec un taux de répétition de 76 MHz. Ces impulsions peuvent ensuite être amplifiées à l'aide d'un amplificateur régénératif. On dispose alors d'impulsions accordables entre 790 et 810 nm, ayant une durée de 130 fs et une énergie de 1 mJ avec un taux de répétition de 1 kHz. Pour caractériser ces impulsions, nous disposons d'un autocorrélateur intensimétrique et d'un SPIDER, que nous présenterons succinctement. Les impulsions issues de l'amplificateur régénératif servent à pomper un amplificateur paramétrique optique non-colinéaire accordable entre 500 et 700 nm. L'utilisation d'une géométrie non-colinéaire permet de générer des impulsions aussi courtes que 30 fs. Finalement, nous présenterons quelques résultats relatifs à la génération d'impulsions ultracourtes dans le proche UV par sommation de fréquences.

I.1 Propagation dans un milieu dispersif

Nous allons considérer l'effet de la traversée d'un système optique dispersif (milieu matériel, étireur, compresseur) sur une impulsion ultracourte [28], problème auquel nous serons confrontés ultérieurement dans ce chapitre et les suivants. De par leur grande largeur spectrale et leur intensité élevée, ces impulsions sont à l'origine d'un certain nombre de phénomènes conduisant à une déformation de leur profil temporel. En particulier, les différentes composantes spectrales de l'impulsion lumineuse ne se propagent pas avec la même vitesse et parcourent donc des chemins optiques différents dans le système dispersif : c'est la dispersion de vitesse de groupe (GDD pour Group Delay Dispersion). Ceci conduit à un allongement de l'impulsion à la sortie du disperseur. L'étude de cet effet nous permettra d'introduire les notions relatives aux impulsions à dérive de fréquence.

Soit une impulsion lumineuse polarisée linéairement se propageant dans la direction z . Elle est caractérisée, dans le vide, par le champ électrique complexe

$$\mathcal{E}(z, t) = A(z, t)e^{i(k_0 z - \omega_0 t)} \quad (\text{I.1})$$

où $k_0 = k(\omega_0)$ est le module du vecteur d'onde à la pulsation centrale, de spectre complexe $\tilde{\mathcal{E}}(z, \omega)$.

En $z = 0$, cette impulsion pénètre dans un élément dispersif de longueur L . La traversée de ce système introduit un déphasage $\phi(\omega)$. Pour un milieu matériel dispersif non absorbant, caractérisé par un indice de réfraction $n(\omega)$ réel et dépendant de la fréquence, on a $\phi(\omega) = \omega n(\omega)L/c$. A la sortie, l'impulsion a un spectre complexe

$$\tilde{\mathcal{E}}_{out}(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}(0, \omega)e^{i\phi(\omega)}, \quad (\text{I.2})$$

et un champ électrique

$$\mathcal{E}_{out}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathcal{E}}(0, \omega)e^{i\phi(\omega)}e^{-i\omega t}d\omega. \quad (\text{I.3})$$

Loin des bandes d'absorption du milieu, $\phi(\omega)$ varie lentement, et si la largeur spectrale $\Delta\omega_p$ de l'impulsion est petite devant sa fréquence centrale ω_0 , on peut développer $\phi(\omega)$ en série de Taylor au voisinage de ω_0 :

$$\phi(\Omega) = \phi_0 + \phi_0^{(1)}\Omega + \frac{1}{2}\phi_0^{(2)}\Omega^2 + \dots \quad (\text{I.4})$$

où l'on a introduit $\Omega = \omega - \omega_0$, $\phi_0 = \phi(\omega_0)$ et $\phi_0^{(n)} = (d^n\phi/d\omega^n)_{\omega_0}$.

Ici, nous nous restreignons à l'ordre deux, qui sera le principal effet à l'origine des phénomènes physiques que nous décrirons par la suite. L'effet des termes d'ordre supérieur est étudié dans la thèse de G. Chériaux [29].

Considérons une impulsion de profil temporel gaussien, limitée par transformée de Fourier, de durée τ_0 . Elle a pour champ électrique :

$$\mathcal{E}_{in}(t) = \mathcal{E}(z = 0, t) = E_0e^{-\Gamma_0 t^2}e^{-i\omega_0 t} \quad (\text{I.5})$$

où $\Gamma_0 = 1/T_0^2 = 2 \ln 2/\tau_0^2$, T_0 étant la demi-largeur à $1/e$ du champ.

Une telle impulsion a un spectre complexe :

$$\tilde{\mathcal{E}}_{in}(\Omega) = E_0\sqrt{\frac{\pi}{\Gamma_0}}e^{-\Omega^2/4\Gamma_0}. \quad (\text{I.6})$$

Après traversée d'un élément dispersif, en se restreignant à l'ordre deux, ce dernier vaut :

$$\tilde{\mathcal{E}}_{out}(\Omega) = E_0\sqrt{\frac{\pi}{\Gamma_0}}e^{-\Omega^2/4\Gamma}e^{i(\phi_0 + \phi_0^{(1)}\Omega)} \quad (\text{I.7})$$

où Γ est donné par

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_0} - 2i\phi_0^{(2)}. \quad (\text{I.8})$$

Soit

$$\mathcal{E}_{out}(t) = E_0\sqrt{\frac{\Gamma}{\Gamma_0}}e^{-\Gamma(t-\phi_0^{(1)})^2}e^{-i(\omega_0 t - \phi_0)}. \quad (\text{I.9})$$

Posons $\Gamma = 1/T_p^2 + i\alpha$, il vient :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{T_0}{T_p} e^{-i\varphi_0}, \quad \tan \varphi_0 = -\alpha T_p^2 = -\frac{2\phi_0^{(2)}}{T_0^2}. \quad (\text{I.10})$$

D'où

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{out}(t) &= E_0 \sqrt{\frac{T_0}{T_p}} e^{-[(t-\phi_0^{(1)})/T_p]^2} \\ &\times e^{-i[\omega_0 t + \alpha(t-\phi_0^{(1)})^2 - \phi_0 + \varphi_0/2]} \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

avec $T_p = T_0 \sqrt{1 + (2\phi_0^{(2)}/T_0^2)^2}$ et $\alpha = 2\phi_0^{(2)}/[T_0^4 + (2\phi_0^{(2)})^2]$.

Le terme de phase constant ϕ_0 correspond au déphasage de l'onde. $\phi_0^{(1)}$ décrit un décalage temporel de l'impulsion dû à la propagation de l'enveloppe à la vitesse de groupe $v_g(\omega_0)$. Mais la propagation a pour principal effet d'allonger la durée de l'impulsion de τ_0 à τ_p ,

$$\tau_p = \tau_0 \sqrt{1 + \left(\frac{4 \ln 2 \phi_0^{(2)}}{\tau_0^2} \right)^2}, \quad (\text{I.12})$$

et d'introduire une dérive de fréquence, caractérisée par une fréquence instantanée variant linéairement au cours de l'impulsion,

$$\omega(t) = \omega_0 + 2\alpha t. \quad (\text{I.13})$$

Le signe de la dérive de fréquence est celui du terme de dispersion quadratique $\phi_0^{(2)}$. Nous avons tracé sur la figure I.1 l'évolution de la durée τ_p de l'impulsion étirée en fonction de la durée τ_0 de l'impulsion limitée par transformée de Fourier, pour trois valeurs de la dispersion quadratique. On constate que plus l'impulsion à l'entrée de l'élément dispersif est longue, plus l'effet de la dispersion quadratique est négligeable ($\tau_p \simeq \tau_0$).

Si l'impulsion est très étirée (i.e. $|\phi_0^{(2)}| \gg \tau_0^2$),

$$\tau_p \simeq \frac{4 \ln 2 |\phi_0^{(2)}|}{\tau_0}, \quad (\text{I.14})$$

$$\omega(t) \simeq \omega_0 + \frac{1}{\phi_0^{(2)}} t. \quad (\text{I.15})$$

La durée de l'impulsion croît linéairement avec la dispersion quadratique.

Les résultats précédents, établis pour un profil gaussien, sont qualitativement vrais pour les autres formes d'impulsions. Notons que pour une impulsion à dérive de fréquence, il existe une correspondance entre le domaine fréquentiel et le domaine temporel, comme le montrent les équations I.13 et I.15. Cette caractéristique sera mise à profit par la suite pour manipuler l'évolution d'un système quantique.

Nous allons maintenant décrire un à un l'ensemble des systèmes constituant notre dispositif expérimental, en commençant par l'oscillateur.

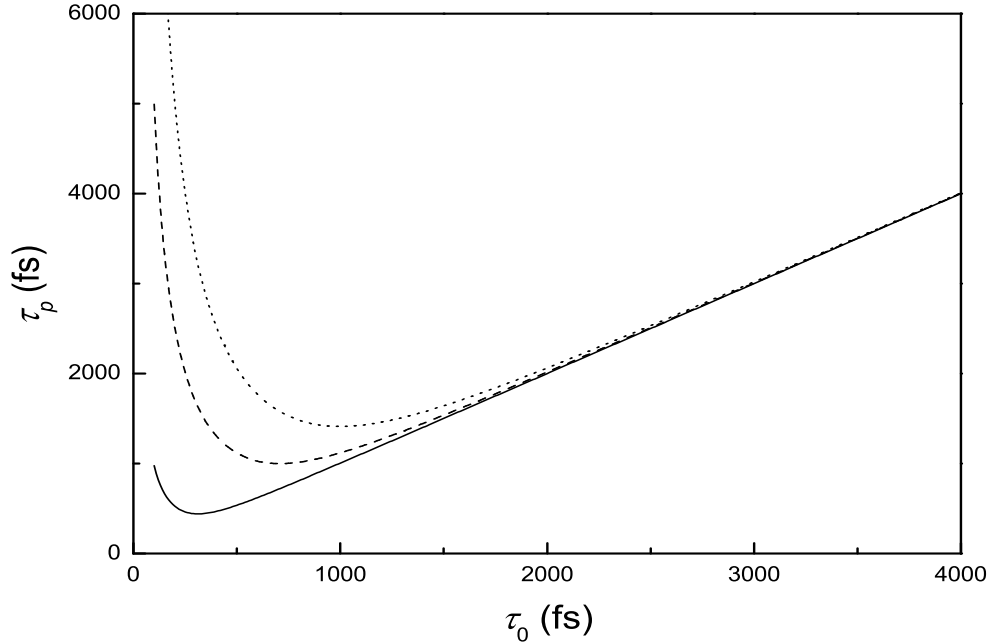


FIG. I.1 – Evolution de τ_p en fonction de τ_0 , pour trois valeurs de la dispersion quadratique : $\phi_0^{(2)} = 35000 \text{ fs}^2$ (traits pleins), $\phi_0^{(2)} = 180000 \text{ fs}^2$ (tirets), $\phi_0^{(2)} = 360000 \text{ fs}^2$ (points). Pour une impulsion limitée par transformée de Fourier de durée $\tau_0 = 100 \text{ fs}$, ces trois valeurs de $\phi^{(2)}$ correspondent respectivement à une durée τ_p de : 1 ps, 5ps et 10 ps.

I.2 Oscillateur titane-saphir

L'oscillateur titane-saphir est le cœur de notre système laser. Nous en donnons ici une description succincte. Pour le principe, on pourra se référer à la thèse de C. Le blanc [28], pour les détails relatifs à notre oscillateur, on se rapportera à la thèse de C. Nicole [30].

Dans notre cas, il repose sur le principe de l'autoblocage de modes par effet Kerr. Le milieu amplificateur est un cristal de saphir dopé au titane ayant deux bandes d'absorption centrées à 488 et 560 nm, et un large spectre d'émission centré vers 800 nm et s'étendant de 650 à 1100 nm. Il est placé dans une cavité asymétrique (figure I.2), fonctionnant simultanément sur plusieurs modes. L'inversion de population est réalisée à l'aide d'un laser de pompe "tout solide" continu pompé par diode (Millenia, Spectra Physics), délivrant une puissance de 5 W à 532 nm.

La grande largeur d'émission spectrale du titane-saphir et le fonctionnement multi-modes de la cavité permettent de générer des impulsions ultracourtes. Pour cela on fait osciller en phase un très grand nombre de modes. Cette synchronisation (ou blocage) des modes en phase est obtenue par autofocalisation du faisceau laser due à la non-linéarité de l'indice de réfraction du cristal amplificateur. Pour un champ électrique suffisamment

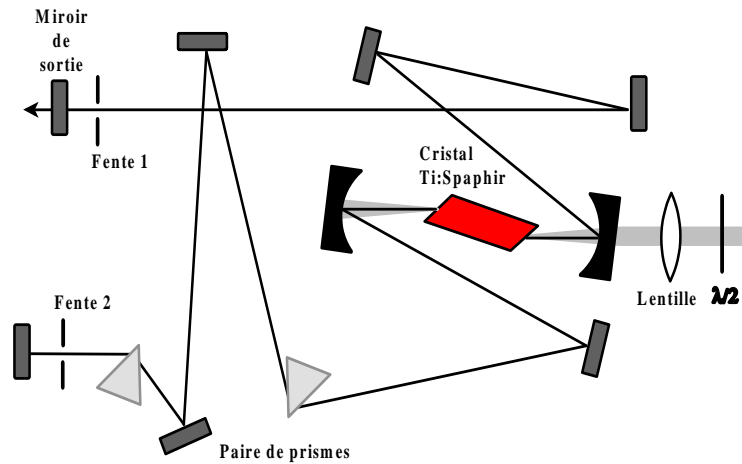


FIG. I.2 – Schéma de l'oscillateur titane-saphir.

intense, l'indice de réfraction en un point M du milieu matériel varie avec l'intensité du faisceau $I(M, t)$ comme $n(M, t) = n_0 + n_2 I(M, t)$ (effet Kerr optique). Le cristal se comporte alors comme une lentille à gradient d'indice, induisant un rétrécissement du faisceau dépendant de l'intensité près du miroir de sortie de la cavité (plus le faisceau est intense, plus il est focalisé). La fente placée devant le miroir de sortie, de largeur inférieure au diamètre du mode propre de la cavité en régime continu, introduit des pertes et favorise la partie la plus intense du faisceau au détriment de la composante continue. Il y a donc création d'impulsions. On passe du mode continu au mode impulsionnel en donnant un coup sur la dalle du laser afin d'introduire dans la cavité une perturbation assez importante pour démarrer le processus d'autofocalisation.

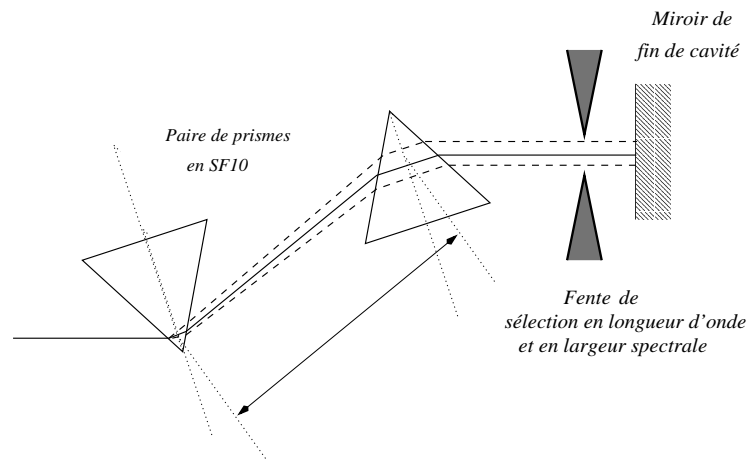


FIG. I.3 – Compensation de la dispersion quadratique de l'oscillateur par une paire de prisme montée en double passage à l'intérieur de la cavité.

L'effet Kerr optique est aussi responsable du phénomène d'automodulation de phase :

la phase de l'onde est modulée par son amplitude. Il en résulte un élargissement du spectre de l'impulsion. Comme $n_2 > 0$, les fréquences sont décalées vers le rouge sur le front avant de l'impulsion et vers le bleu sur le front arrière. Cet élargissement spectral peut être mis à profit pour obtenir des impulsions plus courtes. Mais comme il se produit dans un milieu dispersif, il s'accompagne d'un élargissement temporel de l'impulsion (cf. section III.10). Afin d'obtenir les impulsions les plus proches possible de la limite par transformée de Fourier, il faut donc compenser la dispersion quadratique introduite par les éléments de la cavité et par l'automodulation de phase. Pour cela, on utilise une paire de prismes en double passage introduisant une dispersion quadratique négative qui vient compenser la dispersion introduite par les différents éléments traversés, et qui permet d'obtenir en sortie des impulsions quasiment limitées par transformée de Fourier (figure I.3).

On profite de la dispersion géométrique des fréquences dans le compresseur pour sélectionner la longueur d'onde centrale et la largeur spectrale de l'impulsion à l'aide d'une fente placée après le second prisme. Le tableau I.1 rassemble l'ensemble des grandeurs caractéristiques de l'oscillateur.

Puissance moyenne en régime continu	840 mW
Puissance moyenne en régime impulsionnel	380 mW
Taux de répétition	76 MHz
Énergie par impulsion	5 nJ
Longueur d'onde centrale	780-820 nm
Largeur spectrale	10 nm
Durée	95 fs

TAB. I.1 – Caractéristiques de l'oscillateur titane-saphir.

I.3 Amplificateur régénératif

Les impulsions délivrées en sortie de l'oscillateur permettent de réaliser un grand nombre d'expériences [30, 31]. Cependant, l'énergie par impulsion reste limitée (de l'ordre du nJ) pour des expériences en régime de champ intermédiaire ou intense, ou encore pour pomper des amplificateurs paramétriques optiques permettant d'étendre la gamme de longueurs d'onde accessibles. Il est donc nécessaire d'amplifier ces impulsions afin de satisfaire aux exigences expérimentales. Pour cela, nous utilisons un amplificateur régénératif (RGA) commercial (Spitfire, Spectra Physics). Il permet de passer d'impulsions ayant une énergie de quelques nJ avec un taux de répétition de 76 MHz en sortie de l'oscillateur à des impulsions d'énergie de l'ordre de 1 mJ avec un taux de répétition de 1 kHz, soit un gain de l'ordre de 10^5 en énergie par impulsion.

Le principe de l'amplification régénérative est le suivant : il consiste à injecter, puis à piéger l'impulsion à amplifier dans un résonateur comportant un milieu amplificateur

pompé optiquement. Afin d'extraire au maximum l'énergie stockée dans le milieu amplificateur, l'impulsion effectue plusieurs aller-retour dans la cavité avant d'être éjectée. Cependant, afin de rester au-dessous du seuil de dommage du matériau amplificateur et des autres éléments optiques de la cavité, il est nécessaire de diminuer fortement la puissance crête des impulsions en les allongeant temporellement avant amplification et de les recompresser après. Une description détaillée du Spitfire est présentée dans l'annexe C. Nous avons rassemblé dans le tableau I.2 quelques données relatives à cet appareil.

Puissance moyenne	950 mW
Taux de répétition	1 kHz
Énergie par impulsion	950 μ J
Longueur d'onde centrale	790-810 nm
Largeur spectrale	$\sim 8,5$ nm
Durée τ_p	~ 120 fs

TAB. I.2 – Caractéristiques de l'amplificateur régénératif Spitfire.

I.4 Caractérisation des impulsions

Dans notre laboratoire, nous disposons de deux systèmes pour caractériser les impulsions femtosecondes délivrées par la chaîne laser : un autocorrélateur intensimétrique, permettant de mesurer la durée des impulsions issues de l'amplificateur régénératif ou du NOPA (cf. section I.5) [32], et un SPIDER [33] (pour Spectral Phase Interferometry for Direct Electric Field Reconstruction) permettant de caractériser complètement (phase et amplitude) les impulsions à 800 nm (l'utilisation du SPIDER pour le NOPA n'étant pas optimisée actuellement). Dans cette section, nous allons décrire brièvement ces deux systèmes de caractérisation.

I.4.1 Autocorrélation intensimétrique

Bien qu'elle ne fournisse aucune information sur l'amplitude et la phase de l'impulsion à caractériser, l'autocorrélation intensimétrique est la méthode la plus simple pour avoir accès à la durée d'une impulsion ultracourte. Elle consiste à détecter l'intensité du signal de second harmonique obtenu par doublage non-colinéaire dans un cristal doubleur de deux répliques de l'impulsion à caractériser (cf. figure I.4). Ce signal est ensuite détecté en fonction du délai τ entre les deux répliques par un dispositif sensible à la longueur d'onde considérée (une photodiode sensible dans l'UV dans notre cas). Le temps de réponse de ce détecteur étant beaucoup plus lent que la période optique, il fournit un signal proportionnel à l'intégrale par rapport au temps de l'intensité de la seconde harmonique. Du fait de la géométrie non-colinéaire utilisée dans l'autocorrélation intensimétrique, le signal détecté par la photodiode est donné par la fonction $A_c(\tau)$,

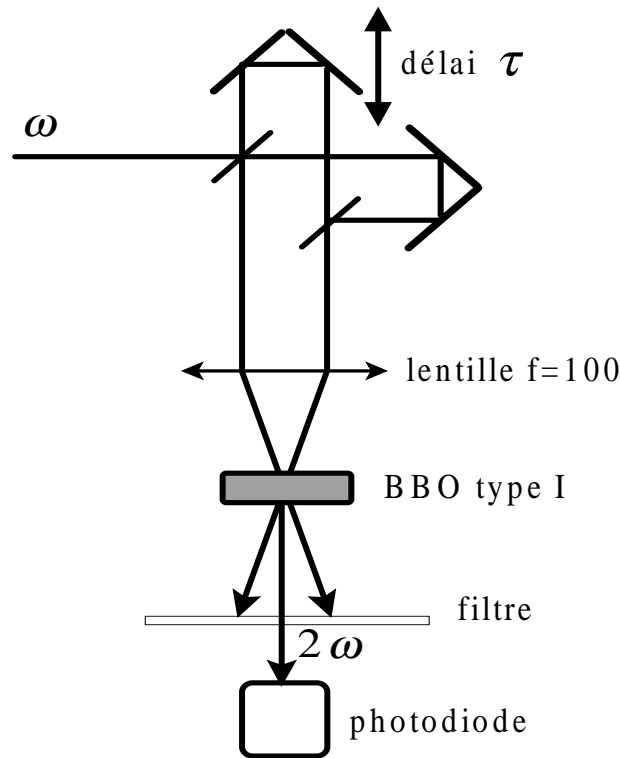


FIG. I.4 – Autocorrelateur intensimétrique.

$$A_c(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_t(t) I_t(t - \tau), \quad (\text{I.16})$$

appelée trace d'autocorrélation, $I_t(t)$ étant l'intensité temporelle de l'impulsion à caractériser. Il s'agit d'une fonction symétrique vis à vis de la variable τ . On peut relier la FWHM τ_{ac} de la trace d'autocorrélation à la durée τ_p de l'impulsion en faisant une hypothèse sur le profil $I_t(t)$ de l'impulsion. Le tableau I.3 rassemble les valeurs du rapport τ_{ac}/τ_p pour les deux formes d'impulsions les plus couramment utilisées.

$I_t(t)$	$A_c(\tau)$	τ_{ac}/τ_p
$e^{-2(\frac{t}{T_p})^2}$	$\frac{T_p \sqrt{\pi}}{2} e^{-(\frac{\tau}{T_p})^2}$	$\sqrt{2}$
$\text{sech}^2(\frac{t}{T_p})$	$\frac{3T_p \left(\frac{\tau}{T_p} \cosh(\frac{\tau}{T_p}) - \sinh(\frac{\tau}{T_p}) \right)}{\sinh^3(\frac{\tau}{T_p})}$	1,543

TAB. I.3 – $I_t(t)$ est l'intensité temporelle de l'impulsion. $A_c(\tau)$ est le signal d'autocorrélation intensimétrique, fonction du délai τ entre les deux répliques de l'impulsion à caractériser. τ_{ac} est la FWHM de $A_c(\tau)$. τ_p est la durée de l'impulsion (FWHM de $I_t(t)$).

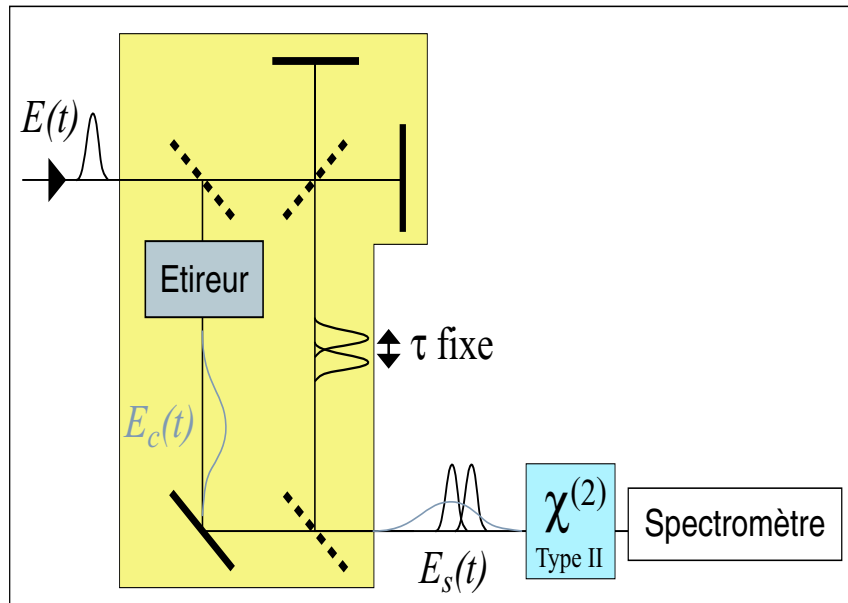


FIG. I.5 – Principe du SPIDER.

I.4.2 SPIDER

Il s'agit d'une technique interférométrique basée sur la transposition dans le domaine spectral de l'interférométrie spatiale à décalage [34], développée initialement par I. Walmley [35], puis en France par C. Dorrer [33]. Elle consiste à détecter à l'aide d'un spectromètre les franges d'interférences entre deux répliques de l'impulsion à caractériser, l'une d'elles étant décalée spectralement de $\delta\omega$ par rapport à l'autre. Ainsi, on a accès à la quantité $\Delta\phi(\omega) = \phi(\omega + \delta\omega) - \phi(\omega)$, à partir de laquelle on peut facilement remonter à la phase spectrale $\phi(\omega)$. Pour réaliser le décalage spectral $\delta\omega$, on procède de la manière suivante : on crée deux répliques de l'impulsion, séparées par un délai τ fixe, avec un interféromètre de Michelson. D'autre part, à l'aide d'un étireur à réseaux, on crée une impulsion fortement étirée dans laquelle il existe une relation bijective entre temps et fréquence ($t = \phi^{(2)}\omega$). L'interaction non-linéaire (somme de fréquence dans un cristal non-linéaire) entre les deux répliques et l'impulsion à dérive de fréquence génère alors deux champs décalés spectralement de $\delta\omega = \tau/\phi^{(2)}$, dont les interférences sont ensuite analysées par le spectromètre. Un traitement numérique par transformée de Fourier rapide, filtrage et concaténation permet alors de remonter à la phase spectrale et au champ électrique $E(t)$. Le développement de cet instrument dans notre laboratoire a constitué le stage de deuxième année de l'école Polytechnique de A. Monmayrant [36].

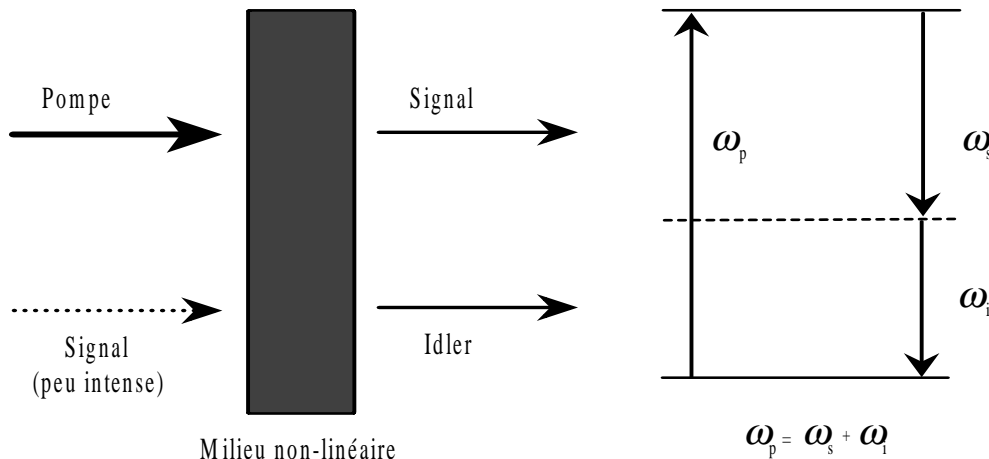


FIG. I.6 – Principe de l'amplification paramétrique optique.

I.5 Amplificateur Paramétrique Optique Non-colinéaire

I.5.1 Principe de l'amplification paramétrique optique

Avec l'amplificateur régénératif, nous disposons d'un système laser fiable, facile à mettre en œuvre, délivrant des impulsions relativement intenses de durée de l'ordre de 100 fs. Cependant la longueur d'onde des impulsions n'est accordable que sur une faible plage centrée à 800 nm, ce qui restreint grandement le nombre de systèmes que l'on peut étudier. En particulier l'étude de molécules polyatomiques ou d'agrégats requiert des longueurs d'onde dans le domaine visible et le proche UV.

L'amplificateur paramétrique optique (OPA) est le système le plus simple et le plus répandu permettant d'obtenir des impulsions facilement accordables en longueur d'onde à partir d'un amplificateur régénératif. Il utilise l'amplification paramétrique optique qui consiste à amplifier une impulsion lumineuse de faible énergie, appelée onde signal, de pulsation ω_s par interaction avec un faisceau pompe intense dans un cristal non-linéaire du second ordre [37]. Au cours du processus d'interaction, il y a absorption d'un photon de l'onde pompe de pulsation ω_p , émission stimulée d'un photon à la pulsation ω_s et création d'un photon à la pulsation $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ pour satisfaire la conservation de l'énergie. Il y a donc amplification de l'onde signal et génération d'une nouvelle impulsion à la pulsation ω_i appelée onde complémentaire ou idler (cf. figure I.6). On voit donc que le processus d'amplification paramétrique est un processus de différence de fréquences (Difference Frequency Generation, DFG).

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de cet effet d'optique non-linéaire. Dans ce chapitre nous ne souhaitons pas les reprendre, mais juste donner un aperçu qualitatif des différents effets physiques impliqués dans l'amplification paramétrique optique.

Dans un premier temps, considérons que les trois ondes sont *planes*, *monochromatiques* et se propagent dans la même direction z (entrée dans le milieu non-linéaire en $z = 0$), à l'approximation de l'enveloppe lentement variable, la propagation des champs électriques

dans le milieu non-linéaire est décrite par les trois équations couplées suivantes [38] :

$$\frac{\partial A_s}{\partial z} = i \frac{\omega_s}{cn_s} \chi_{eff}^{(2)} A_p A_i^* e^{i\Delta k z} \quad (I.17)$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial z} = i \frac{\omega_i}{cn_i} \chi_{eff}^{(2)} A_p A_s^* e^{i\Delta k z} \quad (I.18)$$

$$\frac{\partial A_p}{\partial z} = i \frac{\omega_p}{cn_p} \chi_{eff}^{(2)} A_s A_i e^{-i\Delta k z}, \quad (I.19)$$

où $\Delta k = (\mathbf{k}_p - [\mathbf{k}_s + \mathbf{k}_i]) \cdot \mathbf{e}_z$, \mathbf{k}_p , \mathbf{k}_s et \mathbf{k}_i étant respectivement les vecteurs d'onde de la pompe, du signal et de l'idler. $\chi_{eff}^{(2)}$ est la susceptibilité effective d'ordre 2 du milieu non-linéaire.

Dans l'hypothèse où le couplage entre les ondes est faible (approximation paramétrique), i.e. $A_p(z) = A_p(0)$, on montre que si le gain $\gamma_0 = [\omega_s \omega_i / n_s n_i]^{1/2} \times \chi_{eff}^{(2)} |A_p| / c$ est supérieur à $\Delta k / 2$, alors les intensités des ondes signal et idler sont données par :

$$I_S(z) = I_S(0) \left[1 + \frac{\gamma_0^2}{\gamma^2} \sinh^2(\gamma z) \right] \quad (I.20)$$

$$I_I(z) = \frac{\omega_I}{\omega_S} I_S(0) \frac{\gamma_0^2}{\gamma^2} \sinh^2(\gamma z), \quad (I.21)$$

où l'on a posé $\gamma^2 = \gamma_0^2 - \left(\frac{\Delta k}{2}\right)^2$. L'équation I.20 montre que l'amplification de l'onde signal est d'autant plus élevée que [38] :

- le faisceau de pompe est intense ($\gamma_0 > \Delta k / 2$),
- la susceptibilité $\chi_{eff}^{(2)}$ est grande,
- les fréquences de l'idler et du signal sont proches,
- le cristal est long,
- la condition d'accord de phase est satisfaite, soit $\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_i$. Elle correspond à la conservation de l'impulsion au cours du processus d'interaction.

Notons que lorsque l'intensité de l'onde signal est nulle à l'entrée du milieu non-linéaire ($I_S(0) = 0$), on observe un phénomène appelé fluorescence paramétrique, dans lequel un photon de pompe génère à partir du vide une paire de photons à toutes les fréquences ω_s et ω_i telles que $\omega_p = \omega_s + \omega_i$. Ce phénomène ne peut être expliqué que si l'on traite le rayonnement de manière quantique.

Les équations I.17 à I.19 décrivent correctement les processus d'amplification paramétrique mettant en jeu des impulsions de durée comparable ou supérieure à la nanoseconde. Cependant, lorsqu'on travaille avec des impulsions ultracourtes on doit prendre en compte deux termes supplémentaires dans les équations de propagation qui vont à l'encontre de l'utilisation d'un cristal long. Ces termes sont deux manifestations différentes du même effet physique, la dispersion du milieu. Il s'agit :

- du désaccord de vitesse de groupe ou GDM (Group Delay Mismatch) qui traduit le fait que deux impulsions de longueurs d'onde différentes se propagent dans le milieu à des vitesses différentes. Au bout d'une certaine distance L_{GDM} , appelée longueur effective d'interaction, les deux impulsions ne sont pratiquement plus superposées

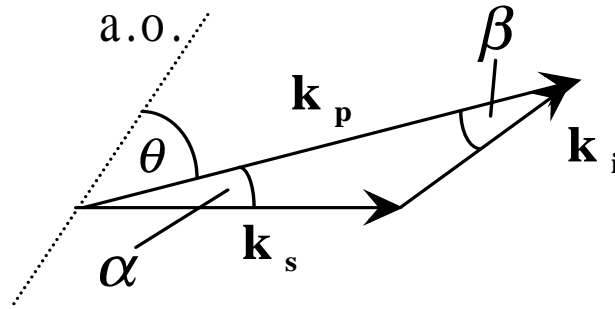


FIG. I.7 – Géométrie de l'accord de phase non-collinéaire. **a.o.** désigne l'axe optique du BBO. α (respectivement β) est l'angle entre la pompe et le signal (respectivement l'idler). L'angle θ entre l'axe optique et le faisceau de pompe est appelé angle d'accord de phase.

et ne peuvent donc plus échanger de l'énergie de manière efficace. De plus, au delà de L_{GDM} l'interaction non-linéaire a lieu essentiellement dans les ailes des impulsions ce qui conduit à un allongement des impulsions signal et idler ;

- de la dispersion de vitesse de groupe (GDD) qui entraîne un allongement temporel des impulsions. L'impulsion pompe s'allongeant, son intensité diminue et le gain fait de même.

Il n'est alors plus possible de résoudre les équations de propagation analytiquement, et l'on doit avoir recours à une approche numérique. Dans la section qui suit, nous allons voir de quelle manière on peut résoudre ces deux problèmes liés à la dispersion du milieu.

I.5.2 Amplification paramétrique optique : géométrie de l'accord de phase

A la section précédente, nous avons souligné les limitations intrinsèques aux impulsions courtes lors du processus d'amplification paramétrique. Dans cette partie, nous exposons brièvement la solution trouvée par Gale et al. pour s'affranchir de ces limitations. Pour plus de détails, on se rapportera à la thèse de M. Cavallari [38]. L'approche développée par ces auteurs traite du cas où le faisceau de pompe est la seconde harmonique d'un laser femtoseconde à 800 nm. L'onde signal issue de l'OPA est alors dans le domaine visible [39–41]. Nous considérons donc un OPA pompé à 400 nm par la seconde harmonique d'un amplificateur régénératif, dont le milieu non-linéaire est un cristal de BBO de type I. Le BBO est particulièrement intéressant pour réaliser un OPA accordable dans le visible de par sa transparence dans cette région spectrale, son seuil de dommage élevé (7 GW/cm² à 532 nm pour des impulsions de durée de 250 ps), sa biréfringence et sa forte non-linéarité du deuxième ordre. Pour un cristal de type I, la pompe est polarisée suivant l'axe extraordinaire, le signal et l'idler suivant l'axe ordinaire. Nous supposons, de plus, que les trois ondes interagissant peuvent se propager selon des directions différentes (cf. figure I.7).

On cherche la géométrie conduisant à une efficacité optimale de l'amplification paramétrique, c'est-à-dire : condition d'accord de phase satisfaite sur une très large plage

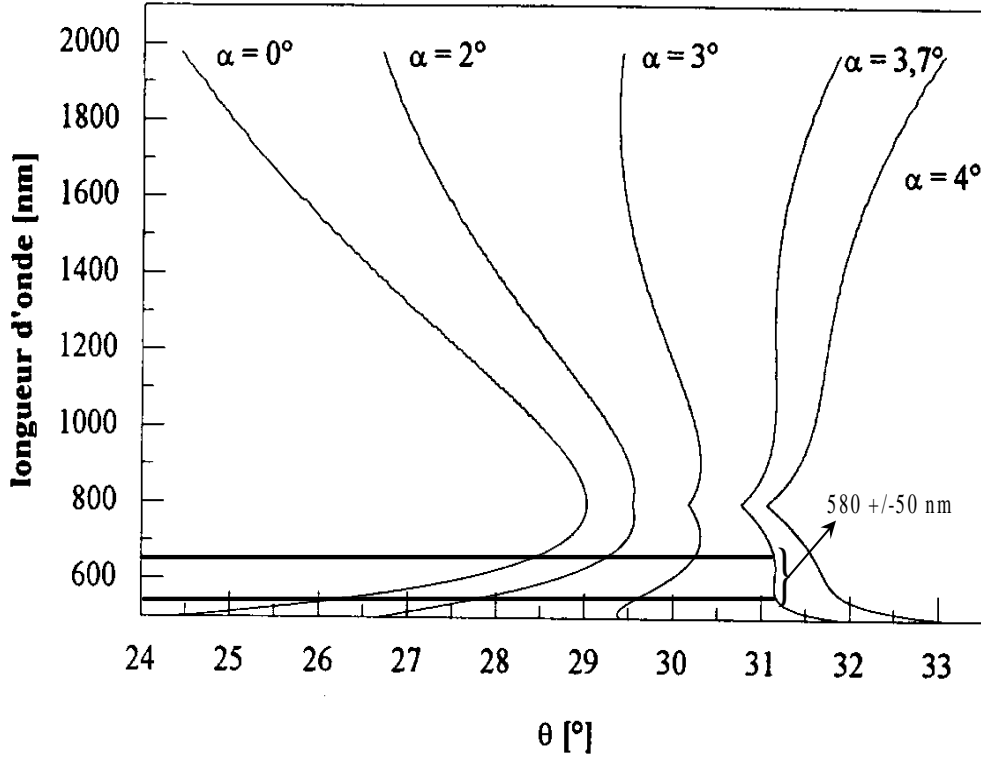


FIG. I.8 – Courbes d'accord de phase dans un cristal de BBO de type I pour différentes géométries. La longueur d'onde de la pompe est $\lambda_p = 400$ nm.

spectrale afin de favoriser l'amplification d'impulsions très brèves, et accord des vitesses de groupe. Cela revient à chercher l'angle θ satisfaisant la condition d'accord de phase

$$\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_i. \quad (\text{I.22})$$

En élevant l'expression I.22 au carré, on obtient l'équation suivante reliant les indices des trois ondes

$$n_p^2 = \lambda_p^2 \left[\frac{n_s^2}{\lambda_s^2} + \frac{n_i^2}{\lambda_i^2} + 2 \frac{n_s n_i}{\lambda_s \lambda_i} \left(\cos \alpha \sqrt{1 - \left(\frac{n_s \lambda_i}{n_i \lambda_s} \sin \alpha \right)^2} - \frac{n_s \lambda_i}{n_i \lambda_s} \sin^2 \alpha \right) \right]. \quad (\text{I.23})$$

A partir de cette équation et de l'expression $n_p(\theta)$ de l'indice de réfraction de la pompe (indice extraordinaire du BBO), on peut déterminer l'angle θ satisfaisant la condition d'accord de phase, en fonction des longueurs d'onde en jeu et de l'angle α entre la pompe et le signal.

La figure I.8 montre la dépendance de la longueur d'onde du signal en fonction de l'angle θ , dans le cas particulier où $\lambda_p = 400$ nm, pour différentes valeurs de l'angle α .

La première conclusion qui s'impose est que la géométrie choisie joue un rôle fondamental en ce qui concerne la plage spectrale amplifiable. En effet, pour un accord de phase colinéaire ($\alpha = 0$) on voit que pour chaque valeur de l'angle θ on ne peut amplifier

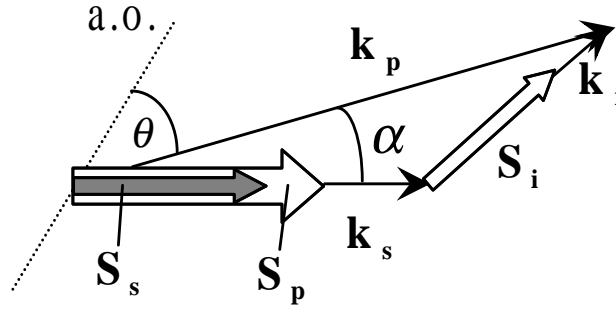


FIG. I.9 – Géométrie non-colinéaire optimisant le recouvrement spatial de la pompe et du signal.

qu'une bande très étroite voire quasi-monochromatique. Au contraire, lorsque l'angle α est proche de $3,7^\circ$ et que l'angle θ vaut $31,2^\circ$, la condition d'accord de phase est satisfaite sur une bande de 100 nm de largeur centrée autour de 580 nm. Il est donc possible d'amplifier simultanément plusieurs longueurs d'onde appartenant à cette bande spectrale et par voie de conséquence d'amplifier des impulsions ultracourtes.

Cette géométrie non-colinéaire ($\alpha = 3,7^\circ$ et $\theta = 31,2^\circ$) a un autre avantage : elle est très proche de la géométrie ($\alpha \approx 4^\circ$) pour laquelle on élimine l'effet de "walk off" spatial entre la pompe et le signal, effet dû à l'anisotropie du BBO. En effet dans un milieu uniaxe tel que le BBO, le vecteur de Poynting \mathbf{S}_p de l'onde pompe (onde extraordinaire) se propage avec un angle ρ (angle de double réfraction), dépendant de θ , par rapport à son vecteur d'onde \mathbf{k}_p , alors que \mathbf{S} et \mathbf{k} sont colinéaires pour le signal et l'idler. Ainsi, pour un accord de phase colinéaire de type I, les faisceaux pompe et signal, de diamètre d , ne se superposent plus au-delà d'une distance $L_E = d / \tan \rho$, ce qui nuit à l'efficacité de l'effet paramétrique. Afin d'augmenter la longueur d'interaction, on peut utiliser une géométrie non-colinéaire dans laquelle les vecteurs de Poynting de la pompe et du signal se propagent dans la même direction, i.e. $\rho = \alpha$ (cf. figure I.9). On montre alors que pour un angle α proche de 4° la longueur L_E devient largement supérieure (~ 6 mm) à la longueur des cristaux employés habituellement dans les OPA et ceci quelle que soit la longueur d'onde dans le visible. Cependant, si on favorise le recouvrement spatial de la pompe et du signal, on défavorise le recouvrement spatial entre la pompe et l'idler qui est maximal pour $\alpha = -3^\circ$ [38]. On peut alors se demander s'il vaut mieux avoir une longueur L_E élevée pour le signal ou pour l'idler, ou encore s'il est préférable de trouver un compromis entre les deux. La résolution numérique des équations de propagation I.17 à I.19 réalisée par Gale et al. apporte une réponse à cette question. Ces simulations montrent que l'on obtient des puissances de sortie du signal du même ordre de grandeur pour $\alpha = 3,7^\circ$ et $\alpha = -3^\circ$. Cependant seul un angle $\alpha = 3,7^\circ$ (angle favorisant le recouvrement spatial de la pompe et du signal) permet de préserver une bonne qualité spatiale pour le faisceau signal [38]. On a donc doublement intérêt à choisir $\alpha = 3,7^\circ$.

Reste à résoudre le problème du désaccord de vitesse de groupe entre la pompe et le signal. Là aussi, une géométrie non-colinéaire permet d'en atténuer considérablement les conséquences. Pour l'onde signal polarisée suivant l'axe ordinaire du cristal, la vitesse

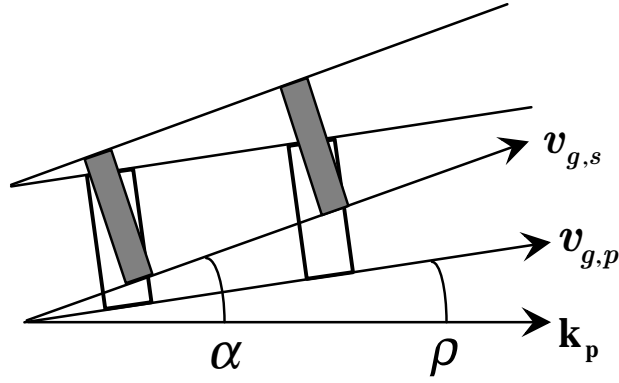


FIG. I.10 – Géométrie non-colinéaire visant à optimiser le recouvrement temporel de la pompe (rectangle blanc) et du signal (rectangle gris).

de groupe est colinéaire avec le vecteur d'onde. Par contre pour l'onde pompe polarisée suivant l'axe extraordinaire la vitesse de groupe est dans la même direction que le vecteur de Poynting du fait de la double réfraction. En se référant à la figure I.10 on voit que le meilleur recouvrement temporel est obtenu pour

$$v_{g,s} \cos \alpha = v_{g,p} \cos \rho, \quad (\text{I.24})$$

soit pour $6,6^\circ \leq \alpha \leq 8,5^\circ$ lorsque $600 \leq \lambda_s \leq 700$ nm. On est alors limité seulement par le problème du recouvrement spatial. Cependant, pour $\alpha = 3,7^\circ$ la longueur d'interaction L_{GDM} vaut à peu près 1 mm, c'est-à-dire qu'elle est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du cristal de BBO, ce qui ne devrait pas trop limiter l'efficacité du processus paramétrique.

En conclusion, on retiendra de cette partie que si l'on désire obtenir l'impulsion la plus courte possible (i.e. la largeur de bande amplifiée la plus grande) on se placera à $\alpha = 3,7^\circ$, tandis que si l'on souhaite une impulsion raisonnablement courte (~ 30 fs), mais plus énergétique on se placera à $\alpha \simeq 7^\circ$. Dans tous les cas, on obtient en sortie de l'amplificateur paramétrique optique non-colinéaire des impulsions large bande cohérentes, présentant une dérive de fréquence et compressibles jusqu'à des durées inférieures à 20 fs.

Il y a deux manières différentes d'obtenir des photons amplifiables et accordables en longueur d'onde, c'est à dire les photons de l'onde signal initialement présents dans le processus d'amplification paramétrique : par fluorescence paramétrique, ou à partir d'un continuum de lumière blanche. Le processus de fluorescence paramétrique a été présenté à la section I.5.1. Tout comme l'amplification paramétrique, l'énergie des photons générés dépend de la condition d'accord de phase, il suffit donc de changer l'angle d'accord de phase pour changer la longueur d'onde de l'onde signal [42]. Cependant, bien que la fluorescence paramétrique soit bien comprise et fiable, on préfère utiliser un continuum de lumière blanche pour générer des photons amplifiables, car cette technique, beaucoup plus simple et plus efficace, accroît la stabilité du processus d'amplification paramétrique. On peut créer un tel continuum en focalisant des impulsions d'une centaine de femtosecondes à 800 nm ayant une énergie de l'ordre du μJ dans un milieu solide, liquide ou gazeux

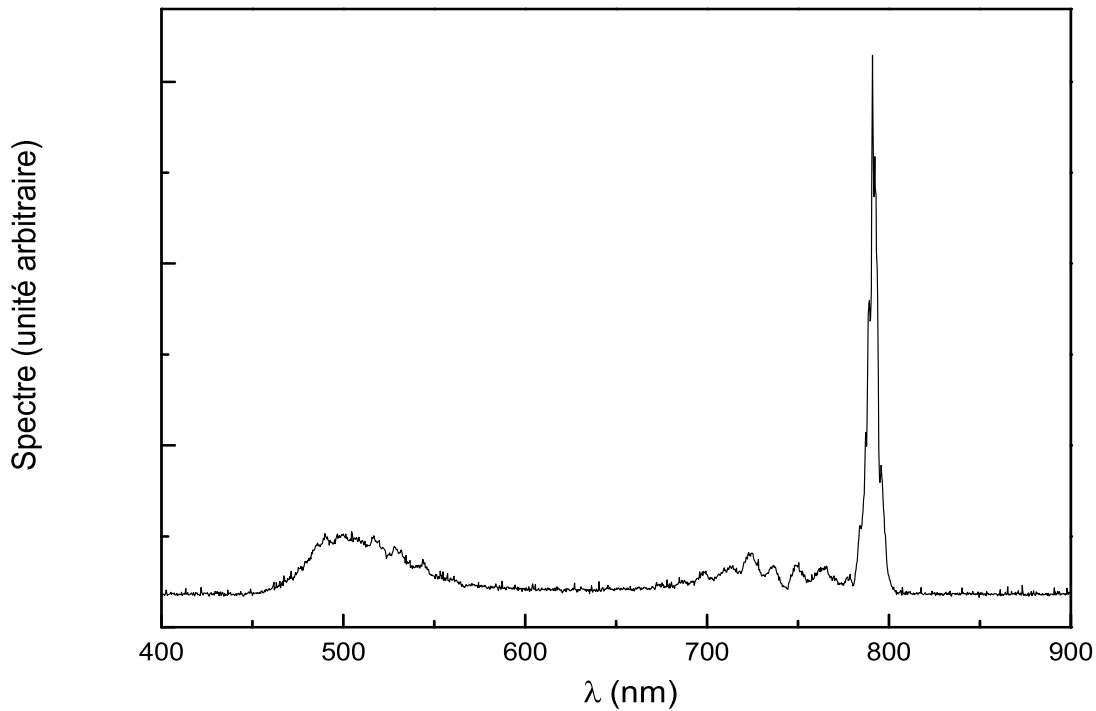


FIG. I.11 – Spectre du continuum de lumière blanche. La partie du spectre centrée à 800 nm est en partie coupée par un filtre CALFLEX X.

généralement transparent à cette longueur d'onde. A la sortie du milieu, on observe un faisceau blanc divergent dont la polarisation est identique à celle du faisceau exciteur. En particulier, on obtient un continuum mono-filament de haute qualité en utilisant une lame de saphir. Le spectre du continuum résultant est représenté sur le figure I.11. Il est hautement structuré autour de 800 nm et très large spectralement (plus de 600 nm), s'étendant du domaine visible au proche infrarouge. Des travaux récents affirment que la partie du continuum dans le visible est due à l'excitation multiphotonique des électrons de la bande de conduction et à un élargissement spectral provoqué par les électrons libres [43]. Quant à la partie hautement structurée, centrée autour de 800 nm, elle est due à de l'auto-modulation de phase. Sur la figure I.11, cette partie est fortement atténuée par la présence d'un filtre CALFLEX. Temporellement, la traversée de milieux dispersifs (lame de saphir, lentille), introduit un délai entre chaque composante spectrale. Du fait de cette dérive de fréquence, les différentes longueurs d'onde du continuum n'arrivent pas au même instant dans le cristal. Ainsi, on peut sélectionner la longueur d'onde centrale du signal amplifié en jouant sur le retard entre l'impulsion pompe et le continuum : on n'amplifie alors que la partie du spectre du continuum se recouvrant temporellement avec la pompe. Les premiers OPA utilisant un continuum de lumière blanche étaient largement accordables, mais avaient deux inconvénients : d'une part, la durée des impulsions en sortie était limitée par

l'étroite plage spectrale d'amplification dans le visible à cause d'une géométrie d'accord de phase colinéaire, et d'autre part, il fallait retoucher à l'inclinaison du cristal amplificateur suivant la longueur d'onde amplifiée [39, 40, 44]. Ces problèmes ne se posent plus avec une géométrie non-colinéaire, puisque une géométrie de faisceau unique permet de réaliser automatiquement l'accord de phase sur une gamme spectrale couvrant tout le visible. De plus, la bande spectrale amplifiable étant très large, on est en mesure de générer des impulsions ultracourtes à partir du continuum de lumière blanche. Et en particulier de durée plus courte que la pompe.

I.5.3 OPA non-colinéaire : état de l'art

Gale et al. ont été les premiers à démontrer, lors de l'étude d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) femtoseconde, qu'il était possible de s'affranchir des limitations imposées par la dispersion du milieu amplificateur en utilisant une géométrie non-colinéaire dans un cristal de β -barium borate (BBO) de type I [38]. Ainsi, ils ont pu générer des impulsions accordables de 580 à 680 nm ayant des durées de l'ordre de 15 fs. Par la suite, plusieurs groupes ont exploité cette idée pour construire des OPA utilisant un accord de phase non-colinéaire (on parle alors d'OPA non-colinéaire ou NOPA), pompés par la seconde harmonique d'un amplificateur régénératif kHz et avec un continuum de lumière blanche généré dans une lame de saphir, délivrant des impulsions accordables entre 450 et 750 nm avec une durée inférieure à 20 fs [45–47]. De Silvestri et al. ont démontré que la minimisation de la dérive de fréquence du continuum conduisait à des impulsions encore plus courtes [48]. Ils ont aussi montré qu'il était possible de compresser ces impulsions en utilisant des miroirs à dispersion contrôlée (miroirs "chirpés") au lieu d'un compresseur à prismes [49]. Kobayashi et al. ont montré qu'en inclinant le front de l'impulsion pompe [50] et en précompensant la dérive de fréquence du continuum on pouvait raccourcir la durée des impulsions jusqu'à 4,7 fs [51, 52]. D'autre part, Riedle et al. ont étendu le domaine d'accordabilité du NOPA pompé à 400 nm jusqu'à 1600 nm [53]. Récemment plusieurs groupes ont rapporté des exemples de compression d'impulsions issues de NOPA en modulant leurs spectres à l'aide d'un modulateur à cristaux liquides [54], ou d'un miroir déformable placé dans le compresseur du NOPA [55–57]. Zinth et al. ont montré que l'utilisation d'un continuum de lumière blanche généré dans une lame de fluorure de calcium (CaF_2) à la place d'une lame de saphir améliorerait fortement l'ensemble des paramètres du NOPA, en particulier l'énergie par impulsion [58]. Cependant, la lame de CaF_2 présente un seuil de dommage beaucoup plus faible que la lame de saphir, ce qui requiert l'utilisation d'un dispositif mécanique changeant continuellement la position de la lame dans le faisceau. Notons aussi qu'un accord de phase non-colinéaire dans un cristal de BBO I a été utilisé pour réaliser une amplification paramétrique optique large bande dans le proche UV, le BBO étant pompé par la troisième harmonique de l'amplificateur régénératif [59].

En nous appuyant sur les différents travaux cités ci-dessus nous avons construit un amplificateur paramétrique optique non-colinéaire utilisant un continuum de lumière blanche généré dans une lame de saphir comme source de l'onde signal à amplifier. Il délivre des impulsions de durée comprise entre 20 et 30 fs dont la longueur d'onde est accordable entre 500 et 700 nm, avec une énergie par impulsion de l'ordre de 10 μJ avant

compression.

I.5.4 Dispositif expérimental

La construction du NOPA s'est faite en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous avons cherché à réaliser un système délivrant les impulsions les plus courtes possibles, mais pas forcément très intenses (énergie par impulsion $\sim 1 \mu\text{J}$). Pour cela, nous avons adopté un montage analogue à celui développé par De Silvestri et al. [46]. Un tel système est particulièrement bien adapté pour l'étude pompe-sonde de molécules organiques en phase liquide, expériences ne nécessitant pas des impulsions très énergétiques, et où les dynamiques sont extrêmement rapides ($\sim 20 \text{ fs}$) [49]. Nous avons donc réalisé un montage n'utilisant que des optiques réfléchives pour collimater et focaliser le continuum de lumière blanche avant amplification. Ainsi, on minimise la dispersion introduite sur le continuum, et on favorise le recouvrement temporel d'une plus large portion du spectre du continuum avec l'impulsion pompe, conduisant à une plus grande largeur de bande amplifiée, et donc à des impulsions potentiellement plus courtes.

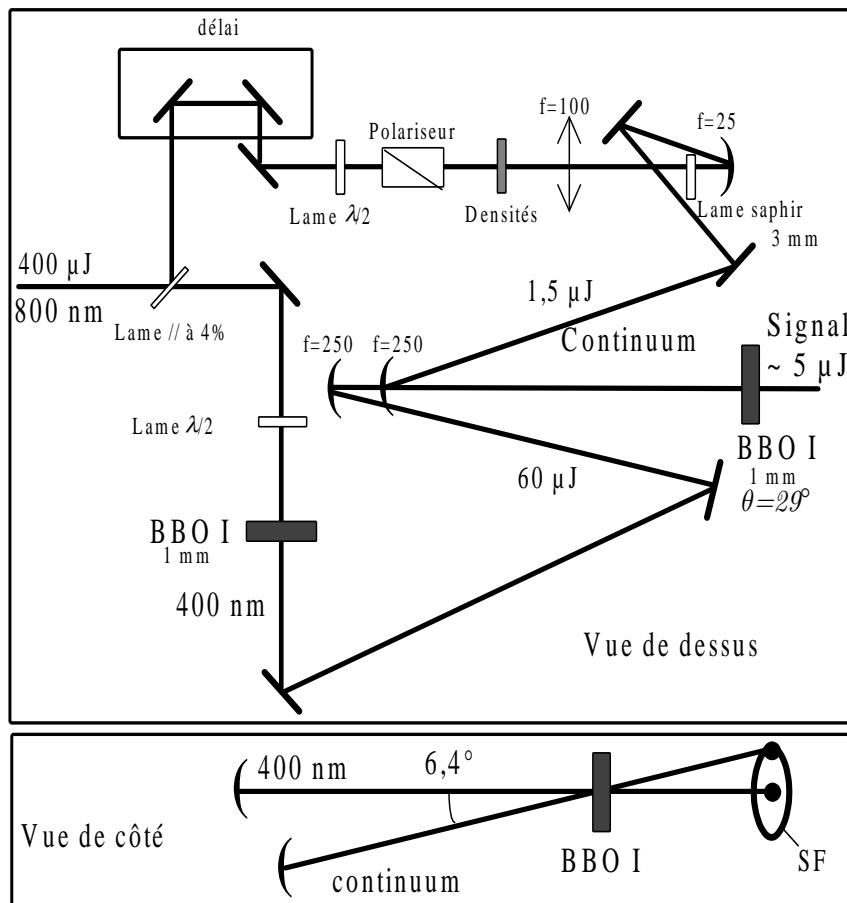


FIG. I.12 – Schéma de la première version de l'amplificateur paramétrique non-colinéaire. SF : anneau de superfluorescence.

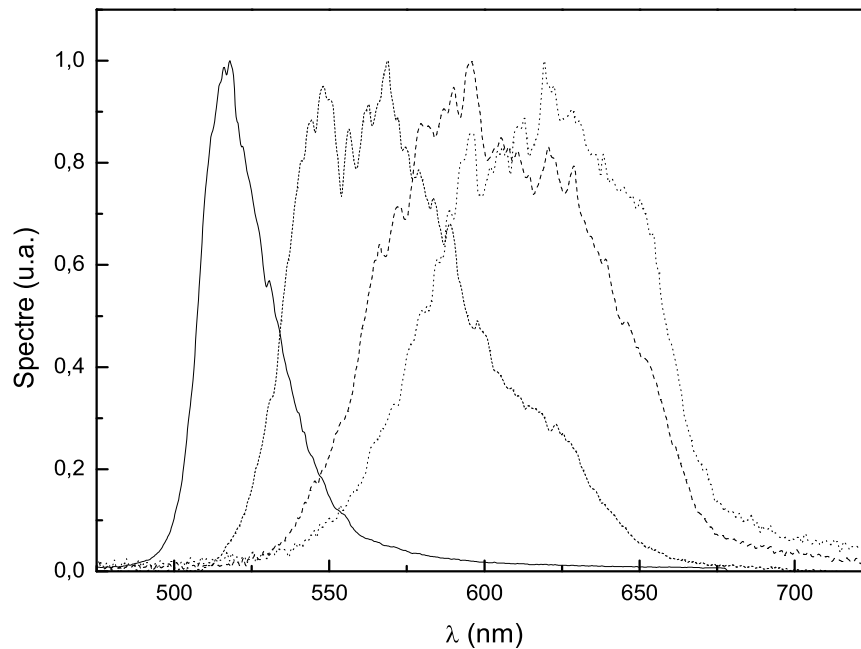


FIG. I.13 – Spectres des impulsions issues de la première version du NOPA.

Ce premier dispositif est représenté sur la figure I.12. Environ $400 \mu\text{J}$ de la sortie du RGA sont utilisés à l'entrée du NOPA. Ce faisceau est polarisé verticalement. A l'aide d'une lame à 4%, on en prélève une petite fraction, que l'on focalise dans une lame de saphir de 3 mm d'épaisseur pour générer un continuum de lumière blanche mono-filament. Lorsque la focalisation dans la lame de saphir est bien réglée, le faisceau a l'allure suivante : on observe une tache laiteuse au centre, entourée d'un anneau marron. La dispersion introduite par la lame de saphir est principalement quadratique, et s'étend de 1000 fs^2 à 700 nm jusqu'à 1700 fs^2 à 500 nm [48]. Suivant l'exemple de De Silvestri et al. [46], on pourrait aussi utiliser une lame de 1 mm, ce qui aurait pour avantage de diminuer la dispersion quadratique. Cependant, il s'avère qu'avec une lame de cette épaisseur le continuum est beaucoup moins stable. L'intensité lumineuse dans la lame est contrôlée à l'aide d'un ensemble constitué d'une lame demi-onde, d'un polariseur et de densités optiques, ceci afin d'obtenir un continuum stable et mono-filament. Le faisceau émergent de la lame de saphir est divergent et polarisé horizontalement, c'est à dire suivant l'axe ordinaire du cristal non-linéaire. Celui-ci est un BBO de type I, taillé à 29° , d'épaisseur 1 mm. Il est ensuite amené et focalisé dans le cristal de BBO par des miroirs argentés. Une ligne à retard permet de faire varier son retard par rapport à la pompe, et de sélectionner, ainsi, la longueur d'onde amplifiée. Notons que la majeure partie des $1,5 \mu\text{J}$ mesurés après la lame de saphir provient du faisceau à 800 nm . L'autre partie du faisceau provenant du RGA est doublée dans un cristal de BBO I, $\theta = 29^\circ$, d'épaisseur 1 mm. Une lame demi-

onde placée avant le cristal doubleur fait en sorte que la seconde harmonique soit polarisée verticalement (axe extraordinaire du BBO). Ce faisceau est ensuite focalisé et superposé au continuum de lumière blanche dans le milieu amplificateur avec un miroir argent de focale $f = 250$ mm, ce qui correspond à une intensité de ~ 100 GW/cm² dans le cristal ; pour des intensités supérieures, on observe une détérioration du profil transverse du faisceau. Notons aussi que les deux faisceaux sont focalisés devant le cristal de BBO. L'éclairement du cristal de BBO par le faisceau de pompe produit alors une forte superfluorescence paramétrique hors-d'axe dans le visible sous la forme d'un cône de lumière dont l'axe coïncide avec la direction de propagation de la pompe. Ce cône correspond aux longueurs d'onde signal vérifiant la condition d'accord de phase non-colinéaire. L'angle de $3,7^\circ$ entre le continuum de lumière blanche et la pompe à l'intérieur du cristal correspond à un angle de $6,4^\circ$ dans l'air. Pour ajuster correctement cet angle et l'orientation du cristal, on procède de la manière suivante : le cône de superfluorescence est constitué de plusieurs anneaux concentriques dont la couleur va du jaune au rouge. En tournant le cristal, on peut jouer sur le recouvrement de ces différents anneaux. Lorsqu'ils se chevauchent tous, l'angle d'apex du cône de superfluorescence à l'extérieur du cristal vaut $6,4^\circ$. Ensuite, il n'y a plus qu'à superposer le faisceau de pompe et le continuum dans le cristal, et le continuum et l'anneau de superfluorescence à l'extérieur. Cette méthode nous assure l'amplification de la bande la plus large. Si maintenant on veut favoriser le gain au détriment de la largeur spectrale, il vaut mieux procéder de la manière suivante : on aligne les deux faisceaux avec l'angle adéquat, puis on tourne le cristal jusqu'à l'apparition du signal (figure I.12).

En sortie du NOPA on obtient des impulsions accordables entre 520 et 620 nm, avec une énergie de l'ordre de $4 \mu\text{J}$. La figure I.13 présente plusieurs spectres couvrant l'ensemble de la gamme spectrale accessible. Comme on peut le voir, ces spectres sont très larges, en particulier quand on se déplace vers les grandes longueurs d'onde, et correspondent à des durées théoriques d'impulsions allant de 11 fs à 525 nm jusqu'à 4,7 fs à 600 nm. Après le cristal de BBO, les impulsions amplifiées sont collimatées avec un miroir sphérique et envoyées dans un compresseur à prismes en silice fondue en double passage. L'alignement dans le compresseur est optimisé pour traverser le moins de silice possible, ceci afin de minimiser les ordres supérieurs de dispersion introduits par les prismes. Le faisceau est ensuite envoyé dans un autocorrélateur intensimétrique, avec un cristal de BBO de type I, d'épaisseur $20 \mu\text{m}$, taillé à 60° . La figure I.14 présente le résultat d'une autocorrélation faite pour $\lambda_s = 600$ nm. A cette longueur d'onde, le spectre a une largeur $\Delta\lambda_p = 61$ nm, ce qui correspond à une durée théorique $\tau_0 = 6$ fs (profil temporel de l'intensité en sech^2). L'autocorrélation donne une durée $\tau_p = 20$ fs. Cet écart a probablement deux origines : la dispersion introduite par la paire de prismes et, dans une moindre mesure, l'inclinaison du front de l'impulsion pompe par rapport au front de l'impulsion signal dans le cristal de BBO. Ce dernier phénomène introduit un "chirp spatial" dans le profil transverse de l'onde signal, ce qui provoque un allongement de la durée de l'impulsion [50]. On peut réduire la GDD introduite par les prismes du compresseur en utilisant un montage composé de deux paires de prismes de faible angle au sommet, ou encore en utilisant des miroirs à dispersion contrôlée [48, 49], ce que nous avons fait par la suite. Quant au problème d'inclinaison du front de l'impulsion, Kobayashi et al. ont montré qu'on pouvait le corriger en utilisant une combinaison faite d'un prisme et d'un télescope [50, 51], mais avec l'inconvénient de rendre

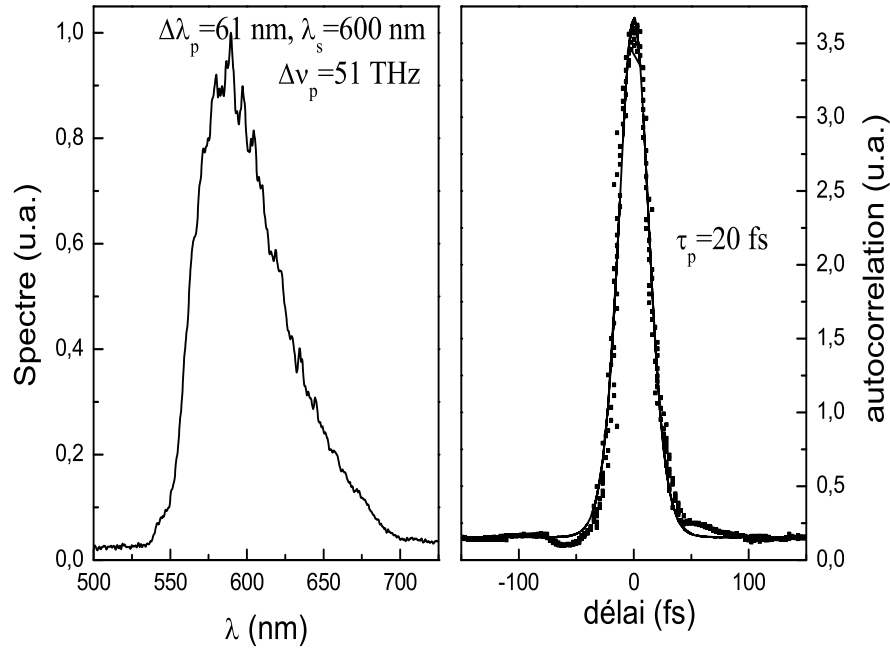


FIG. I.14 – Autocorrélation et spectre correspondant d'une impulsion issue de la première version du NOPA. La courbe en trait plein représente un ajustement de la courbe d'autocorrélation obtenue en supposant un profil temporel en intensité de la forme sech^2 .

l'alignement, ainsi que l'accordabilité du NOPA plus difficile [60].

Nous avons ensuite ajouté un deuxième étage amplificateur au NOPA afin d'avoir plus d'énergie par impulsion. Cependant, à cause de l'utilisation d'optiques réfléchives sur la ligne du continuum et du changement de hauteur opéré par ce dernier, le système demeurerait délicat à aligner. Nous avons donc décidé de reconstruire le NOPA à deux étages en utilisant un montage plus simple où la hauteur du faisceau amplifié ne change pas, avec des lentilles pour collimater et focaliser le continuum de lumière blanche et le signal. Ce montage, représenté sur la figure I.15, est analogue à celui utilisé par Riedle et al. [53], et a pour principal avantage d'être facile à aligner, de "consommer" moins d'optique et surtout de fournir des impulsions plus énergétiques. Cependant, l'utilisation de lentilles introduit une dérive de fréquence supplémentaire sur le continuum, ce qui a pour effet de réduire la largeur de bande amplifiée.

La polarisation du RGA à l'entrée du NOPA est horizontale, et son énergie vaut $350 \mu\text{J}$. Le continuum de lumière est généré dans une lame de saphir de 3 mm d'épaisseur, comme précédemment. Mais, maintenant, l'intensité du faisceau focalisé dans la lame est contrôlée par une densité neutre variable. Un filtre CALFEX X placé après la lame de saphir permet d'éliminer la partie du continuum située au-delà de 750 nm. Le continuum est ensuite focalisé dans le cristal de BBO par une lentille. La partie restante du faisceau à

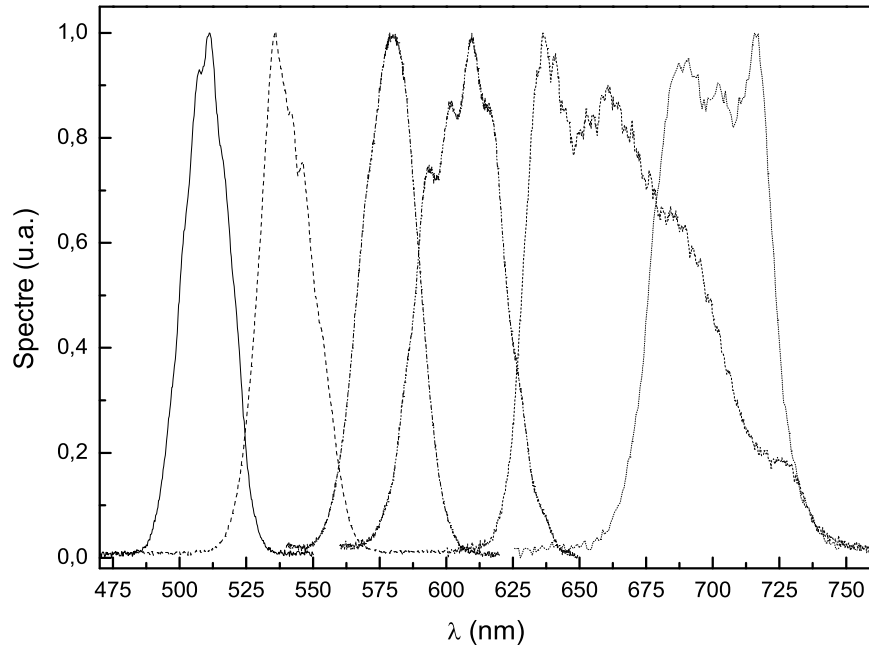


FIG. I.16 – Spectres des impulsions issues de la deuxième version du NOPA.

Le faisceau est ensuite collimaté par une lentille avant d'être envoyé dans un compresseur à prismes en silice fondue ou à miroirs "chirpés". Ces derniers sont constitués d'empilements diélectriques multicouches. Ainsi, lorsqu'une impulsion est réfléchiée par un miroir "chirpé", la profondeur de pénétration de chacune de ses composantes spectrales est variable, ce qui modifie le délai de groupe de l'impulsion réfléchiée par rapport à l'impulsion incidente. En contrôlant l'épaisseur des différentes couches diélectriques, il est alors possible de contrôler la dispersion introduite par un rebond sur le miroir.

Lorsqu'on décale la longueur d'onde centrale du NOPA vers les grandes longueurs d'onde, la dérive de fréquence du continuum de lumière blanche décroît de manière significative ce qui conduit à une augmentation de la largeur de bande amplifiée. Ainsi, les impulsions amplifiées entre 600 et 700 nm sont beaucoup plus larges spectralement que les impulsions amplifiées entre 500 et 600 nm. Cependant, cette grande largeur spectrale n'a pas que des avantages, car elle ne facilite pas la compression des impulsions jusqu'à une durée proche de la limite par transformée de Fourier. En effet, plus le spectre est large plus l'effet du terme de dispersion d'ordre 3 est important, produisant des impulsions avec plusieurs satellites. Comme ce terme est difficilement compensable avec un simple compresseur à prismes, on a plutôt intérêt à réduire la largeur de bande amplifiée afin d'obtenir des impulsions compressées relativement propres [57]. Pour cela, on introduit une lame de silice sur le trajet du continuum pour le disperser plus. En outre, on désaccorde le second étage en augmentant l'angle externe entre la pompe et le signal afin de réduire la largeur

de bande du gain. Notons que ceci a un autre avantage, en effet lorsque l'angle α croît on augmente la longueur effective de recouvrement temporel des deux impulsions dans le cristal sans trop perdre sur le recouvrement spatial des faisceaux [38], ce qui a pour effet d'accroître l'énergie par impulsion en sortie du NOPA. Le tableau I.4 résume l'ensemble des caractéristiques de notre NOPA.

Énergie par impulsion avant compression	10-12 μJ
Taux de répétition	1 kHz
Longueur d'onde centrale	510-700 nm
Largeur spectrale	15-60 nm
Durée τ_p	20-30 fs

TAB. I.4 – Caractéristiques de l'amplificateur paramétrique optique non-colinéaire.

I.6 Mélanges de fréquences

L'utilisation conjointe d'un oscillateur suivi d'un amplificateur régénératif et d'un amplificateur paramétrique optique non-colinéaire nous permet de couvrir une gamme de longueurs d'onde comprise entre 500 et 700 nm, avec des impulsions de durées inférieures à 30 fs. Cependant, si l'on désire exciter des transitions électroniques moléculaires, on se voit dans l'obligation d'étendre le domaine spectral accessible vers l'UV. De plus, ces impulsions UV doivent être aussi courtes que possible afin de pouvoir suivre la dynamique du système étudié avec une résolution temporelle suffisante.

On peut apporter une solution à ce problème en doublant directement la sortie du NOPA non compressée, ceci afin de minimiser les pertes énergétiques. On obtient alors des impulsions accordables entre 250 et 350 nm, d'énergie de l'ordre du μJ , que l'on peut compresser avec une paire de prismes en double passage jusqu'à une durée proche de la limite par transformée de Fourier (on compense alors la dispersion quadratique introduite par le NOPA, les optiques qui suivent et le cristal doubleur). Ces impulsions ont typiquement une durée de l'ordre de 30 fs [61]. Ainsi, par doublage de fréquence on peut couvrir tout le proche UV, excepté entre 350 et 400 nm. Dans cet intervalle de fréquence on est limité par les performances du NOPA. En effet, le continuum de lumière blanche est hautement structuré autour de la longueur d'onde de pompe de 800 nm [60]. Ceci est dû à la présence d'automodulation de phase lors du processus de génération du continuum. Comme, de plus, cette partie du continuum présente une forte dérive de fréquence [46], il est très difficile de l'utiliser pour générer des impulsions ultracourtes accordables. Donc, si l'on veut combler cet intervalle, on a intérêt à trouver une solution autre que le doublage de fréquence. Une possibilité consiste à faire interagir dans un cristal non-linéaire une impulsion issue du NOPA avec une autre impulsion provenant du RGA afin de produire une troisième impulsion dans l'UV par sommation de fréquence (Sum Frequency Generation, SFG) [62]. Dans ce qui suit, je vais présenter des résultats relatifs à ce type de mélange de fréquences.

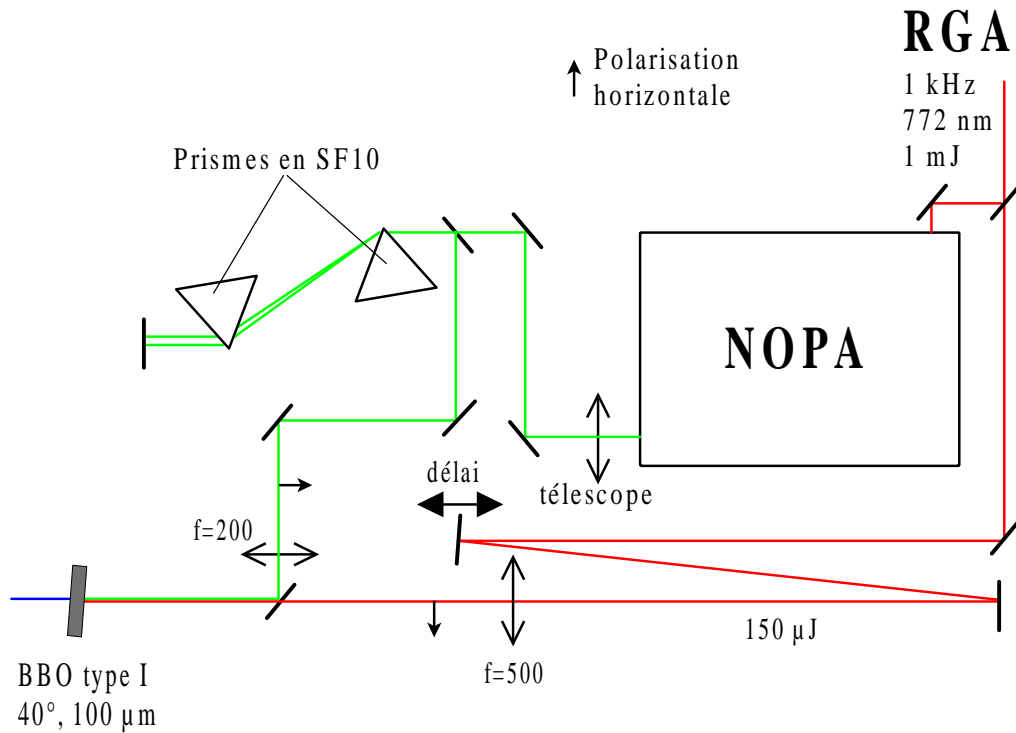


FIG. I.17 – Dispositif expérimental pour le mélange de fréquences entre le NOPA et le RGA.

Ces résultats ont été obtenus lors d'un séjour que j'ai effectué dans le groupe du Professeur E. Riedle à Munich.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure I.17. Un laser titane : saphir amplifié (Clark-MXR CPA-2001) délivre des impulsions de 1 mJ, de durée de 130 fs, à 772 nm. On utilise environ $250 \mu\text{J}$ pour pomper un NOPA et $150 \mu\text{J}$ pour réaliser le mélange de fréquences. Le faisceau sortant du NOPA est collimaté par un télescope avant d'être compressé par une paire de prismes en SF10 utilisée en double passage. Les impulsions ont alors une durée d'environ 20 fs, avec une énergie variant entre 2,5 et $5 \mu\text{J}$ suivant la longueur d'onde. Les deux faisceaux sont ensuite envoyés dans un cristal de BBO de type I, d'épaisseur $100 \mu\text{m}$, taillé à 40° pour réaliser la sommation de fréquences. Une ligne à retard placée sur le trajet du RGA permet d'ajuster le recouvrement temporel entre les deux impulsions. Le RGA (respectivement le NOPA) est focalisé par une lentille en silice fondue de focale $f=500$ mm (respectivement $f=200$ mm).

Nous avons étudié l'efficacité du processus de sommation de fréquences pour trois longueurs d'onde du NOPA : 630, 700 et 950 nm, ce qui correspond à des impulsions UV centrées respectivement en $\lambda_{\text{UV}} = 347, 369$ et 425 nm. Pour chaque longueur d'onde nous avons cherché les conditions de focalisation du NOPA et du RGA maximisant l'énergie des impulsions UV générées. Pour cela, on commence par déplacer le cristal de BBO jusqu'à ce qu'on ait atteint la distance pour laquelle l'impulsion UV est la plus énergétique. Puis on adapte la focalisation du faisceau issu du RGA afin d'accroître l'efficacité de SFG jusqu'à son optimum. Les meilleurs résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.5, et les

λ_{NOPA} (nm)	630	700	954
$\mathcal{W}_{\text{NOPA}}$ (μJ)	4,7	4,9	2,6
λ_{UV} (nm)	347	369	425
$\Delta\nu_p$ (THz)	22	24	16
\mathcal{W}_{UV} (μJ)	2	2,9	2,1
$\rho_{\text{max}} = \mathcal{W}_{\text{UV}}/\mathcal{W}_{\text{NOPA}}$	0,42	0,59	0,80

TAB. I.5 – Résultats du processus de sommation de fréquence pour trois longueurs d'onde du NOPA. λ_{NOPA} et $\mathcal{W}_{\text{NOPA}}$ sont respectivement la longueur d'onde centrale et l'énergie par impulsion du NOPA. De même λ_{UV} , $\Delta\nu_p$ et \mathcal{W}_{UV} sont la longueur d'onde centrale, la largeur spectrale et l'énergie des impulsions UV maximisant l'efficacité ρ . ρ_{max} est l'efficacité maximale.

spectres correspondants sont représentés sur la figure I.18, courbes a), c) et d). Première constatation : toutes les impulsions UV obtenues par SFG ont une durée théoriquement inférieure à 20 fs. Ensuite, on remarque que l'efficacité du processus s'accroît quand la longueur d'onde du NOPA augmente pour atteindre la valeur remarquable de 80% pour $\lambda_{\text{NOPA}} = 950$ nm. Cette tendance peut s'expliquer par le raisonnement suivant : soit $\eta_q = N_{\text{UV}}/N_{\text{NOPA}}$ le rendement quantique du processus de SFG, c'est à dire le nombre N_{UV} de photons UV produits par rapport au nombre N_{NOPA} de photons incidents issue du NOPA. Sachant que $N_i = \mathcal{W}_i/\hbar\omega_i$, on peut relier η_q à l'efficacité ρ par

$$\rho = \eta_q \times \frac{\lambda_{\text{NOPA}}}{\lambda_{\text{UV}}}. \quad (\text{I.25})$$

Mais comme $1/\lambda_{\text{UV}} = 1/\lambda_{\text{NOPA}} + 1/\lambda_{\text{RGA}}$, il vient

$$\rho = \eta_q \times \left(1 + \frac{\lambda_{\text{NOPA}}}{\lambda_{\text{RGA}}} \right). \quad (\text{I.26})$$

On voit donc qu'à rendement quantique fixe l'efficacité du processus de SFG croît avec la longueur d'onde du NOPA. De plus, comme nous avons observé expérimentalement que le rendement quantique croissait avec λ_{NOPA} ($\eta_q = 36\%$ à 950 nm contre 24% à 630 nm), on comprend mieux le facteur 2 existant entre les efficacités de SFG à 630 et 950 nm.

La figure I.18 b) présente le cas intéressant où le faisceau du RGA est approximativement focalisé dans le cristal de BBO ($\sim 1,5$ cm devant le cristal) pour $\lambda_{\text{NOPA}} = 630$ nm. On observe alors un élargissement spectral de l'impulsion UV dû à de la modulation de phase croisée (Cross Phase Modulation, XPM)^a induite par l'impulsion du RGA intense sur l'impulsion UV [63]. Un tel effet a déjà été observé lors de la génération de la troisième harmonique d'un amplificateur régénératif par différence de fréquence dans une fibre creuse remplie d'argon, conduisant à des impulsions à 270 nm, approximativement limitée par transformée de Fourier et de durée égale à 8 fs [64]. Dans notre cas, l'impulsion est théoriquement compressible jusqu'à une durée de 10 fs. Cependant, du fait de la focalisation du

^aOn parle de modulation de phase croisée lorsque l'indice vu par une onde lors de sa propagation dans un milieu non-linéaire dépend de l'intensité d'une autre onde se propageant dans le même milieu.

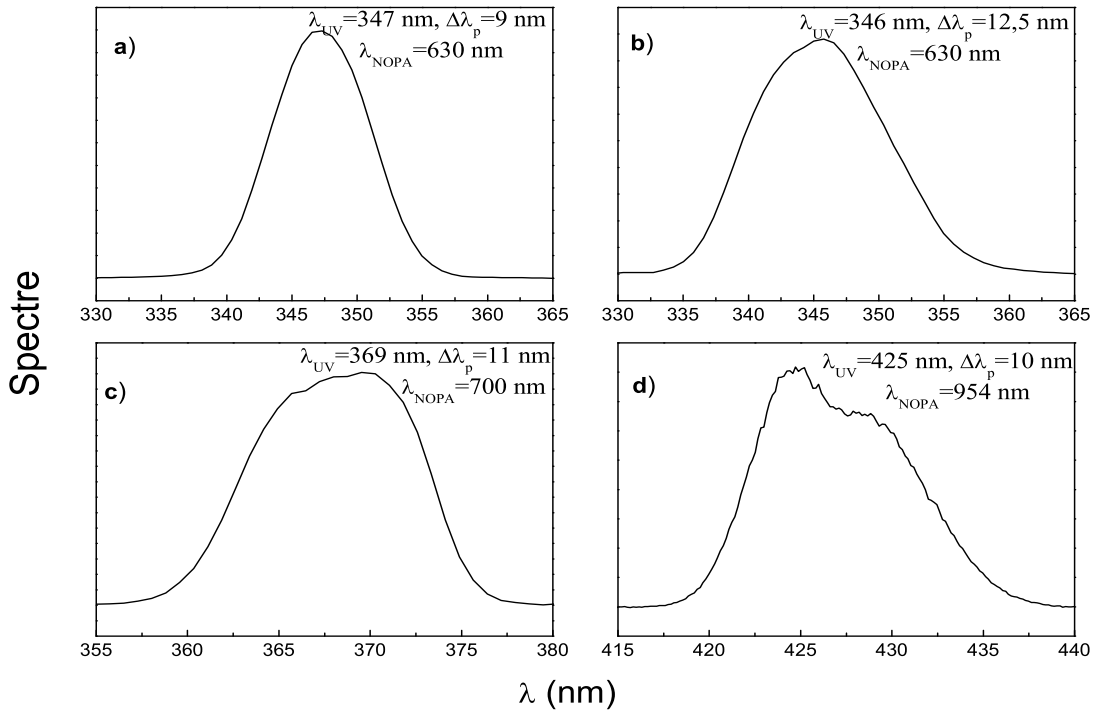


FIG. I.18 – Spectres des impulsions UV obtenues par mélange de fréquences (SFG) entre une impulsion issue du NOPA et une impulsion issue du RGA. Les courbes a), c) et d) correspondent à une efficacité de SFG maximale, obtenue pour trois longueurs d’onde du NOPA : 630, 700 et 954 nm. La courbe b) montre le cas où le faisceau du RGA est focalisé dans le cristal de BBO. On observe alors un élargissement spectral de l’impulsion UV.

faisceau intense à 772 nm dans le cristal de BBO, la qualité du mode spatial n’est pas très bonne, et de plus l’efficacité ρ chute à 28%, soit $\mathcal{W}_{UV} = 1,3 \mu\text{J}$. Donc, exceptée une faible diminution de la résolution temporelle, on a tout intérêt à travailler dans les conditions de la figure I.18 a) pour obtenir des impulsions utilisables dans des expériences pompe-sonde.

La dernière étape de notre étude a consisté à s’assurer que les impulsions obtenues par sommation de fréquence étaient “propres”, c’est-à-dire compressibles jusqu’à une limite proche de la limite par transformée de Fourier. Nous aurions pu caractériser une des impulsions obtenue entre 350 et 400 nm en réalisant une cross-corrélation par différence de fréquence avec un autre NOPA, mais pour des raisons matérielles (il n’y avait pas d’autres NOPA disponibles au moment de l’expérience), nous avons compressé et caractérisé l’impulsion à 425 nm par autocorrélation intensimétrique avec un cristal de BBO type I de 50 μm d’épaisseur, taillé à 70° . La figure I.19 présente le spectre et la trace d’autocorrélation correspondante, avec le meilleur ajustement de cette dernière, obtenu en supposant un profil temporel de l’intensité en sech^2 . La compression, réalisée à l’aide de prismes en SF10,

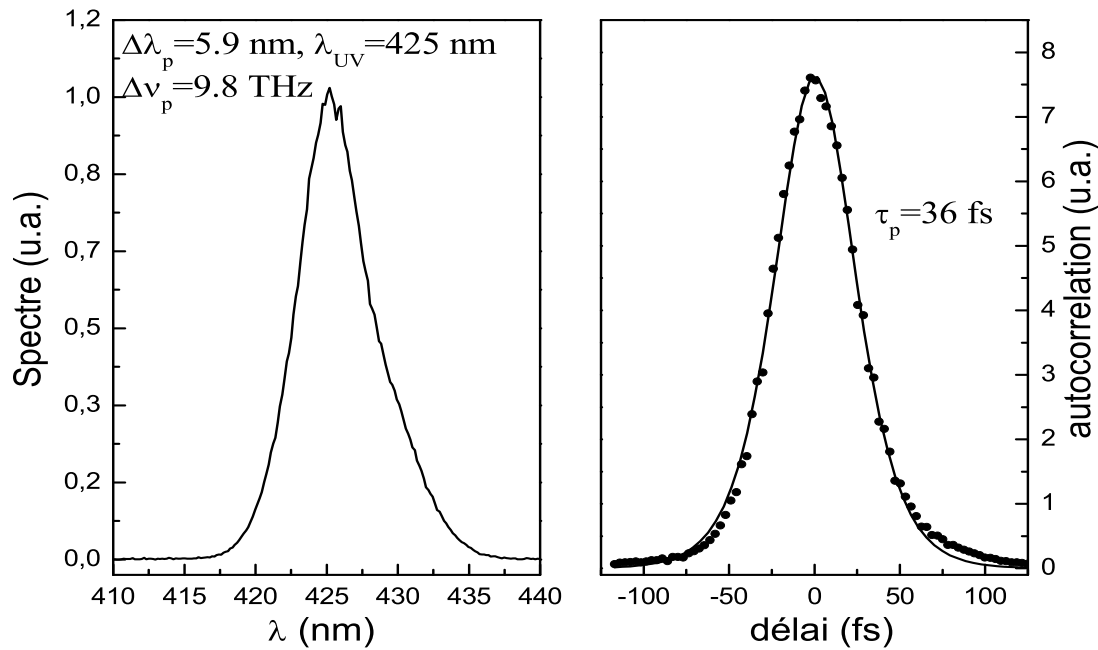


FIG. I.19 – Spectre et trace d'autocorrélation d'une impulsion centrée en $\lambda_{UV} = 425 \text{ nm}$. Le meilleur ajustement de la trace d'autocorrélation (en supposant un profil temporel de l'intensité en sech^2) est représenté en trait plein.

permet d'atteindre une durée d'impulsion $\tau_p = 36 \text{ fs}$. Le produit durée-largeur de bande, $\tau_p \Delta\nu_p$, vaut 0,35 indiquant une impulsion "propre", proche de la limite par transformée de Fourier. Il est probable que l'on trouve des résultats similaires pour les autres impulsions de longueurs d'ondes plus faibles.

Ainsi, l'obtention d'impulsions ultracourtes relativement intenses et accordables entre 350 et 400 nm par sommation de fréquence d'une impulsion issue d'un NOPA et d'une impulsion intense issue d'un RGA semble être une technique prometteuse.

Chapitre II

CONTRÔLE DE TRANSITOIRES COHÉRENTS

Le domaine de la Physique Quantique visant à contrôler l'évolution d'un système via son interaction avec la lumière s'est particulièrement développé ces dix dernières années [65]. Initialement, des schémas de contrôle mettant en jeu des séquences ou des paires d'impulsions lumineuses ont été proposés [1–3] et mis en œuvre expérimentalement [6, 66–69]. Cependant, grâce aux récents progrès faits dans le domaine de la mise en forme d'impulsions [11], il est maintenant possible de générer des impulsions de forme plus ou moins complexe. Dans ces conditions, l'excitation du système n'est plus limitée à une simple séquences d'impulsions. Ainsi, il a été possible de contrôler une large gamme de phénomènes dans des systèmes variés : dissociation moléculaire [14, 70], transfert de population entre états électroniques d'une molécule [71], processus multiphotoniques dans des atomes ou des semiconducteurs [25, 27, 72, 73], forme d'un paquet d'ondes d'état de Rydberg [74], mais aussi le flux d'énergie dans des systèmes biologiques [15]. Les schémas de contrôle utilisant des impulsions mises en forme se divisent en deux catégories : les schémas en boucle ouverte, et les schémas en boucle fermée. Pour ces derniers, la forme de l'impulsion réalisant l'objectif désiré est obtenue à l'aide d'une boucle de rétroaction et d'un algorithme d'optimisation (génétique ou d'évolution) [4, 14, 75, 76], mais, en général, sans une réelle compréhension du lien existant entre la forme de l'impulsion optimale et la physique du processus optimisé. A l'opposé, dans les systèmes simples, une analyse théorique minutieuse de l'interaction rayonnement-matière permet de déterminer la forme précise de l'impulsion qui réalisera l'objectif désiré [25, 27, 77, 78].

Dans ce chapitre, nous considérons le cas simple de l'excitation d'un système à deux niveaux par une impulsion à dérive de fréquence où la fréquence instantanée varie linéairement au cours du temps, en régime de champ faible. Dans ce cas, la population de l'état excité présente de larges oscillations avant d'atteindre sa valeur finale. Ces oscillations sont la signature de transitoires cohérents [79–81]. Ils sont dus aux interférences entre chemins d'excitations résonnants et non-résonnants. L'amplitude de probabilité transférée dans l'état excité lors du passage par la résonance interfère avec les amplitudes de probabilité transférées après la résonance. Notons que ces oscillations sont analogues à celles présentes dans le modèle de Landau-Zener [82]. Ces transitoires cohérents ont été étudiés théoriquement et expérimentalement, et constituent une partie du travail de thèse de Sébastien Zamith [83]. Dans cette thèse, nous allons tirer avantage des impulsions à dérive de fréquence, combinées avec une mise en forme en phase et en amplitude du spectre pour

contrôler l'évolution temporelle des transitoires cohérents. Pour cela, nous nous appuyons sur plusieurs analogies. Tout d'abord, il existe pour des impulsions fortement étirées, une correspondance homothétique entre domaine temporel et domaine fréquentiel. En se basant sur cette correspondance, nous montrerons qu'un saut de phase dans le domaine spectral a pour résultat de déphaser les oscillations des transitoires cohérents. Ensuite, nous verrons qu'un trou spectral en amplitude centré à résonance conduit à l'apparition d'oscillations symétriques dans le domaine temporel, oscillations que l'on peut déphaser en appliquant un saut de phase. En outre, nous démontrerons comment créer l'équivalent d'une lentille à zones de Fresnel dans le domaine temporel : tout comme en optique de Fourier où l'on focalise un faisceau lumineux en bloquant certaines parties de son profil spatial, nous découpons le profil temporel de l'impulsion étirée. On observe alors, selon les cas, un accroissement ou une diminution de la population transférée à la fin de l'excitation. De telles expériences ont déjà été réalisées dans le domaine spectral avec des impulsions à dérive de fréquence pour créer des lentilles de Fresnel [84, 85]. Par exemple, une transition à deux photons a été optimisée en supprimant toutes les fréquences conduisant à des interférences destructives [84].

Dans un premier temps, nous rappelons les principaux résultats relatifs aux transitoires cohérents. En particulier nous dérivons et nous discutons l'expression de la population transférée dans l'état excité en fonction des différents paramètres de l'impulsion étirée. Expérimentalement, les transitoires cohérents sont observés sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de femtoseconde en sondant, durant l'excitation, la population de l'état excité avec une seconde impulsion ultracourte. Après ces rappels, nous présentons la démarche conduisant à l'élaboration des impulsions mises en forme nécessaires pour manipuler les transitoires cohérents, et leurs mises en œuvre expérimentales. Dans tous les cas, les résultats expérimentaux sont confrontés aux résultats théoriques obtenus par résolution de l'équation de Schrödinger.

II.1 Transitoires cohérents

II.1.1 Etude théorique

Considérons un système à deux états, notés $|g\rangle$ et $|e\rangle$, d'énergies croissantes $\hbar\omega_g$ et $\hbar\omega_e$ (Fig II.1), excité par une impulsion ultracourte à dérive de fréquence $E_1(t)$ (impulsion pompe) de fréquence centrale ω_{01} , polarisée linéairement (direction de polarisation \mathbf{e}).

Pour étudier la réponse du système nous nous plaçons en régime de champ faible. Au premier ordre de la théorie des perturbations, l'amplitude de probabilité de l'état excité est donnée par [37]

$$a_e(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V_{eg}(t') e^{i\omega_{eg}t'} \quad (\text{II.1})$$

où nous avons posé $V_{eg}(t) = -\langle e | \mathbf{D} \cdot \mathbf{e} | g \rangle E_1(t) = -\mu_{eg} E_1(t)$, \mathbf{D} est l'opérateur dipolaire électrique et $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$. Le champ électrique $E_1(t)$ est défini par

$$E_1(t) = \frac{1}{2} [\mathcal{E}_1(t) + \mathcal{E}_1^*(t)] \quad (\text{II.2})$$

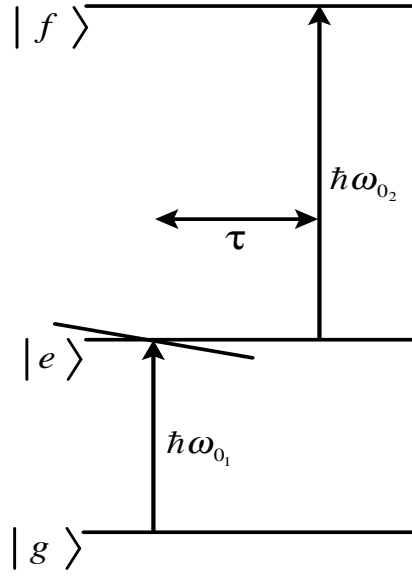


FIG. II.1 – Schéma d'excitation considéré. L'impulsion 1 présente une dérive de fréquence. L'impulsion 2, ultracourte et limitée par transformée de Fourier, sonde la population de l'état excité après un délai τ .

où $\mathcal{E}_1(t)$ est le champ complexe donné par :

$$\mathcal{E}_1(t) = E_{01} \sqrt{\frac{T_{01}}{T_{p1}}} e^{-\Gamma_1 t^2} e^{-i(\omega_{01} t + \varphi_0/2)}, \quad \tan \varphi_0 = -\alpha_1 T_{p1}^2 \quad (\text{II.3})$$

avec $\Gamma_1 = 1/T_{p1}^2 + i\alpha_1$ et T_{p1} (resp. T_{01}) demi-largeur à $1/e$ en amplitude de l'impulsion étirée (resp. limitée par transformée de Fourier). T_{p1} et le paramètre α_1 , associé à la dérive de fréquence linéaire, sont reliés à la dispersion quadratique $\phi_1^{(2)}$ ($\phi_1^{(2)} = d^2\phi_1/d\omega^2$ en $\omega = \omega_{01}$) par :

$$T_{p1} = T_{01} \sqrt{1 + \left(\frac{2\phi_1^{(2)}}{T_{01}^2} \right)^2} \quad (\text{II.4})$$

et

$$\alpha_1 = \frac{2\phi_1^{(2)}}{T_{01}^4 + (2\phi_1^{(2)})^2}. \quad (\text{II.5})$$

Cependant, dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur le cas où l'impulsion pompe est fortement étirée (i.e. $|\phi_1^{(2)}| \gg T_{01}^2$), de telle sorte que $T_{p1} \simeq 2|\phi_1^{(2)}|/T_{01}$ et $\alpha_1 \simeq 1/2\phi_1^{(2)}$.

Dans l'approximation quasi-résonnante ou de l'onde tournante (RWA en anglais pour Rotating Wave Approximation) :

$$E_1(t) \simeq \frac{1}{2} \mathcal{E}_1(t). \quad (\text{II.6})$$

Compte tenu de ce qui précède, l'amplitude de probabilité de l'état $|e\rangle$ vaut :

$$a_e(t) = \frac{i\mu_{eg}}{2\hbar} E_{01} e^{-i\frac{\varphi_0}{2}} \sqrt{\frac{T_{01}}{T_{p1}}} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\Gamma_1 t'^2 + i\Delta_1 t'}, \quad (\text{II.7})$$

où $\Delta_1 = \omega_{eg} - \omega_{01}$ est l'écart à la résonance. Faisons le changement de variable $t'' = t - t'$, il vient :

$$a_e(t) = \frac{i\mu_{eg}}{2\hbar} E_{01} e^{-i\frac{\varphi_0}{2}} \sqrt{\frac{T_{01}}{T_{p1}}} e^{-\Gamma_1 t^2 + i\Delta_1 t} \int_0^{+\infty} dt'' e^{-\Gamma_1 t''^2 - \gamma_1(t) t''} \quad (\text{II.8})$$

en posant $\gamma_1(t) = i\Delta_1 - 2\Gamma_1 t$. Cette équation s'intègre en utilisant le résultat suivant ([86] page 307) :

$$\int_0^{+\infty} dx e^{-\frac{x^2}{4\beta} - \gamma x} = \sqrt{\pi\beta} e^{\beta\gamma^2} [1 - \text{erf}(\gamma\sqrt{\beta})], \quad \text{Re}(\beta) > 0, \quad (\text{II.9})$$

où erf est la fonction erreur complexe définie par $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z dt e^{-t^2}$ et sachant que :

$$\Gamma_1 = \frac{1}{T_{p1} T_{01}} e^{-i\varphi_0} \quad (\text{II.10})$$

Finalement, on obtient :

$$a_e(t) = \frac{i\mu_{eg}}{2\hbar} \tilde{E}_1(\omega_{eg}) \left[1 - \text{erf} \left(\frac{\gamma_1(t)}{2\sqrt{\Gamma_1}} \right) \right], \quad (\text{II.11})$$

avec $\tilde{E}_1(\omega)$ la transformée de Fourier du champ :

$$\tilde{E}_1(\omega) = \frac{1}{2} E_{01} \sqrt{\pi} T_{01} e^{-(\omega - \omega_{01})^2 T_{01}^2 / 4} e^{i\phi_1^{(2)}(\omega - \omega_{01})^2 / 2}. \quad (\text{II.12})$$

La population de l'état excité $P_e(t)$ est donnée par $|a_e(t)|^2$, soit :

$$P_e(t) = \frac{\mu_{eg}^2}{4\hbar^2} |\tilde{E}_1(\omega_{eg})|^2 \left| 1 - \text{erf} \left(\frac{\gamma_1(t)}{2\sqrt{\Gamma_1}} \right) \right|^2. \quad (\text{II.13})$$

La population $P_e(+\infty)$ transférée à la fin de l'excitation ne dépend que du spectre de l'impulsion à la fréquence de résonance et pas de la dispersion quadratique, puisque $P_e(+\infty) = \mu_{eg}^2 |\tilde{E}_1(\omega_{eg})|^2 / \hbar^2$, conformément aux résultats de la théorie des perturbations.

Le comportement de $a_e(t)$ peut être prédit qualitativement à partir des expressions II.7 et II.11. La première nous dit que :

$$a_e(t) \propto \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t'/T_{p1})^2} e^{i(\Delta_1 t' - \alpha_1 t'^2)}, \quad (\text{II.14})$$

elle fait intervenir le produit d'une enveloppe gaussienne lentement variable et d'un terme rapidement oscillant $e^{i\varphi(t)}$, avec $\varphi(t) = \Delta_1 t - \alpha_1 t^2$. D'après l'approximation de la phase

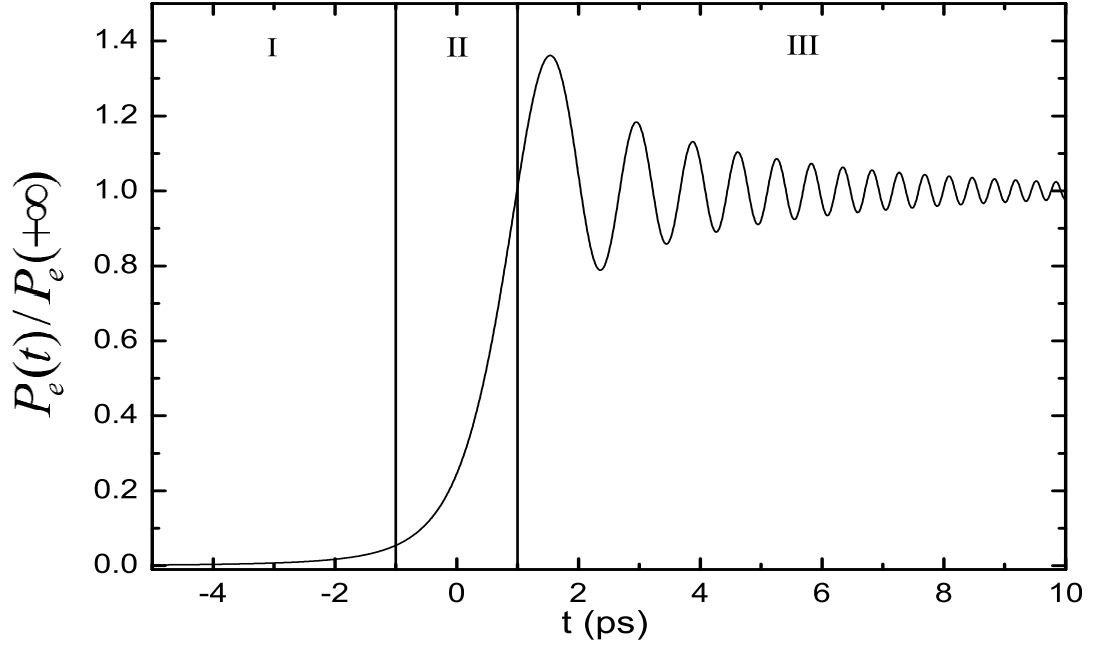


FIG. II.2 – Population de l'état excité créée par une impulsion pompe de durée $\tau_{p_1} = 12,6$ ps, ($\tau_{0_1} = 110$ fs, $\phi_1^{(2)} = -5.10^5$ fs²) et de fréquence centrale $\omega_{0_1} = \omega_{eg}$.

stationnaire, la principale contribution à cette intégrale se produit pour les valeurs de t annulant la dérivée de la phase $\varphi(t)$, soit pour $t = t_0 = \frac{\Delta_1}{2\alpha_1} \simeq (\omega_{eg} - \omega_{0_1})\phi_1^{(2)}$. Cette valeur de t correspond au passage de la fréquence instantanée de l'impulsion par la résonance. Une étude de l'expression II.11, basée sur un développement en série de la fonction erreur complexe ([87] p. 299), montre alors que la population de l'état excité croît rapidement sur l'intervalle de temps $[t_0 - \sqrt{2|\phi_1^{(2)}|}, t_0 + \sqrt{2|\phi_1^{(2)}|}]$ (variation de $|a_e(t)|/|a_e(+\infty)|$ de 16 à 84 %), puis oscille autour de sa valeur finale $P_e(+\infty)$ en s'amortissant : ce sont les transitoires cohérents. Ils résultent de l'interférence entre l'amplitude de probabilité transférée de manière résonnante au voisinage de l'instant t_0 et celle transférée de manière non résonnante à un instant t ultérieur, conduisant à des oscillations avec une phase dépendant du temps $\psi(t) = \int_{t_0}^t [\omega_1(t') - \omega_{eg}] dt' = \alpha_1(t - t_0)^2$, soit une fréquence $\omega_1(t) - \omega_{eg}$ variant linéairement.

La population de l'état excité induite par une impulsion pompe résonnante avec la transition ($\omega_{0_1} = \omega_{eg}$) est représentée sur la figure II.2. Cette impulsion est caractérisée par les paramètres suivants : $\tau_{0_1} = 110$ fs, $\phi_1^{(2)} = -5.10^5$ fs², soit une durée $\tau_{p_1} = 12,6$ ps. Les temps $t_0 - \sqrt{2|\phi_1^{(2)}|}$ et $t_0 + \sqrt{2|\phi_1^{(2)}|}$ sont figurés par des lignes verticales. Conformément à l'étude théorique précédente, la population de l'état excité croît lentement au début de l'excitation. Puis elle augmente fortement lors du passage par la résonance autour de $t = t_0$. Ensuite elle oscille avec une large amplitude autour de 1, la fréquence des oscillations

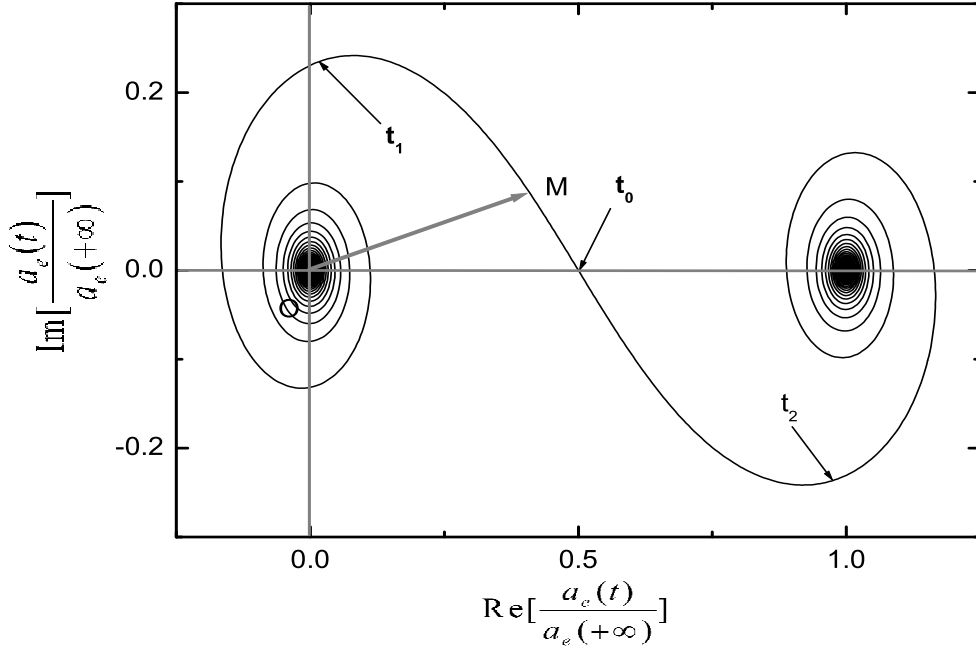


FIG. II.3 – Amplitude de probabilité de l'état excité créée par une impulsion pompe de durée $\tau_{p1} = 12,6$ ps, ($\tau_{01} = 110$ fs, $\phi_1^{(2)} = -5.10^5$ fs²) et de fréquence centrale $\omega_{01} = \omega_{eg}$.

augmentant au cours du temps.

On peut expliquer les transitoires cohérents d'une autre manière en examinant le comportement de l'amplitude de probabilité dans le plan complexe. C'est ce qui est fait sur la figure II.3, où nous avons tracé $\text{Im}[a_e(t)/a_e(+\infty)]$ en fonction de $\text{Re}[a_e(t)/a_e(+\infty)]$. On observe alors une spirale analogue à la spirale de Cornu obtenue lors de l'étude de la diffraction dans l'approximation de Fresnel, la population transférée dans l'état excité étant donnée par le carré du module du rayon vecteur **OM**.

Précisons ce que nous venons de dire en décomposant en trois contributions l'amplitude de probabilité :

Pour $t \in [-\infty, t_1 = t_0 - \sqrt{2|\phi_1^{(2)}|}]$,

$$a_e(t) = a_{e1}(t) \propto \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t'/T_{p1})^2} e^{i(\Delta_1 t' - \alpha_1 t'^2)}. \quad (\text{II.15})$$

Cette contribution décrit la première spirale s'enroulant autour du point origine O avec un rayon croissant et correspond à la population transférée avant le passage par la résonance. La probabilité résultante s'accroît lentement et régulièrement. Le fait que cette augmentation se fasse en spirale est dû à la variation rapide de la phase en dehors de l'intervalle défini par l'approximation de la phase stationnaire.

Pour $t \in [t_1 = t_0 - \sqrt{2|\phi_1^{(2)}|}, t_2 = t_0 + \sqrt{2|\phi_1^{(2)}|}]$,

$$a_e(t) = a_{e1}(t_1) + a_{e2}(t), \quad (\text{II.16})$$

avec $a_{e2}(t) \propto \int_{t_1}^t dt' e^{-(t'/T_{p1})^2} e^{i(\Delta_1 t' - \alpha_1 t'^2)}$. L'amplitude est la somme de deux contributions : $a_{e1}(t_1)$ constante et $a_{e2}(t)$ associée au passage par la résonance, fournissant la principale contribution à la population dans l'état excité. Dans le plan complexe, cela se traduit par un accroissement rapide de $|a_e(t)|$ associé à une phase stationnaire. Le point d'inflexion correspond au passage par la résonance ($t = t_0$). Lorsque l'excitation est résonnante, il représente le centre de symétrie de la figure et correspond à $a_e(t_0) = \frac{1}{2}a_e(+\infty)$. La population est alors donnée par : $|a_e(t)|^2 \simeq |a_{e2}(t)|^2$.

Pour $t > t_2$,

$$a_e(t) = a_{e1}(t_1) + a_{e2}(t_2) + a_{e3}(t), \quad (\text{II.17})$$

avec $a_{e3}(t) \propto \int_{t_2}^t dt' e^{-(t'/T_{p1})^2} e^{i(\Delta_1 t' - \alpha_1 t'^2)}$. Aux deux termes précédents s'ajoute une troisième contribution $a_{e3}(t)$ correspondant aux transitoires cohérents. Dans le plan complexe, elle se traduit par une seconde spirale qui s'enroule autour de la valeur asymptotique de l'amplitude de probabilité. Cette spirale, identique à la première, provient de la population transférée après résonance et résulte elle aussi de la variation rapide de la phase. Cependant cette spirale produit les oscillations de la population dans la région III, car elle s'enroule autour d'une valeur non nulle. Ceci est évident si on considère la population $P_e(t)$ obtenue en négligeant une fois de plus $a_{e1}(t_1)$ devant $a_{e2}(t_2)$: $P_e(t) \simeq |a_{e2}(t_2) + a_{e3}(t)|^2 = |a_{e2}(t_2)|^2 + |a_{e3}(t)|^2 + 2\text{Re}[a_{e2}(t_2)a_{e3}^*(t)]$. Cette dernière expression fait apparaître explicitement le terme d'interférence $2\text{Re}[a_{e2}(t_2)a_{e3}^*(t)]$ responsable des transitoires cohérents.

Nous ne décrivons pas l'effet d'un écart à la résonance sur les transitoires, pour plus de détails on se rapportera à la référence [83]. Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'au cas d'une impulsion pompe résonnante avec la transition $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ en régime de champ faible.

Afin de pouvoir observer les transitoires cohérents on utilise une seconde impulsion ultracourte pour sonder en temps réel la population de l'état $|e\rangle$. Cette impulsion, suffisamment courte pour avoir une bonne résolution temporelle, excite le système vers un troisième état $|f\rangle$, d'énergie $\hbar\omega_f$. Nous supposons qu'il n'y a pas de recouvrement spectral des impulsions pompe et sonde de sorte que l'on puisse assigner une seule transition à chacune d'entre elles.

L'amplitude de transition de $|g\rangle$ à $|f\rangle$ (à $t \rightarrow +\infty$) est donnée par la théorie des perturbations dépendant du temps au second ordre [37] :

$$a_f(\tau) = -\frac{1}{\hbar^2} \mu_{fe} \mu_{eg} \int_{-\infty}^{+\infty} dt E_2(t - \tau) e^{i\omega_f t} \int_{-\infty}^t dt' E_1(t') e^{i\omega_{eg} t'}, \quad (\text{II.18})$$

où τ est le délai entre pompe et sonde et $E_2(t) = \frac{1}{2} \mathcal{E}_2(t) = \frac{1}{2} A_2(t) e^{-i\omega_{02} t}$ le champ électrique de la sonde dans la RWA. $\mathcal{E}_2(t)$ est le champ complexe associé à l'impulsion sonde, et $A_2(t)$ son amplitude (cf. annexe A).

Une expression analytique du signal pompe-sonde en fonction des différents paramètres des deux impulsions est donnée dans [83]. Pour simplifier nous supposons que l'impulsion sonde est limitée par transformée de Fourier et résonnante avec la transition $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$. Dans ce cas là II.18 devient une convolution représentant l'amplitude de probabilité de l'état $|e\rangle$ vue pendant la durée de la sonde :

$$a_f(\tau) = -\frac{1}{2\hbar^2}\mu_{fe}\mu_{eg} \int_{-\infty}^{+\infty} dt A_2(t - \tau) a_e(t), \quad (\text{II.19})$$

ce qui signifie que si la sonde est suffisamment courte, le signal pompe-sonde reproduit la dynamique de l'état excité en fonction du délai τ .

II.1.2 Résultats expérimentaux

II.1.2.1 Principe de l'expérience

Expérimentalement, nous avons étudié les transitoires cohérents en excitant l'atome de rubidium. Le principe de l'expérience est schématisé sur la figure II.4.

L'impulsion pompe étirée excite la transition $5s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5p \ ^2P_{1/2}$ à 795 nm. Sa largeur spectrale limite l'excitation de l'autre niveau du doublet de structure fine ($5p \ ^2P_{3/2}$) à 780 nm. Après un délai τ une seconde impulsion, limitée par transformée de Fourier et centrée à 607 nm, vient sonder la population transitoire de l'état excité via les transitions $5p \rightarrow ns, n'd$. Sa durée (~ 30 fs) très courte par rapport à celle de la pompe (de 10 à 20 ps) permet de suivre en temps réel l'évolution de la population de l'état $5p \ ^2P_{1/2}$ pendant l'impulsion pompe.

Etats	Energie (cm ⁻¹)	Longueur d'onde de transition (nm)	moment dipolaire de transition (en C.m)	Taux de fluorescence vers l'état 6p (%)
5p ² P _{1/2}	12578,96	794,98	1,467 10 ⁻²⁹	
6d ² D _{3/2}	28687,15	620,08	-3,511 10 ⁻³⁰	6
8s ² S _{1/2}	29046,84	607,24	-1,604 10 ⁻³⁰	26
7d ² D _{3/2}	30280,18	564,93	-2,570 10 ⁻³⁰	12
9s ² S _{1/2}	30499,06	558,03	-1,054 10 ⁻³⁰	23
8d ² D _{3/2}	31221,47	536,41	-1,962 10 ⁻³⁰	14

TAB. II.1 – Energies et moments dipolaires des niveaux impliqués dans l'expérience. Les longueurs d'onde sont celles des transitions. La dernière colonne rassemble les taux de fluorescence vers l'état 6p.

Le signal pompe-sonde est détecté en enregistrant la fluorescence à 420 nm due à la cascade radiative des états ns, n'd vers le fondamental via l'état 6p, en fonction du délai τ . Elle est collectée à l'aide d'un photomultiplicateur. La longueur d'onde de la sonde a été choisie afin de maximiser la probabilité de transition vers les états ns, n'd d'une part, et la fluorescence vers l'état 6p d'autre part, état à partir duquel se fait la détection. Le

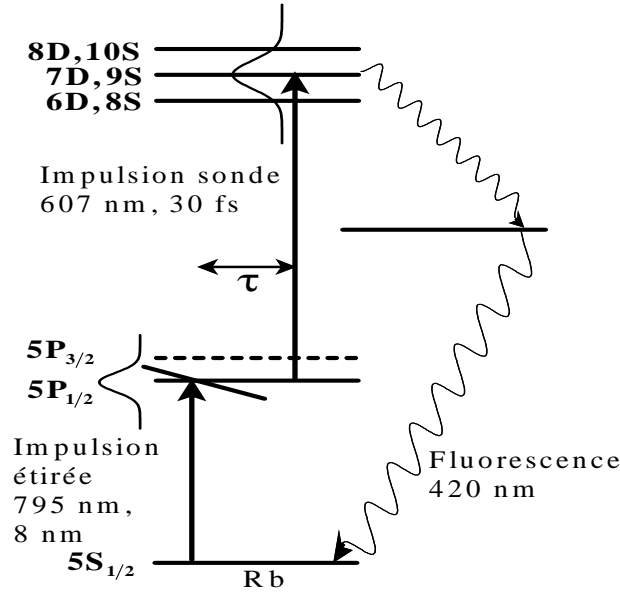


FIG. II.4 – Principe de l'expérience.

tableau II.1 regroupe l'ensemble des données relatives aux niveaux impliqués dans le schéma d'excitation : énergies des niveaux, moments dipolaires de transition, longueur d'onde des transitions, ainsi que les taux de fluorescence des différents états excités par la sonde.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure II.5. Le système laser est celui décrit au chapitre I. En sortie de l'amplificateur régénératif, on dispose d'impulsions limitées par transformée de Fourier de durée 130 fs et d'énergie de l'ordre de $900 \mu\text{J}$. Une partie du faisceau amplifié passe dans un étireur à réseaux en double passage. Cet élément introduit une dispersion quadratique, de signe négatif, donnée par [29] :

$$\phi_1^{(2)} = -\frac{L\lambda_{01}^3}{\pi c^2 d^2 \cos^3 \theta_d} \quad (\text{II.20})$$

avec, dans notre cas, $1/d = 1800 \text{ traits/mm}$, $\theta_d = 38^\circ$ (soit un angle d'incidence $\theta_i = 55^\circ$) et L la distance entre les réseaux.

L'autre moitié du faisceau sert à pomper un amplificateur paramétrique optique non colinéaire (NOPA) qui fournit des impulsions centrées à 607 nm , de durée de 30 fs après compression par des miroirs à dispersion contrôlée (miroirs "chirpés") et d'énergie de l'ordre de $3 \mu\text{J}$.

Les deux faisceaux sont recombinaés dans la cellule de rubidium avec un léger angle, le délai entre les deux impulsions étant modifié au moyen d'une ligne à retard placée sur le trajet du faisceau à 795 nm .

La cellule de longueur 80 mm est fermée par des fenêtres taillées à Brewster, d'épaisseur 3 mm . Elle est constituée de deux parties : le queusot, contenant le rubidium solide, et

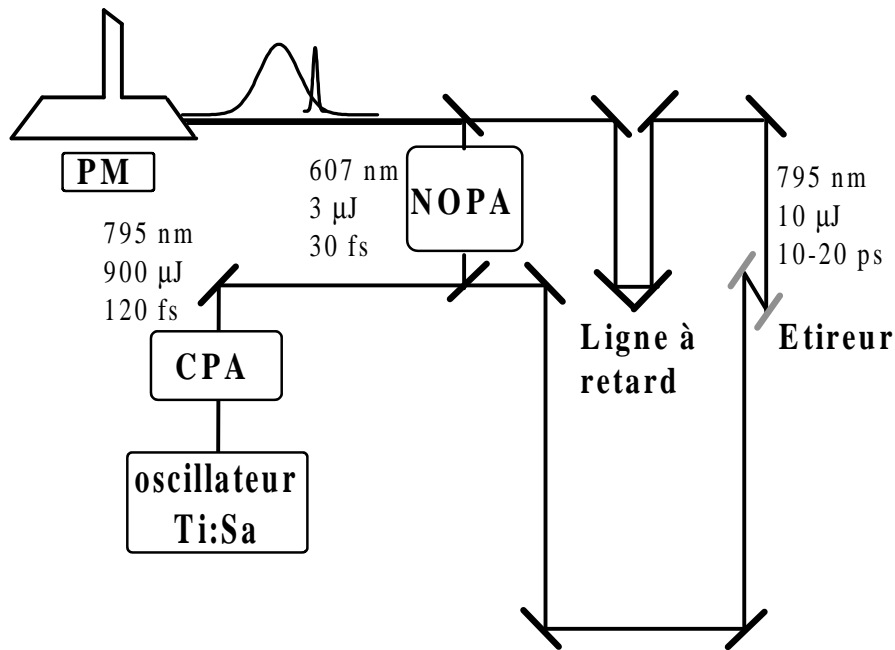


FIG. II.5 – Dispositif expérimental.

le corps de la cellule dans lequel se trouve le rubidium gazeux. La pression de vapeur dans la cellule est contrôlée par la température du queusot (69°C, soit une pression d'environ $2,67 \cdot 10^{-3}$ Pa). On impose un gradient de température entre le corps (83°C) et le queusot pour éviter les dépôts de rubidium sur les fenêtres.

La lumière de fluorescence à 420 nm est collectée par deux lentilles de grande ouverture, et filtrée spectralement par un verre colorée. Elle est détectée par un photomultiplicateur type RCA IP28 alimenté par une tension de 800 V et relié à un intégrateur.

II.1.2.2 Résultats

Dans ce paragraphe, nous présentons une courbe expérimentale obtenue avec un laser de pompe de largeur de bande $\Delta\lambda_{p_1} = 7,5$ nm, soit une durée de 124 fs, et une dispersion quadratique introduite par l'étireur de $-8,72 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$, ce qui correspond à une distance de 7,4 cm entre les réseaux. Avec une telle dérive de fréquence, la durée de l'impulsion étirée est de 19,5 ps. A résonance, l'énergie par impulsion pompe (typiquement de l'ordre de $10 \mu\text{J}$ pour un faisceau d'environ 1 cm de diamètre) est largement suffisante pour que l'on n'ait pas besoin de focaliser les faisceaux pompe et sonde. La figure II.6 représente les transitoires cohérents obtenus dans ces conditions, ainsi que la courbe théorique calculée à partir de l'expression II.13. Dans les deux cas, nous avons normalisé les valeurs asymptotiques des courbes à un. Comme on peut le voir, il y a un excellent accord entre théorie et expérience.

Pour calculer $P_e(\tau)$, nous avons utilisé la longueur d'onde centrale et la largeur spectrale de l'impulsion pompe déduites de l'expérience. Seul le paramètre $\phi_1^{(2)}$ est libre de

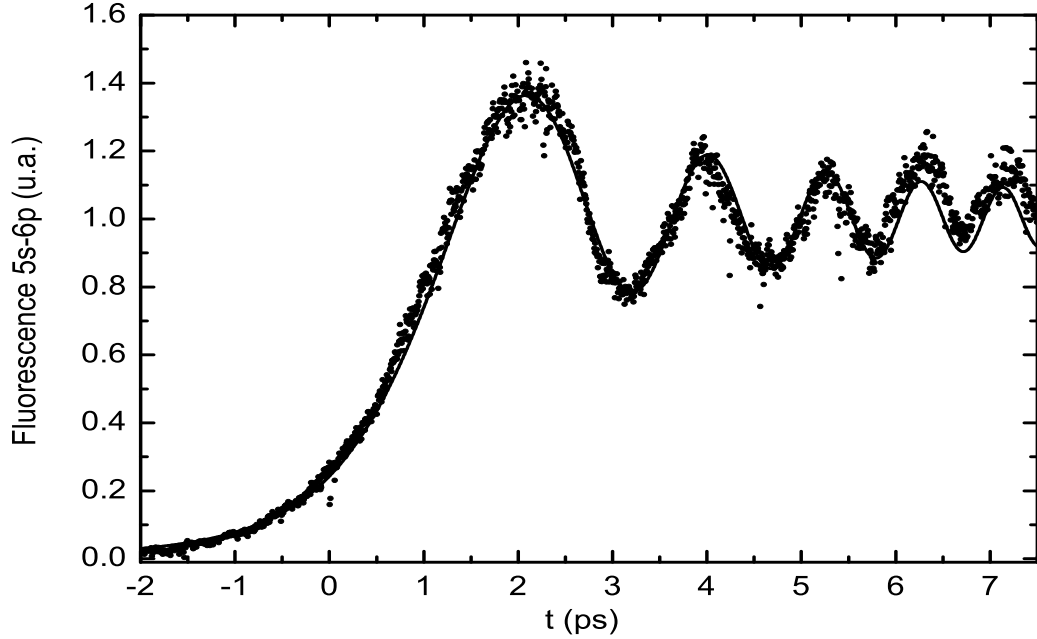


FIG. II.6 – Courbes expérimentale (points) et théorique (trait plein) obtenues à résonance. L’ajustement nous donne $\phi_{1théo}^{(2)} = -9,2 \cdot 10^5 \text{fs}^2$, soit une durée d’impulsion de 20,6 ps.

varier afin de pouvoir ajuster le signal de fluorescence avec la courbe théorique. La valeur de $\phi_1^{(2)}$ correspondant au meilleur ajustement vaut $-9,2 \cdot 10^5 \text{fs}^2$ et diffère de près de 6% par rapport à la valeur déduite de la géométrie de l’étireur. Cet écart peut provenir d’une part de la mesure de la distance entre les réseaux, précise à un millimètre près, et d’autre part de la dispersion quadratique non compensée dans l’amplificateur régénératif ou introduite sur le trajet du faisceau de pompe (par exemple, par un système de mise en forme d’impulsion inactif non figuré ici). La comparaison entre théorie et expérience nous a également permis de déterminer l’origine des temps pour les différentes courbes expérimentales obtenues ultérieurement.

Le fait que nous ayons utilisé $|a_e(\tau)|^2$ et non pas $|a_f(\tau)|^2$ pour reproduire les résultats expérimentaux repose sur l’hypothèse que la durée de la sonde est courte devant l’échelle de temps des variations de la population excitée. Dans notre cas, où l’oscillation la plus courte a une période d’environ 1 ps $\gg \tau_{p2} \simeq 30 \text{fs}$, cette approximation est entièrement justifiée. De même l’effet de la dispersion résiduelle présente dans les impulsions du NOPA est négligeable devant la dispersion quadratique de la pompe, ainsi que l’effet dû à l’écart à la résonance de la sonde par rapport à certains des états ns, n’d. Pour plus de détails sur ces effets, on se rapportera à la thèse de S. Zamith [83].

II.2 Contrôle des transitoires cohérents

II.2.1 Contrôle par modulation spectrale de l'impulsion

II.2.1.1 Principe

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des impulsions ayant une phase spectrale purement quadratique, cependant on peut se demander ce qu'il advient des transitoires cohérents lorsqu'on applique une modulation (en phase et/ou en amplitude) supplémentaire au spectre de l'impulsion.

Comme nous allons travailler sur le spectre, nous allons réexprimer l'amplitude de probabilité de l'état excité en fonction de celui-ci. Pour cela, nous partons de l'expression $a_e(t)$ donnée par la théorie des perturbations dans la RWA (cf. section II.1.1) :

$$a_e(t) = \frac{i}{2\hbar} \mu_{eg} \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{E}_1(t') e^{i\omega_{eg}t'}. \quad (\text{II.21})$$

L'amplitude de transition peut s'écrire comme un produit de convolution si on introduit une fonction de Heaviside $\theta(t)$ [88],

$$a_e(t) = \frac{i}{2\hbar} \mu_{eg} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \theta(t-t') g(t'), \quad (\text{II.22})$$

où $g(t) = \mathcal{E}_1(t) e^{i\omega_{eg}t}$.

En vertu du théorème de convolution, la transformée de Fourier de II.22 est :

$$\tilde{a}_e(\omega) = \frac{i}{2\hbar} \mu_{eg} \tilde{\theta}(\omega) \tilde{g}(\omega), \quad (\text{II.23})$$

avec

$$\tilde{g}(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}_1(\omega + \omega_{eg}) \quad (\text{II.24})$$

et

$$\tilde{\theta}(\omega) = \pi \delta(\omega) + i\text{P} \left(\frac{1}{\omega} \right), \quad (\text{II.25})$$

où P est la partie principale de Cauchy. La transformation de Fourier inverse de l'équation II.23 s'écrit en tenant compte de II.25 :

$$a_e(t) = \frac{i}{2\hbar} \mu_{eg} \left[\frac{1}{2} \tilde{\mathcal{E}}_1(\omega_{eg}) + \frac{i}{2\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega't} \frac{\tilde{\mathcal{E}}_1(\omega' + \omega_{eg})}{\omega'} \right], \quad (\text{II.26})$$

qui, avec le changement de variable $\omega = \omega' + \omega_{eg}$, conduit à

$$a_e(t) = \frac{i}{2\hbar} \mu_{eg} \left[\frac{1}{2} \tilde{\mathcal{E}}_1(\omega_{eg}) + \frac{i}{2\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i(\omega - \omega_{eg})t} \frac{\tilde{\mathcal{E}}_1(\omega)}{\omega - \omega_{eg}} \right]. \quad (\text{II.27})$$

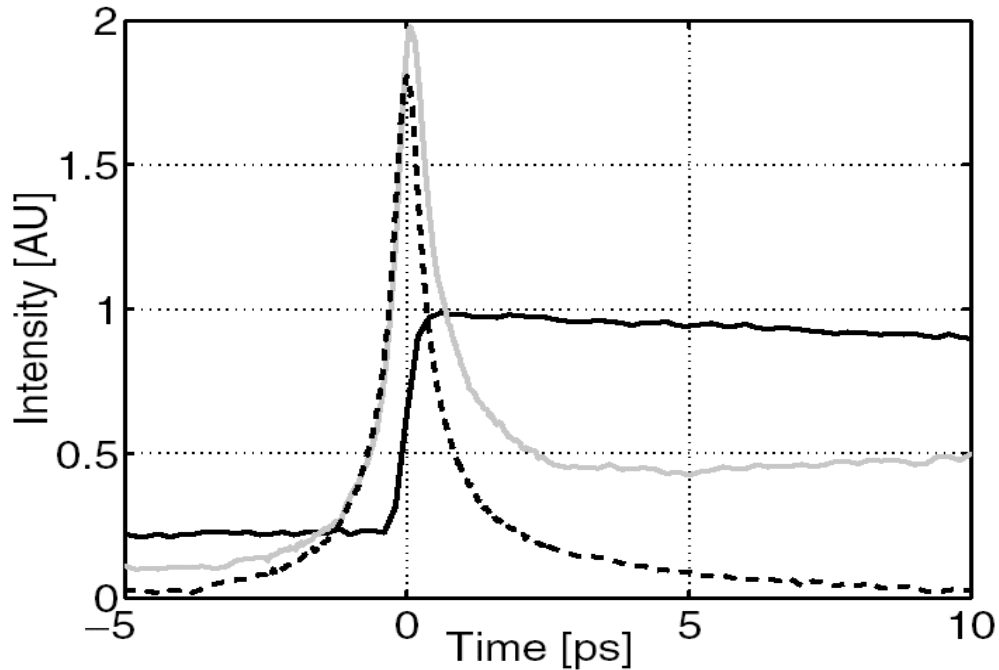


FIG. 2. Transient population measurement as a function of the probe delay for the pulse shapes: transform limited pump pulse (solid black line), on resonant π -step shaped pulse (dashed line), shifted 0.7π step (solid gray line).

FIG. II.7 – Résultats expérimentaux obtenus par Silberberg et al. : la population transitoire de l'état $5P_{1/2}$ est accrue en appliquant un saut de phase de π centré à la résonance (figure tirée de la référence [17]).

Le premier terme de cette expression ne dépend que de la composante spectrale de l'impulsion à la fréquence de résonance et correspond à la moitié de l'amplitude $a_e(+\infty)$ transférée à la fin de l'impulsion, alors que le second terme prend en compte la contribution de toutes les autres composantes spectrales. Initialement, pour $t \rightarrow -\infty$, ce terme tend vers $-\frac{1}{2}a_e(+\infty)$ et la population transférée est nulle. A l'instant $t = 0$, il est évident à partir de l'équation II.27 que l'intégrand de cette contribution "non résonnante" change de signe autour de la résonance. Si le spectre complexe $\tilde{\mathcal{E}}_1(\omega)$ est symétrique par rapport à ω_{eg} (ce qui est le cas pour une impulsion gaussienne de fréquence centrale $\omega_{0_1} = \omega_{eg}$ limitée par transformée de Fourier ou présentant une dérive de fréquence linéaire) alors ce terme est nul. En effet, des interférences destructives sont induites entre les parties "rouge" et "bleue" du spectre et la population transférée ne dépend que de la contribution "résonnante". Cependant, Silberberg et al [17] ont montré, en excitant la transition $5S_{1/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ du rubidium à 795 nm, qu'il était possible de compenser le changement de signe de la partie principale pour une impulsion limitée par transformée de Fourier, en appliquant un saut de phase de π centré à résonance. On observe alors un accroissement de la population transitoire dans l'état excité d'un facteur 2,5 par rapport au cas où l'impulsion est limitée

par transformée de Fourier (cf figure II.7). Pour les temps positifs, ces deux termes interfèrent pour donner les transitoires cohérents. A la fin de l'impulsion la partie principale vaut exactement $\frac{1}{2}a_e(+\infty)$.

Bien que nous ayons exprimé l'amplitude de probabilité en fonction du spectre de l'impulsion pompe, il est encore difficile de prédire de quelle manière réagiront les transitoires cohérents (phénomène bien décrit et bien compris dans le domaine temporel) à un changement du spectre. On peut être aidé en cela si on considère des impulsions fortement étirées, car il y a alors une forte correspondance entre les domaines temporels et fréquentiels. Cette correspondance et ses conséquences sont traitées dans la section suivante.

II.2.1.2 Homothétie temps-fréquence

Comme nous l'avons vu à la section II.1.1, le comportement de l'amplitude de probabilité $a_e(t)$ est fortement lié à la phase $\Phi(t)$ du champ électrique excitateur. Donc, en agissant sur $\mathcal{E}(t)$ on s'attend à pouvoir manipuler les transitoires cohérents. Cependant, d'un point de vue pratique, la manipulation du champ de l'impulsion sur une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde ne peut se faire qu'en agissant sur son spectre. On est donc en droit de se demander dans quelle mesure ce que l'on fait dans le domaine spectral se transposera dans le domaine temporel.

Pour une impulsion très étirée (i.e. $|\phi^{(2)}| \gg \tau_0^2$), il existe une homothétie entre le domaine temporel et le domaine spectral avec $t = \phi^{(2)}(\omega - \omega_0)$. Pour le champ électrique complexe $\mathcal{E}_c(t)$ de l'impulsion à dérive de fréquence, cela se traduit par la relation suivante [89, 90] :

$$\mathcal{E}_c(t) = \sqrt{\frac{i}{2\pi\phi^{(2)}}} e^{-i(\omega_0 t + \frac{t^2}{2\phi^{(2)}})} \tilde{\mathcal{E}}(\omega = \omega_0 + \frac{t}{\phi^{(2)}}), \quad (\text{II.28})$$

où $\tilde{\mathcal{E}}(\omega)$ est le spectre du champ électrique de l'impulsion limitée par transformée de Fourier. Lorsqu'on travaille avec des impulsions d'une durée supérieure à 20 ps, l'homothétie temps-fréquence est relativement bien vérifiée. Cependant, on peut se demander dans quelle mesure elle demeure valable lorsqu'on applique à une impulsion à dérive de fréquence une perturbation dans le domaine spectral. En particulier, une perturbation centrée en ω_c est-elle centrée en $t_c = \phi^{(2)}(\omega_c - \omega_0)$? Ou encore, une perturbation localisée spectralement sur une bande de largeur $\delta\omega$, l'est-elle aussi dans le domaine temporel?

A la question de la localisation d'une perturbation spectrale dans le domaine temporel, on peut apporter une réponse à partir de considérations qualitatives. En effet, dans l'hypothèse où l'impulsion est très étirée, une perturbation spectrale de largeur caractéristique $\delta\omega$ se traduit sur le champ électrique $\mathcal{E}(t)$ par une perturbation de durée δt telle que :

$$\delta t = \phi^{(2)} \delta\omega. \quad (\text{II.29})$$

Cependant, ces deux perturbations sont aussi reliées entre elles par la relation d'incertitude temps-fréquence

$$\delta t \delta\omega \geq 4 \ln 2, \quad (\text{II.30})$$

ce qui fixe la durée minimale de la perturbation temporelle δt induite sur le champ électrique à :

$$\delta t \geq \sqrt{4 \ln 2 |\phi^{(2)}|}. \quad (\text{II.31})$$

On peut retrouver ce résultat à partir d'une approche quantitative dans le cas d'impulsions gaussiennes. Pour cela, on considère une impulsion à dérive de fréquence, centrée en $\omega = \omega_0$, de spectre complexe $\tilde{\mathcal{E}}_c(\omega)$ dans laquelle on effectue un trou en amplitude de forme gaussienne, de profondeur b et de demi-largeur à $1/e$ égale à $\Delta\omega$. Ce qui correspond à une impulsion à dérive de fréquence de spectre complexe $\tilde{\mathcal{E}}_{hole}(\omega)$ donné par

$$\tilde{\mathcal{E}}_{hole}(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}_c(\omega) \left(1 - b e^{-(\omega - \omega_0)^2 / \Delta\omega^2}\right), \quad (\text{II.32})$$

avec $\tilde{\mathcal{E}}_c(\omega) = e^{-(\omega - \omega_0)^2 / 4\Gamma}$ et $\frac{1}{\Gamma} = T_0^2 - 2i\phi^{(2)}$. Le champ temporel associé s'obtient par transformation de Fourier inverse, et vaut

$$\mathcal{E}_{hole}(t) = \mathcal{E}_c(t) - \frac{b}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{T'T_h}} e^{i\frac{\varphi'}{2}} e^{-(t/T_h)^2} e^{-i(\omega_0 t + \alpha' t^2)}, \quad (\text{II.33})$$

avec $T' = \sqrt{T_0^2 + \Delta t^2}$, où $\Delta t = 2/\Delta\omega$ est la demi-largeur temporelle à $1/e$ associée à la perturbation spectrale, et

$$T_h = T' \sqrt{1 + (2\phi^{(2)}/T'^2)^2}, \quad (\text{II.34})$$

$$\alpha' = 2\phi^{(2)}/(T'^4 + (2\phi^{(2)})^2), \quad (\text{II.35})$$

$$\tan \varphi' = 2\phi^{(2)}/T'^2. \quad (\text{II.36})$$

Si la perturbation spectrale est très étroite par rapport à la largeur spectrale de l'impulsion de départ ($\delta\omega \ll \Delta\omega_p$, avec $\delta\omega = \Delta\omega\sqrt{2\ln 2}$ FWHM du trou, c'est-à-dire $\Delta t \gg T_0$), alors

$$T_h = \Delta t \sqrt{1 + (2\phi^{(2)}/\Delta t^2)^2}, \quad (\text{II.37})$$

$$\alpha' = 2\phi^{(2)}/(\Delta t^4 + (2\phi^{(2)})^2) \quad (\text{II.38})$$

ce qui correspond à une perturbation temporelle de durée $\delta t \geq \sqrt{4 \ln 2 |\phi^{(2)}|}$, avec $\delta t = T_h \sqrt{2 \ln 2}$. Si de plus, l'impulsion est très étirée, de sorte que $|\phi^{(2)}| \gg \Delta t^2 \gg T_0^2$, l'homothétie temps-fréquence reste satisfaite, et le champ électrique correspondant est donné par la relation II.28 avec

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = e^{-(\omega - \omega_0)^2 T_0^2 / 4} \left[1 - b e^{-(\omega - \omega_0)^2 / \Delta\omega^2}\right]. \quad (\text{II.39})$$

Ainsi, nous avons montré que pour une impulsion très étirée, une perturbation en amplitude dans le domaine spectral induisait dans le domaine temporel une perturbation s'étendant sur un intervalle de temps de durée supérieure ou égale à $\sqrt{4 \ln 2 |\phi^{(2)}|}$, résultat déjà connu par ailleurs [92, 93]. On peut se demander si ceci est encore vrai lorsque la perturbation n'affecte plus l'amplitude du spectre, mais sa phase. Pour cela, nous allons

considérer l'exemple simple d'une impulsion gaussienne à dérive de fréquence à laquelle on applique un saut de phase de π dans le domaine spectral. Nous modélisons le saut de phase par la fonction $\phi_{step}(\omega)$ suivante :

$$\phi_{step}(\omega) = \begin{cases} \pi & \text{si } \omega < \omega_c \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_c \end{cases}. \quad (\text{II.40})$$

Le champ électrique correspondant est donné par

$$\mathcal{E}_{step}(t) = \frac{1}{2\pi} \left[- \int_{-\infty}^{\omega_c} d\omega \tilde{\mathcal{E}}_c(\omega) e^{-i\omega t} + \int_{\omega_c}^{+\infty} d\omega \tilde{\mathcal{E}}_c(\omega) e^{-i\omega t} \right], \quad (\text{II.41})$$

avec $\tilde{\mathcal{E}}_c(\omega) = e^{-(\omega-\omega_0)^2/4\Gamma}$ comme précédemment. L'équation II.41 s'intègre facilement à l'aide de l'intégrale suivante ([86] page 307) :

$$\int_u^{+\infty} dx e^{-\frac{x^2}{4\beta} - \gamma x} = \sqrt{\pi\beta} e^{\beta\gamma^2} [1 - \text{erf}(\gamma\sqrt{\beta} + \frac{u}{2\sqrt{\beta}})], \quad (\text{II.42})$$

avec $\text{Re}(\beta) > 0$ et $u \geq 0$. Finalement, on obtient

$$\mathcal{E}_{step}(t) = -\sqrt{\frac{\Gamma}{\pi}} e^{-i(\omega_0 t + \Gamma t^2)} \times \text{erf} \left(it\sqrt{\Gamma} + \frac{\omega_c - \omega_0}{2\sqrt{\Gamma}} \right). \quad (\text{II.43})$$

Pour une impulsion très étirée, l'expression II.43 devient

$$\mathcal{E}_{step}(t) = \mathcal{E}_c(t) \times \text{erf} \left\{ \frac{1+i}{2} \sqrt{|\phi^{(2)}|} \left[\frac{t}{\phi^{(2)}} - (\omega_c - \omega_0) \right] \right\}, \quad (\text{II.44})$$

où $\mathcal{E}_c(t)$ est donné par l'équation II.28. Donc, pour une impulsion très étirée, un saut de phase de π centrée en $\omega = \omega_c$, conduit à un champ électrique temporel égal au produit du champ en l'absence de saut de phase par une fonction erreur complexe. Celle-ci est centrée en $t_c = (\omega_c - \omega_0)\phi^{(2)}$, et sa partie réelle passe de la valeur 0,9, pour $t < t_c$, à la valeur -0,9, pour $t > t_c$, sur un intervalle $\delta t \simeq 3,6 \times \sqrt{|\phi^{(2)}|}$. Ainsi, en dehors d'un intervalle de temps $\delta t \propto \sqrt{|\phi^{(2)}|}$, l'action du saut de phase de π dans le domaine spectral se transpose dans le domaine temporel conformément à l'homothétie temps-fréquence définie par $t = \phi^{(2)}(\omega - \omega_0)$.

Comme la population transférée dans l'état excité résulte de l'interférence entre les différentes contributions du champ électrique, un saut de phase de π sous la résonance ($\omega_c < \omega_{eg}$) devrait conduire, pour une impulsion à dérive de fréquence négative, à un déphasage de π de l'amplitude de probabilité transférée après passage par la résonance de la fréquence instantanée, et donc à un déphasage de π des oscillations observées dans les transitoires cohérents. Ce déphasage se produira après un intervalle de temps de largeur δt centré autour de $t_c = \phi^{(2)}(\omega_c - \omega_0)$. Pour $t < t_1$ ($t_1 = t_c - \delta t/2$), seules les fréquences supérieures à ω_c contribuent, et l'on observe les transitoires cohérents "normaux". Pendant δt les fréquences au-dessus et au-dessous de ω_c contribuent à a_e , mais avec des signes opposés conduisant à une période de transition. Pour $t > t_2$ ($t_2 = t_c + \delta t/2$), seules les

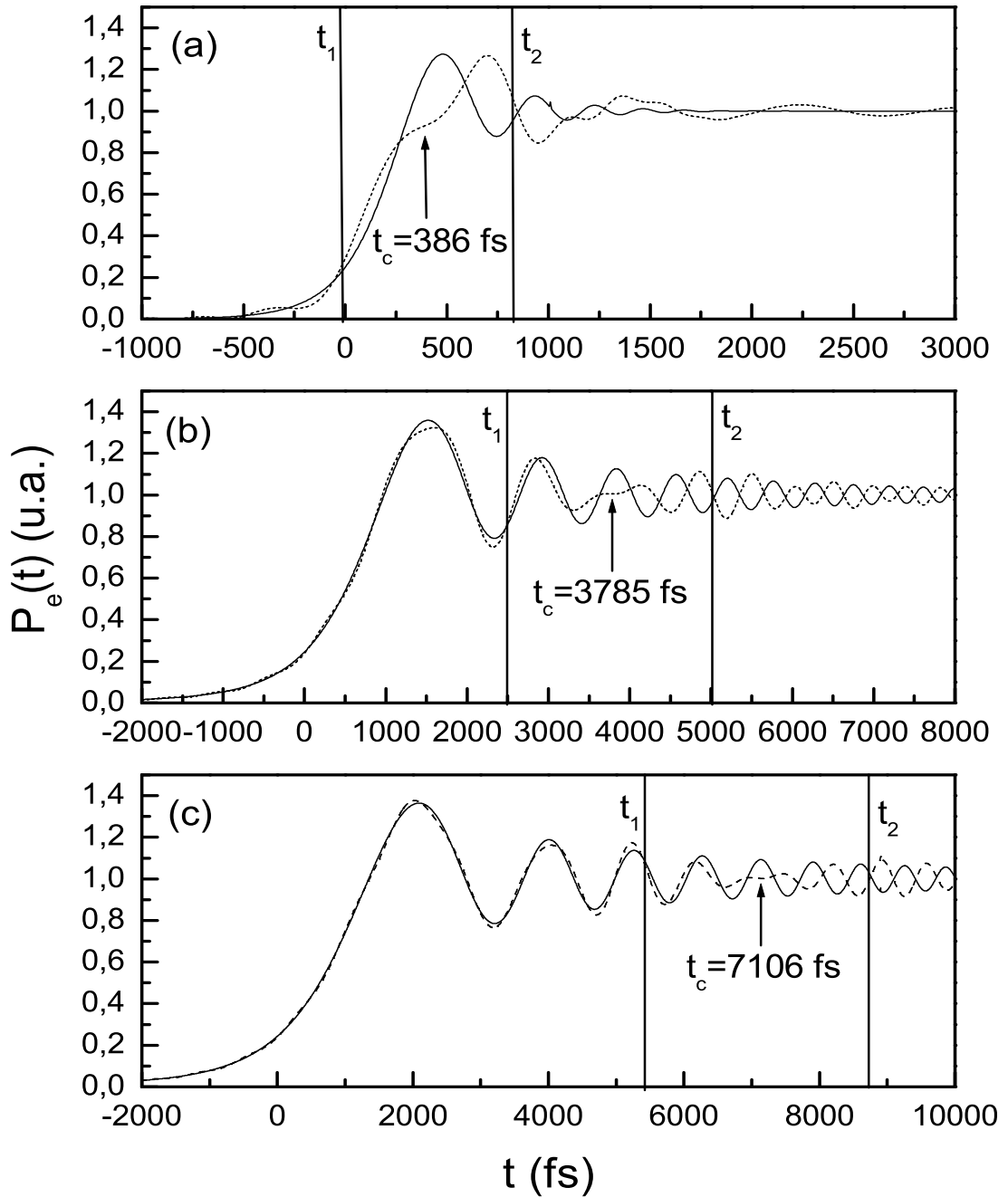


FIG. II.8 – Etude théorique de transitoires cohérents mis en forme en appliquant un saut de phase de π centré en $\lambda_c = 797,6$ nm (la résonance est à $794,97$ nm) pour trois valeurs de la dispersion quadratique : (a) $\phi^{(2)} = -50000$ fs² ($\tau_p = 1124$ fs), (b) $\phi^{(2)} = -490000$ fs² ($\tau_p = 10,9$ ps), (c) $\phi^{(2)} = -920000$ fs² ($\tau_p = 20,6$ ps). Figurent aussi l'instant t_c correspondant au saut de phase dans le domaine spectral, et t_1 et t_2 définis dans le texte.

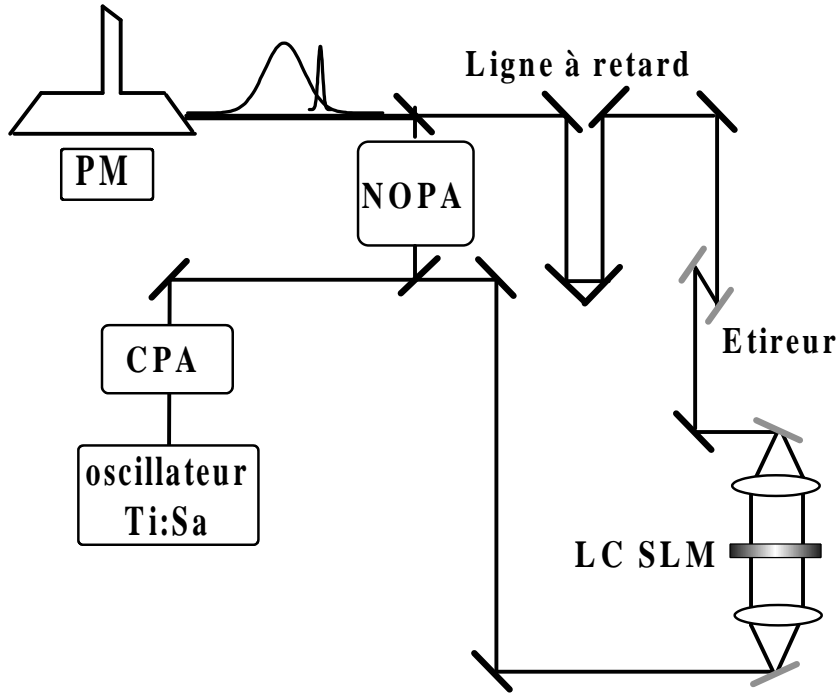


FIG. II.9 – Dispositif expérimental. LC SLM : modulateur à cristaux liquides.

fréquences au-dessous de ω_c contribuent avec un signe opposé par rapport à la situation initiale, produisant des oscillations en opposition de phase par rapport aux transitoires cohérents normaux. Ceci est illustré sur la figure II.8 pour une excitation résonnante et trois valeurs du paramètre $\phi^{(2)}$. Le saut de phase, centré à la longueur d'onde $\lambda_c = 797,6$ nm, est modélisé par la fonction de phase

$$\phi_{step}(\omega) = \frac{\pi}{2} \{1 - \tanh[\beta(\omega - \omega_c)]\}, \quad (\text{II.45})$$

avec $\beta = 8589$ fs.rad⁻¹. Nous avons aussi représenté sur les trois graphes l'instant $t_c = \phi^{(2)}(\omega_c - \omega_0)$ où le saut de phase se produit. Ces trois courbes confirment bien le raisonnement que nous avons fait précédemment : plus l'impulsion est étirée meilleure est la transposition du domaine spectral au domaine temporel. Pour des impulsions de 10 ps et plus, on observe bien un déphasage de π au delà de t_c même si le saut de phase de π commence à altérer légèrement ce qui se passe dans le voisinage immédiat de la résonance. Nous verrons plus loin, lors de l'étude systématique de l'effet du saut de phase, ce qui se passe s'il est localisé après la résonance.

II.2.1.3 Dispositif expérimental

Nous avons donc réalisé l'expérience consistant à déphaser les transitoires cohérents. Cette expérience, ainsi que celles qui suivent, ont été réalisées à Toulouse en collaboration avec le groupe de Marcus Motzkus du Max Planck Institute für Quantenoptik à Garching.

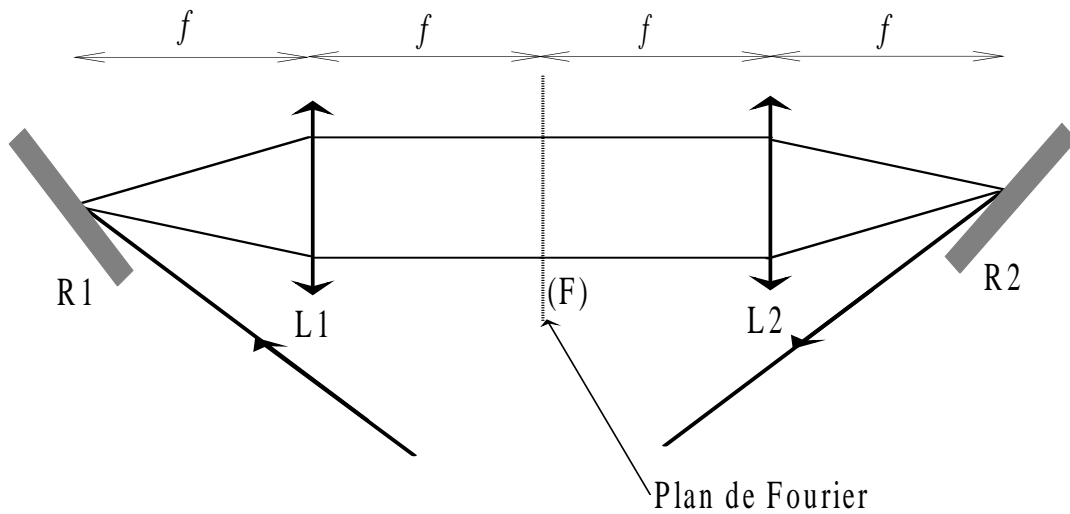


FIG. II.10 – Ligne à dispersion nulle.

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure II.9, est pratiquement identique à celui décrit à la section II.1.2.1, si ce n'est que l'impulsion pompe passe maintenant par un dispositif de mise en forme d'impulsions (LC SLM, Liquid-Crystal Spatial Light Modulator). Le modulateur à cristaux liquides a été apporté par l'équipe de Motzkus. Comme un tel dispositif n'est pas capable d'introduire une dispersion quadratique suffisante pour que l'analogie temps-fréquence soit valable, la phase spectrale requise pour déphaser les transitoires cohérents est appliquée en deux étapes : le saut de phase de π est appliqué par le SLM, tandis que les réseaux étirent l'impulsion jusqu'à 20,6 ps ($\phi_1^{(2)} = -9,2 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$).

Le dispositif de mise en forme d'impulsions est constitué d'une ligne à dispersion nulle et d'un masque à cristaux liquides comportant deux barettes de 128 pixels [11, 54]. La ligne à dispersion nulle, ou ligne $4f$, est composée de deux éléments dispersifs identiques (réseaux) et de deux miroirs cylindriques de focale f , utilisés hors d'axe. Pour plus de simplicité, nous avons représenté sur la figure II.10 une ligne à dispersion nulle à base de lentilles de focale f . Le réseau R1 disperse angulairement les différentes composantes spectrales de l'impulsion incidente. Elles sont ensuite focalisées par la lentille L1, placée à une distance f , en différents points du plan focal image (F). Ainsi, dans le plan (F), appelé plan de Fourier, les différentes composantes spectrales du faisceau incident sont spatialement étalées et focalisées. Fondamentalement, le rôle de la lentille L1 est d'effectuer la transformation de Fourier du profil spatial de l'amplitude de l'onde dans son plan objet. Une lentille L2 et un second réseau R2, symétriques de L1 et R1 par rapport au plan de Fourier, permettent de reconstruire un faisceau bien collimaté en sortie de la ligne à dispersion nulle. Si on prend garde à minimiser la dispersion introduite par les lentilles, ou si l'on utilise des miroirs en lieu et place de lentilles, la ligne $4f$ n'introduit aucune dispersion. Pour notre expérience, les réseaux utilisés ont 1800 traits/mm et les miroirs une distance focale $f = 140 \text{ mm}$. En négligeant les aberrations introduites par l'utilisation des miroirs cylindriques hors d'axe, le rayon w_0 attendu pour le faisceau gaussien représentant une

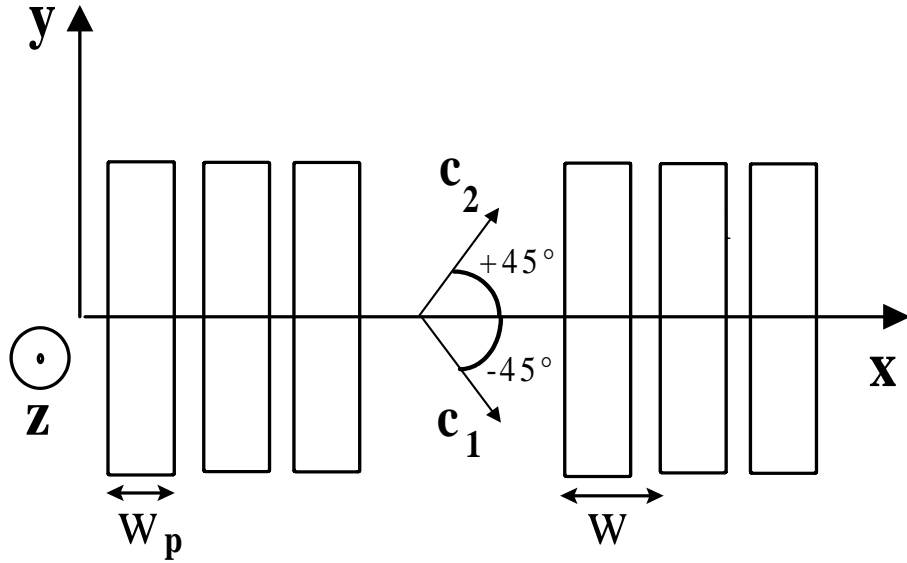


FIG. II.11 – Modulateur à cristaux liquides. \mathbf{c}_1 et \mathbf{c}_2 sont les directions d’ancrage des molécules des barrettes 1 et 2 respectivement.

seule composante spectrale dans le plan de Fourier est donné par

$$w_0 = \frac{\cos \theta_i \lambda_0 f}{\cos \theta_d \pi w_{in}}, \quad (\text{II.46})$$

où w_{in} est le rayon du faisceau à l’entrée du dispositif de mise en forme d’impulsions, et θ_i et θ_d sont respectivement les angles d’incidence et de diffraction du faisceau laser sur le premier réseau. Dans notre cas, $w_0 \simeq 15 \mu\text{m}$. On tire avantage de la présence du plan de Fourier (F), où les différentes composantes spectrales sont spatialement séparées, pour moduler le spectre de l’impulsion avec une bonne résolution. Pour cela, on y place un masque à cristaux liquides (CRI SLM 256), représenté sur la figure II.11 (épaisseur du masque suivant l’axe \mathbf{z}). Un tel masque est pixellisé, chaque pixel ayant une largeur $w_p = 97 \mu\text{m}$. Deux pixels consécutifs sont séparés par une distance de $3 \mu\text{m}$. Les cristaux liquides sont constitués de molécules en forme de barreau. Par fabrication, elles sont orientées suivant un axe \mathbf{c} (axe d’ancrage) du plan $x - y$. Elles tendent à s’aligner avec un champ électrique créant ainsi une biréfringence dépendant de la tension appliquée, et qui peut être contrôlée pixel par pixel. Les “gaps” inter-pixels ne sont pas contrôlables. Dans ces régions, les cristaux liquides se comportent comme si aucun champ électrique n’était appliqué, et ne produisent aucune biréfringence [11]. Lorsqu’une tension V est appliquée à un pixel suivant l’axe \mathbf{z} , les molécules s’orientent de l’axe \mathbf{c} vers l’axe \mathbf{z} dans le plan $c - z$. Pour une lumière se propageant dans la direction \mathbf{z} cela produit un indice de réfraction variable si elle est polarisée suivant l’axe \mathbf{c} et constant si elle est polarisée perpendiculairement à \mathbf{c} . Si on note $\Delta\phi(V)$ le déphasage entre ces deux polarisations orthogonales, pour une lumière polarisée suivant l’axe \mathbf{c} , le pixel n se comporte comme un masque de phase produisant un filtre B_n

donné par [94]

$$B_n = \exp [i\Delta\phi(V_n)] \quad (\text{II.47})$$

On peut fabriquer un masque en phase et en amplitude en combinant deux barrettes dont les molécules ont des directions d'ancrage à -45° et $+45^\circ$ de la direction de polarisation \mathbf{e} de la lumière incidente, suivies d'un polariseur parallèle à \mathbf{e} . C'est ce que fait notre masque, où la direction de polarisation de l'impulsion lumineuse coïncide avec l'axe \mathbf{x} (Fig. II.11). Dans ce cas, le filtre pour le pixel n est donné par

$$B_n = e^{i[\Delta\phi^{(1)} + \Delta\phi^{(2)}]/2} \cos \left\{ [\Delta\phi^{(1)} - \Delta\phi^{(2)}]/2 \right\}, \quad (\text{II.48})$$

où $\Delta\phi^{(1)}$ et $\Delta\phi^{(2)}$ sont les retards introduits par les barrettes 1 et 2 respectivement. La dépendance des retards en fonction des tensions $V_n^{(i)}$ ($i = 1, 2$) a été omise.

Du fait de la pixellisation, le filtre associé au masque est donné par

$$m(x) = \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}-1} \left\{ B_n \text{rect} \left[\frac{x - x_n}{rw} \right] + B_{g_n} \text{rect} \left[\frac{x - x_{g_n}}{(1-r)w} \right] \right\}, \quad (\text{II.49})$$

avec w le pas du réseau de pixels, $r = w_p/w$, B_n le filtre pour le pixel n , B_{g_n} le filtre pour le "gap" n . La fonction $\text{rect}(x)$ est définie par

$$\text{rect}(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour } |x| \leq 1/2 \\ 0 & \text{pour } |x| > 1/2 \end{cases}. \quad (\text{II.50})$$

Si on considère à l'entrée du dispositif de mise en forme d'impulsions un champ de profil transverse gaussien (rayon du faisceau w_{in}) :

$$\mathcal{E}_{in}(x, y, t) = A_{in}(t) e^{-i\omega_0 t} \times (2/\pi w_{in}^2)^{1/2} \exp[-(x^2 + y^2)/w_{in}^2]. \quad (\text{II.51})$$

Alors, en tenant compte de la propagation du faisceau dans la ligne à dispersion nulle et en négligeant la diffraction au niveau du masque, on a en sortie le champ suivant [94] :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{out}(x, y, t) &= \{A_{in}(t) * [M(-t/\alpha) g(t)]\} e^{-i\omega_0 t} \\ &\times (2/\pi w_{in}^2)^{1/2} \exp[-(x^2 + y^2)/w_{in}^2], \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

où $M(k)$ est la transformée de Fourier spatiale de $m(x)$. $g(t)$ est donné par

$$g(t) = \exp(-w_0^2 t^2 / 8a^2). \quad (\text{II.53})$$

Le paramètre a caractéristique de la dispersion des différentes composantes spectrales dans le plan de Fourier vaut $a = \lambda_0^2 f / 2\pi c d \cos \theta_d$, où c la vitesse de la lumière dans le vide et d le pas du réseau. Dans notre dispositif expérimental, il correspond à une dispersion sur la masque de 0,26 nm/pixel (soit une largeur de bande par pixel $\Delta\omega_{pixel} = 7,75 \cdot 10^{-4} \text{ rad.fs}^{-1}$).

Les expressions II.49 à II.52 sont particulièrement utiles lorsqu'on veut prendre en compte de la manière la plus rigoureuse qui soit les effets de la ligne à dispersion nulle et du

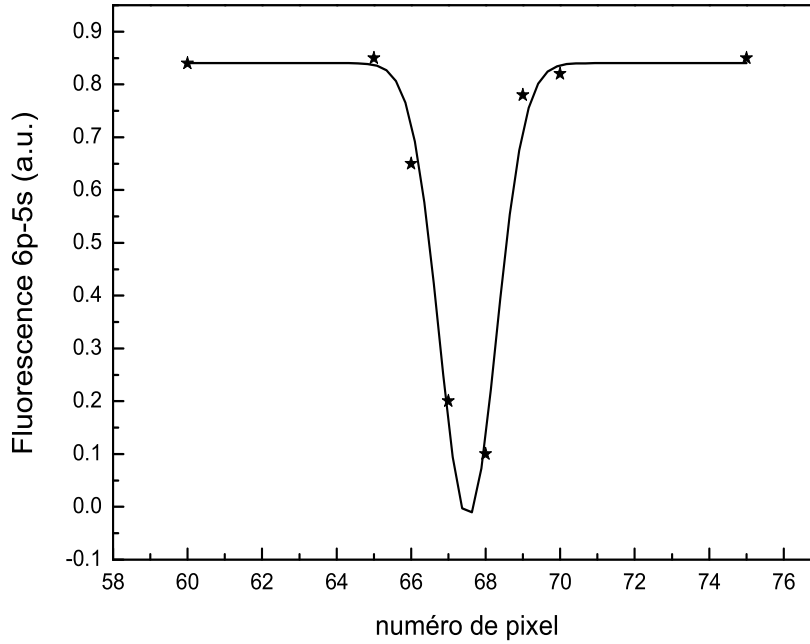


FIG. II.12 – Signal de fluorescence à $t = +\infty$ obtenu lorsqu'on effectue un trou en amplitude de largeur égale à un pixel dans le spectre de l'impulsion. La fluorescence est tracée en fonction de la position du trou sur le SLM.

masque sur l'impulsion mise en forme. Cependant, nous ne les utiliserons pas pour modéliser les champs électriques générés lors de nos expériences. A la place, nous utiliserons des expressions simplifiées prenant en compte les limitations imposées par le dispositif de mise en forme d'impulsion : lors de l'étude de l'effet d'un saut de phase de π sur les transitoires cohérents (cf. section II.2.1.4), nous tiendrons compte de la pixellisation du masque en prenant un saut de phase de raideur ajustable. Pour simuler les résultats expérimentaux relatifs à la réalisation d'une lentille de Fresnel (section II.2.2), nous prendrons en compte les effets de la résolution limitée du SLM en utilisant pour amplitude du champ théorique l'amplitude du champ obtenu expérimentalement.

II.2.1.4 Effet d'un saut de phase de π

Dans cette expérience, il est fondamental de calibrer le dispositif de mise en forme d'impulsions en situant correctement la position du saut de phase par rapport à la résonance. Puisque la population finale transférée dans l'état excité est proportionnelle à l'énergie de l'impulsion à la fréquence de résonance, nous avons utilisé le rubidium lui-même afin d'identifier précisément le pixel correspondant à la résonance. Ceci est accompli en annulant la transmission du masque pixel par pixel jusqu'à ce que la valeur minimale de $a_e(+\infty)$ soit atteinte. On obtient ainsi une courbe d'extinction représentée sur la figure

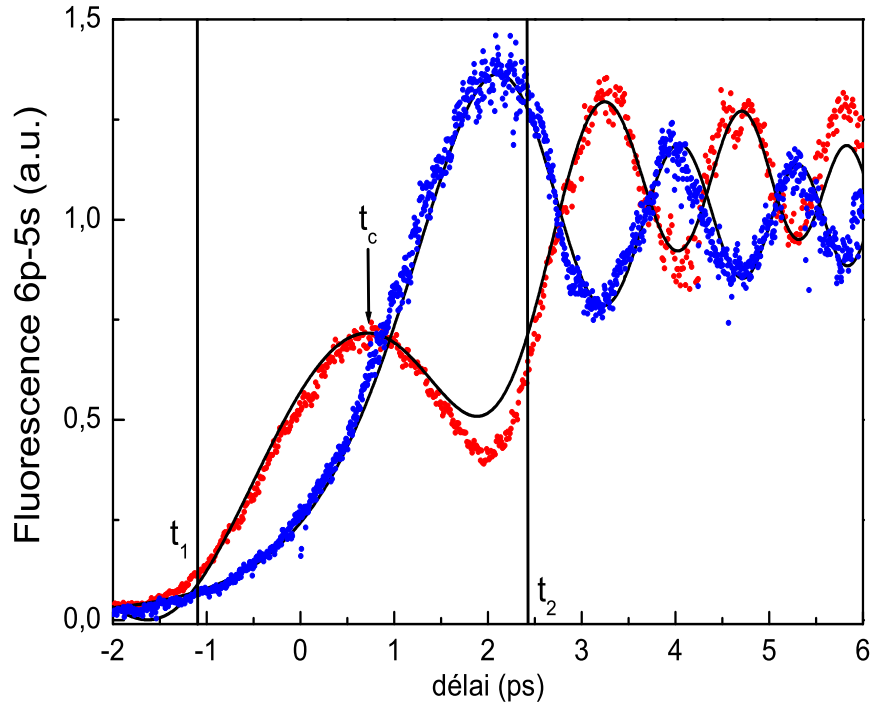


FIG. II.13 – Résultats expérimentaux et théoriques (courbes noires) : transitoires cohérents normaux (bleu) et transitoires cohérents après application d'un saut de phase de π centré en $\lambda_c = 795,23$ nm (soit à 0,26 nm de la résonance).

II.12. La largeur à mi-hauteur de cette courbe est de 0,4 nm, ce qui correspond à 1,7 pixel. Cet écart par rapport à la valeur théorique de un pixel, s'explique par la taille finie du faisceau associé à la fréquence de résonance dans le plan de Fourier. Celle-ci dépend non seulement de la taille du faisceau diffracté dans le plan de Fourier (cf. équation II.46), mais aussi des aberrations géométriques de la ligne $4f$. En utilisant des miroirs de plus grande focale et des réseaux moins dispersifs, on pourrait réaliser un montage replié avec des miroirs éclairés sur l'axe, permettant ainsi de réduire les aberrations géométriques.

Une fois cette calibration faite, nous avons appliqué un saut de phase de π juste après la résonance (pour $\omega < \omega_c$). Conformément à l'analyse faite précédemment dans le contexte de l'homothétie temps-fréquence, on observe bien un déphasage de π des oscillations comme on peut le voir sur la figure II.13. La position du saut de phase est $\lambda_c = 795,23$ nm, soit un pixel après la résonance.

Dans chaque cas, les courbes expérimentales sont comparées avec une intégration numérique de l'équation II.27. La comparaison des transitoires cohérents normaux obtenus par l'expérience avec la théorie a été utilisée pour ajuster, une fois pour toutes, l'origine des temps pour les différentes courbes expérimentales obtenues, ainsi que la valeur du

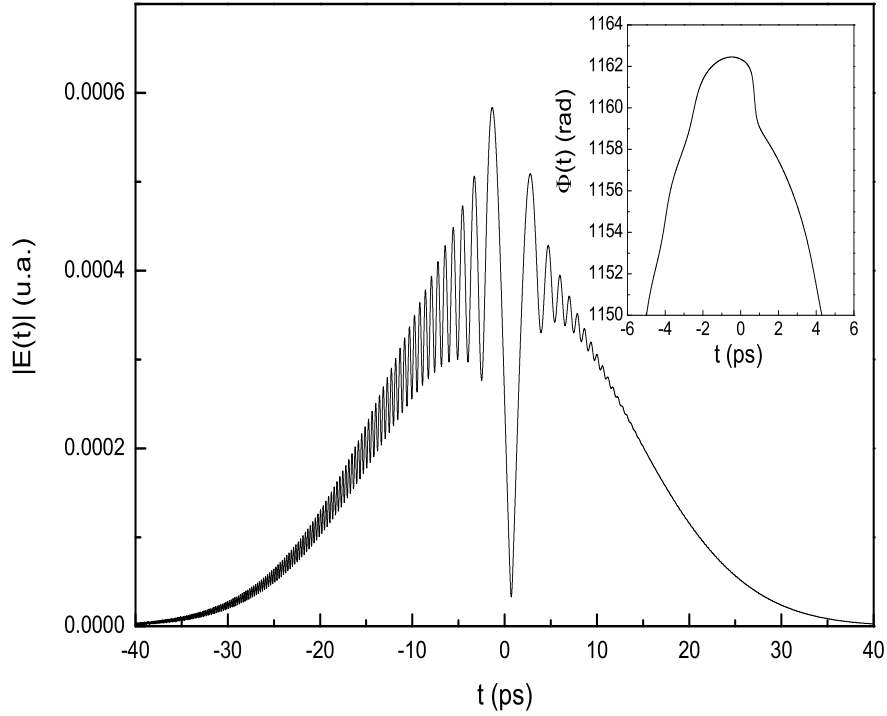


FIG. II.14 – Enveloppe du champ électrique correspondant aux transitoires cohérents mis en forme de la figure II.13. Le saut de phase est placé un pixel après la résonance. L'insert représente un agrandissement de la phase $\Phi(t)$ du champ au voisinage de t_c . Pour plus de clarté, nous avons retiré le terme linéaire $\omega_{0_1}t$.

paramètre $\phi_1^{(2)}$ de la pompe. Le seul paramètre ajusté pour les transitoires mis en forme est la raideur du saut de phase de π , qui est fixée par la résolution spectrale du dispositif de mise en forme d'impulsion, dépendant de la forme de la tache de diffraction au niveau du SLM. La fonction de phase est modélisée par :

$$\phi_{step}(\omega) = \frac{\pi}{2} \{1 - \tanh[\beta(\omega - \omega_c)]\}. \quad (\text{II.54})$$

Le meilleur ajustement entre théorie et expérience est obtenu pour $\beta = 8589 \text{ fs} \cdot \text{rad}^{-1}$, correspondant à une pente $\beta^{-1} \simeq \Delta\omega_{pixel}/7$. Pour cette valeur, l'accord entre théorie et expérience est excellent, comme on peut le voir sur la figure II.13. Le contraste, aussi bien que les déformations dues au saut de phase, sont extrêmement bien reproduits. On observe également l'intervalle de temps $\delta t = t_2 - t_1$ pendant lequel les transitoires cohérents se déphasent. Le champ électrique correspondant à ces transitoires cohérents mis en forme est représenté sur la figure II.14. On constate que l'amplitude du champ est fortement modulée. Ces modulations apparaissent surtout pour des temps situés avant le passage par la résonance, et s'étendent sur un intervalle de temps d'autant plus grand que le saut de

phase est plus raide. On observe aussi un trou en amplitude localisée en $t = t_c$, d'autant plus profond que le saut de phase est raide. Quant à la phase temporelle, elle présente un saut de phase de π relativement doux en $t = t_c$.

Nous avons ensuite décalé la position du saut de phase pixel par pixel. Un décalage de un pixel translate l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$ d'une quantité Δt_{pixel} , donnée par l'homothétie temps-fréquence $\Delta t_{pixel} = \phi_1^{(2)} \Delta \omega_{pixel} \simeq 730$ fs, produisant un changement important dans l'allure des transitoires cohérents, comme on peut le voir sur la figure II.15. En comparant les différentes formes de transitoires cohérents engendrées par le déplacement du saut de phase de π , on est en mesure de tester le pouvoir de résolution du shaper avec une sensibilité accrue par rapport à l'expérience d'extinction décrite ci-dessus, ceci sur quasiment toute la largeur de bande du spectre de l'impulsion. En effet, nous ne sommes plus limités par la taille finie du faisceau associé à chaque composante spectrale dans le plan de Fourier, mais par la taille des pixels du masque. Cette différence de sensibilité est liée à la nature de la mesure effectuée : interférométrique pour le saut de phase de π et intensimétrique pour l'expérience d'extinction, cette dernière ne permettant de tester la résolution du dispositif de mise en forme d'impulsions que par une expérience sensible uniquement à la fréquence de résonance.

Ainsi, l'utilisation de transitoires cohérents mis en forme par un saut de phase de π dans le domaine spectral pourrait constituer une bonne méthode pour tester des dispositifs de mise en forme d'impulsion de plus haute résolution [95]. La résolution ultime de cette méthode étant fixée par la durée τ_{p_2} de la sonde d'une part et le rapport signal sur bruit de l'expérience. Si ce dernier est de l'ordre de un, alors l'incertitude sur le saut de phase de π dans le domaine temporel devient du même ordre de grandeur que l'intervalle $[t_1, t_2]$, soit $\sim \sqrt{|\phi_1^{(2)}|}$. On ne peut plus alors extraire d'informations sur la résolution du dispositif de mise en forme d'impulsions à partir des transitoires cohérents. Cependant, pour un rapport signal sur bruit raisonnable, cette incertitude est d'environ $\sqrt{|\phi_1^{(2)}|}/10$ ($\simeq 100$ fs). Dans l'hypothèse où l'on n'est pas limité par la durée de la sonde, on voit que l'on peut tirer de l'expérience, à partir d'un certain nombre de paramètres caractéristiques de l'impulsion pompe (dérive de fréquence, position du saut de phase) et contrôlables par l'expérimentateur, des informations sur les limites du dispositif de mise en forme d'impulsion. Considérons maintenant les effets de l'impulsion sonde. Pour extraire correctement la dynamique induite par la pompe, il est nécessaire de bien connaître les caractéristiques de l'impulsion sonde. En particulier, il faut que celle-ci soit suffisamment courte si on veut résoudre correctement la transition précédant le déphasage de π des transitoires cohérents. Cependant, il est toujours possible de déduire de signaux pompe-sonde des informations correspondant à des échelles de temps plus courtes que l'impulsion sonde à condition que celle-ci soit suffisamment bien caractérisée pour que l'on puisse en tenir compte dans les simulations et minimiser ainsi la différence entre les signaux expérimentaux et les courbes théorique ajustées. Certains auteurs ont pu, ainsi, extraire des durées de vie 10 fois plus courtes que l'impulsion pompe dans des expériences pompe-sonde sur des molécules polyatomiques [96]. Pour illustrer ce que nous venons de dire, nous avons supposé que la sonde était infiniment courte, et nous avons tracé sur la figure II.16 l'évolution des transitoires cohérents mis en forme lorsqu'on décale le saut de phase spectral avec un pas divisé par trois par rapport à nos expériences, ce qui correspond à un décalage de 240 fs dans le do-

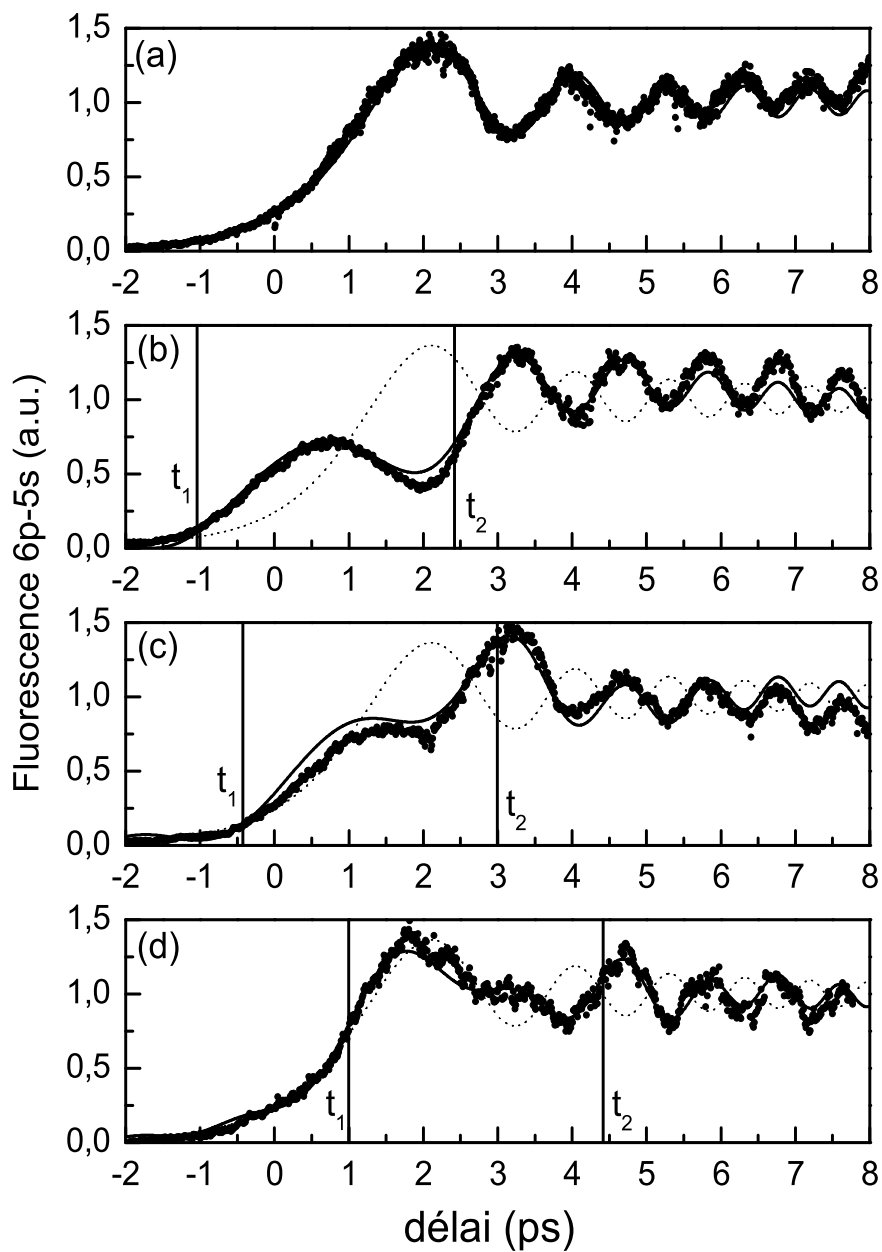


FIG. II.15 – Sensibilité des transitoires cohérents à la position du saut de phase. (a) $\lambda_c = 795,23$ nm (décalage de un pixel par rapport à la résonance). (b) $\lambda_c = 795,49$ nm (décalage de deux pixels par rapport à la résonance). (c) $\lambda_c = 796,01$ nm (décalage de quatre pixels par rapport à la résonance). Les courbes en traits pleins sont les ajustements théoriques.

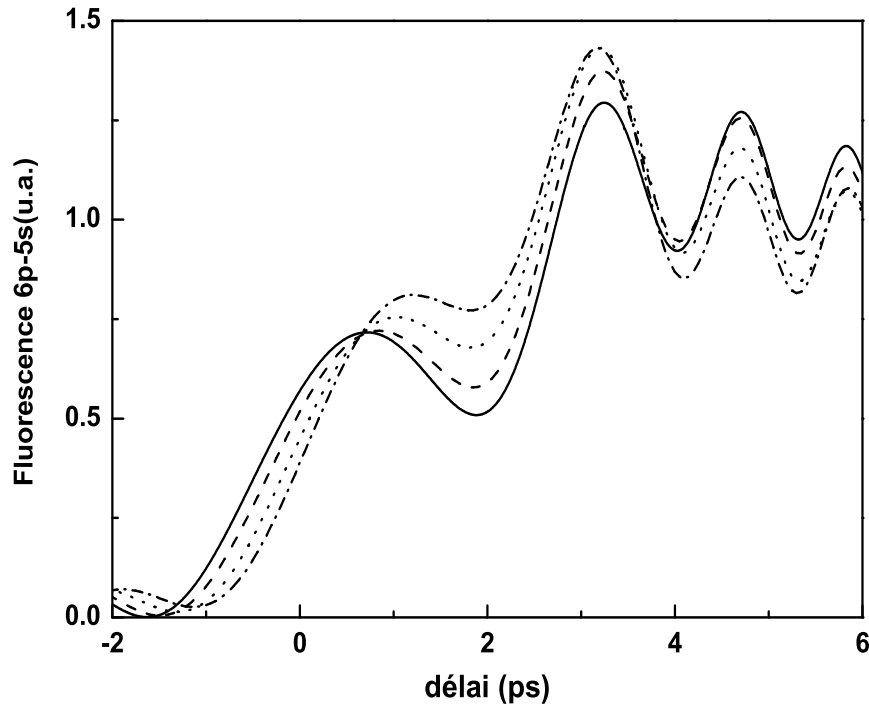


FIG. II.16 – Etude théorique de l'évolution des transitoires cohérents lorsqu'on déplace le saut de phase de π avec un pas égal au tiers du pas imposé expérimentalement par le SLM (soit un pas de 0,087 nm). On explore la zone située entre la figure II.15(b) et la figure II.15(c). Initialement (courbe en traits pleins) le saut de phase est centré un pixel avant la résonance. Les courbes suivantes correspondent à un décalage de : 1,3 pixels (tirets), 1,6 pixels (pointillés), 1,9 pixels (tirets et pointillés).

maine temporel. Nous avons ainsi balayé la zone située entre la figure II.15(b) et la figure II.15(c). Comme on peut le voir, les quatre courbes obtenues sont facilement identifiables et pourraient donc être utilisées pour tester un dispositif de mise en forme d'impulsions ayant un plus grand pouvoir de résolution.

Une autre alternative pour tester la résolution d'un dispositif de mise en forme d'impulsions en utilisant un saut de phase, consiste à supprimer la partie du spectre en résonance avec la transition excitée. La population finale est alors nulle, mais on observe alors des transitoires cohérents pendant toute la durée de l'impulsion. Avec de telles oscillations, il est possible d'observer l'action d'un saut de phase de π sur l'ensemble du spectre de l'impulsion avec le même rapport signal sur bruit, comme le montrent les résultats expérimentaux de la figure II.17. Ces deux courbes ont été obtenues en utilisant un fil de $300 \mu\text{m}$ placé devant le masque à cristaux liquides, afin d'atténuer au maximum la valeur asymptotique de la population transférée dans l'état excité. Notons que pour ces expériences,

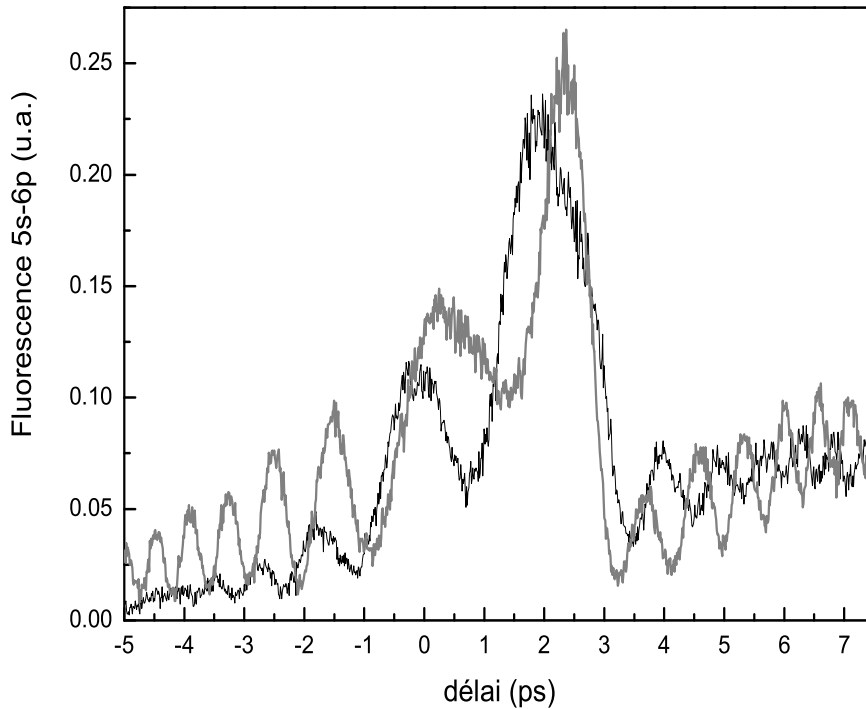


FIG. II.17 – Transitoires cohérents obtenus en effectuant un trou dans l’amplitude du spectre (courbe noire), puis en faisant un trou et un saut de phase de π (courbe grise). Le trou, réalisé à l’aide d’un fil de $300\ \mu\text{m}$ placé devant le masque, est centré en $\lambda_h = 794,64\ \text{nm}$. Le saut de phase est en $\lambda_c = 794,9\ \text{nm}$.

la dispersion quadratique introduite par les réseaux était de $\phi_1^{(2)} = -470000\ \text{fs}^2$, ce qui correspond à une durée $\tau_p = 12\ \text{ps}$. Sur cette figure, on peut voir que le saut de phase a pour effet de déphaser de π les oscillations observées pour $t > 0$, comme on s’y attend. La forme des transitoires cohérents au voisinage de $t = 0$ est typique d’un trou situé à une longueur d’onde inférieure à λ_{eg} , comme nous le verrons à la section suivante. Ces résultats sont en cours d’analyse.

II.2.1.5 Etude théorique systématique de l’effet du saut de phase de π et/ou d’un trou en amplitude

Dans cette section, nous allons étudier théoriquement l’influence des paramètres caractéristiques des différentes modulations spectrales que nous avons utilisées pour manipuler les transitoires cohérents. Nous commencerons par étudier l’effet de la pente et de la position du saut de phase de π . Puis, nous considérerons l’effet de la largeur et de la position d’un trou en amplitude seul ou combiné avec un saut de phase.

Pour traiter numériquement ce problème, nous avons modélisé la phase de l’impulsion

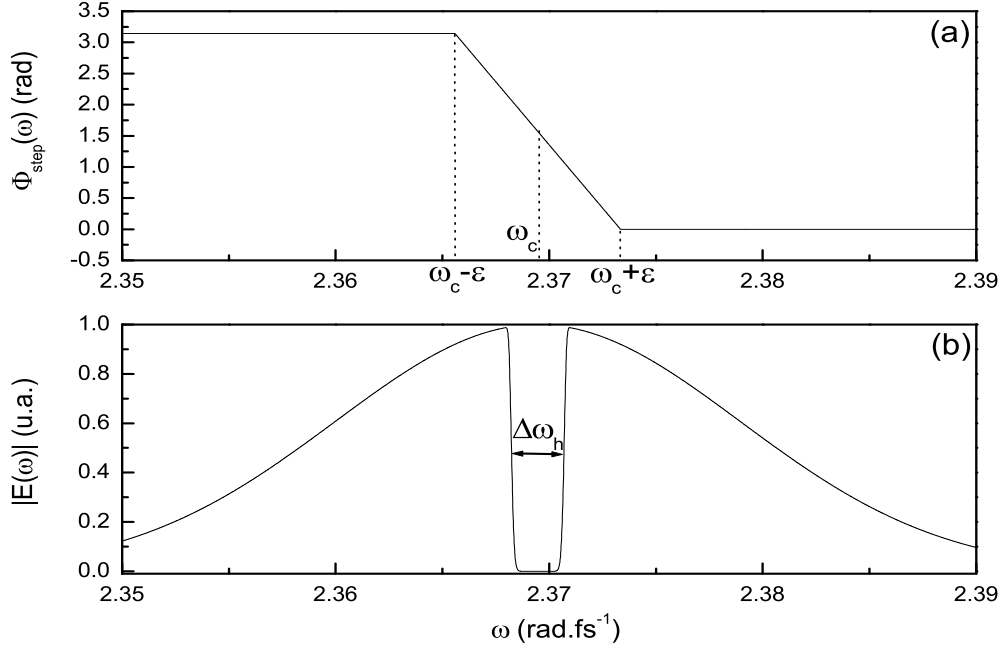


FIG. II.18 – (a) fonction de phase $\phi_{step}(\omega)$ correspondant à un saut de phase de π centré à résonance, de paramètre $\varepsilon = 5\Delta\omega_{pixel}$. (b) amplitude spectrale d'une impulsion mise en forme en appliquant un trou centré à résonance, de largeur $\Delta\omega_h = 3\Delta\omega_{pixel}$.

pompe par la fonction suivante :

$$\phi(\omega) = \frac{1}{2}\phi_1^{(2)}(\omega - \omega_{01})^2 + \phi_{step}(\omega), \quad (\text{II.55})$$

avec $\phi_1^{(2)} = -935000 \text{ fs}^2$, et où $\phi_{step}(\omega)$ la fonction associée au saut de phase de π , donnée par

$$\phi_{step}(\omega) = \begin{cases} \pi & \text{si } \omega \leq \omega_c - \varepsilon \\ -\frac{\pi(\omega - \omega_c)}{2\varepsilon} + \frac{\pi}{2} & \text{si } \omega_c - \varepsilon < \omega < \omega_c + \varepsilon \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_c + \varepsilon \end{cases} . \quad (\text{II.56})$$

ω_c est la fréquence à laquelle est centré le saut de phase, et ε est un paramètre variable permettant de contrôler la raideur du saut. Pour cette étude systématique, nous avons choisi de représenter la phase spectrale par cette fonction définie par morceaux au lieu de la fonction tanh, car elle présente l'inconvénient de n'être pas suffisamment raide lorsqu'on s'éloigne de la fréquence de transition. L'amplitude $a(\omega)$ du spectre est quant à elle représentée par

$$a(\omega) = e^{-T_{01}^2(\omega - \omega_{01})^2/4} \times \left\{ 1 - b e^{-[(\omega - \omega_h)/\xi]^{10}} \right\}, \quad (\text{II.57})$$

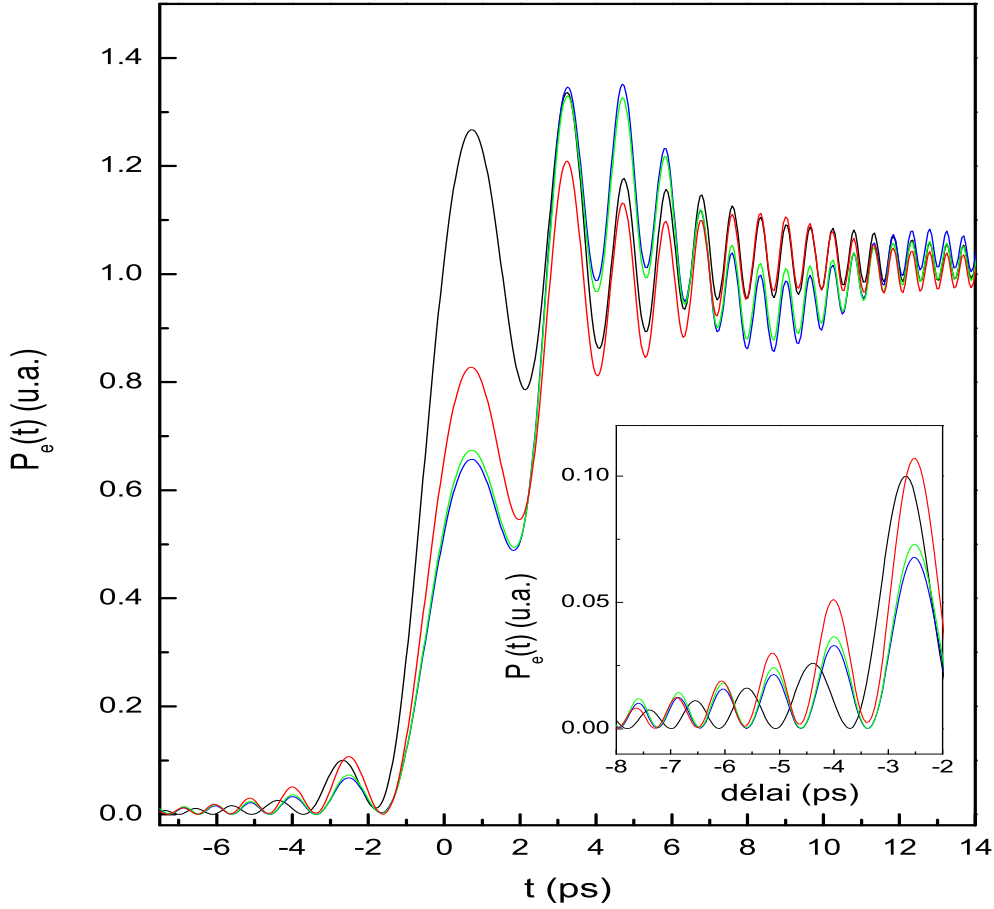


FIG. II.19 – Effet de la pente du saut de phase sur les transitoires cohérents. Les quatre courbes correspondent respectivement à : $\varepsilon = \Delta\omega_{pixel}$ (traits noirs), $\varepsilon = 0,5 \times \Delta\omega_{pixel}$ (traits rouges), $\varepsilon = 0,1 \times \Delta\omega_{pixel}$ (traits verts), $\varepsilon = 0,01 \times \Delta\omega_{pixel}$ (traits bleus). L'insert représente un agrandissement des oscillations aux temps négatifs.

où b est la profondeur du trou en amplitude, ω_h sa position, et ξ est relié à sa FWHM $\Delta\omega_h$ par $\Delta\omega_h = 2\xi(\ln 2)^{1/10}$. $\phi_{step}(\omega)$ et $a(\omega)$ sont représentés sur la figure II.18.

Dans ce qui suit nous supposons que l'impulsion pompe est résonnante avec la transition (i.e. $\omega_{eg} = \omega_{0_1}$), et pour tenir compte de la pixellisation du dispositif de mise en forme d'impulsions (largeur de bande par pixel $\Delta\omega_{pixel} = 7,75 \cdot 10^{-4} \text{ rad.fs}^{-1}$) nous prenons pour la position du saut de phase

$$\omega_c = \omega_{eg} + k \times \Delta\omega_{pixel}, \quad (\text{II.58})$$

pour la largeur du trou

$$\Delta\omega_h = l \times \Delta\omega_{pixel}, \quad (\text{II.59})$$

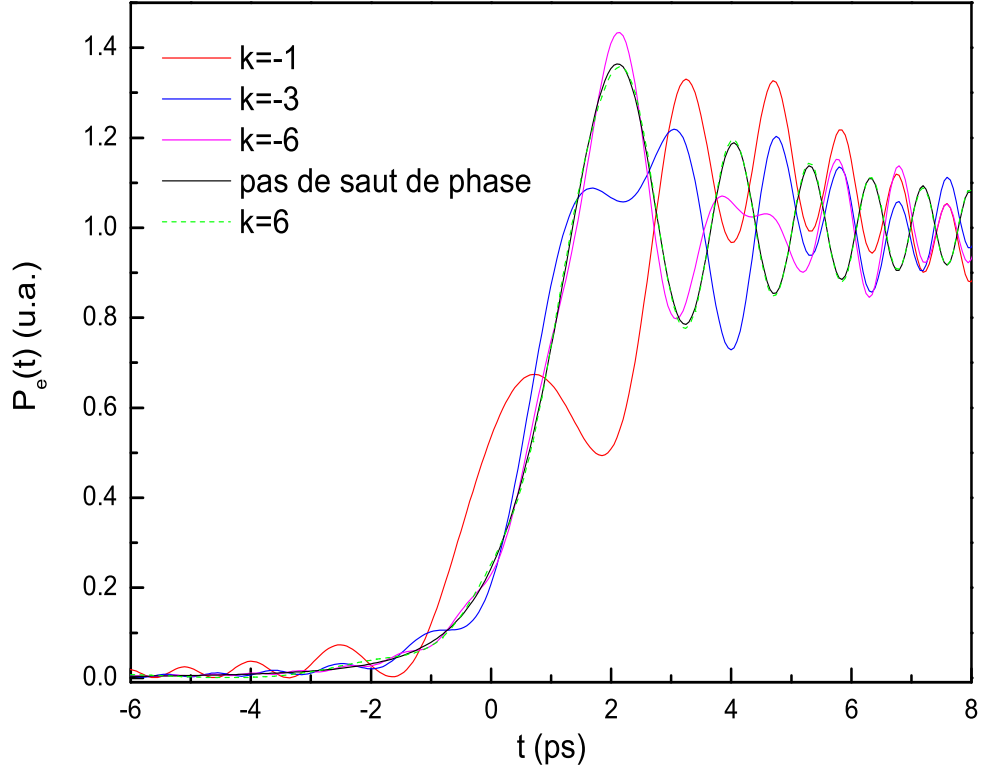


FIG. II.20 – Influence de la position du saut de phase sur la forme des transitoires cohérents. La pente du saut de phase est égale à $\Delta\omega_{pixel}/5$. L'entier relatif k est défini par l'équation II.58, et détermine la position du saut avant ($k < 0$) ou après ($k > 0$) la résonance.

et pour la position du trou

$$\omega_h = \omega_{eg} + m \times \Delta\omega_{pixel}, \quad (\text{II.60})$$

avec k , l et m trois entiers relatifs.

Tout d'abord, nous avons considéré l'action du saut de phase seul (soit $b = 0$). Dans un premier temps, nous avons centré le saut de phase un pixel avant la résonance (i.e. $\omega_c = \omega_{eg} - \Delta\omega_{pixel}$), puis nous avons fait varier sa pente. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.19. Dans tous les cas, on observe l'apparition d'oscillations aux temps négatifs, oscillations que nous n'avons pas vues expérimentalement du fait de leur faible amplitude, et du bruit présent dans nos expériences. De plus, si la transition de 0 à π se fait sur plus d'un pixel (cf. la courbe noire) on constate que les oscillations observées pour $t < 0$ sont déphasées de π par rapport aux autres transitoires mis en forme. En dessous de $\varepsilon = 0,1 \times \Delta\omega_{pixel}$, l'allure des transitoires cohérents change peu lorsqu'on augmente la raideur du saut. Cependant, quand le saut de phase est trop abrupt, on observe l'apparition d'oscillations lentes dans la population de l'état excité après passage par la résonance.

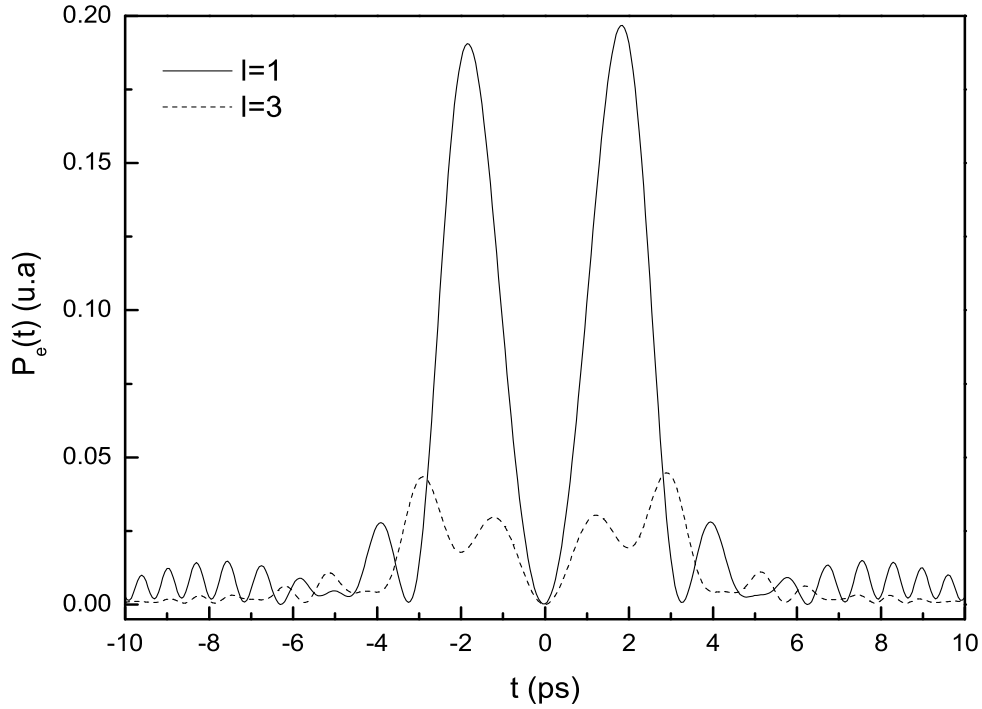


FIG. II.21 – Effet de la largeur d’un trou en amplitude dans le spectre de l’impulsion à dérive de fréquence. L’entier relatif l est défini par l’équation II.59, et détermine la largeur du trou en amplitude. Dans ces calculs, il n’y a pas de saut de phase de π .

Nous avons ensuite fixé la pente du saut de phase à $\Delta\omega_{pixel}/5$ (soit $\varepsilon = 0,1 \times \Delta\omega_{pixel}$), valeur proche de la valeur de β trouvée précédemment, et nous avons déplacé le saut de phase par rapport à la résonance. Les transitoires résultants sont représentés sur la figure II.20. Lorsqu’on se décale vers les valeurs de $\omega_c < \omega_{eg}$, on constate, d’une part, la disparition des petites oscillations situées avant le passage par la résonance, et, d’autre part, que la période de transition précédant le déphasage de π des oscillations est de moins en moins prononcée. En fait, lorsqu’on s’éloigne de la résonance, ces deux phénomènes sont encore présents, mais “écrasés” par la population transférée à résonance par la première moitié de l’impulsion. Lorsque le saut de phase est centré avant le passage par la résonance ($k = 6$ sur la figure II.20), les amplitudes de probabilité transférées à et après résonance sont toutes deux déphasées de π , et il n’y a donc pas de déphasage des transitoires cohérents. On observe encore la période de transition, mais elle est à peine visible, du fait du peu de population transférée au moment du saut de phase.

Considérons maintenant le cas où l’on effectue un trou en amplitude de profondeur égale à un ($b = 0$), sans appliquer de saut de phase ($\phi_{step}(\omega) = 0$). Dans un premier temps, nous avons centré le trou à résonance, et étudié l’influence de sa largeur sur les transitoires cohérents. Pour cela, nous avons considéré deux largeurs de trou : $\Delta\omega_h =$

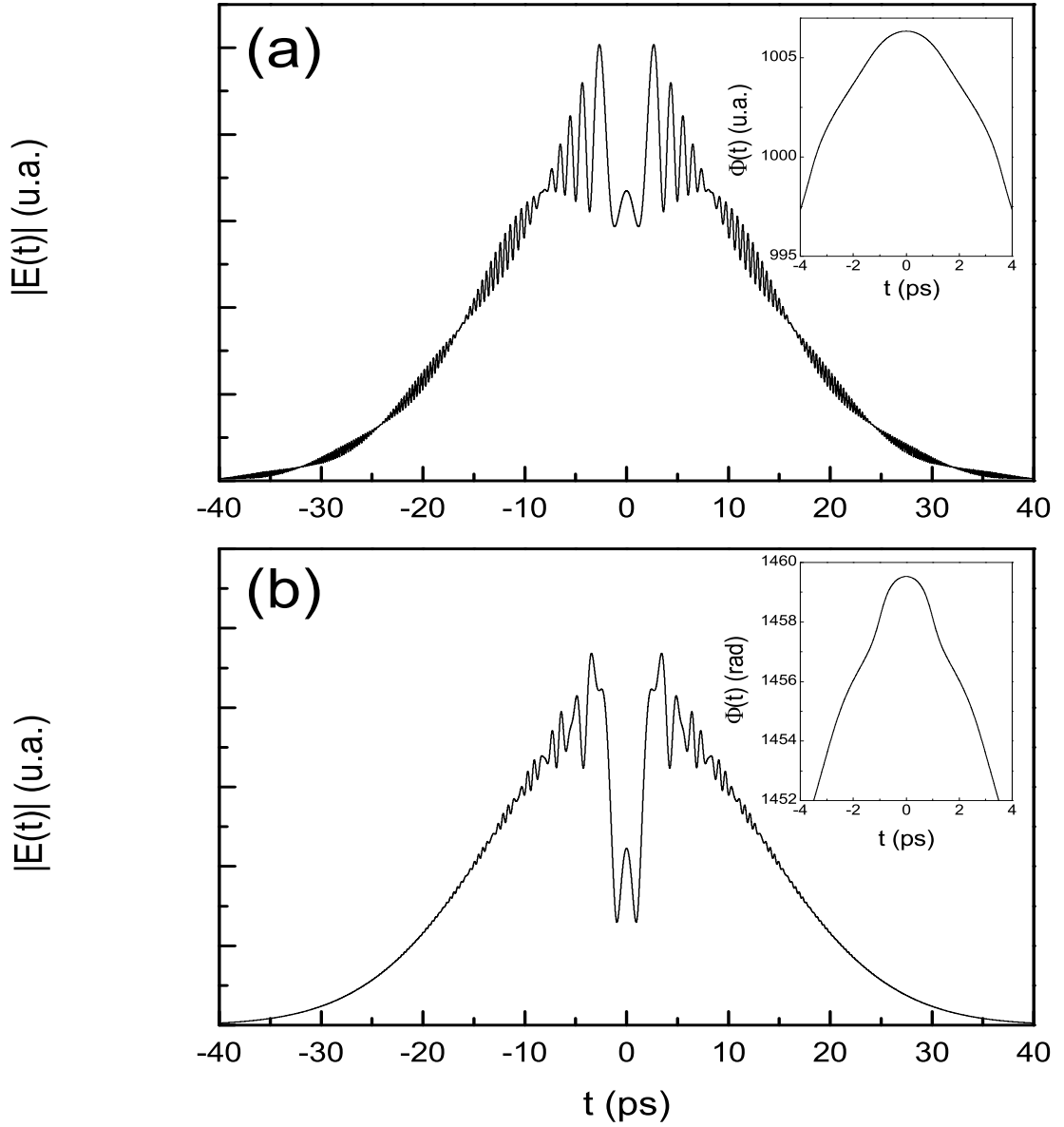


FIG. II.22 – Champs électriques correspondant à un spectre gaussien, sans saut de phase de π , dans lequel on effectue un trou de paramètres : (a) $b = 1$, $l = 1$, $m = 0$, (b) $b = 1$, $l = 3$, $m = 0$. Ces spectres donnent les transitoires cohérents représentés sur la figure II.21.

$\Delta\omega_{pixel}$ et $\Delta\omega_h = 3\Delta\omega_{pixel}$. Les résultats correspondants sont représentés sur la figure II.21. On constate que le signal tend vers zéro lorsque $t \rightarrow +\infty$, conformément au résultat de la théorie des perturbations. En supprimant la résonance, nous avons supprimé la principale contribution à $a_e(t)$ responsable de la dissymétrie des transitoires cohérents par rapport au temps t . Ainsi, l'amplitude de probabilité transférée avant le passage par la résonance n'est

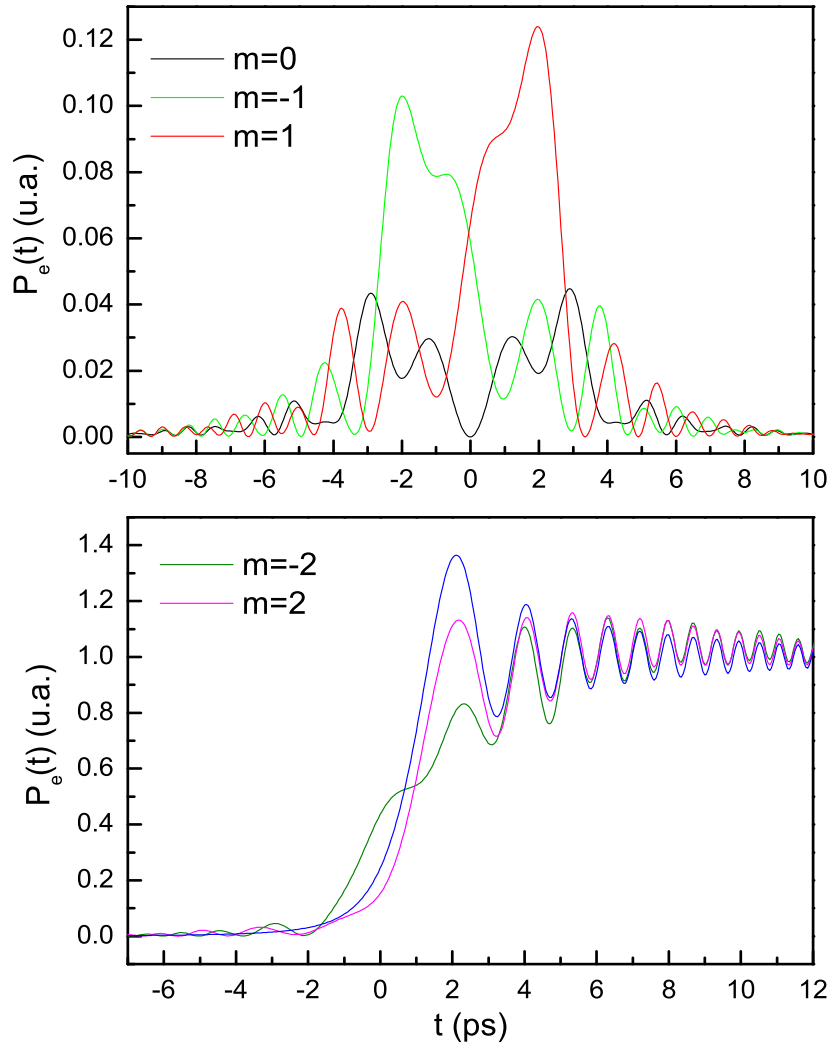


FIG. II.23 – Étude des transitoires cohérents en fonction de la position du trou spectral de largeur fixe ($\Delta\omega_h = 3\Delta\omega_{pixel}$). L'entier relatif m est défini par l'équation II.60, et détermine la position du trou en amplitude. La courbe bleue correspond aux transitoires cohérents normaux.

plus négligeable devant l'amplitude de probabilité transférée ultérieurement, et conduit à des interférences visibles aux temps négatifs sur les courbes de la figure II.21. Lorsqu'on élargit le trou on supprime de plus en plus de fréquences au voisinage de ω_{eg} , ce qui a pour effet de réduire encore plus l'amplitude des oscillations dans $P_e(t)$, dont la forme dépend fortement de la largeur du trou. Les champs électriques correspondants aux simulations de la figure II.21 sont représentés sur la figure II.22.

Nous avons ensuite déplacé le trou de part et d'autre de la résonance en fixant sa largeur à trois pixels. Ces simulations sont présentées sur la figure II.23. L'évolution de $P_e(t)$

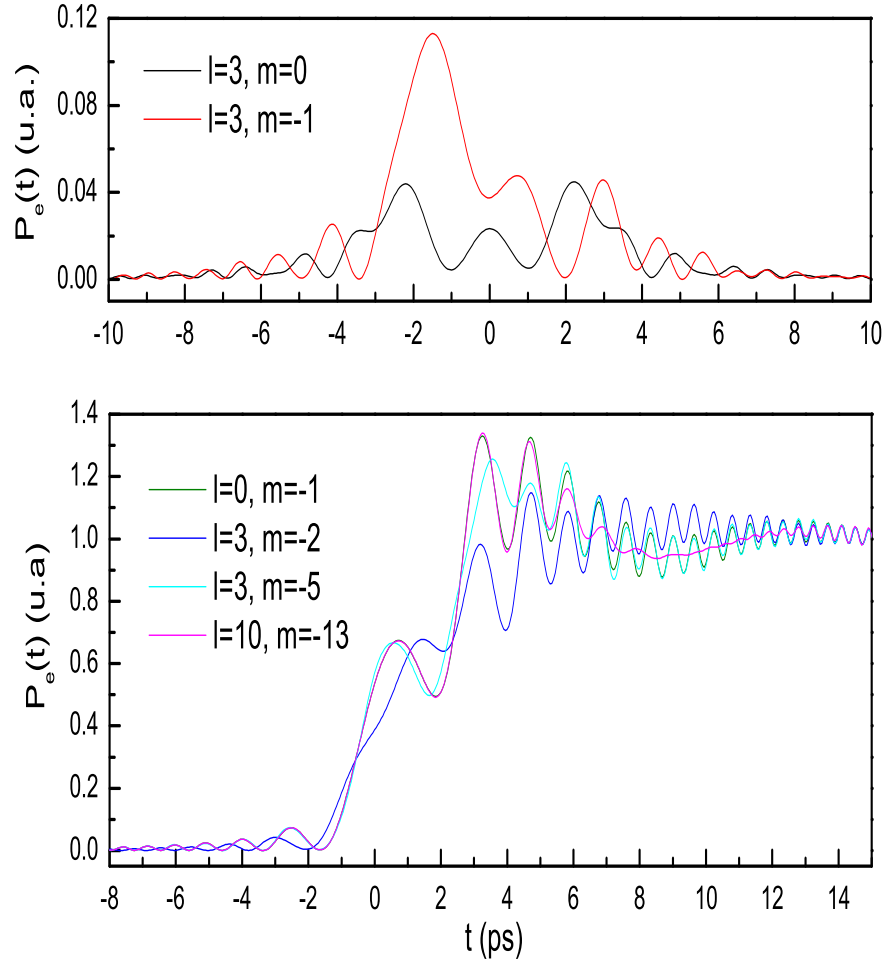


FIG. II.24 – Action simultanée d'un saut de phase et d'un trou en amplitude. Le saut de phase est fixe, centré en $\omega_c = \omega_{eg} - \Delta\omega_{pixel}$, de pente $2\varepsilon = \Delta\omega_{pixel}/5$. La largeur et la position du trou sont déterminées par les nombres l et m définis précédemment.

suivant que l'on déplace le trou dans le sens des m positifs ou négatifs s'explique par le fait que lorsque m positif augmente, on supprime l'amplitude de probabilité avant passage par la résonance. Comme cette dernière contribution est relativement faible comparée à la contribution due à la résonance, la population $P_e(t)$ tend rapidement vers les transitoires cohérents normaux, ce qui n'est pas le cas pour $m < 0$ où l'on supprime une partie des contributions du spectre de l'impulsion à $a_e(t)$ après passage par la résonance. Dans ce cas là, $P_e(t)$ sera semblable aux transitoires cohérents normaux pour m grand en valeur absolue, c'est à dire lorsque le trou sera situé au bord du spectre. Il est à noter que tant que le trou est centré exactement à résonance, la population transférée dans l'état excité

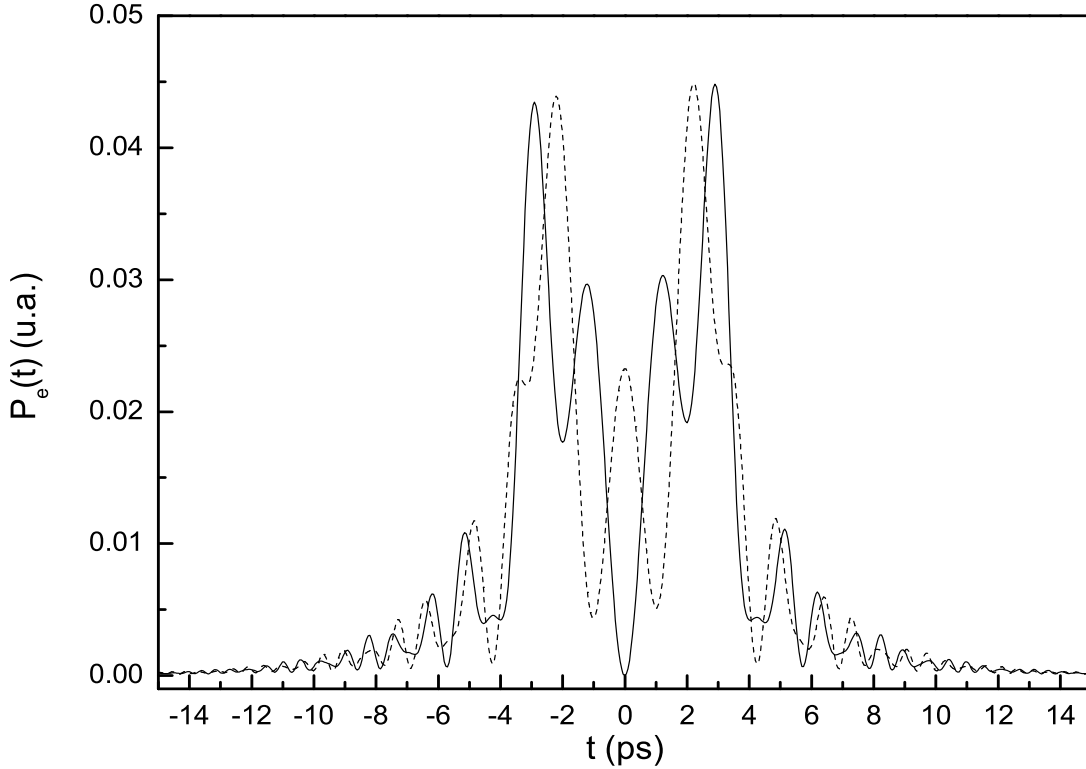


FIG. II.25 – Comparaison des transitoires cohérents obtenus en appliquant un trou (courbe noire), ou un trou plus un saut de phase de π (tirets) au spectre de l'impulsion. Le trou et le saut de phase sont centrés en ω_{eg} , le trou est caractérisé par les paramètres suivants : $b = 1$ et $\Delta\omega_h = 3\Delta\omega_{pixel}$. Le paramètre ε du saut de phase vaut $0,1\Delta\omega_{pixel}$.

est symétrique par rapport à $t = 0$.

Considérons maintenant l'action simultanée d'un saut de phase fixe, centré en $\omega_c = \omega_{eg} - \Delta\omega_{pixel}$, de pente $2\varepsilon = \Delta\omega_{pixel}/5$, et d'un trou en amplitude descendant à zéro, de FWHM égale à $3\Delta\omega_{pixel}$ et de position variable. On voit sur la figure II.24 que plus le trou est éloigné de la résonance, plus son effet sur les transitoires cohérents est faible. Si on est suffisamment loin de la résonance, un trou très large ($\Delta\omega_h = 10\Delta\omega_{pixel}$) "tue" les interférences, mais pas le transfert de population dans l'état excité (cf. courbe pourpre sur la figure II.24). Si le trou est centré à résonance, on voit apparaître des oscillations symétriques, comme précédemment en l'absence de saut de phase (courbe noire sur la figure II.23). Cependant, il est difficile de dire dans quelle mesure le trou et le saut de phase contribuent à ces oscillations.

Afin de mieux cerner le rôle joué par le saut de phase et le trou en amplitude dans l'allure des oscillations observées lorsque le trou éteint la résonance, nous avons fait quelques

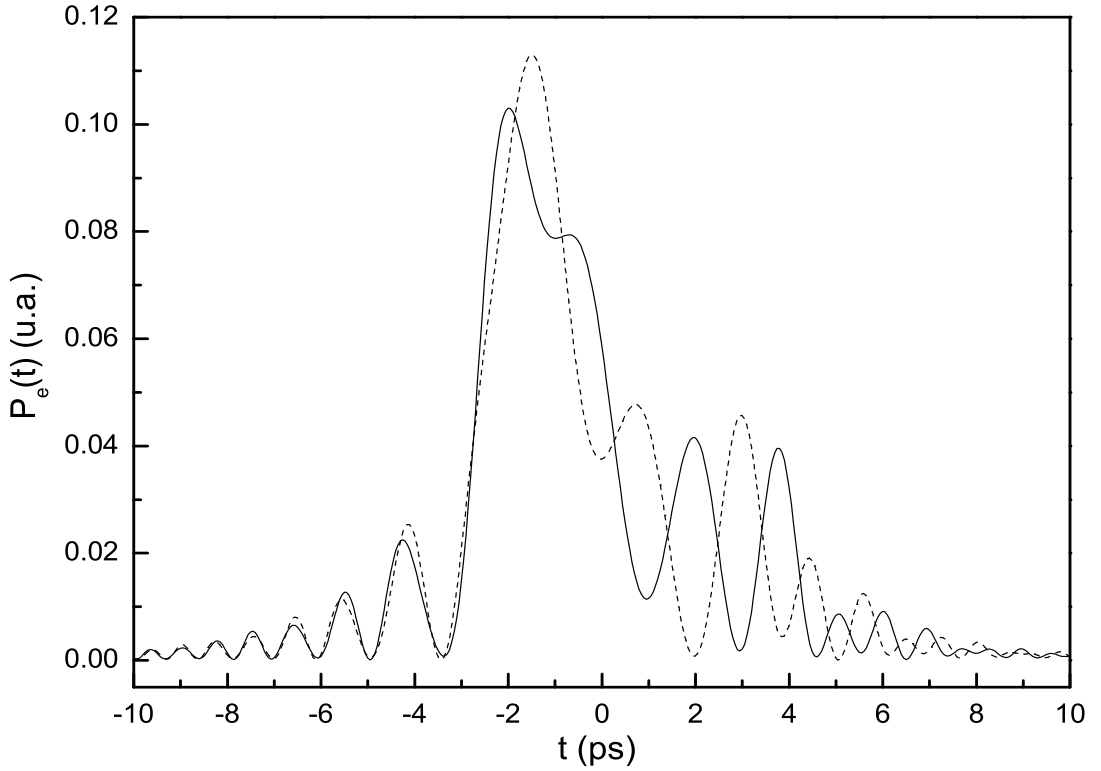


FIG. II.26 – Comparaison des transitoires cohérents obtenus en appliquant un trou (courbe noire), ou un trou plus un saut de phase de π (tirets) au spectre de l'impulsion. Le trou et le saut de phase sont centrés en $\omega_{eg} - \Delta\omega_{pixel}$, le trou est caractérisé par les paramètres suivants : $b = 1$ et $\Delta\omega_h = 3\Delta\omega_{pixel}$. Le paramètre ε du saut de phase vaut $0,1\Delta\omega_{pixel}$.

simulations supplémentaires. En premier lieu, nous avons comparé les transitoires cohérents induits par un trou en amplitude de 3 pixels de large, centré en ω_{eg} , aux transitoires cohérents résultant de l'action simultanée du même trou et d'un saut de phase, lui aussi centré à résonance. Ces deux courbes sont représentées sur la figure II.25. Tout d'abord, on constate que ces courbes sont symétriques par rapport à l'origine des temps. Ensuite, on se rend compte que lorsqu'on applique le saut de phase (tirets sur la figure II.25), les oscillations pour $t > 0$ ne sont pas déphasées de π par rapport à celles obtenues avec le trou seul. Ce résultat n'est pas surprenant si on considère l'expression II.26 de l'amplitude de probabilité $a_e(t)$. Pour une impulsion de spectre centré en ω_{eg} et symétrique par rapport à cette pulsation (i.e. $\tilde{\mathcal{E}}(\omega + \omega_{eg}) = \tilde{\mathcal{E}}(-\omega + \omega_{eg})$), un calcul simple montre qu'un trou rectangulaire centré en ω_{eg} , de largeur $\Delta\omega_h$, éteignant complètement la résonance donne

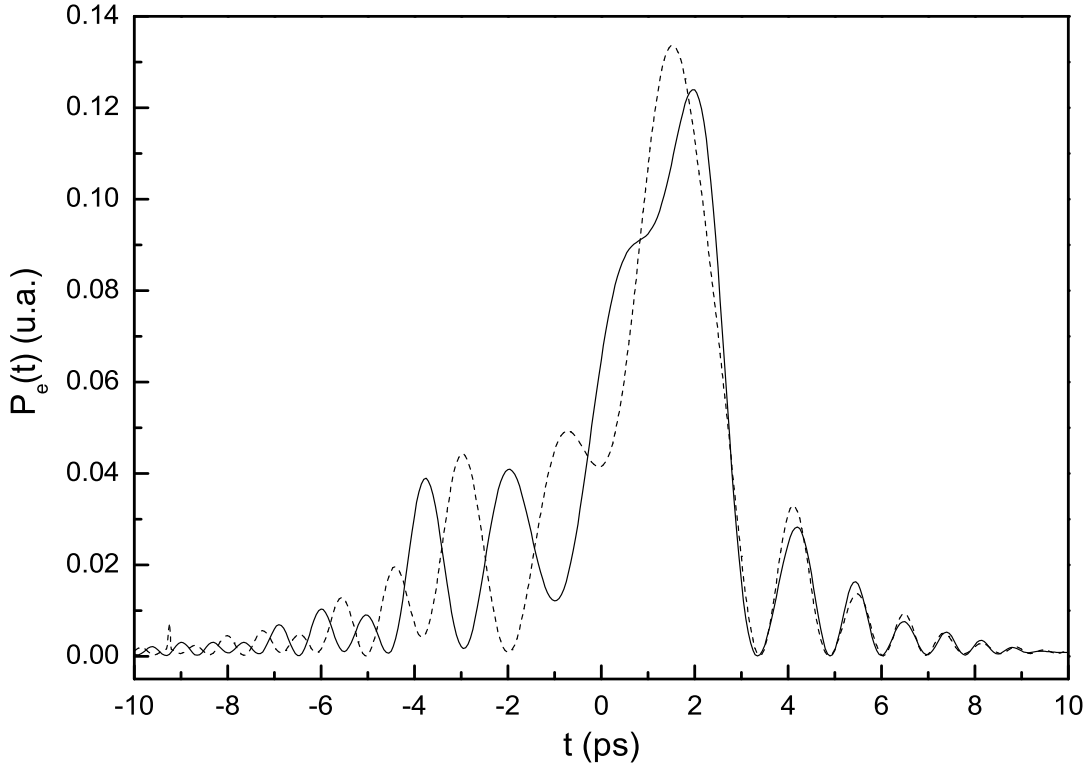


FIG. II.27 – Comparaison des transitoires cohérents obtenus en appliquant un trou (courbe noire), ou un trou plus un saut de phase de π (tirets) au spectre de l'impulsion. Le trou et le saut de phase sont centrés en $\omega_{eg} + \Delta\omega_{pixel}$, le trou est caractérisé par les paramètres suivants : $b = 1$ et $\Delta\omega_h = 3\Delta\omega_{pixel}$. Le paramètre ε du saut de phase vaut $0,1\Delta\omega_{pixel}$.

une amplitude de probabilité de transition

$$a_e^{hole}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{\Delta\omega_h/2}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\omega'} \tilde{\mathcal{E}}(\omega' + \omega_{eg}) \sin \omega' t. \quad (\text{II.61})$$

Tandis que le même trou combiné avec un saut de π de pente infinie centré lui aussi à résonance donne

$$a_e^{hole+step}(t) = \frac{i}{\pi} \int_{\Delta\omega_h/2}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\omega'} \tilde{\mathcal{E}}(\omega' + \omega_{eg}) \cos \omega' t. \quad (\text{II.62})$$

Ces amplitudes conduisent toutes deux à une population $P_e(t)$ telle que $P_e(t) = P_e(-t)$, c'est-à-dire symétrique par rapport à $t = 0$, ce qui justifie l'absence de déphasage de π des oscillations après résonance lorsqu'on applique le saut de phase.

Par contre, si on décale de la même quantité le trou et le saut de phase par rapport à la résonance, on retrouve le comportement attendu pour les transitoires cohérents, comme

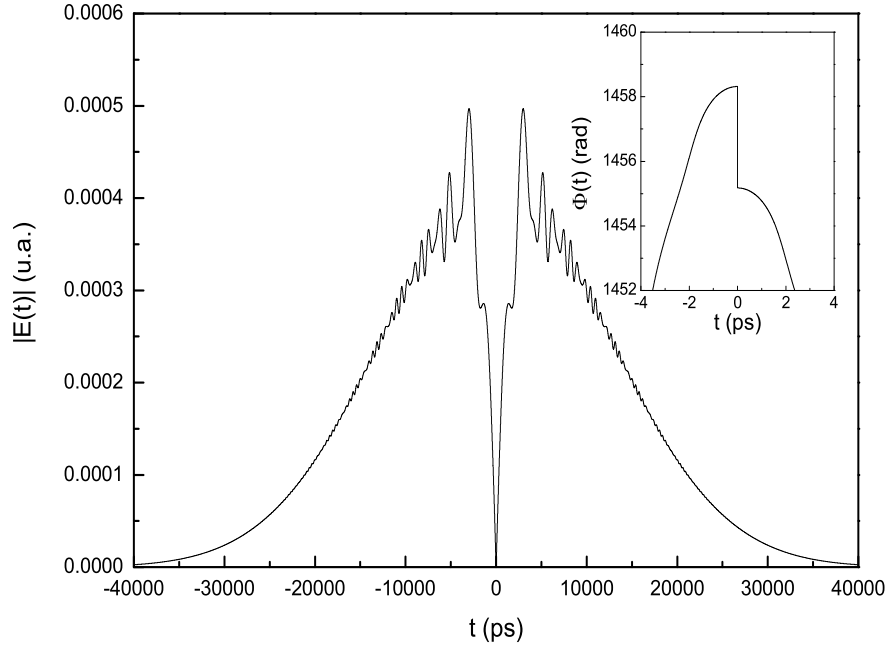


FIG. II.28 – Champ électrique correspondant à un spectre gaussien dans lequel on effectue un trou et un saut de phase centrés en $\omega_{eg} - \Delta\omega_{pixel}$, le trou est caractérisé par les paramètres suivants : $b = 1$ et $\Delta\omega_h = 3\Delta\omega_{pixel}$. Ce spectre donne les transitoires cohérents représentés en rouge sur la figure II.26.

le montrent les figures II.26 et II.27 : pour un trou situé en-dessous de la résonance, ce sont les oscillations aux temps positifs qui sont déphasées de π par rapport aux transitoires cohérents obtenus avec le trou seul. Tandis que si le trou est situé au-dessus de la résonance, on observe l'effet inverse. Dans tous les cas, ce sont les oscillations associées à la contribution à $a_e(t)$ de poids le plus faible qui sont déphasées de π . Le champ électrique donnant les transitoires cohérents représentés en rouges sur la figure II.26 est tracé figure II.28.

Cette étude systématique a mis en évidence l'extrême sensibilité des transitoires cohérents à l'ensemble des paramètres intervenant dans un processus de mise en forme spectrale, que ce soit en phase et/ou en amplitude. Cette sensibilité peut être mise à profit pour tester le pouvoir de résolution des dispositifs de mise en forme d'impulsions.

II.2.2 Contrôle par modulation temporelle de l'impulsion

Actuellement, toutes les techniques permettant la mise en forme d'impulsions à l'échelle de la femtoseconde agissent dans le domaine spectral. C'est la raison pour laquelle nous avons raisonné, dans un premier temps, sur le spectre de l'impulsion afin de manipuler les transitoires cohérents, tout en nous appuyant sur l'homothétie temps-fréquence. Dans cette section, nous allons considérer un exemple de contrôle basé sur la modulation du pro-

fil temporel de l'impulsion, mais en dans un contexte où l'homothétie temps-fréquence ne s'applique plus. L'idée de base de ce nouveau schéma repose sur la forte analogie existant entre l'excitation d'un système quantique par une impulsion à dérive de fréquence et la diffraction de Fresnel.

Cette similarité a déjà été soulignée par plusieurs auteurs [84, 85]. Dans la référence [85] les auteurs montrent que la réponse d'un cristal de YAG dopé au thulium était analogue à la diffraction de Fresnel par un bord d'écran. Pour cela, ils gravent un réseau holographique dans le cristal en l'excitant par deux impulsions rectangulaires limitées par transformée de Fourier, séparée par un délai τ . Une impulsion sonde à dérive de fréquence β est ensuite diffractée par ce réseau, donnant un signal caractérisé par la polarisation suivante :

$$P(\beta, t) \propto \int_0^{+\infty} \Lambda(t' - \tau) e^{i\pi\beta(t-t')^2} dt', \quad (\text{II.63})$$

intégrale correspondant à la diffraction de Fresnel d'une impulsion triangulaire $\Lambda(t' - \tau)$ par un bord d'écran localisé en $t' = 0$. En variant le paramètre β , ils ont mis en évidence l'analogie temporelle du passage de la diffraction de Fresnel à la diffraction de Fraunhofer. La démarche présentée dans la référence [84] est différente, car elle se situe dans le domaine spectral. Les auteurs soulignent l'analogie existant entre la génération de la seconde harmonique d'une impulsion à dérive de fréquence de spectre rectangulaire et la diffraction de Fresnel d'une onde plane par une fente. En s'appuyant sur cette analogie, ils transposent la notion de zones de Fresnel au domaine spectral, ce qui leur permet de concevoir expérimentalement un réseau zoné spectral afin de "focaliser" l'énergie de la seconde harmonique sur une largeur spectrale beaucoup plus petite que celle de l'impulsion fondamentale.

Ici, nous allons transposer la notion de zones de Fresnel au domaine temporel. Nous verrons alors qu'il est possible, en théorie, d'accroître la population finale transférée dans l'état excité. Nous ferons ensuite une démonstration expérimentale de cet effet.

II.2.2.1 Analogie avec la diffraction de Fresnel

Outre les équations de Maxwell, la propagation des ondes lumineuses peut être décrite à partir du principe de Huygens. Cette approche intégrale est particulièrement puissante pour traiter les phénomènes de diffraction. Dans l'approximation de Fresnel (ou approximation paraxiale), elle permet de déterminer la figure de diffraction à distance d'observation finie. Si on considère une onde lumineuse tombant normalement sur un objet diffractant \mathcal{D} contenu dans le plan $x - y$ (Fig. II.29), l'amplitude de l'onde diffractée en un point $P(X, z)$ du plan d'observation est donnée (à des facteurs de phase près) par [97]

$$\psi(X, z) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_0(x) e^{i[(kX/z)x - (k/2z)x^2]}, \quad (\text{II.64})$$

où $\psi_0(x)$ est l'amplitude complexe de l'onde incidente dans le plan $x - y$ faisant intervenir la fonction caractéristique ou transmittance de \mathcal{D} . Pour une onde gaussienne éclairant un bord d'écran, et dont le waist coïncide avec le plan de l'objet diffractant, $\psi_0(x)$ vaut

$$\psi_0(x) = \theta(x_e - x) e^{-(x/w_0)^2}, \quad (\text{II.65})$$

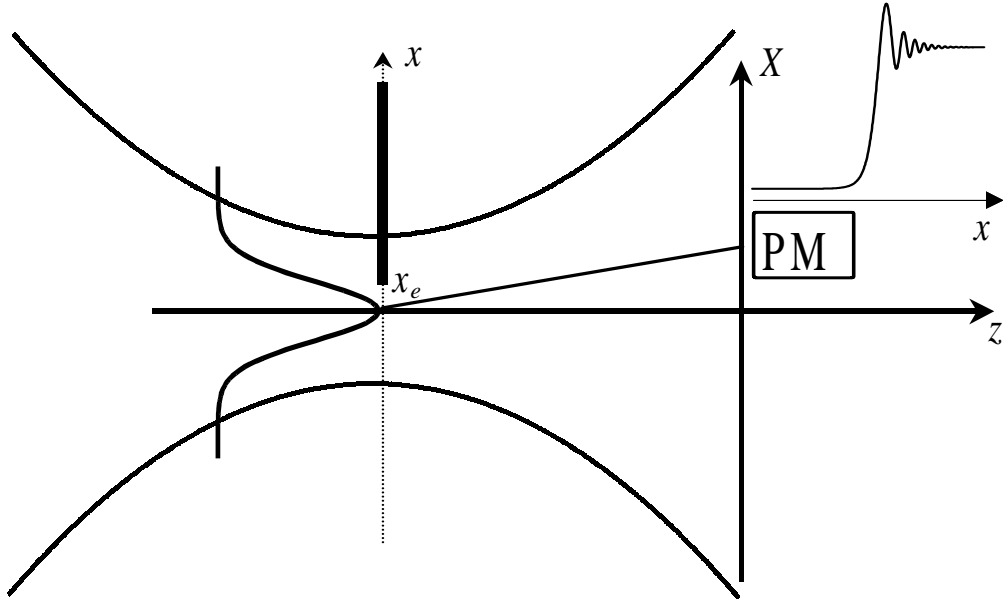


FIG. II.29 – Diffraction de Fresnel d'un faisceau gaussien par un bord d'écran. Analogie avec les transitoires cohérents.

où $\theta(x_e - x)$ et x_e sont respectivement la transmittance et la position du bord d'écran.

La comparaison de II.64 et de II.65 avec l'expression II.22 de l'amplitude de probabilité de l'état excité faisant intervenir la fonction de Heaviside $\theta(t)$:

$$a_e(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \theta(t - t') e^{-(t'/T_{p1})^2} e^{i(\Delta_1 t' - \alpha_1 t'^2)}, \quad (\text{II.66})$$

permet d'établir les correspondances suivantes entre la diffraction de Fresnel d'un faisceau gaussien par un bord d'écran et les transitoires cohérents :

$$\begin{aligned} x_e &\longleftrightarrow t \\ w_0 &\longleftrightarrow T_{p1} \\ kX/z &\longleftrightarrow \Delta_1 \\ k/2z &\longleftrightarrow \alpha_1. \end{aligned} \quad (\text{II.67})$$

La position X du détecteur dans le plan d'observation joue le rôle de l'écart à résonance Δ_1 . Et pour une impulsion très étirée pour laquelle $\alpha_1 = 1/2\phi_1^{(2)}$, la dispersion quadratique $\phi_1^{(2)}$ est analogue à la distance d'observation z . L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de la position x_e du bord d'écran reproduit alors la forme de la population de l'état excité.

II.2.2.2 Mise en forme d'impulsions : zones de Fresnel

Pour introduire la notion de zones de Fresnel, revenons au principe de Huygens-Fresnel régissant la propagation de la lumière [98]. Ce dernier stipule que la lumière se

propage de proche en proche. Chaque point M d'une surface Σ atteinte par la lumière se comporte comme une source secondaire émettant des ondelettes sphériques dont l'amplitude est proportionnelle à celle de l'onde incidente en M et à l'élément de surface $d\Sigma$ entourant le point M . Les vibrations issues des différentes sources secondaires interfèrent entre elles pour former la vibration lumineuse en un point P donné. Mathématiquement, l'amplitude complexe de l'onde lumineuse au point P , $\psi(P)$, se met sous la forme :

$$\psi(P) = \int_{\Sigma} d\Sigma \psi_0(M) Q \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (\text{II.68})$$

où $r = ||\mathbf{MP}||$, $\psi_0(M)$ est l'amplitude de la radiation incidente au point M et Q est un coefficient d'inclinaison qui dépend de l'angle θ que fait \mathbf{MP} avec la normale \mathbf{n} en M à la surface Σ . Il faudrait, pour calculer cette intégrale, expliciter le facteur Q , ce que nous ne ferons pas. Cependant, nous allons présenter une méthode d'évaluation simple de $\psi(P)$ due à Fresnel.

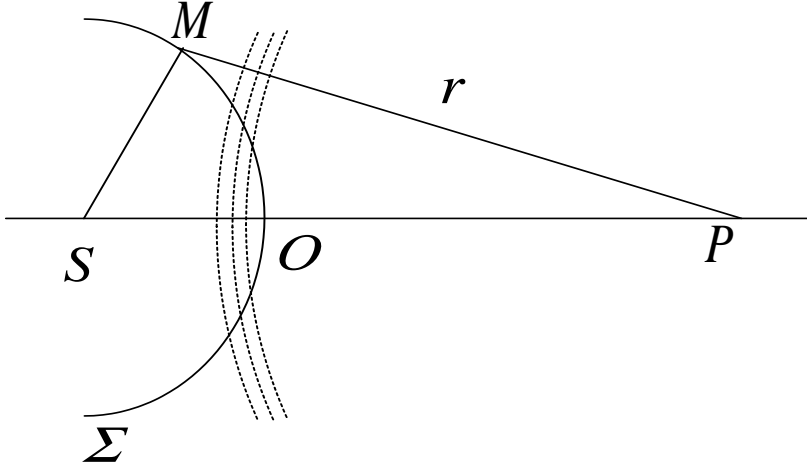


FIG. II.30 – Zones de Fresnel.

Pour cela, considérons le cas particulier de la propagation d'une onde sphérique. Soit S une source lumineuse ponctuelle. Prenons comme surface Σ une sphère centrée en S , c'est-à-dire une surface d'onde des vibrations émises par S . Suivant le raisonnement de Fresnel, nous partageons la sphère Σ en zones. Ces zones sont définies par l'intersection de Σ avec des sphères de centre P et de rayons OP , $OP + \lambda/2$, $OP + 2\lambda/2$, ..., $OP + n\lambda/2$, ... (cercles en pointillé de la figure II.30), leurs surfaces sont sensiblement égales, car $OP \gg \lambda$ varie très peu d'une zone à l'autre. Si nous décomposons l'intégrale II.68 en termes correspondant aux différentes zones, la vibration totale se présente alors comme la somme d'une série de vibrations élémentaires alternativement positives et négatives, lentement décroissantes [99]. Soit [100] :

$$\psi(P) \simeq \sum_n (-1)^n Q_n \psi_0 \frac{e^{ikSP}}{SP}, \quad (\text{II.69})$$

où Q_n est le facteur d'inclinaison de la zone n . Ce facteur va décroissant d'une zone à l'autre. On voit donc que toutes les zones paires produisent des vibrations en phase au point P , tandis que les zones impaires y produisent des vibrations en opposition de phase avec les premières. Ces deux contributions, en interférant, se détruisent en partie. En particulier, l'intensité de l'onde limitée à la première zone est quatre fois plus grande que l'intensité de l'onde entière. On augmente donc considérablement l'intensité en P si l'on supprime une de ces deux contributions en plaçant un masque sur le trajet de l'onde. Un tel masque s'appelle un réseau zoné : il est constitué d'une série de couronnes concentriques alternativement transparentes et opaques. Ces couronnes épousent la forme des zones de Fresnel définies par les points S , O et P , et sont opaques, par exemple, pour les zones paires. Lorsqu'on place le masque au point O , seules les amplitudes provenant des zones impaires sont transmises et interfèrent constructivement au point P . Un tel réseau se comporte donc comme une lentille focalisant l'onde incidente au point P .

Ce que nous venons de dire pour la propagation libre d'une onde sphérique est encore valable si l'on considère la diffraction d'un faisceau gaussien par un bord d'écran. Ainsi, en introduisant un réseau zoné dans le plan de l'objet diffractant, on peut accroître l'intensité du faisceau diffracté en un point du plan d'observation. En transposant ce que nous venons de dire au domaine temporel, on voit qu'il est possible d'augmenter la probabilité d'être dans l'état excité en créant l'analogie d'un réseau zoné pour l'impulsion pompe. Pour cela, on découpe son profil temporel afin de ne laisser voir à l'atome que les parties du champ électrique contribuant de manière constructive à la probabilité d'excitation et avoir, ainsi, un transfert de population plus grand.

La figure II.31 montre deux exemples de simulations de cet effet pour une excitation quasi-résonnante ($\lambda_{0_1} = 794,4$ nm). La pompe (durée initiale $\tau_{0_1} = 110$ fs) est étirée jusqu'à 12,2 ps ($\phi_1^{(2)} = -490000$ fs²). Pour chaque cas, on a représenté l'enveloppe temporelle du champ électrique, son spectre et la probabilité d'excitation, figurent aussi les mêmes grandeurs obtenues en l'absence de filtrage (courbes noires). Ces résultats ont été obtenus en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger en régime de champ faible. Le champ électrique est annulé pendant un (courbes rouges) ou trois (courbes bleues) intervalles de temps correspondant à une décroissance de la population transférée dans l'état excité. On peut constater que tant que le champ électrique n'est pas coupé, la population de l'état excité n'est pas affectée. Par contre, dès que l'on annule le champ, après le premier maximum, la population devient stationnaire, donnant lieu à un plateau. Ce plateau perdure jusqu'à ce que le champ reprenne une valeur non nulle. La population recommence à augmenter en exhibant le même comportement que les transitoires cohérents "normaux". A la fin de l'excitation, la population s'est accrue, ceci d'autant plus que l'on supprime de parties du champ contribuant de manière destructive à $a_e(t)$. La figure II.32 présente la situation inverse, où l'on a supprimé la première contribution constructive à l'amplitude de probabilité de transition après passage par la résonance.

Comme on travaille en régime de champ faible, la population transférée à la fin de l'excitation est directement proportionnelle au spectre de l'impulsion à la longueur d'onde de la transition. Donc dans les deux cas considérés ici, pour que la population finale varie, il doit y avoir redistribution des fréquences dans le spectre de l'impulsion. En particulier, à une augmentation (respectivement diminution) de la population doit correspondre une

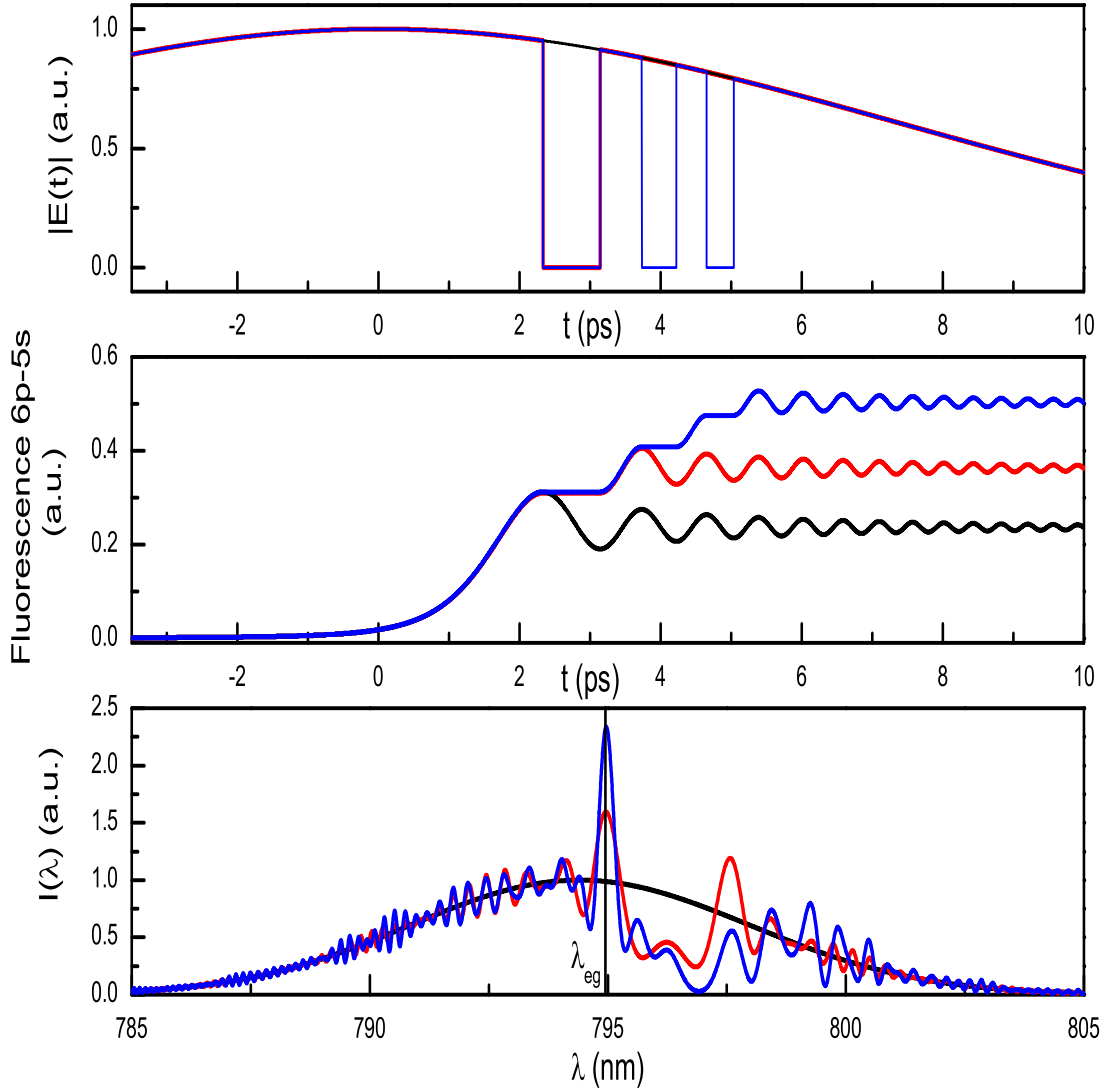


FIG. II.31 – Application du principe des zones de Fresnel au domaine temporel. L'impulsion pompe ($\lambda_{0_1} = 794,4$ nm, $\tau_{0_1} = 110$ fs, $\phi_1^{(2)} = -490000$ fs²) est découpée temporellement afin d'accroître la population asymptotique. Les trois graphes représentent respectivement l'amplitude du champ électrique de l'impulsion pompe, la population de l'état excité en fonction du temps et le spectre de l'impulsion. La courbe noire correspond aux transitoires cohérents non modifiés, la courbe rouge au cas où l'on a supprimé la première contribution destructive à $a_e(t)$ et la courbe bleu au cas où l'on a supprimé les trois premières contributions destructives.

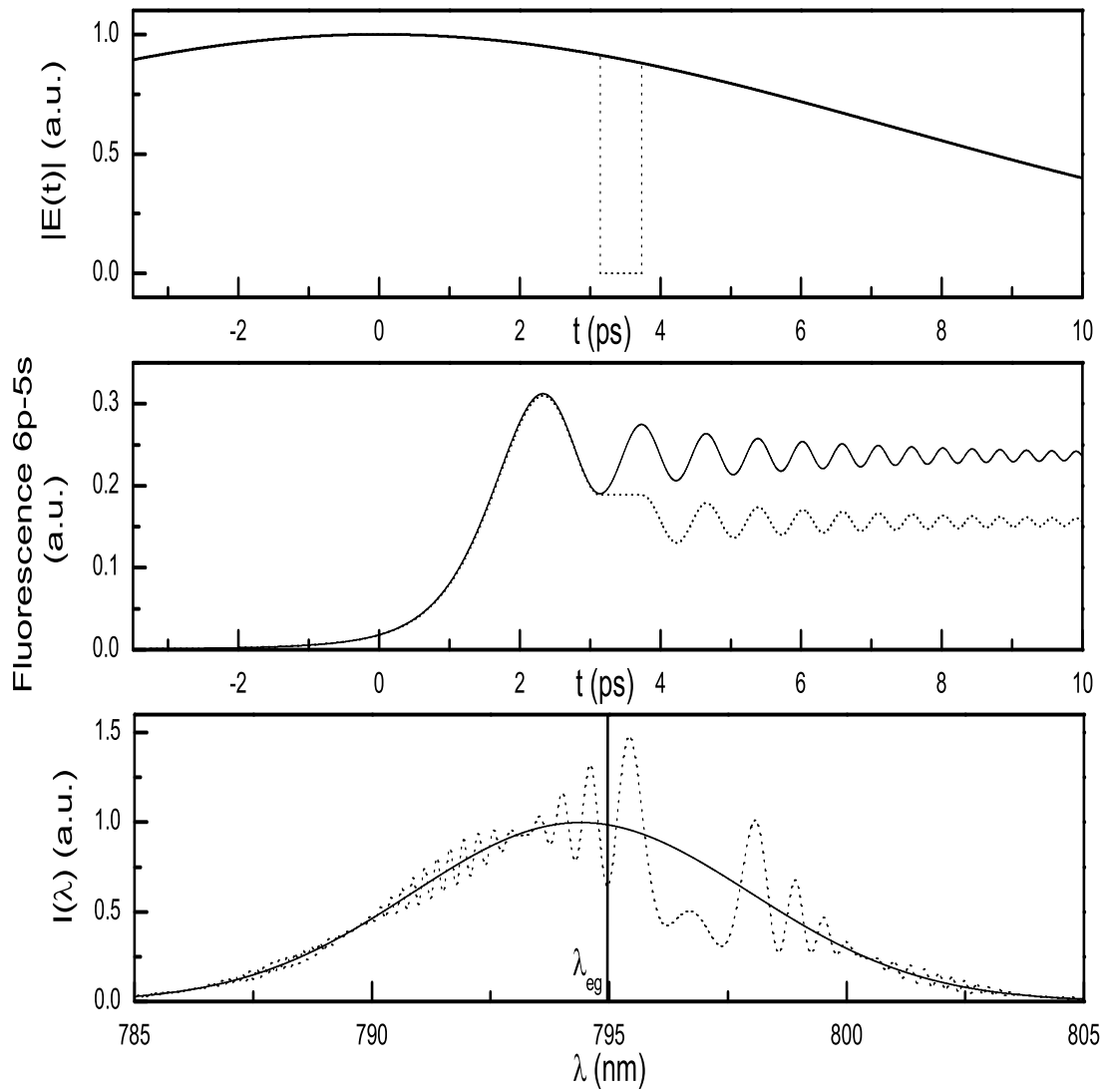


FIG. II.32 – Application du principe des zones de Fresnels au domaine temporel. L'impulsion pompe (identique à celle de la figure II.31) est découpée temporellement afin de diminuer la population asymptotique. La courbe noire correspond aux transitoires cohérents non modifiés, la courbe en pointillés au cas où l'on a supprimé la première contribution constructive à $a_e(t)$ après passage par la résonance.

augmentation (respectivement diminution) de l'intensité spectrale à la fréquence de la transition. C'est effectivement ce que l'on observe sur les spectres des figures II.31 et II.32. Le filtre temporel passif utilisé pour mettre en forme l'impulsion pompe se comporte donc comme un filtre actif dans le domaine spectral capable d'amplifier certaines fréquences au détriment des autres. On constate également sur la figure II.31 que plus le nombre de coupures dans l'amplitude du champ est élevé plus le spectre résultant est structuré, avec des motifs de plus en plus fins spectralement.

II.2.2.3 Remarques

La mise en œuvre expérimentale des idées présentées à la section précédente appelle quelques remarques. Tout d'abord, il n'existe pas de dispositifs capables de découper le profil temporel d'une impulsion sur une échelle de temps de l'ordre de 100 fs, nous devons donc générer le champ électrique désiré en filtrant le spectre de l'impulsion de départ. De plus, étant donné qu'il n'y a pas de filtres spectraux actifs, sauf si on place un amplificateur après le dispositif de mise en forme d'impulsions, nous utiliserons un filtre passif (un modulateur à cristaux liquides comme précédemment). Nous réaliserons donc l'expérience avec une impulsion dont le spectre correspondra à l'un des spectres représentés figures II.31 et II.32, puis nous normaliserons les résultats ainsi obtenus afin de pouvoir les comparer à ceux obtenus avec le spectre gaussien d'origine. En fait, on peut dire que nous allons simuler expérimentalement l'effet d'un filtre temporel à l'aide d'un filtre spectral passif.

La normalisation est faite comme suit. Pour chaque acquisition, on dispose : des spectres théoriques de l'impulsion initiale (notée I) et de l'impulsion découpée (notée D), des transitoires cohérents théoriques et expérimentaux (notés CTE) relatifs à chacun de ces spectres, ainsi que des énergies par impulsions (\mathcal{W}_I et \mathcal{W}_D) mesurées devant la cellule de Rubidium. La comparaison entre les transitoires cohérents expérimentaux et théoriques en l'absence de mise en forme d'impulsion permet de définir d'une part l'origine des temps pour l'expérience, et d'autre part le rapport R ,

$$R = \frac{[P_e(+\infty)]_{theo}}{[P_e(+\infty)]_{exp}}. \quad (\text{II.70})$$

En champ faible, $R = [|\tilde{E}_I(\omega_{eg})|^2]_{theo}/[|\tilde{E}_I(\omega_{eg})|^2]_{exp}$. Comme, de plus, le spectre expérimental est pratiquement gaussien, avec une largeur égale à celle du spectre théorique, on a : $R = \mathcal{W}_{I_{theo}}/\mathcal{W}_{I_{exp}}$. Ensuite, on calcule les grandeurs R_t et R_e :

$$R_t = \left[\frac{\mathcal{W}_D}{\mathcal{W}_I} \right]_{theo}, \quad (\text{II.71})$$

$$R_e = \left[\frac{\mathcal{W}_D}{\mathcal{W}_I} \right]_{exp}. \quad (\text{II.72})$$

La courbe expérimentale normalisée correctement par rapport à la théorie ($CTED_N$) est donnée par,

$$CTED_N = CTED \times R \times \frac{R_t}{R_e}. \quad (\text{II.73})$$

Se pose, ensuite, le problème de la résolution spectrale du dispositif de mise en forme d'impulsion. Typiquement, on a sur le masque de 128 pixels un spectre de support $\Delta\lambda \simeq 30$ nm. Ce support correspond typiquement à environ 9000 points du spectre théorique. Ainsi, à un pixel correspondra environ 70 points du spectre théorique, ce qui veut dire que les structures les plus fines de ce dernier vont être lissées à cause de la résolution spectrale finie du SLM.

De plus, nous n'avons pas tenu compte de tous les termes de la phase spectrale. Celle-ci est la somme de deux contributions : une phase purement quadratique, identique à celle introduite initialement par les réseaux, et un terme de phase résiduel. Pour des raisons de temps ce terme n'a pas été pris en compte lors de nos expériences. En effet, nous n'avons disposé du dispositif de mise en forme d'impulsions que pendant une période d'une durée d'environ dix jours, laps de temps trop court pour pouvoir introduire expérimentalement les corrections de phase résiduelle. Le dispositif de mise en forme d'impulsions a donc été utilisé en tant que modulateur d'amplitude seulement, la phase quadratique étant introduite par l'étireur en double passage.

Notons aussi que le fait de découper de manière abrupte le champ dans le domaine temporel a pour effet de créer des pics secondaires dans le spectre en dehors de la fenêtre représentée sur la figure II.31. Si on considère l'amplitude du spectre complexe $\tilde{\mathcal{E}}(\omega)$, la hauteur de ces pics secondaires, typiques d'un sinus cardinal, est d'environ 2 % de la valeur maximale. Cet effet étant difficilement reproductible expérimentalement, nous ne l'avons pas pris en compte. Le fait d'éliminer ces pics secondaires conduit alors à un lissage du découpage temporel : l'annulation du champ se fait sur un intervalle de temps de l'ordre de la durée de l'impulsion limitée par transformée de Fourier.

II.2.2.4 Résultats expérimentaux

La courbe expérimentale représentée en rouge sur la figure II.33b correspond au cas où l'on supprime la première contribution destructive à l'amplitude de probabilité $a_e(t)$. Dans cette expérience $\lambda_{0_1} = 794,4$ nm, $\Delta\lambda_{p_1} = 8,4$ nm, $\phi_1^{(2)} = -490000$ fs² soit $\tau_{p_1} = 12,4$ ps. Sont aussi représentés sur cette figure le spectre théorique idéal (courbe noire de la figure II.33a) et le spectre réalisé expérimentalement (courbe rouge). Pour obtenir ce spectre, nous avons procédé de la manière suivante : dans un premier temps, nous avons appliqué directement au masque une transmittance correspondant au spectre idéal de la figure II.33b. Puis pour tenir compte de la forme du spectre des impulsions issues de l'amplificateur régénératif, nous avons ajusté à la main la tension appliquée à chaque pixel afin de reproduire au mieux les principales structures du spectre idéal.

Les transitoires cohérents obtenus expérimentalement sont reproduits par une résolution théorique (cf. figure II.33b traits noirs) exacte de l'équation de Schrödinger dans l'approximation quasi-résonnante en utilisant pour champ électrique $E_1(t)$, le champ obtenu par transformation de Fourier inverse du spectre complexe suivant :

$$\tilde{E}_1(\omega) = \sqrt{\left[\tilde{E}_1(\omega)\right]_{exp}} e^{-i\phi_1(\omega)}, \quad (\text{II.74})$$

où $\left[\tilde{E}_1(\omega)\right]_{exp}$ est le spectre expérimental et $\phi_1(\omega) = \frac{1}{2}\phi_1^{(2)}(\omega - \omega_{0_1})^2$, $\phi_1^{(2)}$ étant obtenu

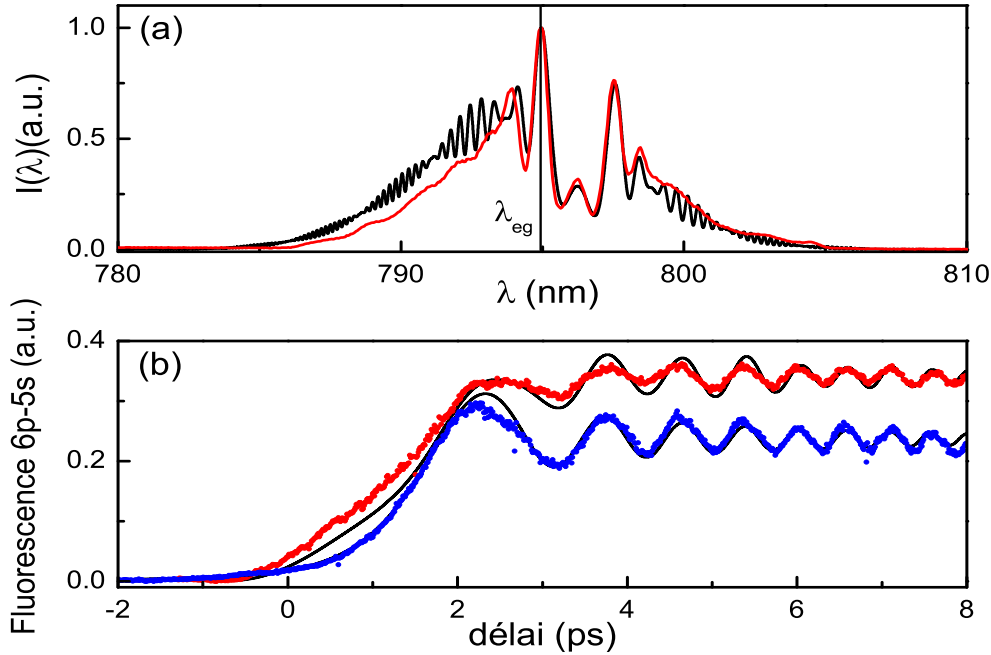


FIG. II.33 – Augmentation de la population transférée. (a) Spectre calculé (noir) et spectre réalisé expérimentalement (rouge). (b) Population de l'état excité pour une impulsion découpée (rouge) et pour l'impulsion initiale (bleu), ainsi que les courbes théoriques obtenues à partir des spectres expérimentaux (noir).

par ajustement de la théorie avec l'expérience pour les transitoires cohérents normaux^a. L'évolution du système sous l'action de ce champ est donnée par l'équation formelle suivante :

$$|\psi(t)\rangle = \mathcal{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right] |\psi(t_0)\rangle, \quad (\text{II.75})$$

où $|\psi(t)\rangle$ est le vecteur d'état du système à l'instant t , $H(t)$ son hamiltonien dépendant du temps, $|\psi(t_0)\rangle$ le vecteur d'état à l'instant initial t_0 et \mathcal{T} l'opérateur d'ordonnement temporel. Pour un intervalle de temps $\Delta t = t - t_0$ suffisamment petit devant l'échelle de temps caractéristique des variations de $H(t)$, ce dernier peut être considéré comme constant, et l'équation II.75 se réduit à :

$$|\psi(t_0 + \Delta t)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \Delta t H(t_0) \right] |\psi(t_0)\rangle. \quad (\text{II.76})$$

On calcule alors l'état du système à l'instant $t = t_0 + n\Delta t$ en itérant n fois l'expression II.76 [101]. Dans notre cas, Δt est imposé par la transformée de Fourier de l'expression

^aRemarque : les corrections de phase résiduelle n'ayant pas été introduites expérimentalement, elles ne sont donc pas incluses dans la simulation.

II.74, et vaut $\Delta t = 2\pi/N\Delta\omega$, avec $\Delta\omega$ le pas d'échantillonnage optimal (i.e. satisfaisant au critère de Nyquist) de $\tilde{E}_1(\omega)$ et N le nombre de points d'échantillonnage. Afin d'avoir un nombre de points suffisant pour bien échantillonner le spectre expérimental, nous avons interpolé ce dernier.

Comme on peut le voir sur la figure II.33 (b) l'accord entre les courbes expérimentales et les courbes obtenues avec notre approche théorique est excellent. Le contraste des oscillations et la forme du passage par la résonance sont particulièrement bien reproduits. A l'aide de simulations supplémentaires, on peut expliquer les principales différences entre les résultats attendus (Fig. II.31) et les résultats obtenus (Fig. II.33). Comme on s'y attendait les structures les plus fines du spectre théorique ont été éliminées par la résolution spectrale limitée du SLM. En fait, ces parties fortement oscillantes sont dues aux coupures abruptes effectuées dans le profil temporel de l'impulsion pompe, et n'ont pas une grande importance du point de vue de la physique du système. Comptent avant tout la position et la largeur des oscillations les plus lentes, comme le confirme le résultat de la simulation présentée figure II.34.

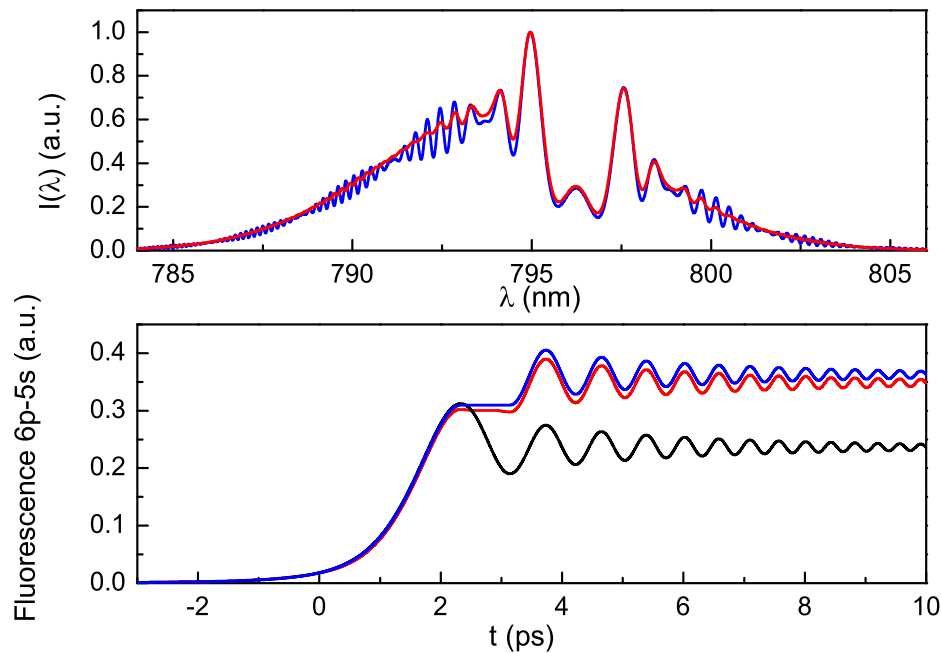


FIG. II.34 – Effet du lissage de l'amplitude du spectre par le SLM. Courbes bleues : spectre et transitoires cohérents idéaux. Courbes rouges : spectre lissé (sur 90 points) et signal de fluorescence associé.

Pour la réaliser, nous avons résolu l'équation de Schrödinger comme ci-dessus, mais en utilisant cette fois comme amplitude spectrale, l'amplitude lissée du spectre théorique, et comme phase spectrale, la phase théorique exacte (phase quadratique + terme résiduel). Le lissage est effectué en moyennant chaque point du spectre théorique sur les 90 points

adjacents. Il a pour principal effet d'altérer très légèrement le plateau présent lorsque le champ électrique est nul et de diminuer la population finale, comme on peut le voir sur la figure II.34. En fait, les principales différences observées entre les résultats théoriques et expérimentaux proviennent du terme de phase résiduel que nous n'avons pas pris en compte, comme on peut le voir sur la figure II.35.

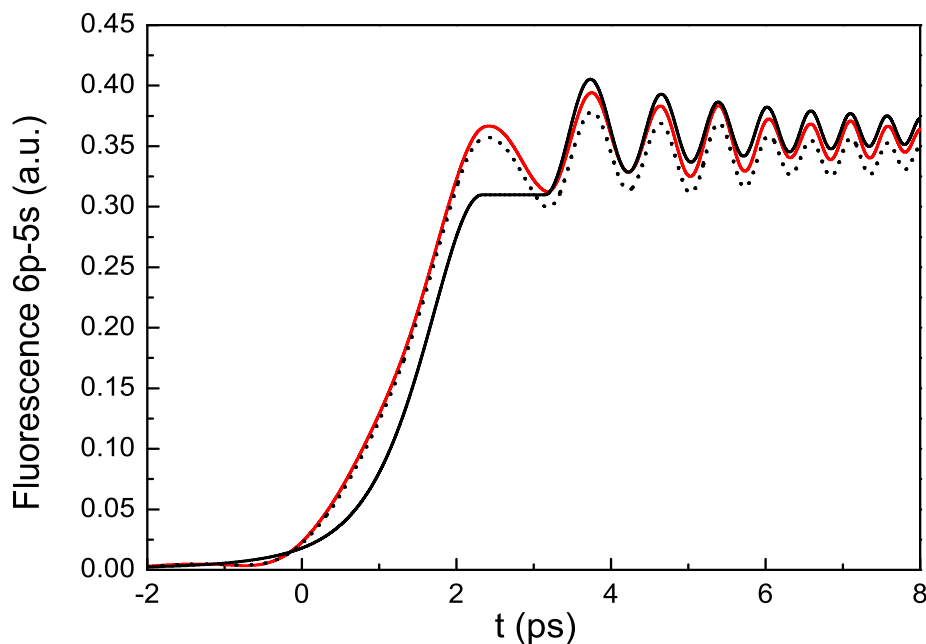


FIG. II.35 – Effet de la phase spectrale sur l'allure des transitoires cohérents. Courbe noire : transitoires cohérents mis en forme idéaux. Courbe rouge : transitoires cohérents obtenus avec un spectre de même amplitude que le spectre donnant la courbe noire (cf. figure II.31), mais de phase purement quadratique. Courbe en pointillé : effets cumulés d'une phase quadratique et d'un spectre lissé (lissage sur 90 points comme pour la figure II.34).

Nous avons représentés sur cette figure les transitoires cohérents obtenus pour trois spectres différents : la courbe noire correspond aux transitoires cohérents mis en forme obtenus dans le cas idéal, c'est à dire avec le spectre de la figure II.31 (la phase spectrale est alors la somme d'une phase purement quadratique et d'une phase résiduelle). La courbe rouge a été obtenue avec un spectre d'amplitude identique à celle du spectre idéal, mais avec une phase spectrale purement quadratique. Enfin, la courbe en pointillé correspond aux transitoires cohérents obtenus avec un spectre d'amplitude lissée par rapport au spectre idéal, et une phase purement quadratique. On voit que le simple fait de négliger le terme de phase résiduelle conduit à la disparition du plateau et à la modification de la pente du passage par la résonance. Le lissage du spectre, combiné avec une phase spectrale quadratique, conduit simplement à une légère diminution du transfert de population, confirmant

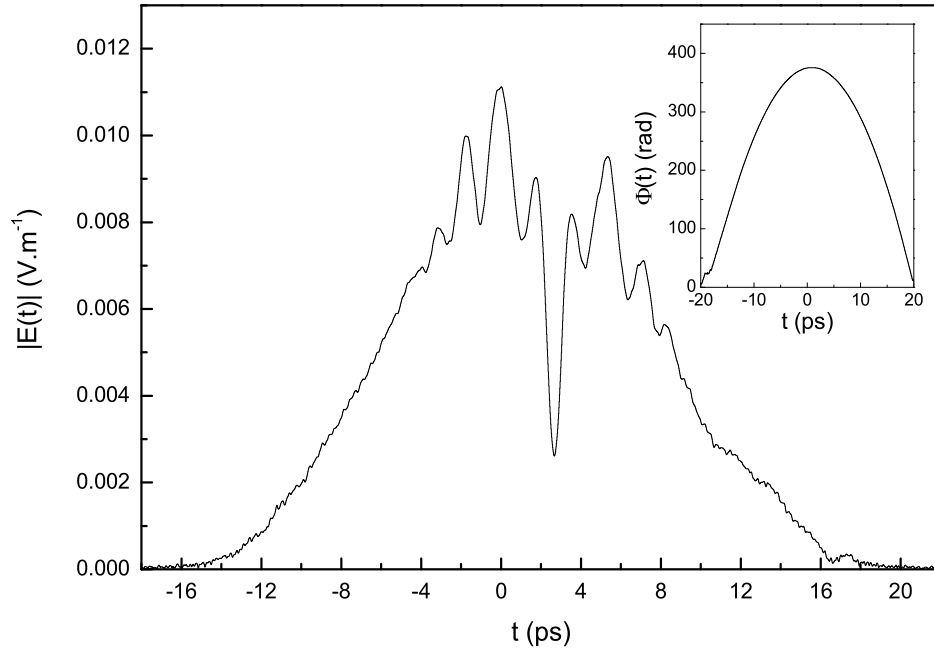


FIG. II.36 – Champ électrique calculé en prenant l'amplitude spectrale de la figure II.33 (a) et une phase purement quadratique. La phase $\Phi(t)$ correspond à la phase du champ électrique à laquelle on a retirée le terme linéaire $\omega_0 t$.

les résultats de la figure II.34. Le champ électrique calculé en prenant l'amplitude spectrale de la figure II.33 (a) et une phase purement quadratique est représenté sur la figure II.36. Ce champ présente bien un trou au même endroit que le champ théorique de la figure II.31, cependant il ne descend pas jusqu'à zéro, à cause du lissage du spectre expérimental par rapport au spectre théorique, et de la phase résiduelle dont nous n'avons pas tenu compte expérimentalement. Ces deux effets introduisent aussi des modulations supplémentaires dans l'amplitude de l'impulsion.

Pour terminer, nous présentons figure II.37 les résultats obtenus lorsqu'on supprime la première contribution constructive à $a_e(t)$. Les simulations ont été réalisées en utilisant l'amplitude du spectre expérimental et une phase purement quadratique. Comme précédemment l'accord entre théorie et expérience est relativement bon, sauf en ce qui concerne l'allure de la courbe avant le passage par la résonance et la valeur du transfert de population à la fin de l'excitation. Comme on peut le voir sur la figure II.37, le spectre expérimental ne s'accorde pas aussi bien que précédemment avec le spectre théorique, en particulier on observe un pic dans l'intensité spectrale à gauche de la résonance, alors que le spectre idéal comporte un trou à cet endroit. Malgré tout, les transitoires cohérents présentent un comportement qui est qualitativement en accord avec celui des résultats théoriques de la figure II.32. La bosse au voisinage de $t = 0$ est due principalement au terme de phase

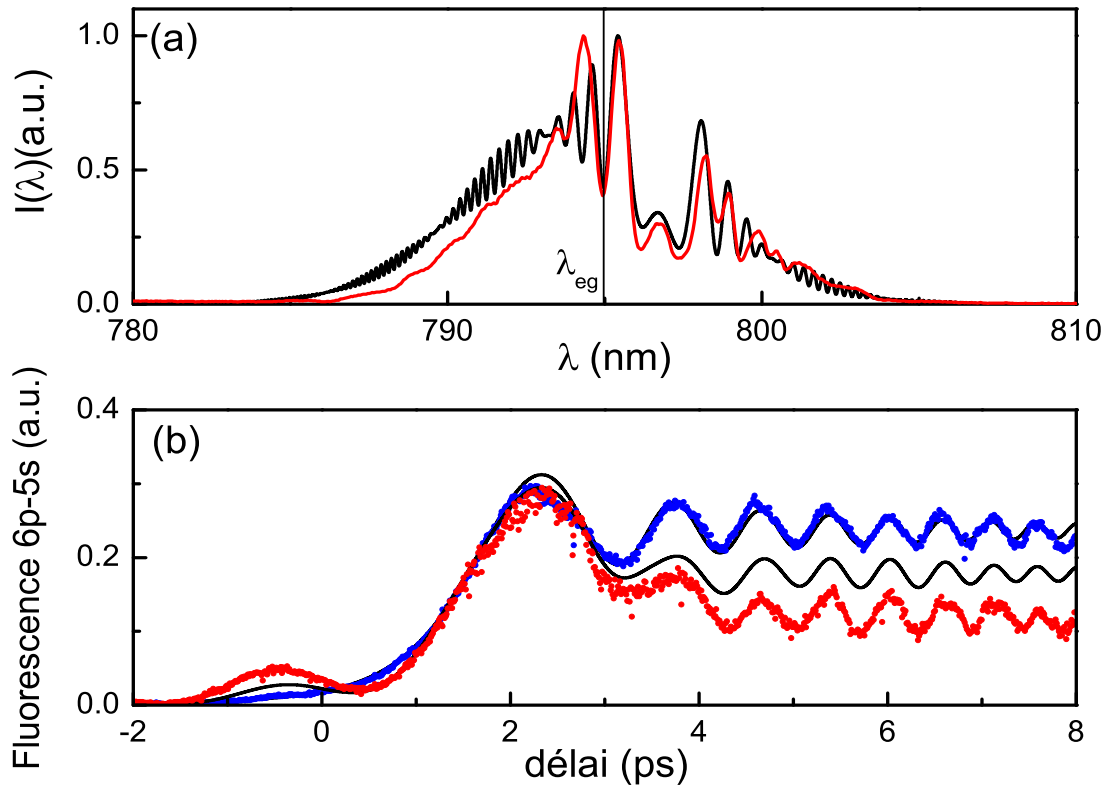


FIG. II.37 – Diminution de la population transférée. (a) Spectre calculé (noir) et spectre réalisé expérimentalement (rouge). (b) Signaux expérimentaux obtenus avec une impulsion mise en forme de phase spectrale purement quadratique (rouge) et une impulsion initiale (bleu), ainsi que les courbes théoriques obtenues à partir des spectres expérimentaux et une phase spectrale quadratique (noir).

résiduelle dont nous n'avons pas tenu compte lors de nos expériences. Le désaccord entre les simulations et les résultats expérimentaux est peut-être dû à une résolution insuffisante de notre spectromètre ne permettant pas de résoudre correctement, par exemple, le trou à résonance. Ceci expliquerait alors la différence que l'on observe entre les deux courbes à $t = +\infty$, celles-ci étant directement proportionnelles à la composante spectrale de l'impulsion à la fréquence de résonance.

Nous avons montré à la figure II.31 une simulation où l'on supprimait les trois premières contributions destructives à l'amplitude de probabilité de l'état excité. Comme on peut le voir sur cette figure, plus on supprime de parties du champ électrique, plus le spectre correspondant est structuré, avec des structures de plus en plus fines, et donc de plus en plus difficiles à réaliser expérimentalement. Étant donné la résolution spectrale du dispositif de mise en forme dont nous disposons et du peu de temps dont nous disposons pour

réaliser nos expériences, nous n'avons pas cherché à reproduire ces résultats théoriques.

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le régime transitoire induit, en champ faible, par une impulsion à dérive de fréquence linéaire, d'amplitude plus ou moins complexe, lors de l'excitation d'un système à deux niveaux. Il est caractérisé par des oscillations de la population de l'état excité, appelées transitoires cohérents. Ils ont été observés expérimentalement en sondant la population du niveau excité avec une autre impulsion ultracourte.

Après une première étude utilisant une impulsion pompe de profil temporel gaussien, nous avons développé deux schémas de contrôle afin de manipuler ces transitoires cohérents. En nous appuyant sur l'analogie temps-fréquence existant pour des impulsions très étirées, nous avons démontré qu'il était possible de déphaser de π les transitoires cohérents en appliquant un saut de phase de π dans le domaine spectral. Nous avons montré au passage l'extrême sensibilité de cet effet à la résolution du dispositif de mise en forme d'impulsion. Ensuite, à partir d'une analogie avec la diffraction de Fresnel, nous avons présenté l'équivalent d'un réseau zoné dans le domaine temporel. En théorie un tel réseau permet de "focaliser" (i.e. accroître) la population finale de l'état excité. En pratique, il requiert un filtre spectral actif. Cependant, à l'aide d'un filtre passif, nous avons simulé expérimentalement l'effet de ce réseau dans le cas le plus simple. Pour cela nous avons eu recours à un contrôle en phase et en amplitude du champ.

La principale caractéristique des expériences présentées ci-dessus est qu'elles reposent sur des schémas de contrôle en boucle ouverte. En effet, le design et la génération de l'impulsion mise en forme ne font appel à aucun algorithme d'optimisation. En fait, notre approche est à l'opposé de celles utilisant des schémas de contrôle en boucle fermée où l'on tente d'extraire des informations sur le système à partir de la forme de l'impulsion optimale. Nos résultats montrent que si le système étudié est bien connu, on est alors capable de comprendre les mécanismes régissant son évolution et, par voie de conséquence, de déterminer à partir de la théorie la forme (analytique ou pas) de l'impulsion permettant d'atteindre un objectif en particulier.

Chapitre III

INTERFÉRENCES DE CHEMINS QUANTIQUES

Considérons l'interaction d'un système atomique avec une impulsion ultracourte, peu intense, couplant entre eux deux états notés $|g\rangle$ et $|e\rangle$. Si le processus d'interaction est multiphotonique (transition à deux photons par exemple) toutes les composantes spectrales de l'impulsion contribuent à la transition, par opposition à une transition à un photon où la population transférée dans l'état excité ne dépend que du spectre de l'impulsion à la fréquence de résonance [26]. De part sa grande largeur spectrale, comparable à l'écart à la résonance avec le (ou les) niveau(x) intermédiaire(s), l'impulsion est capable d'exciter simultanément les chemins résonnant et non-résonnant menant vers le même état final, conduisant ainsi à des interférences. L'excitation peut être réalisée avec une impulsion unique ou avec deux impulsions séparées. Dans chaque cas, en jouant sur la phase spectrale du champ laser on peut favoriser le chemin résonnant ou le chemin non-résonnant.

Dans ce chapitre nous allons montrer comment, en régime de champ faible, l'excitation biphotonique d'une transition en échelon par une impulsion à dérive de fréquence donne lieu à des oscillations dans la population de l'état excité en fonction de la dispersion quadratique $\phi^{(2)}$. Ces oscillations sont la signature des interférences quantiques introduites ci-dessus. De telles oscillations ont déjà été observées dans l'échelle à trois niveaux $5s \rightarrow 5p \rightarrow 5d$ du rubidium [23]. En ce qui nous concerne, nous allons les étudier dans l'atome de sodium, avec deux différences importantes par rapport au rubidium :

- il y a non pas un, mais deux niveaux intermédiaires très proches, contribuant avec une intensité comparable à la population de l'état excité. Nous verrons alors que les interférences observées sont considérablement plus riches.
- Du fait de la grande largeur spectrale de nos impulsions, deux états finaux nettement séparés peuvent être atteints : ceci conduit à l'observation d'interférences pour une dispersion quadratique $\phi^{(2)}$ positive et/ou négative suivant la longueur d'onde centrale de l'impulsion.

Ces phénomènes d'interférences quantiques seront étudiés en nous servant de la représentation de l'atome habillé. Nous verrons alors que le transfert de population peut être accru de manière significative pour une impulsion à dérive de fréquence positive. Nous serons aussi amenés à prendre en compte les effets des termes de dispersion d'ordre supérieur à deux. Une partie de cette étude (observation des premiers signaux pour une dispersion quadratique positive, et étude de l'application à l'étoile artificielle) a fait l'objet du Diplomarbeit de Sabine Stock [102]. Pour finir, nous présenterons succinctement une application possible à l'étoile polychromatique artificielle.

III.1 L'atome de sodium

Les niveaux de l'atome de sodium susceptibles d'être excités par notre système laser dans le domaine de longueurs d'onde où nous avons travaillé (569 nm jusqu'à 610 nm) sont représentés sur la figure III.1. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'excitation à deux photons du doublet de structure fine ($4d_{3/2}, 4d_{5/2}$). Avec une impulsion de longueur d'onde centrale $\lambda_0 \simeq 579$ nm, de largeur spectrale $\Delta\lambda_p \simeq 25$ nm, les principaux niveaux impliqués dans cette transition sont : l'état initial $|3s_{1/2}\rangle$, les deux états intermédiaires $|3p_{1/2}\rangle$ et $|3p_{3/2}\rangle$ (doublet de structure fine de la raie D) et les deux états finals $|4d_{3/2}\rangle$ et $|4d_{5/2}\rangle$. Toute la physique présentée dans les sections suivantes peut être expliquée en ne considérant que cette échelle de niveaux quasi-harmonique. Cependant, pour les simulations numériques, nous tiendrons compte de tous les niveaux.

L'ensemble des données relatives aux différentes transitions atomiques (énergies et moments dipolaires de transition) est rassemblé dans le tableau III.1.

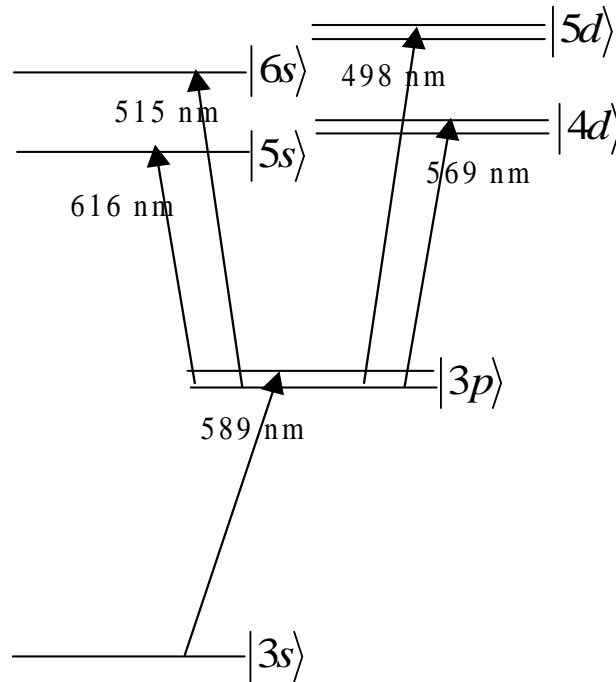


FIG. III.1 – Niveaux de l'atome de sodium susceptibles d'être excités par des transitions à un ou deux photons induites par une impulsion ultracourte centrée en $\lambda_0 = 579$ nm. Les longueurs d'ondes indiquées sont celles des différentes transitions excitées.

III.2 Interférences dans la population de l'état excité

Dans cette section, nous allons présenter en détail l'origine des interférences observées dans la population de l'état excité. Pour cela, nous introduirons la représentation de

Niveau	Energie (cm^{-1})	Transition	Longueur d'onde (nm)	Moment dipolaire de transition(C.m)
$3s_{1/2}$	0			
$3p_{1/2}$	16956, 17	$3s_{1/2} \rightarrow 3p_{1/2}$	589,75	$1,209 \times 10^{-29}$
$3p_{3/2}$	16973, 37	$3s_{1/2} \rightarrow 3p_{3/2}$	589,16	$-1,710 \times 10^{-29}$
$5s_{1/2}$	33200, 68	$3p_{1/2} \rightarrow 5s_{1/2}$	615,59	$-2,558 \times 10^{-30}$
		$3p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2}$	616,25	$3,620 \times 10^{-30}$
$4d_{5/2}$	34548, 73	$3p_{3/2} \rightarrow 4d_{5/2}$	568,98	$6,892 \times 10^{-30}$
$4d_{3/2}$	34548, 77	$3p_{1/2} \rightarrow 4d_{3/2}$	568,42	$-6,629 \times 10^{-30}$
		$3p_{3/2} \rightarrow 4d_{3/2}$	568,98	$9,385 \times 10^{-31}$
$6s_{1/2}$	36372, 65	$3p_{1/2} \rightarrow 6s_{1/2}$	515,03	$1,319 \times 10^{-30}$
		$3p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$	515,48	$1,866 \times 10^{-30}$
$5d_{5/2}$	37036, 78	$3p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$	498,41	$3,571 \times 10^{-30}$
$5d_{3/2}$	37036, 81	$3p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$	497,99	$3,473 \times 10^{-30}$
		$3p_{3/2} \rightarrow 5d_{3/2}$	498,41	$4,860 \times 10^{-31}$

TAB. III.1 – Energies des neuf niveaux de l'atome de sodium considérés dans l'expérience et leurs données respectives.

l'atome habillé. Dans ce contexte, nous présenterons un modèle simplifié nous permettant de calculer l'interfrange pour une impulsion très étirée. Puis nous donnerons une expression de la population de l'état excité calculée en régime perturbatif. Pour finir, nous donnerons un aperçu de la méthode utilisée pour simuler l'excitation du sodium par une impulsion à dérive de fréquence.

III.2.1 Le modèle des états habillés

On peut traiter de manière élégante l'interaction d'un atome ou d'une molécule avec une onde électromagnétique en habillant les niveaux d'énergie du système en question avec l'énergie des photons [37, 103, 104]. Dans cette représentation, l'atome et le rayonnement ne sont plus considérés individuellement, mais comme appartenant à un système global {atome+champ}. Nous allons présenter ce modèle, ainsi que certaines de ses caractéristiques, pour un système à deux niveaux avant de l'appliquer au sodium.

Notons $|g\rangle$ et $|e\rangle$, les deux états d'un système en interaction avec une impulsion lumineuse de pulsation centrale ω_0 , polarisée linéairement suivant l'axe \mathbf{e} . Le champ électrique de l'impulsion $\mathbf{E}(t) = E(t)\mathbf{e}$ est couplé au système par l'opérateur dipolaire électrique \mathbf{D} . Dans la base diabatique $\{|g\rangle, |e\rangle\}$, l'Hamiltonien de l'atome dans le champ laser externe est :

$$H(t) = H_0 - \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}(t), \quad (\text{III.1})$$

où

$$H_0 = \hbar\omega_g |g\rangle \langle g| + \hbar\omega_e |e\rangle \langle e| \quad (\text{III.2})$$

est l'Hamiltonien du système à deux niveaux, d'énergies $\hbar\omega_g$ et $\hbar\omega_e$ ($\omega_g < \omega_e$).

L'évolution du système, initialement dans l'état $|g\rangle$, est décrite par le vecteur $|\psi(t)\rangle$,

$$|\psi(t)\rangle = c_g(t) |g\rangle + c_e(t) |e\rangle, \quad (\text{III.3})$$

solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} c_g \\ c_e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hbar\omega_g & V_{eg}^*(t) \\ V_{eg}(t) & \hbar\omega_e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_g \\ c_e \end{bmatrix}, \quad (\text{III.4})$$

où $V_{eg}(t) = -\langle e | \mathbf{D} \cdot \mathbf{e} | g \rangle E(t) = -\mu_{eg} E(t)$.

Dans l'approximation quasi-résonnante ($\omega_0 \simeq \omega_e - \omega_g$), seuls les termes de $V_{eg}(t)$ donnant une contribution lentement variable à l'évolution du système sont conservés. Dans ces conditions, on peut faire une transformation unitaire pour habiller les niveaux atomiques de l'énergie des photons [105, 106]. L'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} b_g \\ b_e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hbar\omega_g + \hbar\omega(t) & \hbar\Omega(t)/2 \\ \hbar\Omega(t)/2 & \hbar\omega_e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_g \\ b_e \end{bmatrix}, \quad (\text{III.5})$$

où $\omega(t)$ est la pulsation instantanée de l'impulsion (qui peut être différente de ω_0 si l'impulsion n'est pas limitée par transformée de Fourier), $A(t)$ son amplitude et $\Omega(t) = -\mu_{eg} A(t)/\hbar$ la pulsation de Rabi.

On peut voir que l'énergie du niveau fondamental a été décalée de $\hbar\omega(t)$, ce qui correspond à l'absorption d'un photon pour passer de l'état $|g\rangle$ vers l'état $|e\rangle$. On constate aussi que, dans cette représentation, le problème de l'interaction d'une impulsion lumineuse avec un atome se ramène à un problème de croisement de niveaux habillés (cf figure III.2). Ce problème peut être traité de deux manières différentes : soit en utilisant l'expression III.5 de l'Hamiltonien dans la base diabatique, soit en travaillant dans la base des états propres de l'Hamiltonien $H(t)$ (base adiabatique) [21, 106]. Pour l'Hamiltonien III.5, ces états propres sont :

$$|\varphi_+(t)\rangle = \sin \theta(t) |g\rangle + \cos \theta(t) |e\rangle \quad (\text{III.6})$$

$$|\varphi_-(t)\rangle = \cos \theta(t) |g\rangle - \sin \theta(t) |e\rangle, \quad (\text{III.7})$$

d'énergies propres :

$$E_{\pm} = \hbar \left[\omega_g + \omega(t) + \frac{\Delta(t)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Omega^2(t) + \Delta^2(t)} \right], \quad (\text{III.8})$$

où $\theta(t)$ est défini par $\tan 2\theta(t) = \Omega(t)/\Delta(t)$, $\Delta(t) = \omega_{eg} - \omega(t)$ étant l'écart par rapport à la résonance.

Sur la figure III.2(a), nous avons représenté les niveaux habillés en l'absence de couplage avec le rayonnement en fonction de l'énergie du photon. Ils se croisent lorsque la fréquence du photon est égale à la fréquence de la transition. Les lignes en traits pleins de la figure III.2(b) représentent ces mêmes niveaux d'énergies lorsque le terme de couplage

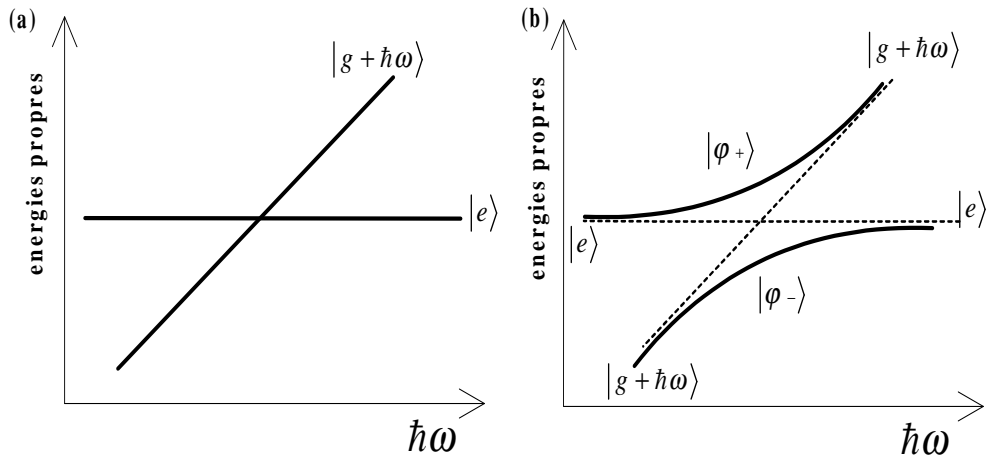


FIG. III.2 – Niveaux habillés en fonction de l'énergie du photon : (a) en l'absence de couplage, (b) lorsque le couplage dipolaire électrique est inclus.

dipolaire électrique est inclus (énergies adiabatiques). On observe alors une levée de dégénérescence au point de croisement. En ce point l'écart entre les deux niveaux d'énergie est directement proportionnel à la pulsation de Rabi :

$$\Delta E = E_+ - E_- = \hbar\Omega(t), \quad (\text{III.9})$$

et dépend donc de la force de la transition (μ_{eg}) et de l'intensité de l'impulsion.

Par la suite nous travaillerons avec des impulsions étirées pour lesquelles la fréquence instantanée varie linéairement au cours du temps. On peut alors suivre l'évolution temporelle du système en parcourant le diagramme des états habillés de gauche à droite pour une impulsion à dérive de fréquence positive et de droite à gauche pour une impulsion à dérive de fréquence négative.

Si le terme de couplage est faible ($|\Omega(t)| \ll \omega_{eg}$ et $|\Omega(t)|\tau_p \ll \pi$), les états adiabatiques diffèrent peu des états diabatiques. Dans ce cas, la base diabatique est la plus pratique pour calculer la probabilité de transition de l'état $|g\rangle$ vers l'état $|e\rangle$. Celle-ci est faible, et la majeure partie de la population reste dans l'état fondamental.

Dans le cas contraire, le transfert de population vers l'état excité peut être total. Pour cela, il faut que l'Hamiltonien évolue suffisamment lentement sous l'action du champ électrique pour que le système demeure dans le même état propre adiabatique, alors que celui-ci change de composition au cours de l'évolution. On dit que le système suit adiabatiquement l'évolution du champ électrique. Ce processus est appelé passage adiabatique. Ainsi, si le système est initialement dans l'état adiabatique $|\varphi_-(t)\rangle$ ($|\varphi_-(-\infty)\rangle = |g\rangle$), et évolue le long de la courbe énergétique associée avec cet état lorsque la fréquence du laser varie au cours du temps, alors, à la fin de l'excitation toute la population a été transférée dans l'état $|e\rangle$.

La condition pour qu'un passage soit complètement adiabatique est donnée par l'inégalité suivante [107] :

$$\frac{d\theta}{dt} \ll \sqrt{\Omega^2(t) + \Delta^2(t)}. \quad (\text{III.10})$$

III.10 se simplifie si l'on suppose que le profil temporel de l'impulsion est constant et que la dérive de fréquence est linéaire ($d\omega/dt = \text{constante}$) (modèle de Landau-Zener [108]). En outre, comme l'intervalle de temps significatif se situe au voisinage de la résonance, i.e. $\Delta(t) \simeq 0$, on a alors

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right| \ll \Omega^2. \quad (\text{III.11})$$

Cette inégalité illustre le fait qu'un passage adiabatique requiert un champ relativement fort, et une dérive de fréquence suffisamment lente.

III.2.2 Origine des interférences

Afin de simplifier l'analyse des processus mis en jeu, nous considérons dans un premier temps un système modèle à quatre niveaux représenté figure III.3(a), excité par une impulsion à dérive de fréquence linéaire, de pulsation centrale ω_0 . Nous noterons $|g\rangle$ l'état initial, $|k_1\rangle, |k_2\rangle$ les deux états intermédiaires et $|e\rangle$ l'état final (correspondant aux niveaux $3s_{1/2}, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}$ et $4d_{3/2}$ du sodium). A notre échelle, l'état $4d_{5/2}$ est quasi-dégénéré avec le niveau $4d_{3/2}$. Sa présence est prise en compte dans le modèle numérique, mais ne modifie pas les résultats qualitatifs obtenus ci-dessous (cf. la fin de cette sous-section). La grande largeur spectrale de l'impulsion fait que l'on peut exciter l'ensemble des transitions à un photon d'énergies $\hbar\omega_{k_i g}$ et $\hbar\omega_{ek_i}$, et donc aussi les transitions à deux photons (d'énergies respectives $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2$) satisfaisant à la condition de résonance $\omega_{eg} = \omega_1 + \omega_2$ (dans ce qui suit nous supposons que $\omega_0 \simeq \omega_{eg}/2$). Parmi toutes ces transitions on peut

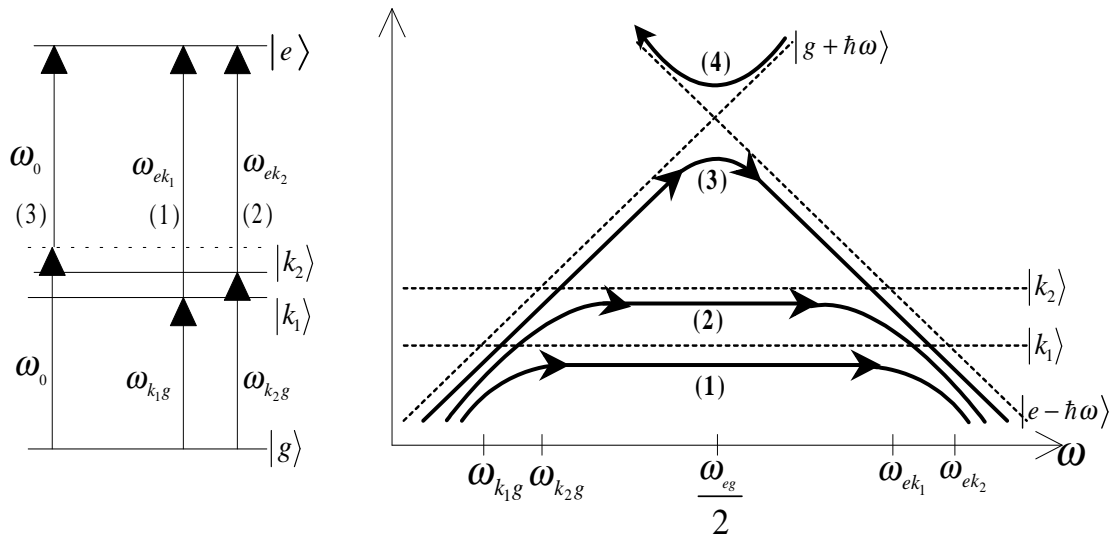


FIG. III.3 – Les différents chemins quantiques d'excitation d'un système à quatre niveaux par une transition à deux photons pour : (a) les niveaux atomiques nus, (b) les niveaux atomiques habillés. Les flèches indiquent le sens de parcours du diagramme des niveaux habillés pour une impulsion à dérive de fréquence positive.

isoler trois chemins quantiques, conduisant à l'état final $|e\rangle$, particulièrement intéressants : deux chemins séquentiels via les échelles de niveaux $|g\rangle \rightarrow |k_1\rangle \rightarrow |e\rangle$ (chemin 1) et $|g\rangle \rightarrow |k_2\rangle \rightarrow |e\rangle$ (chemin 2) et un chemin direct correspondant à l'absorption de deux photons d'énergies $\hbar\omega_0$ (chemin 3).

Plaçons nous maintenant dans la représentation de l'atome habillé. Si on choisit comme énergie de référence du système {atome+champ} l'énergie du doublet de structure fine, on obtient le diagramme énergétique de la figure III.3(b) en fonction de l'énergie du photon. Les courbes en pointillé et en trait plein représentent respectivement les niveaux habillés en l'absence et les différents chemins quantiques.

En régime de champ faible, l'évolution du système aux points de croisement sera principalement adiabatique. Ainsi, un atome initialement dans son état fondamental, et habillé par une impulsion à dérive de fréquence positive, évolue de la manière suivante : dans un premier temps, il suit l'état habillé $|g + \hbar\omega\rangle$, puis croise adiabatiquement l'état $|k_1\rangle$. Là, une faible fraction de la population de l'état fondamental est transférée dans l'état $|k_1\rangle$ (chemin 1). L'évolution temporelle de cette amplitude de population se poursuit jusqu'au point de croisement de l'état $|k_1\rangle$ avec l'état final $|e - \hbar\omega\rangle$, conduisant à un nouveau transfert partiel de population adiabatique entre ces deux états. La population restée dans l'état fondamental après le premier croisement évolue en suivant deux chemins quantiques différents : le chemin 2 de même nature que le chemin 1 (transition séquentielle) et le chemin 3 qui transfère de la population de l'état initial vers l'état final via une transition à deux photons directe, non-résonnante avec les états intermédiaires. Ce dernier chemin est possible bien qu'il n'y ait pas de moment dipolaire couplant directement $|g\rangle$ à $|e\rangle$ grâce au couplage combiné entre l'état fondamental et le niveau intermédiaire, et entre le niveau intermédiaire et l'état final.

Un chemin j va donner une contribution à l'amplitude de probabilité de l'état final de la forme $a_j e^{-i\varphi_j}$, où a_j dépend de la pulsation de Rabi et de la dérive de fréquence aux points de croisement, et φ_j est le déphasage accumulé le long de ce chemin. Comme les contributions de tous les chemins d'excitation s'ajoutent de manière cohérente, la population finale dans l'état excité sera

$$P_e = P_1 + P_2 + P_3 + 2\sqrt{P_1 P_2} \cos \Delta\varphi_{21} + 2\sqrt{P_2 P_3} \cos \Delta\varphi_{32} + 2\sqrt{P_1 P_3} \cos \Delta\varphi_{31}, \quad (\text{III.12})$$

où $P_j = |a_j|^2$ et $\Delta\varphi_{ji} = \varphi_j - \varphi_i$ est la différence de phase accumulée entre deux chemins différents. Suivant la valeur des $\Delta\varphi_{ji}$, les termes d'interférences $\cos \Delta\varphi_{ji}$ contribueront de manière constructive ou destructive, donnant lieu à des oscillations dans la population de l'état final. Quand $\Delta\varphi_{ji}$ sera égale à un multiple entier de 2π , les chemins i et j donneront une contribution maximale à la population transférée dans l'état $|e - \hbar\omega\rangle$. P_e est donc la somme de trois interférogrammes avec des périodes différentes, périodes que l'on peut estimer simplement dans la représentation de l'atome habillé [23]. Chaque chemin correspond à un niveau d'énergie habillé $E(t)$. Pour passer de l'état fondamental à l'état final en suivant un chemin en particulier le déphasage accumulé est donné par $\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} dt E(t)/\hbar$. Le déphasage $\Delta\varphi_{ji}$ entre les chemins i et j est donc

$$\Delta\varphi_{ji} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt (E_j(t) - E_i(t)), \quad (\text{III.13})$$

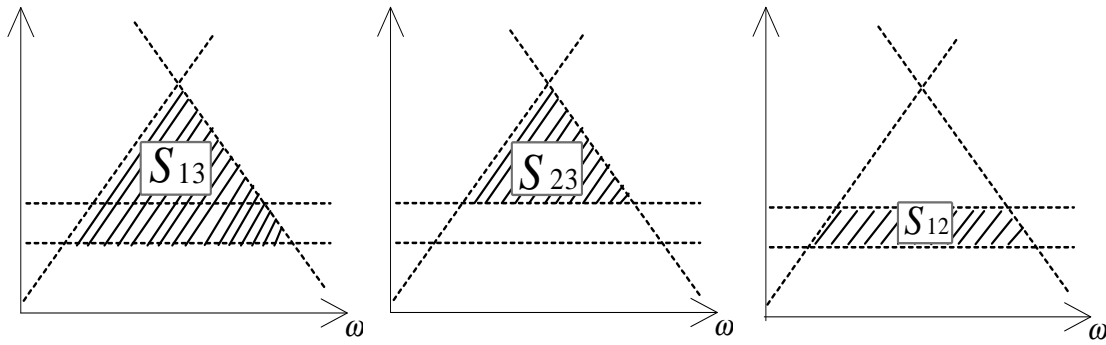


FIG. III.4 – Diagrammes des surfaces délimitées par les différents chemins quantiques.

avec t_1 et t_2 les instants où les deux chemins se séparent et se recombinent. Pour une impulsion gaussienne à dérive de fréquence linéaire, la fréquence instantanée à l'instant t est : $\omega(t) = \omega_0 + 2\alpha t$, ce qui donne en effectuant un changement de variable dans III.13

$$\Delta\varphi_{ji} = \frac{1}{2\alpha} \int_{\omega(t_1)}^{\omega(t_2)} \frac{d\omega}{\hbar} (E_j(\omega) - E_i(\omega)). \quad (\text{III.14})$$

L'expression III.14 nous dit que la différence de phase est simplement égale au rapport de l'aire de la surface S_{ij} comprise entre les chemins i et j de la figure III.3(b) et du facteur 2α caractéristique de la dérive de fréquence. Nous avons représenté sur la figure III.4 les trois surfaces pertinentes dans notre modèle à quatre niveaux. Les deux instants t_1 et t_2 ne sont pas vraiment bien définis, cependant en régime de champ faible, les niveaux adiabatiques étant pratiquement confondus avec les niveaux non perturbés, nous les identifierons donc avec les instants de croisement des niveaux diabatiques.

Surfaces	Expression de S_{ij}	Valeur de S_{ij} (s^{-2})	$\phi_{2\pi}^{(2)}(ji)$ (fs^2)
triangle S_{13}	$\delta_{k_1}^2/4$	$3,593 \times 10^{27}$	1749 fs^2
triangle S_{23}	$\delta_{k_2}^2/4$	$3,214 \times 10^{27}$	1955 fs^2
trapèze S_{12}	$(\delta_{k_1}^2 - \delta_{k_2}^2)/4$	$0,379 \times 10^{27}$	16578 fs^2

TAB. III.2 – Périodes des trois termes d'interférences résultant des différents chemins d'excitation (voir figure III.4).

Pour une impulsion fortement étirée $2\alpha = 1/\phi^{(2)}$ (cf chapitre I), ce qui signifie que chaque terme d'interférences va osciller en fonction de la dispersion quadratique $\phi^{(2)}$, avec une période

$$\phi_{2\pi}^{(2)}(ji) = \frac{2\pi}{S_{ij}}. \quad (\text{III.15})$$

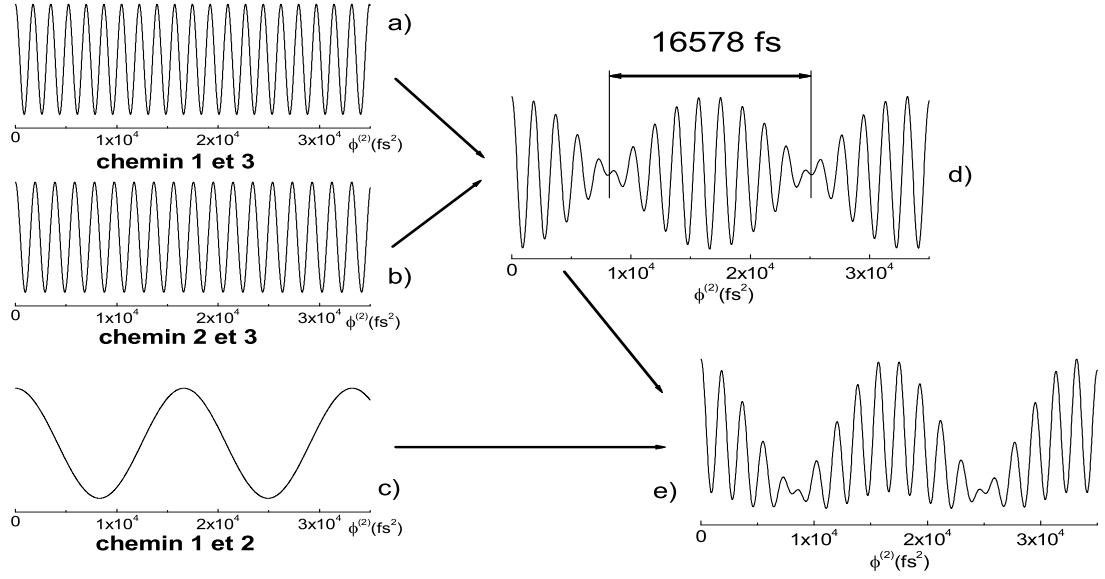


FIG. III.5 – Allure de la population dans l'état excité en fonction de la dispersion quadratique $\phi^{(2)}$ (graphe e). Ont aussi été tracés les trois contributions a), b) et c) à la population de l'état excité résultant des différents chemins quantiques pris deux à deux.

Nous avons regroupé dans le tableau III.2 les expressions et les valeurs numériques des différentes quantités associées aux trois interférogrammes : aires S_{ij} , périodes $\phi_{2\pi}^{(2)}(ji)$ avec $\delta_k = \omega_e - 2\omega_k + \omega_g$, soit pour le sodium :

$$\begin{aligned} \delta_{k_1} &= 1,199 \times 10^{14} \text{ rad.s}^{-1} \\ \text{et } \delta_{k_2} &= 1,134 \times 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}. \end{aligned}$$

Pour obtenir l'allure de la population dans l'état excité, nous avons sommé les trois termes d'interférences (figure III.5). Deux de ces contributions, de périodes très proches, vont battre pour donner un signal de la forme

$$2 \cos\left(\frac{S_{13} + S_{23}}{2} \phi^{(2)}\right) \cos\left(\frac{S_{13} - S_{23}}{2} \phi^{(2)}\right), \quad (\text{III.16})$$

ayant deux échelles de temps caractéristiques : une période courte

$$\frac{4\pi}{S_{13} + S_{23}} = 1846 \text{ fs}^2, \quad (\text{III.17})$$

et une période de battement

$$\frac{1}{2} \times \frac{4\pi}{S_{13} - S_{23}} = 16578 \text{ fs}^2. \quad (\text{III.18})$$

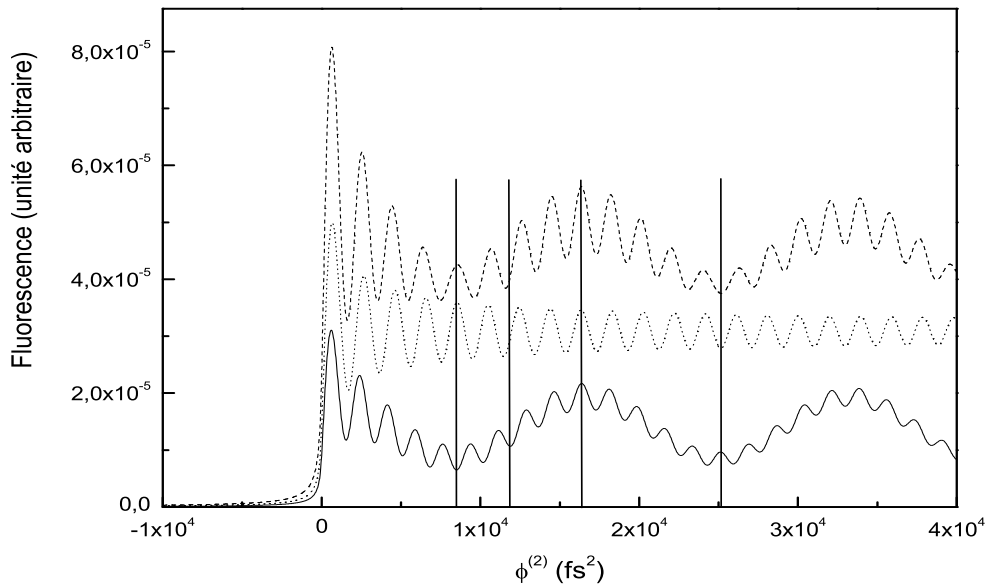


FIG. III.6 – Signal de fluorescence dû aux états $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$ lorsqu'ils sont excités par une impulsion centrée en $\lambda_0 = 579$ nm, de largeur de bande $\Delta\lambda_p = 25$ nm. Courbe en traits pleins : fluorescence provenant de l'état $4d_{3/2}$. Courbe en pointillés : fluorescence provenant de l'état $4d_{5/2}$. Courbe en tirets : fluorescence provenant des deux états.

Ce battement se superpose à la troisième contribution (due aux chemins 1 et 2) de période égale à cette période de battement pour donner les oscillations représentées en bas à droite de la figure III.5 e).

Notons qu'à une longueur d'onde de 579 nm, le laser excite aussi l'état $4d_{5/2}$ du doublet de structure fine via l'état $3p_{3/2}$. Cet état ne peut, par contre, pas être atteint via l'état intermédiaire $3p_{1/2}$. Ainsi, le chemin 1 est interdit. Seule subsiste l'interférence entre les chemins 2 et 3, donnant une oscillation rapide à la période de 1955 fs^2 . Cette population va donner sa propre contribution au signal de fluorescence observé expérimentalement. La figure III.6 présente les résultats de simulations numériques correspondant au calcul du signal de fluorescence dû aux états $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$ lorsqu'ils sont excités par une impulsion centrée en $\lambda_0 = 579$ nm, de largeur de bande $\Delta\lambda_p = 25$ nm. La méthode utilisée pour effectuer cette simulation est présentée ci-dessous à la section III.2.4. Les courbes représentées correspondent aux signaux de fluorescence obtenus pour : l'état $4d_{3/2}$ seul (traits pleins), l'état $4d_{5/2}$ seul (pointillés) et les deux états ensemble (tirets). Comme on peut le voir, la période d'oscillation lente est peu affectée lorsqu'on somme les contributions provenant des états $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$ (elle passe de 16625 fs^2 à 16575 fs^2). Par contre, chacune des contributions a une période courte différente (1950 fs^2 pour l'état $4d_{5/2}$ et 1750 fs^2 pour l'état $4d_{3/2}$). Comme l'état $4d_{5/2}$ a le poids le plus important, elle domine dans le résultat final (période courte de 1949 fs^2). Les écarts observés entre les périodes données par l'analyse

faite ci-dessus et cette simulation proviennent du fait que dans le premier cas, nous avons fait une approximation en considérant que les niveaux diabatiques et adiabatiques étaient confondus lors du calcul du déphasage $\Delta\varphi_{ji}$ entre deux chemins.

III.2.3 Approche analytique perturbative

Dans la section III.2.2 nous avons présenté l'origine des interférences à partir d'une approche qualitative basée sur la représentation de l'atome habillé. Un calcul simplifié nous a alors permis de déterminer la période des oscillations en fonction de la dérive de fréquence. Nous allons maintenant établir de manière rigoureuse l'expression de la population finale transférée dans l'état $|e\rangle$ en considérant que la phase spectrale du champ est purement quadratique.

En champ faible, l'amplitude de probabilité de transition $a_e(+\infty)$ est donnée par la théorie des perturbations dépendant du temps. Comme l'état $|e\rangle$ est excité via une transition à deux photons, le calcul doit être poussé jusqu'au second ordre. On a alors

$$a_e(+\infty) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{k=k_1, k_2} \mu_{ek} \mu_{kg} \int_{-\infty}^{+\infty} dt E(t) e^{i\omega_{ek}t} \int_{-\infty}^t dt' E(t') e^{i\omega_{kg}t'}, \quad (\text{III.19})$$

où μ_{kg} (resp. μ_{ek}) est le moment dipolaire de la transition $|g\rangle \rightarrow |k\rangle$ (resp. $|k\rangle \rightarrow |e\rangle$), $\omega_{ij} = \omega_i - \omega_j$. Les changements de variables $t'' = t - t'$, puis $t' = t''$, conduisent à

$$a_e(+\infty) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{k=k_1, k_2} \mu_{ek} \mu_{kg} \int_{-\infty}^{+\infty} dt E(t) e^{i\omega_{ek}t} \times \int_0^{+\infty} dt' E(t-t') e^{i\omega_{kg}(t-t')}. \quad (\text{III.20})$$

Nous supposons que l'impulsion lumineuse à dérive de fréquence est gaussienne. Dans l'approximation quasi-résonnante son champ électrique $E(t)$ est donné par :

$$E(t) = \frac{1}{2} E_0 \sqrt{\frac{\Gamma}{\Gamma_0}} e^{-\Gamma t^2} e^{-i\omega_0 t}, \quad (\text{III.21})$$

avec $1/\Gamma = 1/\Gamma_0 - 2i\phi^{(2)}$, $1/\Gamma_0 = T_0^2$ (T_0 demi-largeur à $1/e$ du champ limité par transformée de Fourier, $\phi^{(2)}$ dispersion quadratique en $\omega = \omega_0$).

En insérant l'expression A.2 dans III.20, on obtient après développement des différents carrés et permutation des intégrales

$$a_e(+\infty) = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{E_0^2}{4} \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \sum_{k=k_1, k_2} \mu_{ek} \mu_{kg} \int_0^{+\infty} dt' e^{-\Gamma t'^2 - i\Delta_1^{(k)} t'} \times \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-2\Gamma t^2 + [2\Gamma t' + i(\Delta_1^{(k)} + \Delta_2^{(k)})] t}, \quad (\text{III.22})$$

où $\Delta_1^{(k)} = \omega_{kg} - \omega_0$ et $\Delta_2^{(k)} = \omega_{ek} - \omega_0$ sont les écarts à la résonance associés à chacune des transitions. L'intégrale sur t est évaluée en utilisant la relation suivante [86] :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{x^2}{4\beta} - \gamma x} = 2\sqrt{\pi\beta} e^{\beta\gamma^2}, \quad \text{Re}(\beta) > 0. \quad (\text{III.23})$$

Ce qui donne

$$a_e(+\infty) = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{E_0^2}{4} \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \sqrt{\frac{\pi}{2\Gamma}} \sum_{k=k_1, k_2} \mu_{ek} \mu_{kg} e^{-\left(\Delta_1^{(k)} + \Delta_2^{(k)}\right)^2 / 8\Gamma} \times \int_0^{+\infty} dt' e^{-\frac{\Gamma}{2} t'^2 + i\left(\Delta_2^{(k)} - \Delta_1^{(k)}\right) \frac{t'}{2}}. \quad (\text{III.24})$$

Cette dernière équation peut s'intégrer en utilisant ([86] page 307)

$$\int_0^{+\infty} dx e^{-\frac{x^2}{4\beta} - \gamma x} = \sqrt{\pi\beta} e^{\beta\gamma^2} [1 - \text{erf}(\gamma\sqrt{\beta})], \quad \text{Re}(\beta) > 0, \quad (\text{III.25})$$

où erf est la fonction erreur complexe définie par $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z dt e^{-t^2}$.

Finalement l'amplitude de l'état excité est donnée par :

$$a_e(+\infty) = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{k=k_1, k_2} \mu_{ek} \mu_{kg} \tilde{E}(\omega_{ek}) \tilde{E}(\omega_{kg}) \times \left[1 - \text{erf} \left(i \frac{\Delta_1^{(k)} - \Delta_2^{(k)}}{2\sqrt{2\Gamma}} \right) \right], \quad (\text{III.26})$$

où l'on a introduit le spectre complexe $\tilde{E}(\omega)$ de l'impulsion (cf chapitre I).

Le contenu physique de l'équation III.26 est conforme à ce que nous avons dit qualitativement au paragraphe III.2.2. On distingue deux contributions à $a_e(+\infty)$ associées aux deux échelles de niveaux $|g\rangle \rightarrow |k_1\rangle \rightarrow |e\rangle$ et $|g\rangle \rightarrow |k_2\rangle \rightarrow |e\rangle$, chacune ayant un poids proportionnel au produit des moments de transitions et à l'amplitude du champ lumineux aux fréquences ω_{ek} et ω_{kg} . Pour chaque échelle, les transitions directes et séquentielles apparaissent dans la partie entre crochet, sous la forme d'une fonction erreur complexe pour la première et d'un terme constant pour la seconde. La fonction erreur complexe est une fonction oscillante dépendant des paramètres $\delta_k = \Delta_2^{(k)} - \Delta_1^{(k)} = \omega_e - 2\omega_k + \omega_g$ et $\phi^{(2)}$. Lorsqu'on élève au carré le module du terme entre crochet, on obtient une fonction de $\phi^{(2)}$ oscillante, de période $\phi_{2\pi}^{(2)}(k) = 8\pi/\delta_k^2$. Comme la population dans l'état final est égale à $|a_e(+\infty)|^2$, elle contient les doubles produits entre ces différentes contributions, synonymes d'interférences entre les différents chemins quantiques d'excitation.

A l'aide de l'équation III.26, nous avons représenté sur la figure III.7 la population dans l'état $|e\rangle$ en fonction de la dispersion quadratique. Conformément à l'analyse qualitative du paragraphe III.2.2, on retrouve bien les deux échelles de temps caractéristiques, à savoir 1750 fs² pour les petites oscillations et 16578 fs² pour les grandes. De plus, il est tout à fait remarquable que la population au premier maximum des oscillations soit à peu près 3,5 fois supérieure à celle transférée par une impulsion limitée par transformée de Fourier, alors que la puissance crête de l'impulsion a été divisée par un facteur 4,7. Cet effet vient confirmer d'autres études expérimentales et théoriques montrant que des impulsions limitées par transformée de Fourier ne sont pas optimales pour les transitions multiphotoniques résonnantes avec un niveau intermédiaire [27].

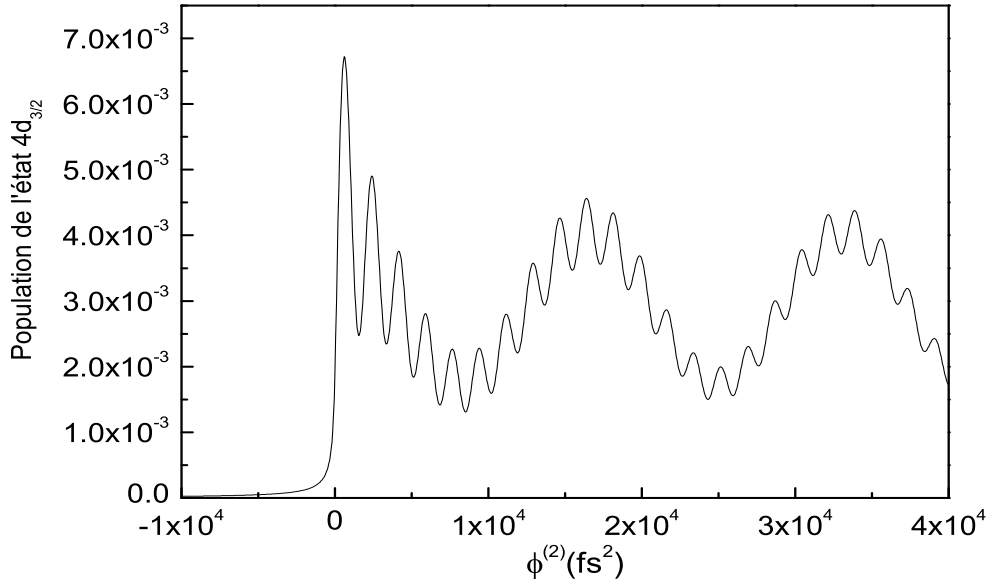


FIG. III.7 – Population dans l'état $|e\rangle \equiv |4d_{3/2}\rangle$ obtenue à partir de la formule III.26. Les paramètres de la simulations sont $\lambda_0 = 579$ nm, $\Delta\lambda_p = 25$ nm, diamètre du faisceau 500 μm , énergie par impulsion 0,3 μJ . La population au premier maximum des oscillations est à peu près 3,5 fois plus grande que celle transférée par une impulsion limitée par transformée de Fourier, alors que la puissance crête de l'impulsion a été divisée par un facteur 4,7.

III.2.4 Simulations numériques

Pour traiter ce problème d'interférences de chemins quantiques, nous avons choisi de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger en incluant tous les niveaux susceptibles d'être excités par l'impulsion laser (figure III.1 et tableau III.1). Le principal intérêt de cette approche est qu'elle demeure valable quelle que soit l'intensité du laser contrairement à l'approche analytique perturbative présentée ci-dessus. Notons qu'à la section III.4.2 où nous prendrons en compte tous les ordres de dispersion, nous utiliserons une autre approche. Pour simplifier, nous numérotions les niveaux atomiques de 1 à 9 (voir tableau III.3).

Niveau	3s _{1/2}	3p _{1/2}	3p _{3/2}	5s _{1/2}	4d _{5/2}	4d _{3/2}	6s _{1/2}	5d _{5/2}	5d _{3/2}
Label	1	2	3	4	5	6	7	8	9

TAB. III.3 – Niveaux du sodium intervenant dans les simulations numériques.

Dans la base diabatique, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\frac{db_1}{dt} = [\omega_1 + \omega(t)]b_1 + \sum_{k=2}^3 \frac{1}{2}\Omega_{1k}(t)b_k$$

$$\begin{aligned}
i \frac{db_k}{dt} &= \frac{1}{2} \Omega_{1k}(t) b_1 + \omega_k b_k + \sum_{n=4}^9 \frac{1}{2} \Omega_{kn}(t) b_n, \quad k = 2, 3 \\
i \frac{db_n}{dt} &= \sum_{k=2}^3 \frac{1}{2} \Omega_{kn}(t) b_k + [\omega_n - \omega(t)] b_n, \quad n = 4, \dots, 9
\end{aligned} \tag{III.27}$$

où l'on a introduit $\omega(t)$ la fréquence instantanée de l'impulsion à dérive de fréquence, la pulsation de Rabi $\Omega_{ij}(t) = -\mu_{ij}A(t)/\hbar$, avec μ_{ij} le moment dipolaire de la transition $i \rightarrow j$ et $A(t)$ l'amplitude gaussienne de l'impulsion (voir chapitre I),

$$A(t) = E_0 \sqrt{\frac{T_0}{T_p}} e^{-(t/T_p)^2}. \tag{III.28}$$

On peut réécrire les équations III.27 d'une manière plus concise en introduisant la matrice colonne des coefficients b_i (notée \mathcal{B}) et la matrice hamiltonienne \mathcal{H} dans la base adiabatique, ce qui donne

$$i\hbar \frac{d\mathcal{B}}{dt} = \mathcal{H}\mathcal{B}. \tag{III.29}$$

La solution formelle de l'équation III.29 est donnée par :

$$\mathcal{B}(t) = \mathcal{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \mathcal{H}(t') \right] \mathcal{B}(t_0), \tag{III.30}$$

où t_0 est l'instant initial et \mathcal{T} l'opérateur d'ordonnement temporel. Pour un intervalle de temps $\Delta t = t - t_0$ suffisamment petit devant $d\Omega_{ij}/dt$ et $d\omega/dt$, \mathcal{H} peut être considéré comme constant, et cette équation se réduit à :

$$\mathcal{B}(t_0 + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}(t_0) \right] \mathcal{B}(t_0). \tag{III.31}$$

On calcule alors l'état du système à l'instant $t = t_0 + n\Delta t$ en itérant n fois la formule III.31 [101]. Sauf indication contraire, toutes les simulations qui suivent ont été réalisées en utilisant cette méthode.

III.3 Observation des interférences

Le principe de l'expérience est représenté sur la figure III.8(a). Une transition à deux photons induite par une impulsion à dérive de fréquence centrée au voisinage de 579 nm ($\Delta\lambda_p = 25$ nm) excite principalement le niveau 4d du sodium. La fluorescence à 330 nm de l'état 4p vers l'état 3s est détectée en fonction de la dispersion quadratique de l'impulsion.

III.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure III.8(b). Les impulsions lumineuses délivrées par un NOPA, sont étirées dans un dispositif constitué d'un étireur à

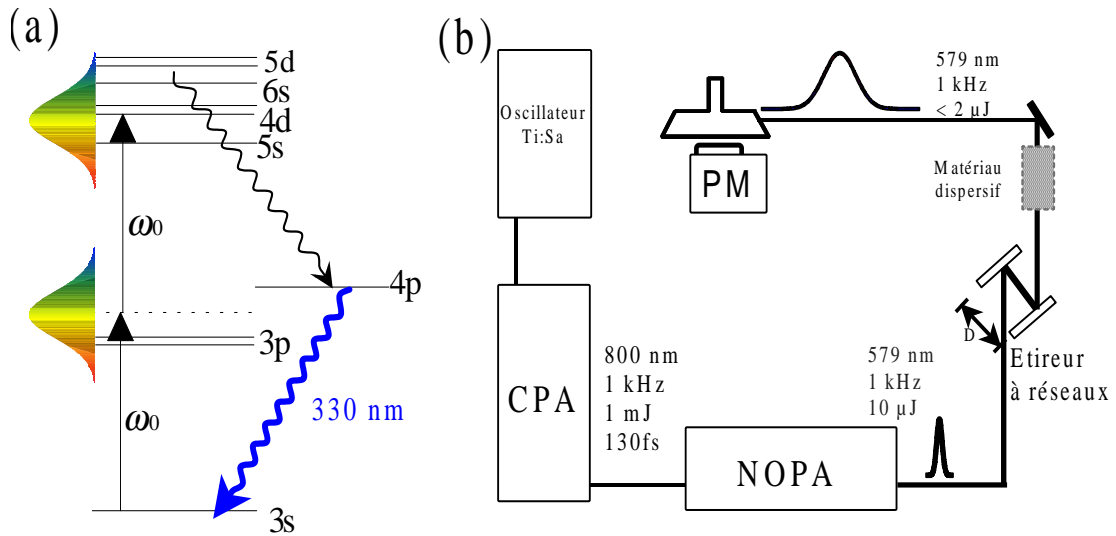


FIG. III.8 – Schéma de principe et dispositif expérimental de l'expérience d'interférences de chemins quantiques dans le sodium.

réseaux en double passage et d'un barreau de matériau dispersif, permettant d'introduire une dispersion quadratique positive ou négative. L'impulsion passe alors à travers une cellule remplie de sodium à l'état gazeux. La fluorescence à 330 nm est collectée par un photomultiplicateur suivi d'un amplificateur et d'une chaîne de comptage de photons. Tous ces éléments sont décrits en détail dans les sections suivantes.

Notons que l'expérience s'est effectuée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous avons utilisé comme matériau dispersif un barreau de SF58 ayant une longueur de 11 cm. Cependant, avec ce barreau, nous avons observé des oscillations avec un mauvais contraste. Nous pensons que ce problème est lié à des effets de dispersion inhomogène dans ce grand barreau. Par la suite, nous avons choisi de travailler avec des barreaux plus courts, et pour obtenir une dispersion suffisante, nous avons utilisé simultanément deux barreaux : un de SF58 (3,8 cm) et un de SF10 (6 cm).

III.3.1.1 Réalisation d'une dérive de fréquence variable

Le système laser a déjà été décrit en détail au chapitre I. Les impulsions en sortie du NOPA sont accordables en longueur d'onde entre 500 et 700 nm avec une largeur de bande variant de 20 à 35 nm. L'énergie par impulsion est typiquement de l'ordre de 10 μJ avant compression. Pour minimiser au maximum les pertes en énergie, nous avons travaillé directement avec des impulsions non compressées, c'est à dire ayant une dispersion quadratique de l'ordre de 1300 fs^2 .

Afin d'observer la dynamique du signal de fluorescence sur une échelle convenable (au moins deux périodes des oscillations lentes), la dispersion quadratique $\phi^{(2)}$ doit varier d'environ -20000 fs^2 jusqu'à 40000 fs^2 (figure III.7). De plus, le pas de variation de $\phi^{(2)}$ ne doit pas excéder 500 fs^2 afin de résoudre convenablement les petites oscillations (période $\approx 1900 \text{ fs}^2$). Il faudra veiller aussi à éviter tout phénomène susceptible de brouiller les franges

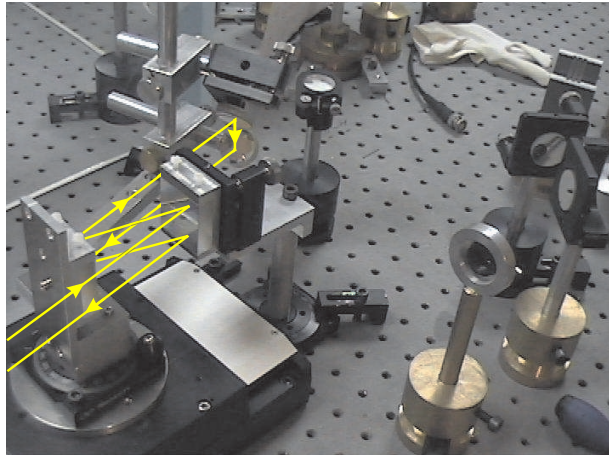


FIG. III.9 – Étireur à réseaux.

d'interférences, comme par exemple la dispersion des différentes composantes spectrales dans le plan transverse du faisceau, appelée "chirp" spatial. Le moyennage résultant de la présence d'un "chirp" spatial est d'autant plus important que les impulsions sont large bande, ce qui est notre cas.

Pour satisfaire à toutes ces contraintes, nous avons utilisé un système à dispersion variable constitué d'une paire de réseaux en double passage introduisant une dispersion quadratique négative fonction de la distance entre les réseaux, et d'un matériau dispersif introduisant un $\phi^{(2)}$ constant et positif. Nous avons préféré travailler avec un dispositif hybride plutôt qu'avec un étireur/compresseur en simple passage (paire de réseaux et télescope de grandissement -1 [109]) capable de générer un $\phi^{(2)}$ positif ou négatif [23], car ce dernier introduit un "chirp" spatial. Nous avons choisi, par exemple, comme matériau dispersif un barreau de SF58, de longueur $L = 11$ cm. Il introduit une dispersion quadratique $\phi^{(2)} = 50900 \text{ fs}^2$ calculée à partir de la formule suivante [28]

$$\phi^{(2)} = \frac{\lambda_0^3}{2\pi c^2} n^{(2)} L, \quad (\text{III.32})$$

où $n(\lambda)^a$ est l'indice du matériau et $n^{(2)} = \left(\frac{d^2 n}{dn^2}\right)_{\lambda=\lambda_0}$. Le compresseur à réseaux doit être capable de faire varier la dispersion quadratique sur une large gamme de valeur avec une précision suffisante. Nous avons répondu à ces deux exigences en utilisant des réseaux blazés à 600 traits par millimètre, dont l'un était monté sur une table de translation Physik Instrumente M535.22 pilotée par ordinateur, de course 45 cm avec un pas minimum de 25 nm (voir figure III.9). Afin de préserver l'alignement lors du déplacement de la table, nous avons travaillé avec un faisceau diffracté normal aux réseaux. Dans ces conditions l'angle d'incidence sur le premier réseau est $\theta_i = 20,39^\circ$, et la dispersion quadratique introduite à 579 nm vaut 2420 fs^2 pour une distance entre les réseaux de 1 cm.

^a $n^2 = A_0 + A_1 \lambda^2 + A_2 \lambda^{-2} + A_3 \lambda^{-4} + A_4 \lambda^{-6} + A_5 \lambda^{-8}$, λ en μm , où $A_0 = 3,4782654$, $A_1 = -1,0766912 \times 10^{-2}$, $A_2 = 5,8675907 \times 10^{-2}$, $A_3 = 4,2207315 \times 10^{-3}$, $A_4 = -2,2895268 \times 10^{-4}$ et $A_5 = 4,0847905 \times 10^{-5}$ (Paramètres tirés du catalogue Schott "Optical glasses" 2001).

Typiquement, lors de nos expériences, la distance entre les réseaux variait entre 5 et 40 cm, avec un pas de 0,5 mm, ce qui correspond à une variation de la dispersion quadratique introduite par l'ensemble du dispositif de $\approx -45000 \text{ fs}^2$ jusqu'à $\approx +40000 \text{ fs}^2$, avec un pas de 120 fs^2 (voir figure III.10).

$$\begin{array}{ccccccc}
 & \text{NOPA} & & \text{11 cm SF 58} & & \text{Etireur à réseaux} & & \text{Dispersion quadratique totale} \\
 & & & & & \text{5 cm} \leq D \leq \text{40 cm} & & \\
 \boxed{\phi^{(2)} = 1300 \text{ fs}^2} & + & \boxed{\phi^{(2)} = 50893 \text{ fs}^2} & + & \boxed{-96800 \text{ fs}^2 \leq \phi^{(2)} \leq -12100 \text{ fs}^2} & = & \boxed{-44600 \text{ fs}^2 \leq \phi^{(2)} \leq +40100 \text{ fs}^2}
 \end{array}$$

FIG. III.10 – Réalisation d'une ligne à dispersion variable.

Les impulsions obtenues en sortie de ce dispositif sont ensuite envoyées dans une cellule de sodium.

III.3.1.2 Cellule de sodium

La cellule de sodium utilisée lors de nos expériences nous a été prêtée par Jean-Paul Pique du laboratoire de Spectrométrie Physique à Grenoble, travaillant sur le projet de l'étoile polychromatique artificielle (ELP-OA), où elle était utilisée pour optimiser la fluorescence de la transition $|4p\rangle \rightarrow |3s\rangle$ par une excitation bichromatique avec deux lasers nanoseconde. Elle est en silice fondue avec deux fenêtres de 1,5 mm d'épaisseur. La dispersion introduite par la traversée de la fenêtre d'entrée est négligeable.

La cellule est constituée de deux parties : le queusot, qui contient du sodium solide, et le corps où le sodium est à l'état gazeux. L'ensemble est placé dans une enceinte en cuivre reliée à un système de chauffage. La pression de vapeur dans la cellule est contrôlée par la température du queusot, qui est de 130°C , ce qui correspond à une densité de sodium de $\rho = 8,25 \times 10^9 \text{ atomes/cm}^3$.

Le signal de fluorescence est collecté par un ensemble de 18 fibres optiques disposées suivant deux cercles concentriques (voir figures III.11(a) et III.12). Il est filtré par un filtre passe-bande de largeur 10 nm, centré à 330 nm. La fluorescence est alors détectée par un photomultiplicateur. Le facteur de collection de la fluorescence en bout de chaîne F_c prenant en compte l'angle solide de collection de la fibre, les effets de bords, la transmission de la fibre, de la lentille de collection, du filtre et du photomultiplicateur est $F_c \approx 3,7 \times 10^{-4}$.

Le volume d'interaction dans la cellule est calculé de la manière suivante (figure III.11(b)) : le demi-angle de collection α de la fibre vaut $12,7^\circ$ et la distance de la fibre à la zone d'interaction est de 12 mm. La longueur de la zone d'interaction est donc $2L = 2D \tan \alpha = 5,4 \text{ mm}$. Le volume d'interaction V_i est alors donné par

$$V_i = 2L \times \pi \frac{d^2}{4} \quad (\text{III.33})$$

où d est le diamètre du faisceau laser ($\approx 300 \mu\text{m}$), ce qui correspond à un volume d'interaction $V_i = 3,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ et à un nombre d'atomes présents dans la zone d'interaction $n_{\text{atomes}} = 3,1 \times 10^6$ atomes.

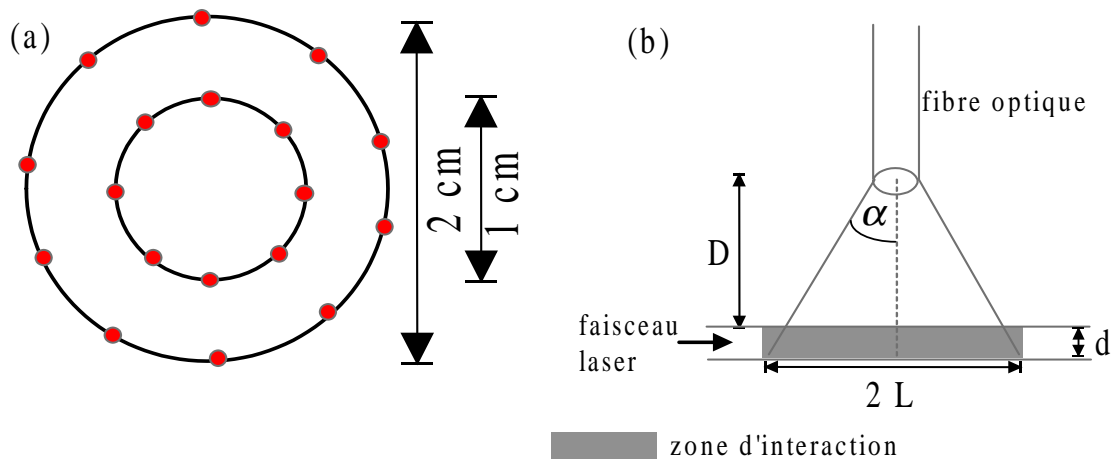


FIG. III.11 – Cellule de sodium : (a) arrangement des 18 fibres optiques collectant la fluorescence à 330 nm, (b) zone d'interaction pour une fibre.

III.3.1.3 Comptage de photons

La fluorescence à 330 nm de la transition $|4p\rangle \rightarrow |3s\rangle$ a été utilisée comme signal expérimental. Nous avons représenté sur la figure III.13 la cascade de fluorescence conduisant au peuplement de l'état $|4p\rangle$ [110]. Comme on peut le voir, cette cascade résulte non seulement des états $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$, mais aussi de tous les niveaux d'énergie excités par l'impulsion large bande. Chacun de ces états contribue à peupler l'état $|4p\rangle$ avec un pourcentage donné dans le tableau III.4.

On peut alors calculer la probabilité $P(330 \text{ nm})$ qu'un atome émette un photon de fluorescence à 330 nm. Celle-ci s'obtient en multipliant la population des différents états

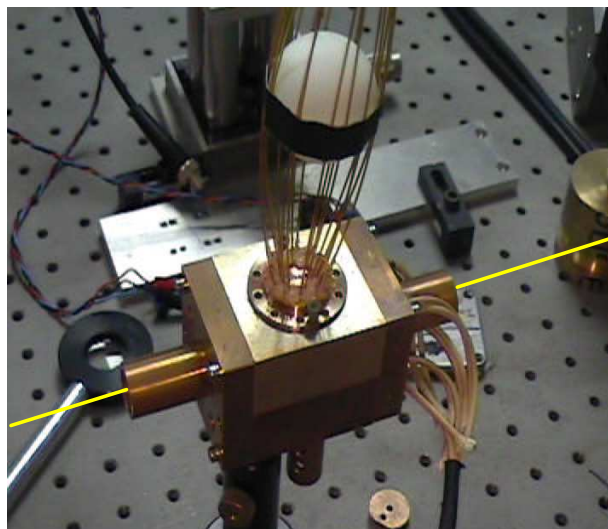


FIG. III.12 – Cellule de sodium : arrangement des fibres optiques.

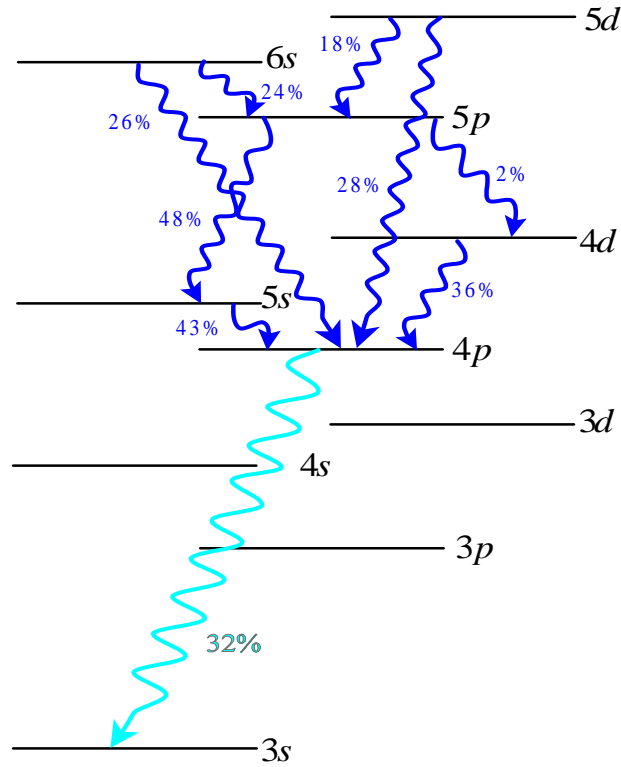


FIG. III.13 – Schéma de fluorescence des niveaux de l'atome de sodium excités par une impulsion large bande centrée en $\lambda_0 = 579 \text{ nm}$ avec leurs taux de fluorescence.

excités par leur taux de branchement à l'état $|4p\rangle$ et en sommant toutes les contributions ainsi obtenues, soit

$$P(330 \text{ nm}) = c_{5s}|a_{5s}|^2 + c_{4d}|a_{4d}|^2 + c_{6s}|a_{6s}|^2 + c_{5d}|a_{5d}|^2. \quad (\text{III.34})$$

On peut donner une estimation de cette probabilité à partir des simulations numériques. Celles-ci montrent que pour une impulsion d'énergie de l'ordre de $0,4 \mu\text{J}$ et de diamètre de faisceau égal à $300 \mu\text{m}$, $P(330 \text{ nm})$ vaut environ 0,001. Ce qui correspond, compte tenu de l'efficacité de collection, à un nombre moyen de photon détecté par impulsion $n_{photons}$:

$$n_{photons} = P(330 \text{ nm}) \times n_{atomes} \times F_c$$

Niveau	5s	4d	6s	5d
Taux de contribution à la fluorescence $ 4p\rangle \rightarrow 3s\rangle$	$c_{5s} = 0,138$	$c_{4d} = 0,115$	$c_{6s} = 0,0995$	$c_{5d} = 0,102$

TAB. III.4 – Pourcentage de la population des états excités contribuant au signal de fluorescence de $|4p\rangle \rightarrow |3s\rangle$.

$$= 1,1. \quad (\text{III.35})$$

Comme le laser a un taux de répétition de 1 kHz, on s'attend à détecter environ 1100 photons par seconde.

Le photomultiplicateur et le pré-amplificateur utilisés pour collecter et amplifier le signal de fluorescence ont une bande passante de 20 MHz, c'est à dire qu'en sortie du pré-amplificateur un photon correspond à une impulsion de durée 50 ns. Ce système a été conçu pour des expériences avec des lasers continus ou nanosecondes où les photons sont émis aléatoirement au cours du temps. Dans notre cas, comme nous travaillons avec des impulsions lasers, les photons seront émis, après chaque impulsion, sur un intervalle de temps de l'ordre de quelques durées de vie de l'état 4p ($\tau_{sp}(4p) \approx 110$ ns), induisant deux difficultés majeures dans le comptage du nombre de photons. D'une part, comme nous travaillons à bas taux de répétition, nous serons particulièrement sensibles aux photons thermiques émis entre deux impulsions consécutives. Ce problème peut être résolu en multipliant le signal délivré par le pré-amplificateur avec une porte de durée adéquate. D'autre part la bande passante de 20 MHz ne permettra pas de séparer plus de deux ou trois photons émis après une impulsion. Pour rester dans un régime de comptage linéaire, où l'on peut assigner sans ambiguïté un photon à une impulsion, il est nécessaire de travailler dans la limite de 0,1 photons détectés par impulsion, sinon la probabilité qu'une paire de photons émis simultanément soit comptée comme un seul photon est trop importante ($= n_{photons}^2$). Dans notre expérience $n_{photons} \approx 0,25$ (cf. figure III.15). Cependant le bon accord entre les courbes expérimentales et théoriques semble indiquer que l'on n'est pas trop éloigné du régime linéaire. Notons au passage que l'écart entre la valeur de $n_{photons}$ observée expérimentalement et celle calculée précédemment peut s'expliquer par le caractère approximatif du calcul du facteur de collection et l'incertitude sur le diamètre du faisceau. Or, comme ce dernier agit à la fois sur le nombre d'atomes dans le volume d'interaction et sur la population transférée dans les états excités (via la puissance crête), on comprend facilement qu'il puisse y avoir un facteur quatre entre la valeur expérimentale et la valeur calculée de $n_{photons}$.

Le pré-amplificateur délivre des impulsions de quelques volts qui sont directement envoyées dans un système de comptage^b acceptant des signaux TTL en entrées. Nous avons aussi utilisé un discriminateur suivi d'un amplificateur sans obtenir de différences significatives vis à vis du résultat.

Pour supprimer le bruit thermique, nous avons filtré le signal de sortie du pré-amplificateur par une porte de $2 \mu s$, ouvrant ainsi une fenêtre de détection de l'ordre de $20 \times \tau_{sp}(4p)$. Ce signal a ensuite été multiplié par une seconde porte intégrant le signal sur une durée de 5 s. Pendant les $5 \mu s$ séparant deux portes consécutives, le nombre de photons comptés est lu par le programme d'acquisition. Le principe de la chaîne du comptage de photons est illustré sur la figure III.14.

III.3.2 Résultats

Le signal de fluorescence obtenu avec le dispositif expérimental décrit ci-dessus est représenté par des points sur la figure III.15. Pour obtenir cette courbe, nous avons utilisé

^bCarte PCI 6602 de National Instruments

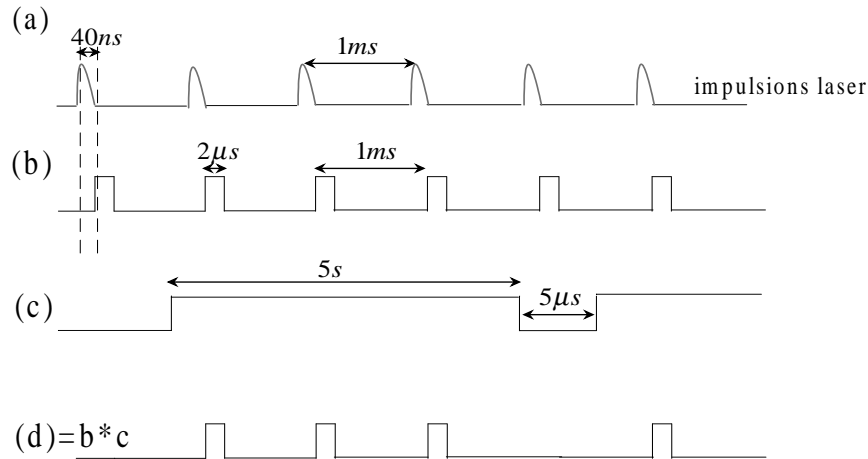


FIG. III.14 – Principe du comptage de photons :

- (a) Signal en sortie du photomultiplicateur.
- (b) Porte de $2 \mu s$ limitant le bruit thermique.
- (c) Porte d'intégration de $5 s$.
- (d) Produit des portes (b) et (c) : signal de comptage.

exclusivement le barreau de SF58 de 11 cm. Comme on peut le voir il est en parfait accord avec le résultat fourni par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

La simulation nous donne la probabilité $P(330 \text{ nm})$ qu'un atome émette un photon de fluorescence à 330 nm en fonction de $\phi^{(2)}$. Ce résultat est ensuite ajusté avec la courbe expérimentale en multipliant $P(330 \text{ nm})$ par un facteur d'échelle permettant d'exprimer le signal en photons par seconde. La période des oscillations est particulièrement bien reproduite par la simulation. Cependant, le contraste des oscillations est moins bon dans l'expérience. Ceci peut s'expliquer par un léger désalignement du faisceau, dû à la grande distance sur laquelle se déplace le second réseau, et par la présence d'un "chirp" spatial résiduel.

Notons aussi que nous avons dû décaler l'origine de la dispersion quadratique de la courbe expérimentale afin de pouvoir la superposer à la courbe théorique. Expérimentalement, la valeur attendue pour la dispersion quadratique est déduite des caractéristiques du NOPA, du barreau de SF 58 et du compresseur à réseaux. D'après ce qui précède (section III.3.1.1), $\phi^{(2)}$ devrait s'annuler pour une distance de 21,5 cm entre les réseaux. Dans l'expérience, le zéro de dispersion quadratique apparaît pour une distance de 21 cm, ce qui correspond à un décalage de 1200 fs^2 . Ce désaccord est peut-être dû à une erreur dans la mesure de la distance entre les réseaux ou à une mauvaise estimation du $\phi^{(2)}$ propre au NOPA. Cependant, ces deux erreurs correspondent tout au plus à une dispersion quadratique d'environ 400 fs^2 . Nous pensons plutôt que ce décalage de 1200 fs^2 est dû aux ordres de dispersion supérieurs introduits par le SF 58 d'une part et par les réseaux d'autre part, et que l'on ne peut plus négliger compte tenu de la grande largeur spectrale de nos impulsions. Ces effets seront étudiés plus en détail à la section suivante.

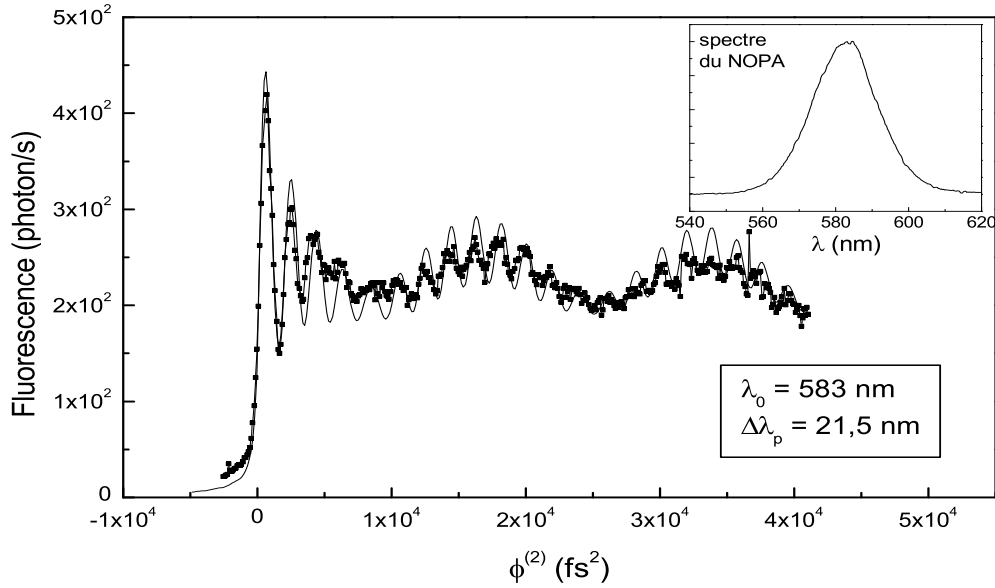


FIG. III.15 – Signaux de fluorescence expérimentaux et théoriques en fonction de la dispersion quadratique $\phi^{(2)}$ pour une longueur d'onde excitatrice $\lambda_0 = 583$ nm, et une largeur spectrale $\Delta\lambda_p = 21,5$ nm. Le diamètre du faisceau est d'environ $300 \mu\text{m}$ et l'énergie par impulsion $0,38 \mu\text{J}$. Cette courbe a été obtenue en moyennant trois acquisitions consécutives. Chaque point correspond à une durée d'acquisition de 5 s. Le pas de la table est de $0,4$ nm.

III.4 Influence de la longueur d'onde excitatrice

III.4.1 Première approche

Après avoir étudié le cas où l'impulsion étirée était non seulement résonnante à deux photons avec le niveau final, mais aussi quasi-résonnante avec les deux niveaux intermédiaires, nous avons voulu savoir comment évoluait le signal de fluorescence lorsqu'on s'éloignait de cette situation idéale. Pour cela, nous avons étudié l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde centrale λ_0 . Les résultats sont représentés sur la figure III.16 : on voit que lorsqu'on s'éloigne de $\lambda_0 \approx 579$ nm le signal de fluorescence diminue progressivement pour $\phi^{(2)} > 0$ tandis que des oscillations apparaissent pour $\phi^{(2)} < 0$. Cet effet s'amplifie au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente. Pour $\lambda_0 = 605$ nm, le signal de fluorescence n'est présent que pour les valeurs négatives de $\phi^{(2)}$, avec un excellent contraste des oscillations, bien que son intensité ait diminué d'un facteur proche de trois.

Ceci peut se comprendre si on considère le diagramme des états habillés du sodium représenté figure III.17, où nous avons tracé les niveaux excités par l'impulsion lumineuse lorsque sa longueur d'onde varie entre 580 et 605 nm. On voit que lorsqu'on accroît la

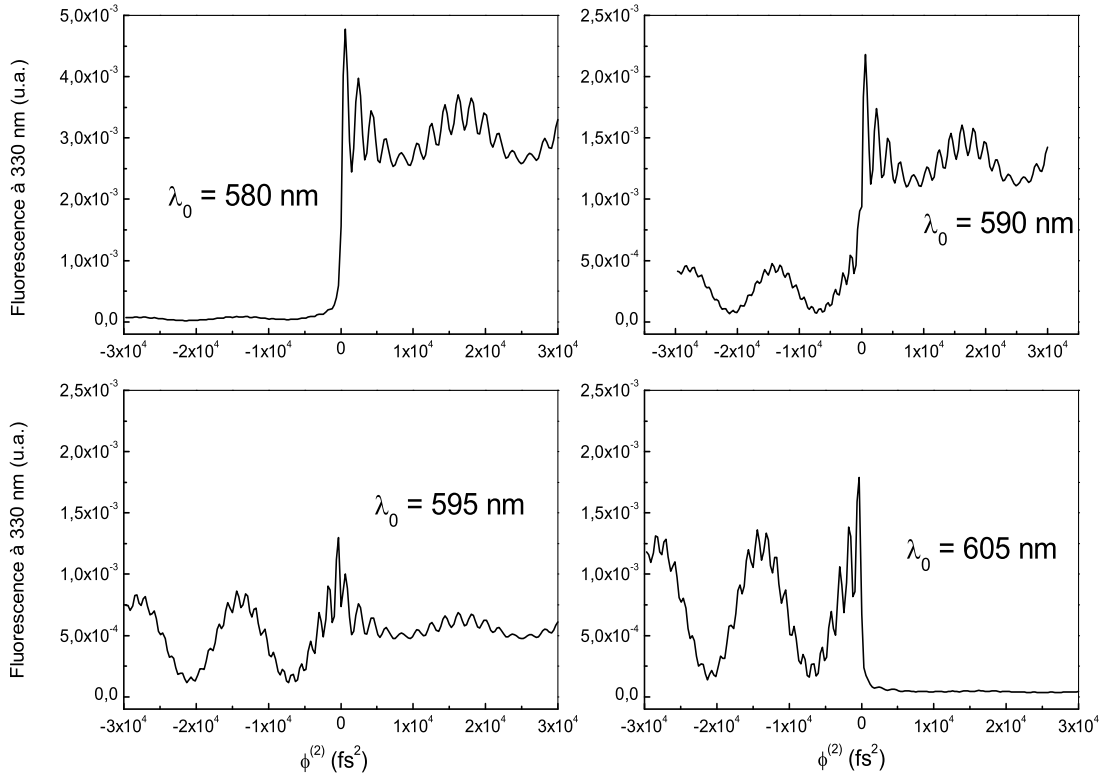


FIG. III.16 – Signal de fluorescence à 330 nm en fonction de la dispersion quadratique calculé pour quatre impulsions de largeur spectrale $\Delta\lambda_p = 30$ nm, centrées en $\lambda_0 = 580, 590, 595$ et 605 nm. L'énergie par impulsion est $0,5 \mu\text{J}$, et le diamètre du faisceau vaut $300 \mu\text{m}$.

longueur d'onde, l'impulsion étirée devient résonnante avec la transition à deux photons $|3s_{1/2}\rangle \rightarrow |5s_{1/2}\rangle$, ouvrant trois nouveaux chemins quantiques (notés 5, 6 et 7) conduisant vers l'état final $|5s\rangle$. Le système emprunte ces chemins lorsque l'impulsion a une dérive de fréquence négative (diagramme des états habillés parcouru de droite à gauche). Tout comme pour les chemins 1, 2 et 3 étudiés précédemment, on a donc des oscillations dans la population de l'état $|5s\rangle$. Comme tous les états excités par l'impulsion contribuent à la fluorescence à 330 nm avec un poids comparable, ces oscillations sont aussi présentes dans le signal de fluorescence. A $\lambda_0 = 580$ et 605 nm, seule une des deux transitions contribue. Pour des valeurs intermédiaires de la longueur d'onde centrale ($590 \text{ nm} < \lambda_0 < 595 \text{ nm}$), le spectre de l'impulsion est suffisamment large pour exciter simultanément les deux transitions $|3s\rangle \rightarrow |4d_{3/2}\rangle$ et $|3s\rangle \rightarrow |5s\rangle$, c'est la raison pour laquelle on voit des oscillations quel que soit le signe de la dispersion quadratique.

En reprenant le raisonnement de la section III.2.2 on peut calculer la période des

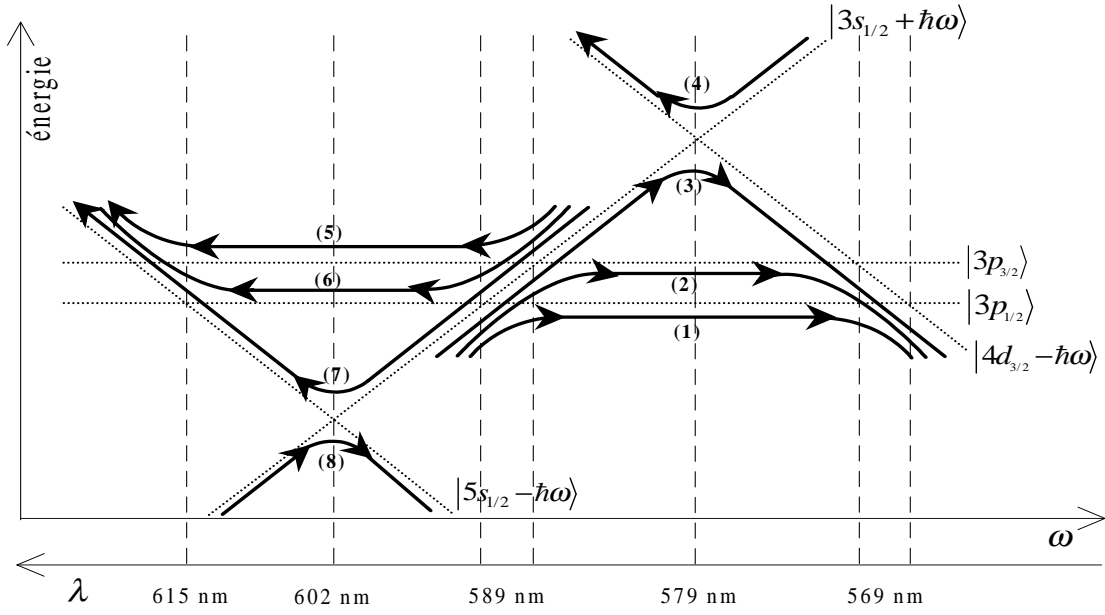


FIG. III.17 – Niveaux habillés de l'atome de sodium impliqués dans l'étude en longueur d'onde, avec les différents chemins quantiques relatifs à une impulsion à dérive de fréquence positive (chemins 1, 2, 3 et 8) et à une impulsion à dérive de fréquence négative (chemins 4, 5, 6 et 7).

oscillations apparaissant pour une dispersion quadratique négative. On rappelle que $\delta_k = \omega_e - 2\omega_k + \omega_g$, où ω_g , ω_e et ω_k sont respectivement les pulsations du niveau fondamental, du niveau final et du niveau intermédiaire. Soit pour une dispersion quadratique négative :

$$\begin{aligned} \delta_{k_5} &= -1,405 \times 10^{14} \text{ rad.s}^{-1} \\ \text{et } \delta_{k_6} &= -1,340 \times 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}. \end{aligned}$$

Ce qui correspond à des oscillations dans la population de l'état $5s_{1/2}$ avec une période courte

$$\frac{4\pi}{S_{57} + S_{67}} = 1333 \text{ fs}^2, \quad (\text{III.36})$$

et une période de battement

$$\frac{2\pi}{S_{57} - S_{67}} = 14119 \text{ fs}^2. \quad (\text{III.37})$$

Comme notre dispositif expérimental est capable de produire une dispersion quadratique aussi bien négative que positive, nous avons fait varier la longueur d'onde centrale du NOPA afin de vérifier les résultats de la figure III.16. Dans un premier temps, nous avons utilisé le barreau de SF58 de 11 cm de longueur. Le signal de fluorescence obtenu à $\lambda_0 = 607 \text{ nm}$ avec ce barreau est représenté sur la figure III.18. Contrairement à la simulation de la figure III.16, on observe un très mauvais contraste des oscillations pour

Surfaces	Expression de S_{ij}	Valeur de S_{ij} (s^{-2})	$\phi_{2\pi}^{(2)}(ji)$ (fs^2)
triangle S_{57}	$\delta_{k_5}^2/4$	$4,937 \times 10^{27}$	1273 fs^2
triangle S_{67}	$\delta_{k_6}^2/4$	$3,214 \times 10^{27}$	1399 fs^2
trapèze S_{56}	$(\delta_{k_5}^2 - \delta_{k_6}^2)/4$	$0,445 \times 10^{27}$	14119 fs^2

TAB. III.5 – Périodes des trois termes d'interférences résultant des différents chemins d'excitation pour une dispersion quadratique négative (voir figure III.17).

$\phi^{(2)} < 0$ et la présence d'oscillations pour $\phi^{(2)} > 0$. Ces écarts à la théorie ne sont pas bien compris, mais nous pensons qu'ils sont liés à des effets de propagation dans le barreau de SF58, dus à une mauvaise qualité de l'échantillon utilisé. C'est la raison pour laquelle nous avons repris l'expérience en utilisant deux autres barreaux de matériaux dispersifs en lieu et place du barreau de SF58. Ces deux barreaux sont respectivement un barreau de SF58 de 3,8 cm, et un barreau de SF10 de 6 cm.

Les résultats obtenus avec ce nouveau dispositif expérimental sont représentés sur la figure III.19. La courbe noire a été obtenue à 574 nm, et la courbe noire avec des points à 611 nm. La période courte côté $\phi^{(2)} > 0$ est de $\sim 1850 fs^2$, tandis qu'elle vaut $\sim 1400 fs^2$ du côté négatif. Quant aux oscillations lentes, dues au doublet de structure fine du niveau 3p, elles ont, côté $\phi^{(2)} < 0$, une période d'environ 14600 fs^2 . Toutes ces valeurs sont en bon

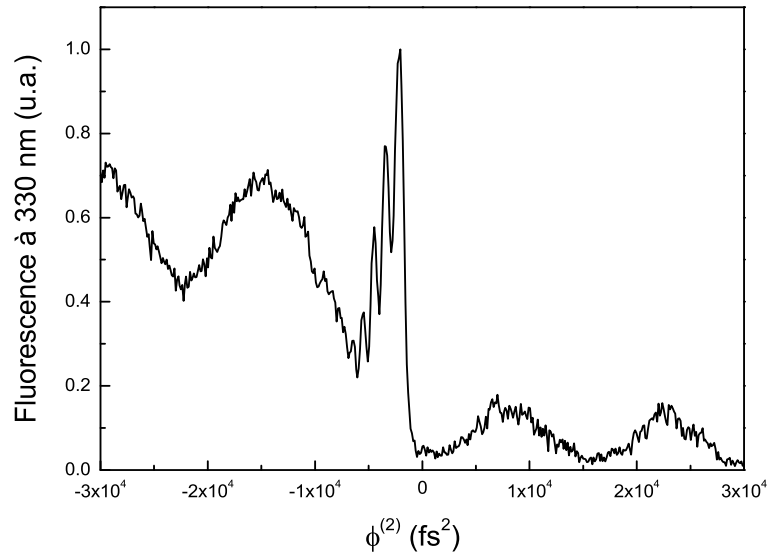


FIG. III.18 – Signal de fluorescence obtenu à 607 nm en utilisant le barreau de SF58 de 11 cm de longueur.

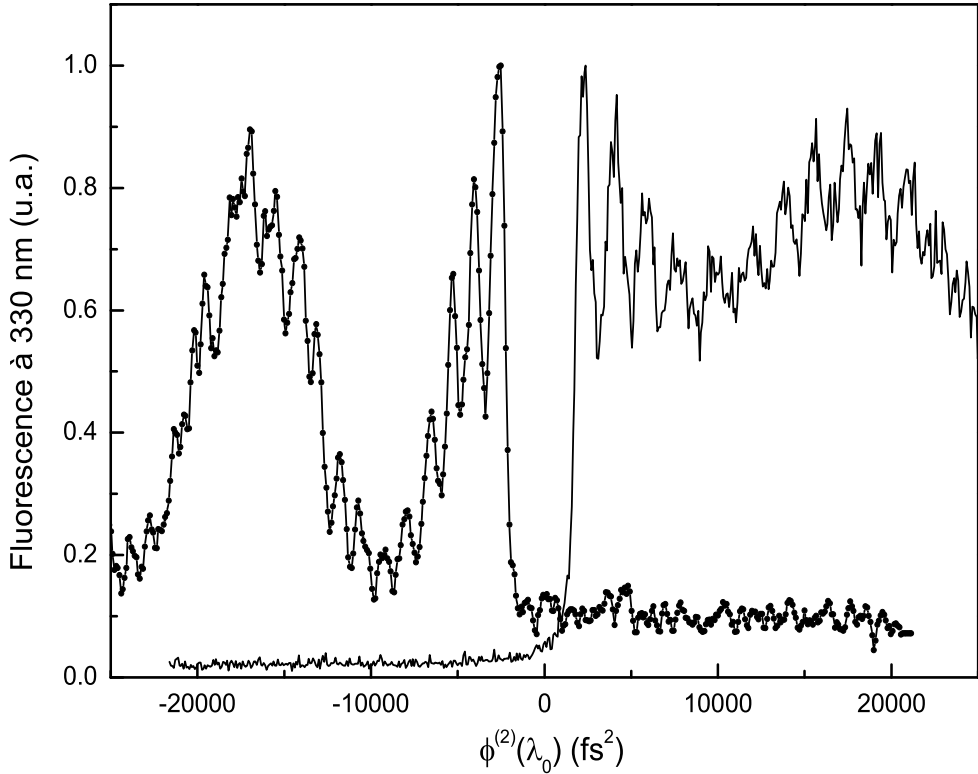


FIG. III.19 – Signal de fluorescence expérimental tracé en fonction de la dispersion quadratique $\phi^{(2)}$. Pour ces acquisitions on utilise un barreau de SF58 ($L = 3,8$ cm) et un barreau de SF10 ($L = 6$ cm). La courbe noire (respectivement noire+points) a été obtenue avec une impulsion centrée à 574 nm (respectivement 611 nm), de largeur de bande $\Delta\lambda_p = 23$ nm (respectivement $\Delta\lambda_p = 28$ nm). Chaque courbe a été obtenue en moyennant trois acquisitions consécutives, la pas de la table de translation est de 0,34 mm.

accord avec les prévisions théoriques faites à partir du modèle simplifié de la section III.2.2. Notons qu'avec ce dispositif expérimental, on ne peut plus aller aussi loin qu'avant dans le domaine des $\phi^{(2)}$ positifs, il n'est donc plus possible de déterminer la période de battement de ce côté-ci. Notons, toutefois, que le paramètre $\phi^{(2)}$ dépend de la longueur d'onde centrale de l'impulsion laser. Il n'est donc pas forcément le paramètre le plus pertinent à utiliser comme abscisse pour représenter le signal de fluorescence comme nous allons le voir à la section suivante.

Le très bon contraste ($C \simeq 70\%$) des oscillations lentes pour une dispersion quadratique négative est dû au rapport des moments dipolaires des transitions menant de l'état $3s_{1/2}$ vers l'état $5s_{1/2}$. On peut s'en convaincre en reprenant le modèle simplifié de la section III.2.2, avec les notations de la figure III.17. La partie de la population de l'état excité

oscillant lentement est alors une fonction de la forme

$$P = |a_5|^2 + |a_6|^2 + 2|a_5||a_6| \cos \Delta\varphi_{56}, \quad (\text{III.38})$$

où

$$|a_6| \propto \mu_{3s_{1/2}-3p_{1/2}}\mu_{3p_{1/2}-5s_{1/2}} \quad (\text{III.39})$$

$$|a_5| \propto \mu_{3s_{1/2}-3p_{3/2}}\mu_{3p_{3/2}-5s_{1/2}}, \quad (\text{III.40})$$

et $\Delta\varphi_{56}$ est le déphasage entre les chemins 5 et 6. Le contraste C vaut donc

$$C = \frac{P_{max} - P_{min}}{P_{max} + P_{min}} = \frac{2|a_5||a_6|}{|a_5|^2 + |a_6|^2}. \quad (\text{III.41})$$

Avec les données du tableau III.1, on calcule que $|a_5|/|a_6| = 2$, ce qui conduit à un contraste $C \simeq 80\%$, en bon accord avec l'expérience vu la simplicité du modèle utilisé. Pour une dispersion quadratique positive, le contraste mesuré pour les oscillations lentes vaut environ 15%. Une analyse théorique analogue à celle faite ci-dessus, et prenant en compte les contributions des états $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$ au signal de fluorescence, donne

$$C = \frac{2|a_1||a_2|}{|a_1|^2 + |a_2|^2 + |a_2'|^2} = 12\%, \quad (\text{III.42})$$

avec

$$|a_1| \propto \mu_{3s_{1/2}-3p_{1/2}}\mu_{3p_{1/2}-4d_{3/2}} \quad (\text{III.43})$$

$$|a_2| \propto \mu_{3s_{1/2}-3p_{3/2}}\mu_{3p_{3/2}-4d_{3/2}}, \quad (\text{III.44})$$

$$\text{et } |a_2'| \propto \mu_{3s_{1/2}-3p_{3/2}}\mu_{3p_{3/2}-4d_{5/2}}. \quad (\text{III.45})$$

Cependant, contrairement aux simulations de la figure III.16 où les flancs montants sont confondus en $\phi^{(2)} = 0$, on observe expérimentalement un décalage des maxima principaux aux deux longueurs d'onde considérées. Ce décalage est de 2380 fs^2 à 574 nm et de -2510 fs^2 à 611 nm . Il est principalement dû à la dispersion cubique $\phi^{(3)}$ introduite par l'ensemble des éléments dispersifs traversés, et qui n'est plus négligeable quand on travaille avec des impulsions très larges spectralement. Comme nous l'avons dit précédemment, ces écarts par rapport à la théorie ne peuvent s'expliquer que si l'on prend en compte les termes de dispersion d'ordre supérieur dans les simulations. C'est ce que nous faisons dans la section suivante en prenant en compte la phase spectrale totale introduite par les réseaux et les deux barreaux.

III.4.2 Effet des ordres supérieurs de dispersion

A la section III.2.4 nous sommes partis du champ électrique dans le domaine temporel pour calculer la réponse d'une échelle de niveaux à une excitation multiphotonique. Lorsque la phase spectrale est purement quadratique, cette approche est la plus appropriée pour traiter ce problème, car il existe une expression analytique de $E(t)$. Lorsqu'on inclut

des termes de phase cubiques et d'ordre supérieur nous sommes obligés d'évaluer $E(t)$ numériquement par transformée de Fourier inverse du spectre complexe $\tilde{E}(\omega)$, ce qui rend les calculs particulièrement lourds et longs. Cependant, on peut tirer avantage du fait que nous travaillons en régime de champ faible. En effet dans ce cas là, il existe une expression donnant l'amplitude de l'état excité a_e due à une transition à deux photons résonnante avec plusieurs niveaux intermédiaires (ici les états $|k_1\rangle$ et $|k_2\rangle$) en fonction du spectre de l'impulsion [27]

$$a_e = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{k=k_1, k_2} \mu_{ek} \mu_{kg} \left[\frac{1}{2} \tilde{E}(\omega_{ek}) \tilde{E}(\omega_{kg}) + \frac{i}{2\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\tilde{E}(\omega) \tilde{E}(\omega_{eg} - \omega)}{\omega - \omega_{kg}} \right], \quad (\text{III.46})$$

où P est la partie principale de Cauchy.

Si l'on ne tient compte que des niveaux impliqués dans l'étude en longueur d'onde ($e = 5s, 4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$), la probabilité qu'un photon de fluorescence soit émis après l'interaction d'une impulsion avec un atome est donnée par

$$\text{P}(330 \text{ nm}) = c_{5s} |a_{5s}|^2 + c_{4d} (|a_{4d_{3/2}}|^2 + |a_{4d_{5/2}}|^2). \quad (\text{III.47})$$

Avec cette approche, le calcul du signal de fluorescence devient aisé, car on dispose d'une expression analytique du champ électrique dans le domaine spectral. Nous avons travaillé avec un spectre complexe $\tilde{E}(\omega)$ d'amplitude $a(\omega)$ gaussienne centrée en ω_0 . Sa phase spectrale $\phi(\omega)$ est la somme de trois termes dus au NOPA, au compresseur à réseaux en double passage et aux barreaux de SF58 et de SF10. La contribution introduite par le NOPA est supposée purement quadratique

$$\phi_{\text{NOPA}}(\omega) = \frac{1}{2} \phi_{\text{NOPA}}^{(2)}(\omega - \omega_0)^2. \quad (\text{III.48})$$

Par contre, pour les deux autres termes, nous avons pris la phase spectrale totale, soit pour les réseaux [29]

$$\phi_{\text{réseaux}}(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} D \cos \theta_d(\omega), \quad (\text{III.49})$$

où D est la distance entre les réseaux et $\theta_d(\omega)$ est l'angle de diffraction sur le premier réseau. Quant à la phase introduite par les deux barreaux^c, elle vaut simplement

$$\phi_{\text{barreaux}}(\omega) = \frac{\omega}{c} [n_{\text{SF58}}(\omega) L_{\text{SF58}} + n_{\text{SF10}}(\omega) L_{\text{SF10}}]. \quad (\text{III.50})$$

Avec les diverses expressions introduites ci-dessus, nous avons, dans un premier temps, calculé le signal de fluorescence pour trois longueurs d'onde différentes en fonction de la distance entre les réseaux (courbes grises sur la figure III.20). Nous n'utilisons plus la dispersion quadratique $\phi^{(2)}$ en abscisse, car lorsqu'on prend en compte les termes de dispersion d'ordre supérieur ce n'est plus le paramètre le plus pertinent, contrairement à la distance entre les réseaux. A titre de comparaison, nous avons aussi tracé les courbes obtenues en ne prenant en compte que la dispersion d'ordre deux (courbes noires).

^cLe SF10 est caractérisé par, $n_{\text{SF10}}^2 = A_0 + A_1 \lambda^2 + A_2 \lambda^{-2} + A_3 \lambda^{-4} + A_4 \lambda^{-6} + A_5 \lambda^{-8}$, λ en μm , avec $A_0 = 2,8784725$, $A_1 = -1,0565453 \times 10^{-2}$, $A_2 = 3,3279420 \times 10^{-2}$, $A_3 = 2,0551378 \times 10^{-3}$, $A_4 = -1,1396226 \times 10^{-4}$ et $A_5 = 1,6340021 \times 10^{-5}$ (Paramètres tirés du catalogue Schott "Optical glasses" 2001).

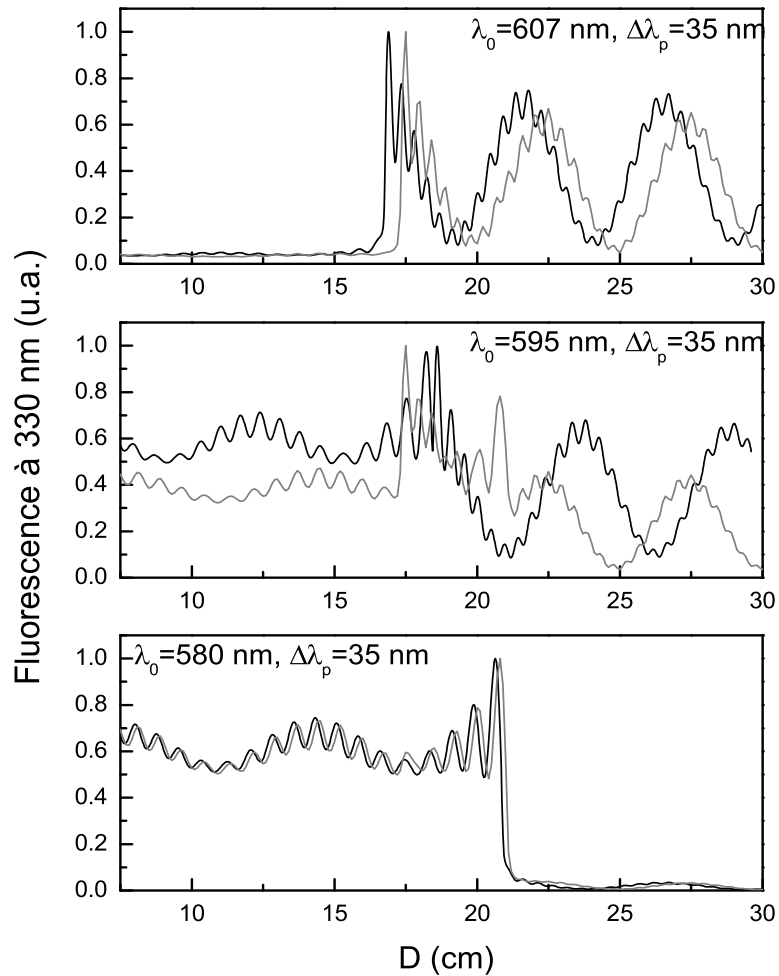


FIG. III.20 – Signaux de fluorescence en fonction de la distance D entre les réseaux, calculés pour trois valeurs du couple $(\lambda_0, \Delta\lambda_p)$. Les courbes noires correspondent aux signaux calculés avec une phase spectrale totale purement quadratique. Les courbes grises sont obtenues lorsqu'on prend en compte toute la phase spectrale introduite par les réseaux et les barreaux de SF58 et de SF10.

Globalement la période des grandes et des petites oscillations n'est pas trop affectée par les termes de phase d'ordre supérieur (écart de l'ordre du dixième de millimètre). La principale différence entre les courbes grises et les courbes noires provient du décalage du flanc montant. A $\lambda_0 = 580$ nm cet effet est relativement faible, alors qu'à 607 nm le décalage vaut environ 6 mm. Mais c'est à une longueur d'onde intermédiaire (lorsqu'on excite simultanément deux états distincts) que ce phénomène est le plus surprenant.

Pour finir, nous avons représenté sur la figure III.21 l'ensemble des résultats obtenus lors de notre étude de l'influence de la longueur d'onde excitatrice sur les interférences de chemins quantiques. Chaque courbe est la moyenne de trois acquisitions. Les courbes grises

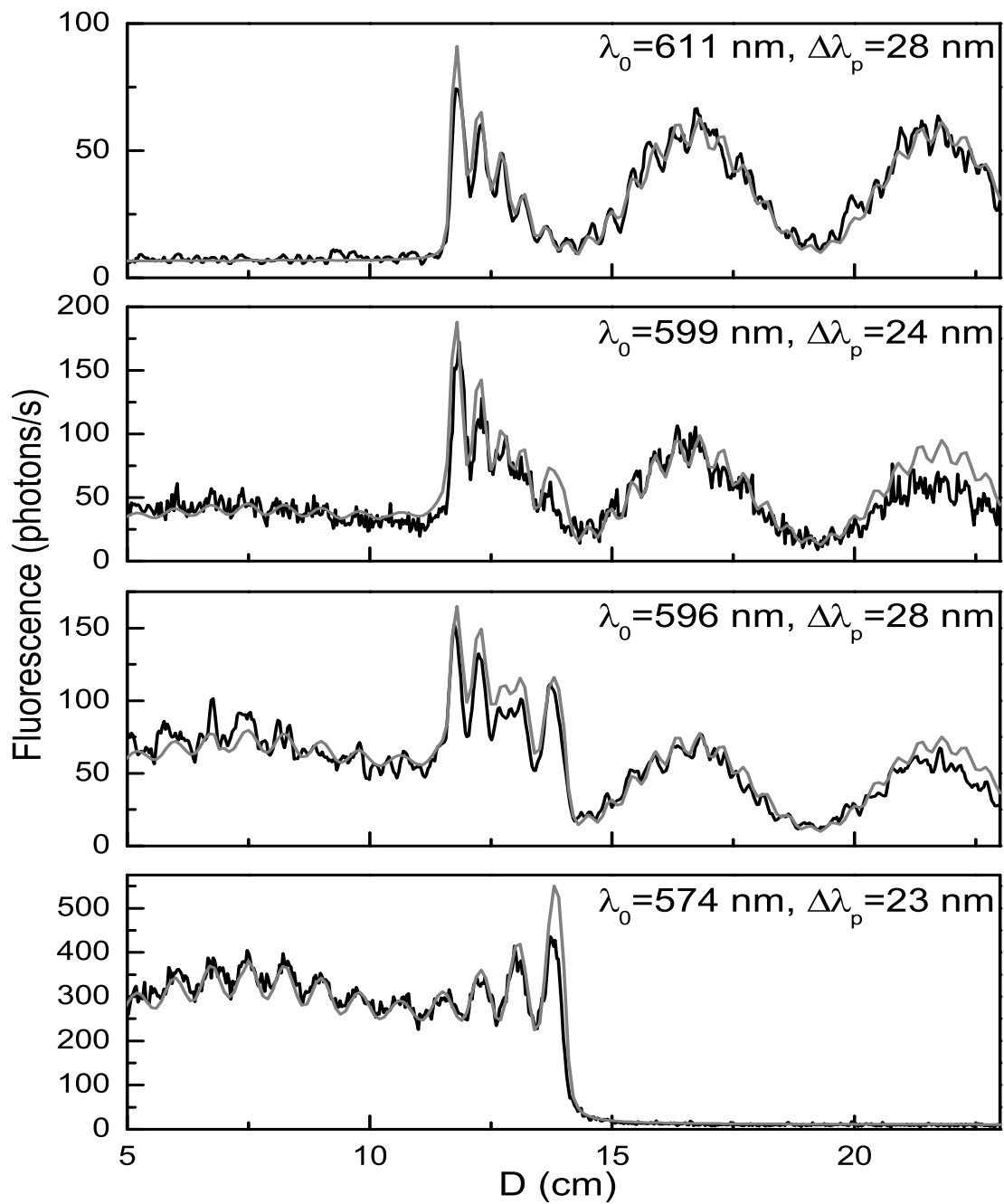


FIG. III.21 – Résultats expérimentaux de l'étude en longueur d'onde et les courbes théoriques correspondantes.

correspondent aux résultats théoriques obtenus en utilisant les équations III.46 à III.50. On voit qu'il y a un excellent accord entre les deux. La forme des oscillations, aussi bien

que la position des pics sont particulièrement bien reproduits. Pour ajuster la théorie et l'expérience, nous sommes partis de la longueur d'onde centrale λ_0 et de la largeur de bande $\Delta\lambda_p$ mesurées expérimentalement pour l'impulsion provenant du NOPA. Cette démarche donne de très bons résultats pour les deux longueurs d'ondes extrêmes (574 et 611 nm), c'est à dire quand l'impulsion n'excite qu'un seul état final. Par contre, pour des longueurs d'onde intermédiaires, où l'on excite simultanément les niveaux 4d et 5s du sodium, il s'avère nécessaire d'ajuster les valeurs prises pour λ_0 et $\Delta\lambda_p$ (de l'ordre de 0,5% pour λ_0 , et 12% pour $\Delta\lambda_p$). Ceci est dû au fait que dans ce domaine de longueur d'onde, le poids dans le signal de fluorescence des contributions obtenues pour $\phi^{(2)}$ positif et négatif dépend fortement du poids des différents chemins quantiques, et donc de l'intensité de l'impulsion aux différents points de croisements dans le diagramme des états habillés. Théoriquement, nous modélisons l'amplitude du spectre de l'impulsion par une gaussienne, ce qui n'est pas forcément le cas expérimentalement. Les ajustements nécessaires pour faire coïncider la théorie et l'expérience servent donc à compenser ces petites différences. Ainsi, la courbe obtenue expérimentalement pour $(\lambda_0, \Delta\lambda_p) = (596 \text{ nm}, 28 \text{ nm})$ s'ajuste avec la courbe théorique obtenue pour $(\lambda_0, \Delta\lambda_p) = (594 \text{ nm}, 25 \text{ nm})$. De même, la courbe expérimentale correspondant à $(\lambda_0, \Delta\lambda_p) = (599 \text{ nm}, 24 \text{ nm})$ s'ajuste avec la courbe théorique obtenue pour $(\lambda_0, \Delta\lambda_p) = (595 \text{ nm}, 20 \text{ nm})$. Sachant que chaque courbe est la moyenne de trois acquisitions (durée deux heures), le spectre du laser a pu évoluer pendant ce temps.

III.5 Conclusions et perspectives

Nous avons étudié le transfert de population induit par une impulsion à dérive de fréquence linéaire dans une échelle de niveaux, mettant en évidence la présence d'interférences entre les chemins d'excitation non-résonnants et les chemins d'excitations séquentiels. Ces interférences se traduisent par la présence d'oscillations dans la population de l'état excité en fonction de la dispersion quadratique. La période des oscillations a été calculée en fonction des caractéristiques de l'échelle de niveaux. La figure d'interférences a été observée expérimentalement dans le sodium en excitant la transition $3s \rightarrow 3p \rightarrow 4d$ et en détectant le signal de fluorescence à 330 nm provenant de la transition $4p \rightarrow 3s$. Une étude en longueur d'onde nous a permis de montrer qu'il était possible d'observer ces oscillations quel que soit le signe de la dispersion quadratique. Du fait de la grande largeur spectrale de nos impulsions, nous avons été amenés à étudier l'effet des ordres de dispersion élevés sur la population transférée.

Lors de notre étude, nous avons montré, qu'en champ faible, on pouvait accroître par un facteur 3,5 le transfert de population par rapport à une impulsion limitée par transformée de Fourier. Nous avons aussi montré que pour $\phi^{(2)} < 0$ on pouvait maximiser ou annuler presque complètement le transfert de population selon la valeur de la dispersion quadratique. En champ fort, Noordam et al ont démontré qu'il était possible d'effectuer un transfert adiabatique de population dans l'échelle de niveaux $5s \rightarrow 5p \rightarrow 5d$ du rubidium [22]. La possibilité de réaliser un tel transfert de population dans le sodium est particulièrement intéressante pour le problème de l'étoile artificielle dont le principe est le suivant [111, 112] : sur terre, la résolution des images obtenues par les télescopes est limitée par les turbulences atmosphériques. L'optique adaptative permet de corriger les déforma-

tions de la courbure du front d'onde induite par l'atmosphère. Cependant la détermination locale, en temps réel, de cette courbure pose problème. Une étoile peut servir de point de référence, permettant de calculer les déformations du miroir. Malheureusement, la densité d'étoiles brillantes n'est pas suffisante pour avoir une probabilité élevée d'en trouver une à proximité de l'objet observé. Pour pallier cet inconvénient, on crée une étoile polychromatique artificielle proche de celui-ci, qui servira de source de référence pour la détermination du front d'onde. Pour créer cette étoile, on excite la transition $3s \rightarrow 3p \rightarrow 4d$ du sodium mésosphérique. Le spectre de la cascade radiative collecté est suffisant pour permettre une correction pour plusieurs longueurs d'onde, ce qui permet de corriger non seulement la dispersion mais aussi la déviation du front d'onde. Les premières expériences réalisées en grandeur réelle utilisaient des laser nanoseconde [113, 114]. L'inconvénient de tels lasers est qu'ils limitent l'intensité du signal émis par l'étoile artificielle puisqu'ils n'excitent qu'une classe de vitesse atomique, ce qui ne serait pas le cas avec des lasers de durée inférieure à la centaine de picoseconde. Des travaux théoriques allant dans ce sens ont déjà été faits [115]. Un autre inconvénient des lasers nanoseconde et picoseconde est la nécessité d'utiliser deux lasers différents, chacun étant résonnant avec une des transitions du sodium. Une impulsion femtoseconde avec son spectre large permet de remédier à ce problème. Il semble donc intéressant d'étudier au laboratoire, les potentialités offertes par les impulsions femtosecondes pour optimiser le signal de fluorescence.

Cette étude a représenté une partie du Diplomarbeit de Sabine Stock réalisé au sein de notre équipe [102]. Ses travaux, basés sur des simulations numériques, ont montré que pour optimiser le signal de fluorescence à 330 nm il valait mieux se placer dans un régime où le transfert de population de l'état $3s$ vers l'état $4d$ n'était pas adiabatique afin d'optimiser au mieux tous les paramètres contribuant à la cascade radiative. En effet, si l'on désire travailler avec des énergies par impulsions raisonnables ($5 \mu\text{J}$ devant la cellule), il faut pour réaliser un transfert adiabatique de population une énergie par unité de surface (fluence) aussi élevée que possible. La fluence requise est obtenue en focalisant fortement le faisceau laser (diamètre $\approx 150 \mu\text{m}$), ce qui se fait au détriment du nombre d'atomes excités et donc du nombre de photons de fluorescence émis. Pour une taille de faisceau plus raisonnable ($\approx 400 \mu\text{m}$), le signal de fluorescence est trois fois plus important alors que le transfert de population dans $|3d\rangle$ est de l'ordre de 40%. Puisqu'il est plus efficace de travailler avec des gros faisceaux, c'est-à-dire en champ faible, on a tout intérêt à bien choisir les paramètres de l'impulsion (par exemple en se plaçant sur le premier maximum des oscillations lorsque $\phi^{(2)} > 0$). L'étape suivante serait donc d'améliorer notre dispositif afin de pouvoir réaliser les conditions expérimentales décrites ci-dessus. Il serait aussi intéressant d'optimiser le transfert de population en utilisant des impulsions de formes plus complexes que les impulsions à dérive de fréquence, pour superposer, par exemple, les deux pics principaux associés aux états $4d$ et $5s$. Ces impulsions seraient alors générées en utilisant un dispositif de mise en forme d'impulsion en conjonction avec un algorithme génétique utilisant la fluorescence à 330 nm comme signal de "feed-back".

Chapitre IV

ETUDE DE LA PRÉDISSOCIATION D'UNE MOLECULE

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié divers processus de contrôle avec des impulsions femtosecondes dans des systèmes simples ne comportant que quelques niveaux. Nous allons maintenant envisager des expériences de contrôle dans un système comportant un plus grand nombre de degrés de liberté : une molécule diatomique. Le contrôle de processus moléculaires par des impulsions ultracourtes a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales [5, 7, 69, 116–119]. Ici, nous allons étudier un processus particulier : la prédissociation d'une molécule diatomique. Pour cela, nous nous intéresserons dans un premier temps à l'étude pompe-sonde de ce phénomène.

Les expériences pompe-sonde avec des impulsions femtosecondes sont un outil de choix pour explorer en temps réel la dynamique des noyaux dans une molécule [120, 121]. En particulier, le mouvement de vibration de molécules de petite taille aussi bien que la rupture de liaisons chimiques peuvent être observées en temps réel, que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide où le système interagit avec un environnement [121–124]. Des informations d'une grande richesse peuvent être obtenues lorsque la méthode pompe-sonde est combinée avec des méthodes de détection élaborées telles que la spectroscopie de photoélectrons [125–130] ou les techniques d'imageries [131, 132] comme l'ont récemment démontré Davis et al. en mesurant des distributions angulaires de photoélectrons résolues en temps [133], et Assion et al. qui ont pu mesurer l'évolution de la forme d'un paquet d'ondes vibrationnel par spectroscopie de photoélectrons résolue en temps [134, 135]. Une autre manière de suivre la dynamique des paquets d'ondes nucléaires repose sur l'explosion coulombienne des molécules, comme l'ont démontré Stapelfeldt et al. [136–138]. Le caractère ultracourt des impulsions femtosecondes permet non seulement de détecter le mouvement des noyaux ou encore la rupture d'une liaison chimique, mais il permet aussi de suivre en temps réel le processus de formation des fragments, puisque ce dernier se déroule sur un intervalle de temps fini. Un exemple particulièrement intéressant de processus de fragmentation résolue en temps a été observé par Zewail et al. [139–141] dans la prédissociation de NaI, où les atomes de sodium sont formés au cours de plusieurs étapes successives à des intervalles de temps réguliers après excitation de la molécule.

Dans un processus tel que la prédissociation, on peut aussi explorer de quelle manière la distribution de l'énergie cinétique relative des fragments évolue au cours du temps. Dans des systèmes simples comme les molécules diatomiques, la distribution des fragments aux temps longs reflète le spectre d'absorption de la molécule [142]. Ce qui n'est pas le cas

dans les premiers temps de la prédissociation à cause du principe d'incertitude. Dans des systèmes plus complexes, une mesure résolue en temps de la distribution des fragments peut permettre de faire la différence entre plusieurs canaux de fragmentation, chacun ayant sa propre échelle de temps caractéristique.

Afin d'étudier les possibilités offertes par cette méthode, ainsi que ses contraintes et ses limitations, nous avons choisi d'étudier la prédissociation de la molécule NaI qui constitue un système de référence. Cette molécule a fait l'objet d'études théoriques et expérimentales poussées. En particulier, la distribution d'énergie cinétique relative des fragments a été étudiée théoriquement en analysant l'évolution de la fonction d'onde nucléaire dans le canal de fragmentation au cours du processus de prédissociation [143–146]. L'analyse de cette distribution dans les premiers temps de la prédissociation a montré qu'elle était relativement différente de celle obtenue lorsque la molécule s'est complètement dissociée. Dans cette étude, la fonction d'onde asymptotique, i.e. la fonction d'onde des molécules ayant déjà dissocié, était définie comme étant la partie de la fonction d'onde totale se trouvant dans la région de l'espace où les surfaces de potentiel sont constantes, ce qui correspond à une énergie cinétique relative des fragments constante. Cependant, cette définition n'était pas appuyée par un schéma expérimental réaliste permettant de sélectionner effectivement la fonction d'onde asymptotique. De plus la détection des fragments neutres produits par la dissociation n'est pas chose aisée à réaliser.

Dans ce chapitre, à partir des résultats de nos simulations, nous proposons un schéma réaliste qui devrait permettre de mesurer en temps réel la distribution énergétique des fragments. En effet, nous montrerons qu'en utilisant une impulsion sonde de paramètres judicieusement choisis d'une part, on peut sélectionner la fonction d'onde asymptotique en ionisant les atomes de sodium produits par la dissociation, et d'autre part que la distribution énergétique de ces ions diffère peu de la distribution des atomes de sodium apparaissant dans la région asymptotique. Puis nous montrerons qu'en tirant parti des caractéristiques de la prédissociation de NaI, il est possible de manipuler la distribution des fragments en agissant sur les degrés de liberté électroniques de la molécule avec une impulsion laser intense. Ces changements affectent alors la fonction d'onde nucléaire asymptotique, et donc la distribution des fragments. Plusieurs types d'impulsions de contrôle seront envisagés.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : dans un premier temps, nous rappelons les principales caractéristiques de la molécule NaI, et nous décrivons le processus de prédissociation. Ensuite nous présentons les méthodes numériques utilisées pour simuler l'interaction de la molécule avec les impulsions pompe et sonde. En nous appuyant sur une approche analytique simplifiée, nous donnons une image claire du rôle de la sonde dans l'observation de la distribution des fragments. Puis après avoir présenté les résultats des simulations numériques de l'expérience pompe-sonde, nous discuterons de la faisabilité de l'expérience. Cette étude sera suivie de l'exposition du principe du contrôle de la distribution des fragments par interaction de la molécule avec une impulsion intense. Plusieurs schémas de contrôle impliquant des impulsions de Rabi ou à dérive de fréquence seront alors présentés.

IV.1 Système modèle et théorie

IV.1.1 La prédissociation de NaI

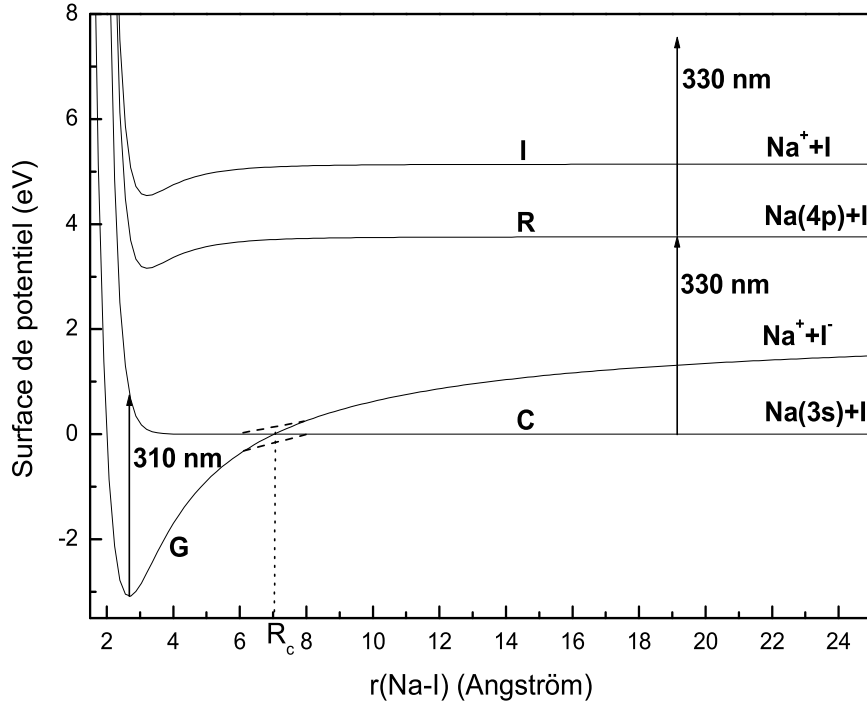


FIG. IV.1 – Courbes de potentiel de la molécule NaI intervenant dans l'étude la prédissociation avec les longueurs d'onde de la pompe et de la sonde.

L'expérience pompe-sonde que nous nous proposons de simuler peut être décrite en utilisant quatre états électroniques adiabatiques de la molécule NaI, dont les surfaces de potentiel sont représentées en fonction de la distance internucléaire r sur la figure IV.1. Initialement la molécule est dans l'état ionique $^1\Sigma^+$, noté $|G\rangle$ par la suite, de nombre quantique $\Omega = 0^+$ ($\hbar\Omega$ est la composante suivant l'axe internucléaire du moment cinétique total de la molécule), qui corrèle asymptotiquement avec $\text{Na}^+ + \text{I}^-$. L'impulsion pompe excite la molécule vers deux états covalents de nombre quantique $\Omega = 0^+$ et $\Omega = 1$ et de limite asymptotique $\text{Na}(3s) + \text{I}(5p^5)$. Ces états coupent l'état fondamental ionique à une distance internucléaire $R_c \simeq 7 \text{ \AA}$. L'état $\Omega = 0^+$, que nous noterons $|C\rangle$, est fortement couplé avec l'état $|G\rangle$, ce qui se traduit dans la base des états adiabatiques par un croisement évité en $r = R_c$ entre les courbes de potentiel adiabatiques correspondantes, conduisant à la formation d'un puits de potentiel adiabatique (tirets sur la figure IV.1). L'état $\Omega = 1$, non couplé avec l'état $|G\rangle$, est purement dissociatif. Par voie de conséquence, les molécules excitées dans cet état dissocient très rapidement ($\sim 50 \text{ fs}$), ajoutant simplement un fond

constant au signal pompe-sonde observé pour des délais plus grands que 50 fs. Comme nous sommes uniquement intéressés par les phénomènes résultant du couplage entre $|G\rangle$ et $|C\rangle$, nous ne prendrons pas en compte l'état $\Omega = 1$ lors de nos simulations [147, 148]. L'étape sonde est une transition à deux photons vers l'état fondamental $|I\rangle$ de l'ion NaI^+ via un état de Rydberg $|R\rangle$ qui corrèle avec $\text{Na}(4p) + \text{I}(5p^5)$. Nous noterons H_i l'Hamiltonien des noyaux dans chacun de ces états, et V_i , $i = G, C, R, I$ les surfaces de potentiel diabatiques correspondantes. Ces surfaces, ainsi que le terme de couplage entre les états $|G\rangle$ et $|C\rangle$, sont issues d'études pompe-sonde antérieures ayant données des résultats en excellent accord avec l'expérience [143, 144, 149, 150].

Nous supposons que les molécules considérées se trouvent toutes initialement sur le niveau vibrationnel de plus basse énergie de l'état $|G\rangle$, où elles sont excitées par une première impulsion ultracourte limitée par transformée de Fourier de durée $\tau_0 = 60$ fs, avec une longueur d'onde centrale de 310 nm. Cette impulsion crée un paquet d'ondes nucléaire bien localisé, superposition cohérente de plusieurs niveaux vibrationnels du puits adiabatique. Comme l'énergie d'excitation est au-dessous de la limite de dissociation de l'état $|G\rangle$, le paquet d'onde oscille ensuite dans ce puits de potentiel anharmonique avec une période donnée par l'écart entre les différents niveaux vibrationnels excités, soit, dans notre cas, une période d'oscillation $T_v \simeq 1,2$ ps [151]. Cependant, l'évolution du système au point de croisement n'est pas complètement adiabatique. En effet, chaque fois que le paquet d'ondes passe par le point de croisement, il a une probabilité $P_{CG} \simeq 97\%$ de passer de l'état $|C\rangle$ à l'état $|G\rangle$ et inversement. Initialement, le paquet d'ondes créé par l'impulsion pompe se trouve dans l'état $|C\rangle$ au point de rebroussement interne ($r \simeq 2,5$ Å). Soumis à l'action répulsive du potentiel V_C , il évolue dans le sens des r croissants. Lorsqu'il atteint le point de croisement, il est scindé en deux parties : environ 3% continue sur l'état $|C\rangle$ et se dissocie, tandis que le reste est transféré sur l'état ionique $|G\rangle$ où il est réfléchi et repart dans le sens des r décroissants. En passant par le point de croisement, ce paquet d'ondes est encore une fois scindé en deux parties : l'une oscillant dans le puits adiabatique et l'autre dans l'état ionique avec des périodes sensiblement égales. Après réflexion aux points de rebroussement internes des courbes de potentiel, ces deux parties se rejoignent au point de croisement où elles donnent une nouvelle contribution dissociative, et ainsi de suite. De sorte qu'après plusieurs oscillations, il y a une succession de paquets d'ondes partiels séparés par un intervalle de temps $T_v = 1,2$ ps évoluant sur la partie asymptotique de l'état $|C\rangle$. Chaque paquet d'ondes partiel étant la somme de deux contributions à peu près synchronisées. Ce scénario représente la vision dépendant du temps du processus de prédissociation de la molécule NaI . Elle a été étudiée expérimentalement pour la première fois par A. Zewail, et a aussi fait l'objet d'une étude théorique intensive [139–141, 143, 144, 147–153].

Notons que dans l'analyse précédente nous avons négligé le rôle joué par la rotation de la molécule dans la dynamique du paquet d'ondes, ce qui revient à considérer qu'initialement toutes les molécules se trouvent sur le niveau $v = 0$, $J = 0$ de l'état $|G\rangle$. Cette approximation est justifiée par le fait que la rotation se déroule sur une échelle de temps beaucoup plus longue que les intervalles de temps considérés ici. L'effet des niveaux rotationnels initialement peuplés sur les signaux pompe-sonde sera discuté à la section IV.2.4.

Quand les paquets d'ondes partiels atteignent la partie asymptotique de l'état co-

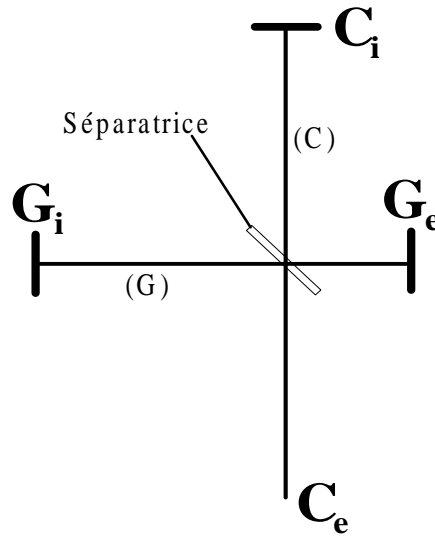


FIG. IV.2 – Equivalent optique du processus de prédissociation. Les miroirs C_i et G_i correspondent respectivement aux points de rebroussement interne des états $|C\rangle$ et $|G\rangle$. G_e est l'analogie optique du point de rebroussement externe de l'état $|G\rangle$. La lame séparatrice joue le rôle du point de croisement. C_e correspond au canal de dissociation sur l'état $|C\rangle$.

valent, les deux atomes n'interagissent plus et le mouvement de recul des noyaux se déroule sur une surface de potentiel plate. Il s'ensuit un étalement de ces paquets d'ondes libres, qui après un certain temps de vol se recouvrent. Comme ils sont mutuellement cohérents, on observe alors des interférences. La phase relative entre les différents paquets d'ondes partiels dépend du retard accumulé lors de la propagation sur les deux surfaces de potentiel couplées, c'est à dire de l'énergie cinétique relative des fragments (dispersion des ondes de matière). On observe donc des oscillations en fonction de l'énergie des fragments ou du temps d'arrivée sur le détecteur. Elles reflètent le spectre d'absorption de la molécule, et les écarts entre les différents maxima de la distribution énergétique des fragments sont égaux aux écarts existant entre les différents niveaux vibrationnels de l'état prédissocié excités par l'impulsion pompe. Ce comportement est analogue à celui d'un interféromètre à ondes multiples, combinant les propriétés des interféromètres de Michelson et de Fabry-Pérot (figure IV.2). Les miroirs C_i et G_i jouent respectivement le rôle des points de rebroussement interne des états $|C\rangle$ et $|G\rangle$. G_e est l'analogie optique du point de rebroussement externe de l'état $|G\rangle$. La lame séparatrice joue le rôle du point de croisement : elle a un facteur de réflexion en intensité $R = P_{CG} = 97\%$, et un facteur de transmission $T = 1 - R = 3\%$. C_e correspond au canal de dissociation sur l'état $|C\rangle$. Le Fabry-Pérot génère les paquets d'ondes successifs arrivant sur la partie asymptotique de l'état $|C\rangle$ toutes les 1,2 ps. Tandis que l'interféromètre de Michelson permet de tenir compte du fait qu'il y a deux contributions à chaque paquet d'ondes partiel : l'une ayant oscillé dans le puits covalent et l'autre dans l'état ionique, avec des périodes sensiblement égales. Notons cependant qu'il y a une différence fondamentale avec les interféromètres optiques usuels : les différents bras de l'interféromètre sont naturellement dispersifs puisqu'on considère des ondes de matière se

propageant sur des courbes de potentiels anharmoniques. Ainsi, la propagation suivant les bras (C) et (G) de l'interféromètre va introduire un déphasage $\phi_G(p) - \phi_C(p)$, dépendant de la vitesse relative des noyaux dans le référentiel du centre de masse, a priori différent de zéro (cf. discussion à la section IV.2.3). Tout comme pour la molécule, on peut exciter la cavité avec une impulsion ultracourte. En sortie, on obtient un train d'impulsions, et la structure de mode de la cavité est observée en envoyant ce train dans un système dispersif (un spectromètre par exemple) qui étire les impulsions de sorte qu'elles se recouvrent temporellement et interfèrent.

IV.1.2 Modélisation numérique

La simulation de l'expérience commence par le calcul du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ du paquet d'ondes créé dans le puits de potentiel adiabatique par absorption d'un photon de l'impulsion pompe. Celle-ci étant supposée peu intense, l'état $|\Phi(t)\rangle$ de la molécule est donnée par la théorie des perturbations au premier ordre [154] :

$$|\Phi(t)\rangle = e^{-i\epsilon_0 t/\hbar} \varphi_0(r) |G\rangle + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' U(t-t') |C\rangle \mu_{CG} \langle G| E_1(t') e^{-i\epsilon_0 t'/\hbar} \varphi_0(r) |G\rangle, \quad (\text{IV.1})$$

où $\varphi_0(r)$ est la fonction d'onde de l'état fondamental vibrationnel de la molécule dans l'état $|G\rangle$, et ϵ_0 l'énergie correspondante. Le moment dipolaire de transition μ_{CG} entre les états électroniques $|G\rangle$ et $|C\rangle$ est supposé indépendant de r (approximation de Condon). Dans l'approximation de l'onde tournante (RWA), le champ électrique décrivant l'impulsion pompe de fréquence centrale ω_{01} et de durée $\tau_0 = T_0 \sqrt{2 \ln 2}$ s'écrit :

$$E_1(t) = \frac{E_{01}}{2} e^{-(t/T_0)^2} e^{-i\omega_{01} t}. \quad (\text{IV.2})$$

Dans toutes les simulations qui suivent, nous avons supposé que les impulsions avaient un support temporel de $4T_0$. En dehors de cet intervalle, l'amplitude du champ est suffisamment petite pour que l'on puisse considérer que l'impulsion est effectivement nulle. L'opérateur $U(t-t') = \exp[-iH(t-t')/\hbar]$ propage l'amplitude de probabilité transférée à l'instant t' depuis l'état fondamental sur les états couplés $|C\rangle$ et $|G\rangle$. Le vecteur représentant le paquet d'onde créé initialement dans l'état $|C\rangle$ par l'impulsion pompe est donné par le second terme de l'équation IV.3

$$|\psi(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' U(t-t') |C\rangle \mu_{CG} \langle G| E_1(t') e^{-i\epsilon_0 t'/\hbar} \varphi_0(r) |G\rangle. \quad (\text{IV.3})$$

Pour évaluer numériquement l'équation IV.3, on discrétise la variable d'intégration ($t = N\Delta t$), ce qui donne [155]

$$|\psi(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \Delta t \sum_{n=0}^N U((N-n)\Delta t) \mu_{CG} E_1(n\Delta t) e^{-i\epsilon_0 n\Delta t/\hbar} \varphi_0(r) |C\rangle, \quad (\text{IV.4})$$

expression que l'on peut réécrire sous la forme :

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = U(\Delta t) |\psi(t)\rangle + \frac{i}{\hbar} \Delta t \mu_{CG} E_1(t + \Delta t) e^{-i\epsilon_0(t+\Delta t)/\hbar} \varphi_0(r) |C\rangle. \quad (\text{IV.5})$$

Le principe du calcul est alors évident : pour obtenir la fonction d'onde à l'instant $t + \Delta t$, on propage $|\psi(t)\rangle$ pendant un pas de temps sur les états couplés $|G\rangle$ et $|C\rangle$ (premier terme de l'équation IV.5), puis on lui ajoute la partie de la fonction d'onde de l'état fondamental transférée vers l'état excité pendant cet intervalle de temps (deuxième terme de l'équation IV.5). Ce processus est répété jusqu'à la fin de l'impulsion pompe, l'évolution du système est alors celle d'un paquet d'ondes se propageant sur deux surfaces de potentiel couplées, et $|\psi(t)\rangle$ est déterminée itérativement à partir de l'équation suivante :

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = U(\Delta t) |\psi(t)\rangle. \quad (\text{IV.6})$$

Comme le propagateur couple les deux surfaces de potentiel, $|\psi(t)\rangle$ s'écrit

$$|\psi(t)\rangle = \psi_G(r, t) |G\rangle + \psi_C(r, t) |C\rangle, \quad (\text{IV.7})$$

où $\psi_G(r, t)$ et $\psi_C(r, t)$ sont les fonctions d'onde nucléaires adiabatiques de l'état ionique et de l'état covalent respectivement. Dans la base adiabatique $\{|G\rangle, |C\rangle\}$, l'équation IV.5 prend la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} \psi_G(r, t + \Delta t) \\ \psi_C(r, t + \Delta t) \end{bmatrix} = e^{-i\mathbf{H}\Delta t/\hbar} \begin{bmatrix} \psi_G(r, t) \\ \psi_C(r, t) \end{bmatrix} + \frac{i}{\hbar} \Delta t \mu_{CG} E_1(t + \Delta t) e^{-i\epsilon_0(t+\Delta t)/\hbar} \begin{bmatrix} 0 \\ \varphi_0(r) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

où \mathbf{H} est la matrice de l'Hamiltonien H dans la base adiabatique, donnée par

$$\mathbf{H} = \mathbf{K} + \mathbf{H}_e, \quad (\text{IV.9})$$

avec

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{bmatrix}, \quad T = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2}, \quad (\text{IV.10})$$

et $\mathbf{H}_e = \mathbf{V} + \mathbf{V}_{coup}$, où

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_G(r) & 0 \\ 0 & V_C(r) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.11})$$

et

$$\mathbf{V}_{coup} = \begin{bmatrix} 0 & V_{GC}(r) \\ V_{CG}(r) & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{IV.12})$$

Ici M et \mathbf{H}_e sont respectivement la masse réduite et l'Hamiltonien électronique. V_G et V_C sont les surfaces de potentiel adiabatiques, et $V_{CG} = V_{GC}$ est l'élément de couplage entre $|G\rangle$ et $|C\rangle$.

La principale difficulté numérique provient justement de la propagation de la fonction d'onde sur des états couplés. Les variations spatiales de la fonction d'onde sont représentées sur une grille de points équidistants. Pour calculer le propagateur $e^{-i\mathbf{H}\Delta t/\hbar}$ intervenant dans l'expression IV.8, nous avons utilisé la technique "FFT-split-operator" [156], qui a été adaptée par Alvarellos et Metiu pour traiter les cas faisant intervenir des croisements de

niveaux [157]. La principale idée de cette technique est de séparer dans l'opérateur d'évolution les contributions associées à l'opérateur énergie cinétique et à l'énergie potentielle. Pour cela, on utilise la séparation suivante [156, 158]

$$e^{-iH\Delta t/\hbar} \simeq e^{-i\Delta t\underline{K}/2\hbar} e^{-i\Delta t\underline{V}/2\hbar} e^{-i\Delta t\underline{V}_{coup}/\hbar} e^{-i\Delta t\underline{V}/2\hbar} e^{-i\Delta t\underline{K}/2\hbar}. \quad (\text{IV.13})$$

Avec cette séparation, la propagation se ramène au calcul de trois étapes élémentaires :

1. action de l'opérateur $\exp(-i\Delta t\underline{V}/2\hbar)$. Comme la matrice \underline{V} est diagonale dans la base diabatique, elle revient à multiplier chaque composante $\psi_i(r, t)$ ($i=G, C$) de la fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ par un facteur de phase $\exp(-i\Delta tV_i(r)/2\hbar)$.
2. action de l'opérateur $\exp(-i\Delta t\underline{V}_{coup}/\hbar)$. Par analogie avec l'opérateur de rotation d'une particule de spin 1/2, on peut montrer que l'opérateur $\exp(-i\Delta t\underline{V}_{coup}/\hbar)$ transforme le fonction d'onde de la manière suivante (cf. [159] complément A_{IX}) :

$$\begin{bmatrix} \psi_G(r, t) \\ \psi_C(r, t) \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \cos \zeta & -i \sin \zeta \\ -i \sin \zeta & \cos \zeta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_G(r, t) \\ \psi_C(r, t) \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.14})$$

avec $\zeta = \Delta tV_{CG}(r)/\hbar$.

3. action de l'opérateur $\exp(-i\Delta t\underline{K}/2\hbar)$. Elle se calcule facilement dans l'espace des moments. On commence donc par prendre la transformation de Fourier rapide (FFT) de chaque composante $\psi_i(r, t)$ ($i=G, C$) de la fonction d'onde dans l'espace direct, on obtient ainsi les fonctions d'onde nucléaires $\widetilde{\psi}_i(p, t)$ dans l'espace des moments. Ces fonctions d'onde sont ensuite multipliées par un facteur de phase $\exp(-i\Delta tp^2/2M\hbar)$. Une autre FFT nous permet alors de retourner dans l'espace des coordonnées.

De cette manière, on peut calculer complètement la prédissociation de la molécule NaI. L'étape suivante est la détection de ce processus. A cette fin, on définit une fonction d'onde asymptotique $\psi_C^{as}(r, t)$ comme étant la fonction d'onde de l'état covalent pour des distances internucléaires supérieures à une certaine valeur r_{as} , valeur au-delà de laquelle la surface de potentiel $V_C(r)$ peut être considérée comme constante. Soit

$$\psi_C^{as}(r, t) = f(r)\psi_C(r, t), \quad (\text{IV.15})$$

où $f(r)$ est une fonction de coupure définissant la partie asymptotique de $\psi_C(r, t)$, c'est-à-dire une fonction valant 1 dans la région asymptotique, et 0 ailleurs [145].

La distribution de l'énergie cinétique relative des fragments est alors donnée par

$$P^{as}(E, t) \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \left| \int dr e^{ipr/\hbar} f(r)\psi_C(r, t) \right|^2, \quad (\text{IV.16})$$

où $E = p^2/2M$ est l'énergie cinétique relative des fragments. Cependant, comme la largeur des distributions de fragments calculées par la suite est très petite devant l'énergie cinétique relative moyenne \overline{E} des fragments, nous négligerons le facteur $1/\sqrt{E}$ par la suite.

Cependant, bien que la distribution énergétique des atomes neutres contienne de précieuses informations sur le train de paquets d'ondes produit par la prédissociation, elle n'est pas directement mesurable par une expérience résolue en temps. Dans ce qui suit, nous allons montrer qu'avec des impulsions de paramètres judicieusement choisis la distribution $P^{as}(E, t)$ définie ci-dessus est accessible expérimentalement par une ionisation à deux photons suivie de la détection des ions produits.

IV.2 Distribution des fragments résolue en temps

IV.2.1 Observation par ionisation à deux photons résonnante avec un niveau intermédiaire

Dans cette section, nous allons étudier en détail l'étape sonde qui va nous permettre d'observer l'évolution temporelle de la distribution des fragments. Pour cela, nous supposons qu'après un délai τ une deuxième impulsion ultracourte de durée $\tau_0 = 60$ fs et de longueur d'onde centrale $\lambda_{0_2} = 330$ nm vient sonder l'état $|C\rangle$ par ionisation à deux photons via un état intermédiaire $|R\rangle$. A la fin de la sonde, la molécule se trouve dans l'état fondamental $|I\rangle$ de l'ion NaI^+ qui corrèle asymptotiquement avec $\text{Na}^+ + \text{I}$. $|R\rangle$ ayant un fort caractère d'état de Rydberg, nous avons choisi sa courbe de potentiel V_R parallèle à celle de l'état $|I\rangle$ [150]. La fonction d'onde totale dans le continuum d'ionisation s'écrit [160, 161]

$$|\psi_I(t)\rangle = \int_0^\epsilon dE_{el} |E_{el}\rangle \psi_{E_{el}}(r, t). \quad (\text{IV.17})$$

$|E_{el}\rangle$ représente la partie électronique de la fonction d'onde totale, incluant le photoélectron éjecté avec une énergie cinétique E_{el} et les électrons de cœur de la molécule. $\psi_{E_{el}}(r, t)$ est la fonction d'onde nucléaire de l'ion lorsqu'un électron d'énergie E_{el} est éjecté. ϵ est l'énergie cinétique maximale transférable au photoélectron en l'absence d'ionisation au-dessus du seuil. Dans ce qui suit, nous ne tenons pas compte de l'interaction entre l'électron éjecté et les électrons liés. $\psi_{E_{el}}(r, t)$ est donnée par la théorie des perturbations au second ordre [154, 162]

$$\begin{aligned} \psi_{E_{el}}(r, t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \int_{\tau-2T_0}^t dt' \int_{\tau-2T_0}^{t'} dt'' e^{-i(H_I + E_{el})(t-t')/\hbar} \mu_{IR} E_2(t' - \tau) \\ & \times e^{-iH_R(t'-t'')/\hbar} \mu_{RC} E_2(t'' - \tau) e^{-iH_C(t''-\tau)/\hbar} \psi_C(r, \tau). \end{aligned} \quad (\text{IV.18})$$

μ_{RC} et μ_{IR} sont les moments dipolaires de transition, qui sont supposés constants vis-à-vis de la distance internucléaire (approximation de Condon) et indépendants de l'énergie du photoélectron éjecté. Le champ électrique $E_2(t)$ est défini par

$$E_2(t) = \frac{1}{2} A_2(t) e^{-i\omega_{0_2} t}. \quad (\text{IV.19})$$

Comme nous sommes principalement intéressés par l'observation des paquets d'ondes partiels issus de la prédissociation, la longueur d'onde de la sonde a été choisie pour être résonnante avec la transition entre les parties asymptotiques des courbes de potentiel des états $|C\rangle$ et $|R\rangle$. De cette manière, nous sommes sûrs de ne transférer dans le continuum d'ionisation que la partie asymptotique de la fonction d'onde $\psi_C(r, t)$. Notons que dans l'équation IV.18, nous avons seulement considéré la contribution de l'état covalent au processus d'ionisation, c'est à dire que nous avons négligé la contribution au signal d'ion provenant de l'état ionique. A cette longueur d'onde, une transition de l'état $|G\rangle$ vers l'état $|I\rangle$ est peu probable car fortement non-résonnante, excepté pour une très étroite

fenêtre Franck-Condon au voisinage du point de croisement, qui produit une contribution négligeable au signal d'ionisation.

La distribution $P^I(E, \tau)$ de l'énergie cinétique relative des fragments provenant de l'ion NaI^+ est donnée par [145, 146]

$$P^I(E, \tau) \propto \lim_{t \rightarrow +\infty} \int_0^\epsilon dE_{el} \left| \int dr e^{i\mathbf{p}r/\hbar} \psi_{E_{el}}(r, t) \right|^2. \quad (\text{IV.20})$$

Pour calculer numériquement $P^I(E, \tau)$ nous avons procédé à une discrétisation de l'énergie cinétique de l'électron. Après calcul de la réponse du système à l'excitation pompe-sonde, le paquet d'onde créé est propagé sur la partie asymptotique de l'état $|I\rangle$. Ce calcul est répété pour dix valeurs différentes de l'énergie cinétique E_{el} de l'électron éjecté couvrant le support du spectre de l'impulsion sonde. Après une transformation de Fourier, les dix résultats ainsi obtenus sont sommés.

A priori, il semblerait surprenant que l'étape sonde produise une distribution d'énergie cinétique relative des fragments ionisés différant radicalement de la distribution des fragments neutres sur l'état covalent. En effet, puisque les surfaces de potentiel des états covalent, de Rydberg et de l'ion sont parallèles dans la région asymptotique, une simple application du principe de Franck-Condon conduit à la conclusion que les paquets d'ondes sur les états $|C\rangle$ et $|I\rangle$ ont la même position et la même distribution d'impulsion relative. Ceci est vrai, mais uniquement sur la partie asymptotique de ces deux états. En fait, le principal effet de l'impulsion sonde est d'isoler la partie asymptotique de la fonction d'onde de celle piégée dans le puits adiabatique, nous fournissant ainsi un moyen de la détecter.

IV.2.2 Expression de la distribution des fragments dans le continuum d'ionisation

Avant de présenter à la section suivante les résultats de simulations prenant en compte toutes les caractéristiques du processus étudié (impulsions de durées finies, propagation sur des courbes de potentiel couplées), nous allons pousser un peu plus loin le calcul de $\psi_{E_{el}}(r, t)$ à partir de l'équation IV.18 afin de quantifier les conclusions énoncées au dernier paragraphe de la section précédente, à savoir que l'étape sonde décrite ci-dessus, est bien capable de sélectionner la partie asymptotique de la fonction d'onde de l'état $|C\rangle$ définie par l'équation IV.15, et que $P^I(E, \tau) \equiv P^{as}(E, t = \tau)$. A cette fin, nous utiliserons l'approximation dite des "temps courts" [162, 163], qui permet d'expliquer que les spectres de photoélectrons obtenus lors d'expériences de photoionisation pompe-sonde reflète la dynamique du paquet d'onde vibrationnel créé par l'impulsion pompe [160, 164].

L'approximation des "temps courts" est basée sur l'utilisation du théorème de Baker-Hausdorff [165]

$$e^A e^B = e^{\xi(A, B)}, \quad (\text{IV.21})$$

avec

$$\xi(A, B) = A + B + \frac{1}{2}[A, B] + \frac{1}{12}[[A, B], B] + \frac{1}{12}[[B, A], A] + \dots, \quad (\text{IV.22})$$

en ne gardant que les deux premiers termes de $\xi(A, B)$. Dans notre cas, cela revient à négliger l'opérateur énergie cinétique apparaissant dans les divers propagateurs de l'équation IV.18, ce qui conduit aux simplifications suivantes :

$$e^{iH_{\text{I}}t'/\hbar} e^{-iH_{\text{R}}t'/\hbar} = e^{iD_{\text{IR}}(r)t'/\hbar} \quad (\text{IV.23})$$

$$e^{iH_{\text{R}}t''/\hbar} e^{-iH_{\text{C}}t''/\hbar} = e^{iD_{\text{RC}}(r)t''/\hbar}, \quad (\text{IV.24})$$

où l'on a introduit le potentiel différentiel $D_{ij}(r) = V_i(r) - V_j(r)$.

Cette approximation est exacte si le potentiel différentiel est constant, sans quoi elle est d'autant mieux vérifiée que l'impulsion excitatrice est courte, que $D(r)$ varie peu dans la région où le paquet d'onde est localisé lors du processus d'excitation et que les noyaux sont massifs. Physiquement, cette approximation est valable si les impulsions sont suffisamment courtes pour que l'on puisse négliger le mouvement des noyaux durant le processus d'excitation (approximation justifiée dans notre cas, puisque nous avons des impulsions de durée $\tau_0 = 60$ fs, et une période de vibration $T_v = 1,2$ ps).

Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde nucléaire de l'ion NaI^+ devient

$$\begin{aligned} \psi_{E_{el}}(r, \tau) &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt' A_2(t' - \tau) e^{i[D_{\text{IR}}(r) - (\hbar\omega_{0_2} - E_{el})]t'/\hbar} \\ &\times \int_{-\infty}^{t'} dt'' A_2(t'' - \tau) e^{i[D_{\text{RC}}(r) - \hbar\omega_{0_2}]t''/\hbar} \psi_{\text{C}}(r, \tau), \end{aligned} \quad (\text{IV.25})$$

où l'on a omis les constantes et les termes de phase sans importance et pris la limite $t \rightarrow +\infty$. De plus, l'impulsion sonde étant nulle à l'instant τ , nous avons étendu le domaine d'intégration jusqu'à $-\infty$. $A_2(t)$ est l'amplitude gaussienne de l'impulsion sonde

$$A_2(t) = E_{0_2} e^{-(t/T_0)^2}. \quad (\text{IV.26})$$

Finalement, un calcul analogue à celui présenté à la section III.2.3 du chapitre III donne

$$\begin{aligned} \psi_{E_{el}}(r, \tau) &\propto e^{-[D_{\text{IR}}(r)/\hbar - (\omega_{0_2} - E_{el}/\hbar)]^2 T_0^2/4} e^{-[D_{\text{RC}}(r)/\hbar - \omega_{0_2}]^2 T_0^2/4} \\ &\times \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[i(D_{\text{IR}}(r) + E_{el} - D_{\text{RC}}(r)) \frac{T_0}{2\hbar\sqrt{2}} \right] \right\} \psi_{\text{C}}(r, \tau), \end{aligned} \quad (\text{IV.27})$$

où erf est la fonction erreur complexe. Si l'on tient compte de l'équation IV.2, on voit que $\psi_{\text{C}}(r, \tau)$ correspond à la fonction d'onde nucléaire de l'état covalent au centre de l'impulsion sonde. Dans l'expression IV.27, les deux gaussiennes ne prennent de valeurs notables que dans les régions de l'espace où $D_{\text{RC}}(r) - \hbar\omega_{0_2} = 0$ et $D_{\text{IR}}(r) - (\hbar\omega_{0_2} - E_{el}) = 0$, ce qui traduit simplement la conservation de l'énergie pour les transitions $|\text{C}\rangle \rightarrow |\text{R}\rangle$ et $|\text{R}\rangle \rightarrow |\text{I}\rangle$ en tenant compte du principe de Franck-Condon [149]. On peut alors considérer que sur l'intervalle de distance où la fonction d'onde $\psi_{E_{el}}(r, \tau)$ est non-nulle l'argument de la fonction erreur complexe, que l'on peut écrire sous la forme plus explicite $i[D_{\text{IR}}(r) - (\hbar\omega_{0_2} - E_{el}) - (D_{\text{RC}}(r) - \hbar\omega_{0_2})]T_0/2\hbar\sqrt{2}$, vaut zéro. Dans ces conditions, le terme entre accolades dans l'expression IV.27 vaut 1.

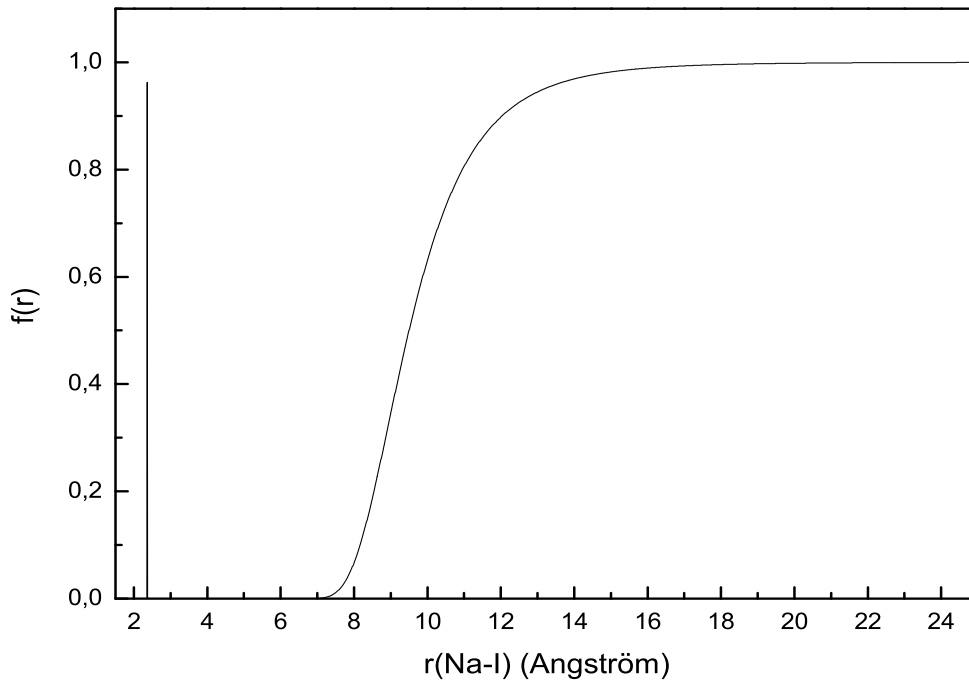


FIG. IV.3 – Fonction de coupure définissant la partie asymptotique de la fonction d'onde sur l'état $|C\rangle$ pour une impulsion sonde de $\tau_0 = 60$ fs et de longueur d'onde centrale $\lambda_{02} = 330$ nm.

De plus, si l'on tient compte du fait que la courbe de potentiel de l'état de Rydberg est quasiment parallèle à celle de l'état fondamental de l'ion, c'est à dire que $D_{\text{IR}}(r) \simeq 0 \forall r$, on voit que la distribution énergétique des fragments $P^{\text{I}}(E, \tau)$ prend la forme approchée suivante

$$P^{\text{I}}(E, \tau) \propto \left| \int dr e^{ipr/\hbar} e^{-\frac{T_0^2}{4}[D_{\text{RC}}(r)/\hbar - \omega_{02}]^2} \psi_{\text{C}}(r, \tau) \right|^2, \quad (\text{IV.28})$$

expression analogue à l'équation IV.16 avec une fonction de coupure $f(r)$ définie par

$$f(r) = e^{-\frac{T_0^2}{4}[D_{\text{RC}}(r)/\hbar - \omega_{02}]^2}. \quad (\text{IV.29})$$

$f(r)$ est tracée sur la figure IV.3 pour les paramètres de l'impulsion sonde donnés à la section IV.2.1. On peut voir qu'elle se comporte comme un filtre qui supprime complètement la partie de la fonction d'onde covalente situé en deçà de 7 \AA , excepté pour une très petite région centrée en $r \simeq 2,4 \text{ \AA}$. On peut éviter tout transfert de population depuis cette région en choisissant le délai pompe-sonde de manière à ce que le paquet d'ondes dans le puits adiabatique ne se trouve pas en $r \simeq 2,4 \text{ \AA}$ au moment de l'ionisation. La fonction d'onde dans le voisinage immédiat du point de croisement est fortement atténuée, tandis qu'au delà de $r \simeq 15 \text{ \AA}$, la fonction d'onde n'est pas affectée par l'étape sonde. En somme, en ayant recours à une transition à deux photons dont la première étape est résonnante avec un état de Rydberg de la molécule, nous avons été, d'une part, capable

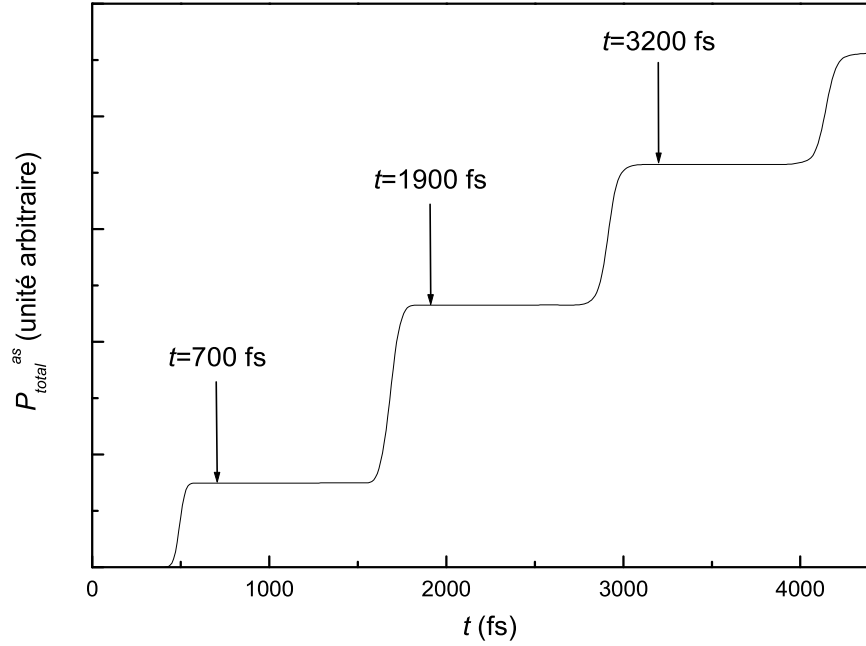


FIG. IV.4 – Probabilité $P_{total}^{as}(t)$ définie par l'équation IV.30 représentée en fonction du temps. L'allure de la courbe en forme de marches d'escalier est révélatrice du caractère discontinu du processus de prédissociation.

de définir expérimentalement la fonction d'onde asymptotique $\psi_C^{as}(r, t)$, et d'autre part, de la rendre détectable par une deuxième étape ionisant la molécule. Ainsi, moyennant les approximations décrites ci-dessus, à savoir une impulsion sonde suffisamment courte pour que l'on puisse négliger le mouvement des noyaux durant le processus d'excitation et un niveau intermédiaire presque parallèle à l'état fondamental de l'ion, l'évolution temporelle de la distribution énergétique des fragments issus de la prédissociation peut être observée dans une expérience d'ionisation pompe-sonde en détectant la distribution énergétique des ions produits. $P^I(E, \tau)$ et $P^{as}(E, t = \tau)$ doivent donc coïncider comme nous allons le vérifier numériquement à la section suivante.

IV.2.3 Résultats

IV.2.3.1 Evolution temporelle de la distribution des fragments

Dans cette section, nous considérons donc la prédissociation de la molécule NaI, étudiée numériquement avec les courbes de potentiel et la méthode de propagation de paquets d'ondes présentées ci-dessus.

Nous avons représenté sur la figure IV.4 la probabilité de dissociation totale, calculée en utilisant la fonction de coupure $f(r)$ définie à la section précédente, en fonction du

temps. Elle est définie de la manière suivante :

$$P_{total}^{as}(t) = \int dE P^{as}(E, t). \quad (IV.30)$$

On trouve la courbe bien connue en forme de marches d'escalier qui est la signature des paquets d'ondes partiels atteignant successivement la partie asymptotique de l'état covalent [140, 141, 151].

Chaque plateau apparaît à des instants T_1, T_2, \dots séparés par la période de vibration T_v de la partie de la fonction d'onde piégée dans le puits adiabatique. Autour de $T_1 = 400$ fs le premier paquet d'ondes partiel résultant du premier passage de la molécule par le point de croisement entre dans la région asymptotique, et s'y propage seul jusqu'à l'instant $T_2 = 1600$ fs où il est rejoint par un second paquet d'ondes localisé à l'entrée de la région asymptotique, c'est à dire en $r_{as} \simeq 8 \text{ \AA}$. A $t = 1900$ fs, il y a exactement deux paquets d'ondes dans cette région. Cependant, le puits adiabatique étant fortement anharmonique, le paquet d'ondes quasi-lié s'étale progressivement, de sorte que seuls les premiers passages par le point de croisement conduisent à la formation de paquets d'ondes spatialement bien séparés (environ 7 ou 8). Par la suite, le flux sur la partie asymptotique est plus continu, et les plateaux présents sur la figure IV.4 sont de moins en moins prononcés. On remarque aussi que le second plateau a une hauteur plus grande que le premier. Cette différence peut s'expliquer qualitativement à partir du raisonnement suivant : notons P_0 la population transférée dans l'état $|C\rangle$ par l'impulsion pompe. Nous savons qu'à chaque fois que le paquet d'onde quasi-lié passe par le point de croisement il y a une probabilité $P_{CG} \simeq 97\%$ pour que la population présente dans l'état $|C\rangle$ soit transférée dans l'état $|G\rangle$ et inversement. Le premier plateau correspond à la fraction P_1 de la population initiale restant sur l'état $|C\rangle$ après un passage par le point de croisement, P_1 est donc donnée par $P_1 = (1 - P_{CG})P_0$, la fraction restante ($P_{CG}P_0$) demeure dans le puits adiabatique où elle effectue une oscillation complète avant de donner une nouvelle contribution à la population asymptotique, elle passe donc deux autres fois par le point de croisement. Au total, la hauteur du second plateau est $P_2 = 2P_{CG}^2(1 - P_{CG})P_0$. Avec la valeur de P_{CG} donnée ci-dessus, on trouve que $P_2/P_1 = 2P_{CG}^2 = 1,9$, résultat en désaccord sensible avec la figure IV.4 où l'on trouve que $P_2/P_1 = 2,4$.

Cependant, une remarque s'impose vis-à-vis du raisonnement que nous venons de faire : en effet, dans ce qui précède nous avons supposé implicitement que les deux contributions donnant le second paquet d'ondes partiel s'ajoutaient de manière incohérente, mais apparemment ce n'est pas le cas. Pour voir ce qui se passe réellement, raisonnons à partir de la figure IV.2. Dans ce contexte, exprimons la fonction d'onde piégée dans le puits adiabatique en la développant sur une base d'ondes planes, soit

$$|\psi\rangle = \int a(p) |p\rangle dp, \quad (IV.31)$$

où p est l'impulsion relative des noyaux (nous avons normalisé $|\psi\rangle$ à 1, i.e. $\int |a(p)|^2 dp = 1$). Initialement, $|\psi\rangle$ se trouve dans le bras C de l'interféromètre et se propage vers la lame séparatrice. Juste après le premier passage par le point de croisement (i.e. la lame), la partie de la fonction d'onde correspondant au premier paquet d'ondes partiel est donnée

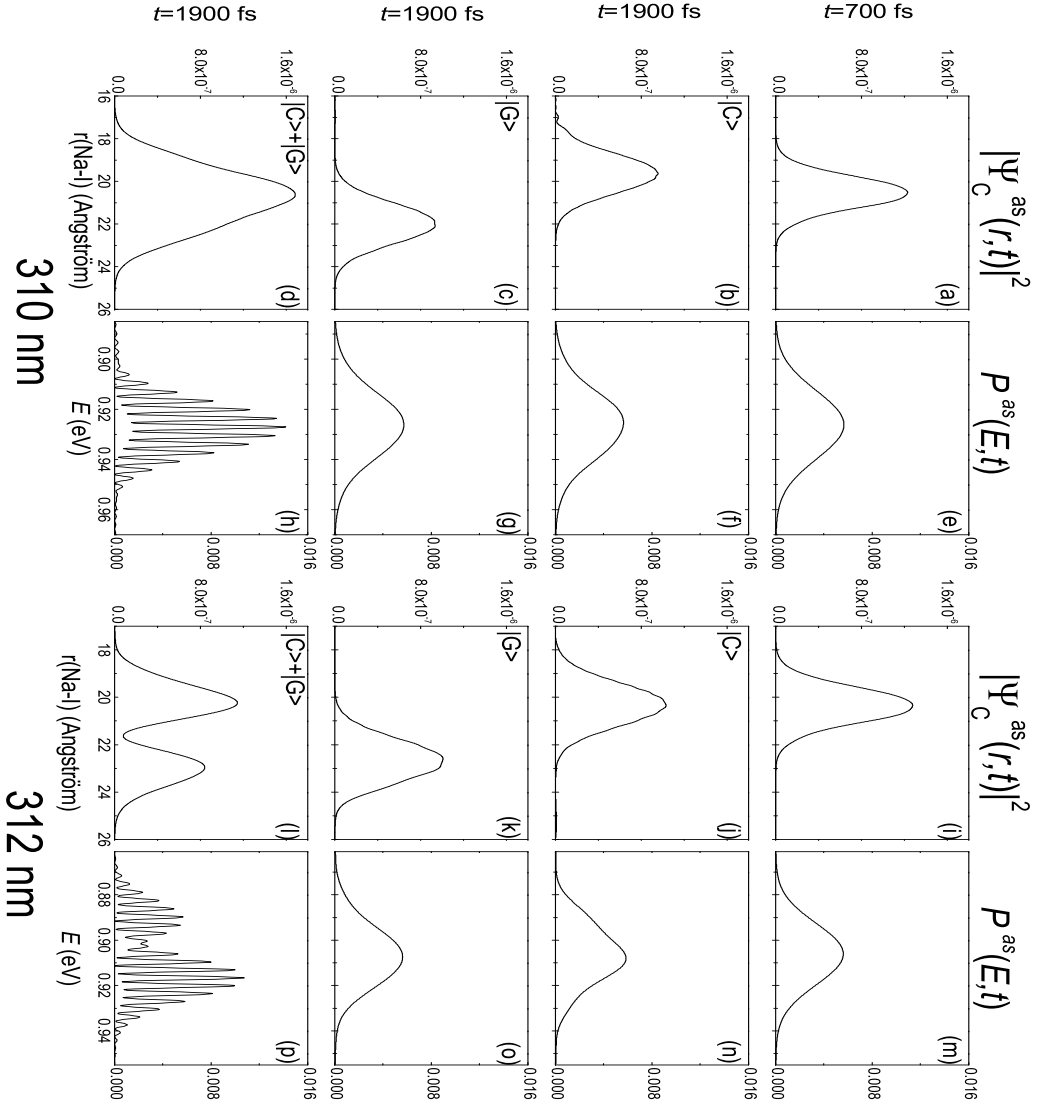


FIG. IV.5 – Evolution de la fonction d'onde asymptotique et de la distribution des fragments au cours de la prédissociation pour deux longueurs d'onde de pompe différentes : $\lambda_{01} = 310$ et 312 nm. A $t = 700$ fs, il y a un paquet d'ondes sur la partie asymptotique de l'état $|C\rangle$. Pour $t = 1900$ fs, nous avons considéré le second paquet d'ondes partiel uniquement : Les courbes allant de (b) jusqu'à (g) et de (j) jusqu'à (o) correspondent aux deux contributions donnant le second paquet d'ondes partiels, prises séparément. Les courbes (d) et (l) représentent la fonction d'onde asymptotique du second paquet d'ondes partiel. (h) et (p) sont les spectres de fragments neutres observés lorsqu'il y a deux paquets d'ondes partiels sur la partie asymptotique.

par

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sqrt{T} \int a(p) e^{i\phi_1(p)} |p\rangle dp, \quad (\text{IV.32})$$

où $T = 1 - P_{CG}$ est le facteur de transmission en intensité de la lame, qui varie lentement avec p , et que nous prenons indépendant de p . $\phi_1(p)$ est le déphasage accumulé lors de la propagation le long du bras C, déphasage dépendant de p . Ceci correspond à une population $P_1 = \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle = 1 - P_{CG}$. La partie demeurée piégée dans le puits de potentiel ($\sqrt{R} |\psi\rangle$, avec $R = P_{CG}$) passe à nouveaux par la séparatrice, générant ainsi deux paquets d'ondes d'amplitude $|\psi_C\rangle = R |\psi\rangle$ et $|\psi_G\rangle = \sqrt{RT} |\psi\rangle$ se propageant respectivement suivant les bras C et G de l'interféromètre. Au cours de leur propagation, ces ondes de matière sont dispersées, de sorte qu'après un aller-retour, juste avant le point de croisement

$$|\psi_C\rangle = R \int a(p) e^{i\phi_C(p)} |p\rangle dp \quad (\text{IV.33})$$

$$|\psi_G\rangle = \sqrt{RT} \int a(p) e^{i\phi_G(p)} |p\rangle dp, \quad (\text{IV.34})$$

où $\phi_C(p)$ et $\phi_G(p)$ sont respectivement les déphasages accumulés lors de la propagation le long des bras C et G. Après un nouveau passage par la séparatrice, il y a apparition d'un second paquet d'ondes partiel sur la partie asymptotique, de fonction d'onde $|\psi^{(2)}\rangle$ somme de deux contributions :

$$|\psi^{(2)}\rangle = R\sqrt{T} \int a(p) e^{i\phi_C(p)} |p\rangle dp + R\sqrt{T} \int a(p) e^{i\phi_G(p)} |p\rangle dp. \quad (\text{IV.35})$$

Ce qui correspond à une population

$$P_2 = \langle \psi^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \quad (\text{IV.36})$$

$$= 2P_{CG}^2 (1 - P_{CG}) \left\{ 1 + \text{Re} \left[\int |a(p)|^2 e^{i\Delta\phi(p)} dp \right] \right\}, \quad (\text{IV.37})$$

où $\Delta\phi(p) = \phi_C(p) - \phi_G(p)$. Si $\delta = \Delta\phi(p_{max}) - \Delta\phi(p_{min}) \gg 2\pi$ alors le terme d'interférence dans P_2 donne une contribution nulle, et le raisonnement fait au paragraphe précédent est valable. Dans le cas contraire, suivant la valeur de δ , on observera des interférences constructives ou destructives. Ceci est illustré sur la figure IV.5, où nous avons représenté $\psi_C^{as}(r, t)$ et $P^{as}(E, t)$ pour deux longueurs d'onde de pompe différentes : $\lambda_{0_1} = 310$ nm et 312 nm. Pour $t = 700$ fs, il n'y a qu'un seul paquet d'onde sur la partie asymptotique. Lorsque $\lambda_{0_1} = 310$ nm, l'énergie cinétique relative des fragments est légèrement plus grande, comme le montre la comparaison des courbes (e) et (m). Pour $t = 1900$ fs, il y a deux paquets d'ondes sur la partie asymptotique. Pour chaque longueur d'onde d'excitation, nous avons tracé séparément les contributions de l'état |C> (courbes (b) et (j)) et de l'état |G> (courbes (c) et (k)) au second paquet d'ondes partiel, ainsi que les spectres de fragments correspondants (courbes (f), (n), (g) et (o)). Nous avons aussi tracé le profil spatial du second paquet d'ondes partiel (courbes (d) et (l)), ainsi que la distribution des fragments résultant de l'interférence des deux premiers paquets d'ondes partiels dans

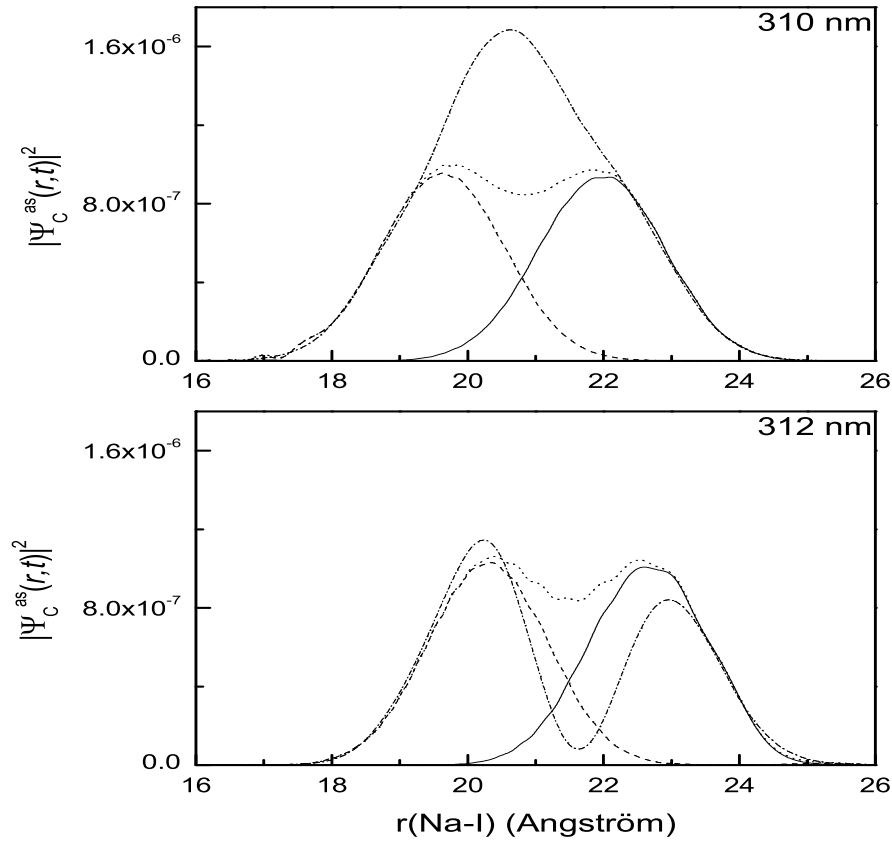


FIG. IV.6 – Phénomènes d’interférences dans la génération du second paquet d’ondes partiel. Pour chaque longueur d’onde d’excitation, nous avons représenté le carré du module de la fonction d’onde des deux contributions au second paquet d’ondes partiel prises séparément (tirets et trait plein), leur somme (pointillés) et le carré du module de la fonction d’onde du second paquet d’ondes partiel (tirets-pointillés). A 310 nm on observe un phénomène d’interférences constructives, tandis qu’à 312 nm les interférences entre les contributions provenant des états $|C\rangle$ et $|G\rangle$ sont destructives.

l’espace réciproque (courbes (h) et (p)). Comme on peut le voir, pour les deux longueurs d’onde d’excitation, les contributions provenant des chemins $|C\rangle$ et $|G\rangle$ sont légèrement décalées spatialement, mais dans un cas elles s’ajoutent de manière constructive (courbe (d)) et dans l’autre de manière destructive (courbe (l)). Ceci est confirmé par la figure IV.6 où nous avons représenté, dans l’espace direct, la fonction d’onde des deux contributions au second paquet d’ondes partiel prises séparément (tirets et trait plein), leur somme (pointillés) et la fonction d’onde du second paquet d’ondes partiel (tirets-pointillés). On remarque aussi sur la figure IV.5 (p) que le spectre des fragments présente un minimum au voisinage de 0.9 eV. Ce minimum est dû au fait qu’à cette longueur d’onde, on excite des niveaux vibrationnels avec une durée de vie très longue ($\simeq 100$ ps). Donc, à $t = 1900$ fs, ces

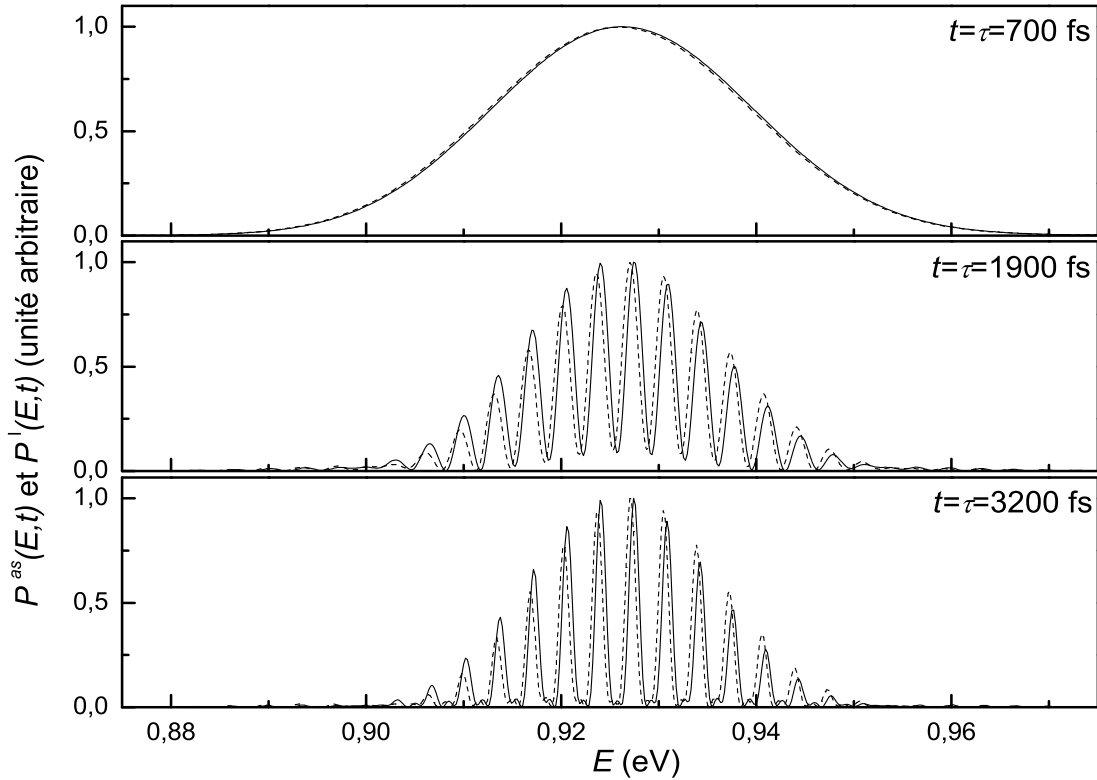


FIG. IV.7 – Spectres des fragments résolus en temps calculés à trois instants différents : les courbes en traits pleins correspondent à la distribution $P^{as}(E, t)$ des fragments neutres, donnée par l'équation IV.16, et calculée en utilisant la fonction de coupure définie par l'équation IV.29. Les courbes en tirets correspondent à la distribution $P^I(E, \tau)$ des ions produits après ionisation de la molécule par l'impulsion sonde.

états n'ont pas encore donné de contributions aux paquets d'ondes présents dans la région asymptotique, et ne sont donc pas observables dans la distribution des fragments [146, 166].

D'autre part, cette dissociation fragmentée donne lieu à des spectres de fragments transitoires radicalement différents suivant le degré d'avancement de la réaction comme l'ont souligné Meier et al. dans une étude théorique antérieure [146]. La figure IV.7 présente ces spectres $P^{as}(E, t)$ calculés à trois instants différents (700, 1900 et 3200 fs) après excitation par le laser de pompe, ainsi que les spectres des fragments ionisés $P^I(E, \tau)$ calculés pour $t \rightarrow +\infty$ après interaction de la molécule avec l'impulsion sonde appliquée aux délais $\tau = 700, 1900$ et 3200 fs respectivement. On voit que dans chaque cas $P^{as}(E, t = \tau)$ et $P^I(E, \tau)$ se superposent presque parfaitement. Puisque l'état de Rydberg a été choisi parallèle à l'état fondamental de l'ion NaI^+ [150], la transition de l'état $|R\rangle$ à l'état $|I\rangle$

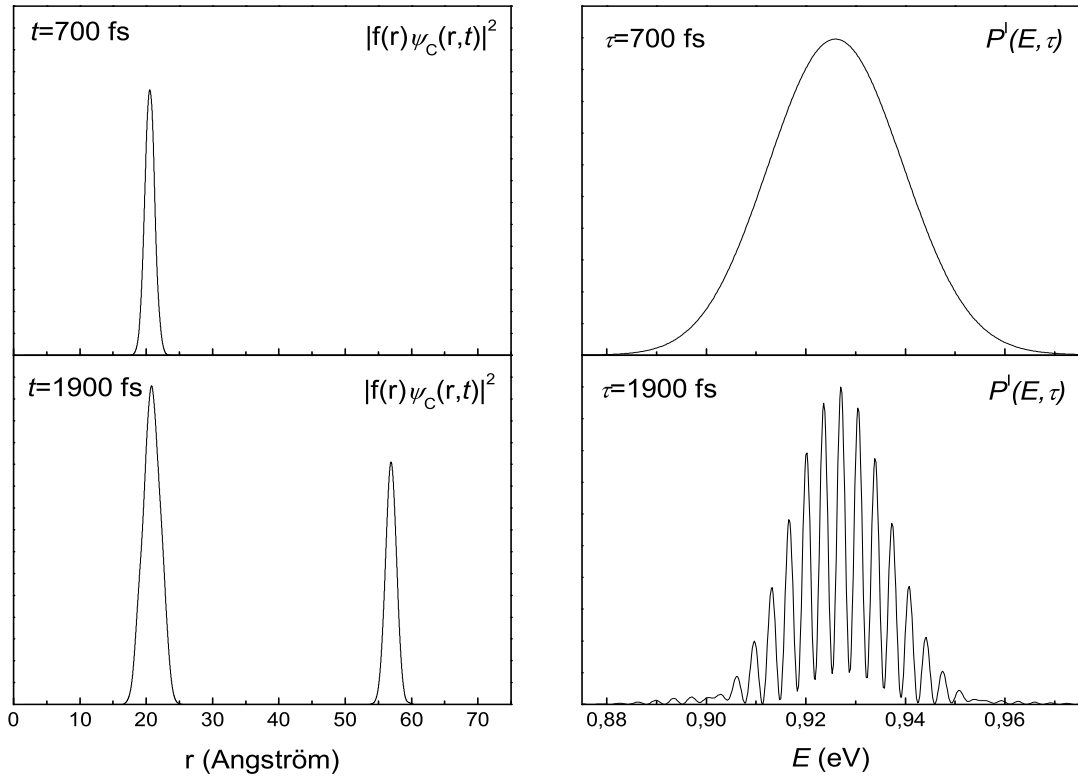


FIG. IV.8 – Lien entre la fonction d’onde asymptotique et le spectre des fragments. La fonction d’onde asymptotique est représentée sur partie gauche de la figure à $t = 700$ et 1900 fs, avec les distributions énergétiques des fragments correspondantes sur la partie droite.

n’altère pas la distribution énergétique des fragments, comme nous l’avons expliqué à la section IV.2.2 à partir de l’équation IV.27. Les différences observées entre les deux courbes proviennent du fait que durant l’impulsion sonde les noyaux peuvent se déplacer sur une petite distance, effet qui n’a pas été pris en compte lors du calcul dans l’approximation des “temps courts” de l’expression IV.27 qui prévoyait un transfert sans déformation de la distribution des fragments neutres dans le continuum d’ionisation. Ce mouvement des noyaux serait sans importance si les courbes de potentiel V_C et V_R était rigoureusement parallèles, mais ce n’est pas le cas par exemple pour $r = 20 \text{ \AA}$ ($f(r = 20 \text{ \AA}) \neq 1$ sur la figure IV.3), position à laquelle se trouve localisé un des paquets d’ondes sélectionnés par l’impulsion sonde (cf. figure IV.8).

L’évolution en fonction du temps de l’allure de la distribution énergétique des fragments s’explique de la manière suivante : à $t = 700$ fs, un seul paquet d’onde se trouve sur la partie asymptotique de l’état $|C\rangle$ (cf. figure IV.4). Il est alors promu dans le continuum d’ionisation par l’impulsion sonde. Dans l’espace direct, ce paquet d’onde a une forme

gaussienne. Par transformée de Fourier de ce paquet d'onde on obtient le profil du spectre des fragments dans l'espace réciproque en fonction de l'impulsion relative p , ou encore en fonction de l'énergie cinétique relative $E = p^2/2M$, et qui est représenté sur la figure IV.7. Ce spectre est équivalent à celui que l'on obtiendrait par dissociation directe de la molécule, étant donné que le premier paquet d'onde partiel est issu d'un paquet d'onde qui n'a jamais oscillé dans le puits adiabatique. Il ne transporte donc pas d'information concernant le mouvement quasi-lié du reste de la fonction d'onde, ce qui explique l'absence de résonances dans le spectre des fragments [145]. La situation est différente à $t = 1900$ fs (deuxième plateau sur la figure IV.4). Il y a maintenant deux paquets d'onde bien séparés dans la partie asymptotique, et comme ils sont mutuellement cohérents, ils vont pouvoir interférer. Ces interférences sont visibles dans le spectre des fragments, et sont encore plus prononcées à $t = 3200$ fs où un troisième paquet d'ondes partiel a rejoint la partie asymptotique (figure IV.7). Au fur et à mesure que la molécule prédissocie, de plus en plus de paquets d'ondes partiels atteignent la région asymptotique et contribuent à la distribution énergétique des fragments, dont les structures s'affinent de plus en plus. Lorsque la molécule a entièrement dissocié, le spectre des fragments s'identifie avec le spectre d'absorption de la molécule, la largeur des raies de résonance étant alors déterminée par la durée de vie de l'état prédissocié. Une analyse semi-classique détaillée des résonances de l'état quasi-lié et de leur durée de vie est donnée dans la référence [166].

Afin de mieux cerner le lien existant entre la fonction d'onde asymptotique et la distribution des fragments accessible expérimentalement, nous allons étudier plus en détail les situations associées aux instants $t = 700$ fs et $t = 1900$ fs. La figure IV.8 représente la fonction d'onde asymptotique, i.e. $f(r)\psi_C(r, t)$, à ces deux instants avec les spectres $P^I(E, \tau)$ correspondants que l'on pourrait détecter si une impulsion ionisait la molécule à ces instants. 700 fs après excitation de la molécule par l'impulsion pompe, on voit qu'il y a un seul paquet d'onde, provenant du premier passage du paquet d'onde quasi-lié par le point de croisement, localisé en $r_1 \simeq 20,5$ Å. A cette distance $f(r)$ vaut pratiquement 1, de sorte que le processus d'ionisation à deux photons sélectionne juste ce paquet d'onde sans le modifier. Le spectre correspondant est une gaussienne centrée en $\bar{E} \simeq 0,925$ eV, énergie déterminée par la longueur d'onde centrale de l'impulsion pompe et l'énergie initiale de la molécule. Dans la partie inférieure de la figure IV.8, sont représentées les mêmes quantités, mais à $t = 1900$ fs. Le premier paquet d'onde, maintenant localisé en $r_1 \simeq 57$ Å, a été rejoint par un deuxième localisé en $r_2 \simeq 20,5$ Å. Le spectre des fragments associé n'est rien d'autre que la transformée de Fourier de ces deux paquets d'ondes. Il est caractérisé par une enveloppe gaussienne centrée à la même valeur moyenne \bar{E} que précédemment, multipliée par un terme d'interférence dont l'interfrange vaut h/T_v . La séparation spatiale $\Delta r = r_2 - r_1$ entre les deux paquets d'ondes partiels correspond à un délai temporel $\Delta t = \Delta r \times \sqrt{M/2\bar{E}}$ qui est égal à 1,2 ps, c'est à dire à une période d'oscillation dans le puits adiabatique.

A partir de la figure IV.8 on voit que, du fait des interférences, la probabilité de trouver des fragments avec une énergie cinétique relative comprise entre $E - \Delta E/2$ et $E + \Delta E/2$ évolue de manière complètement différente suivant que l'on considère une énergie correspondant à une résonance, ou une énergie se trouvant entre deux résonances consécutives.

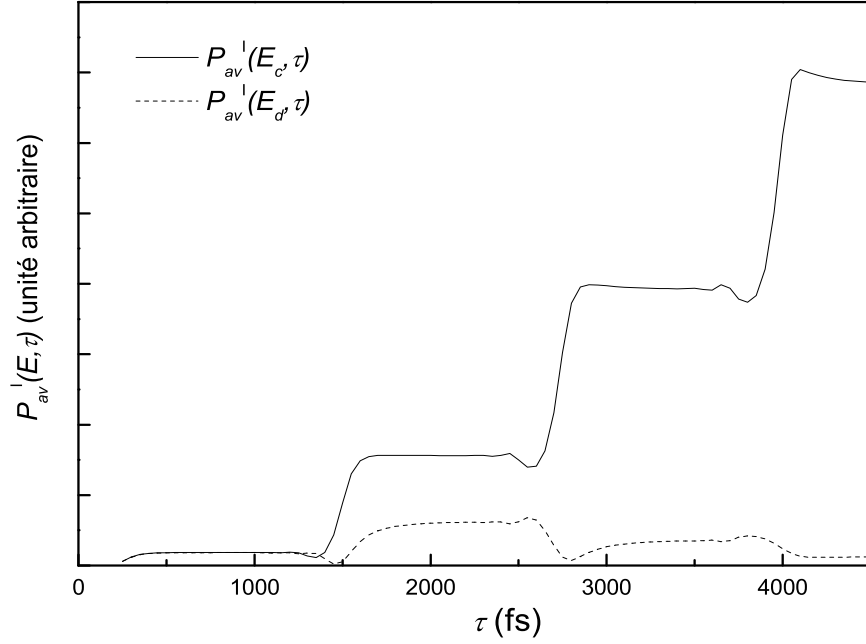


FIG. IV.9 – Evolution temporelle de la distribution énergétique des fragments ionisés $P_{av}^I(E, \tau)$ pour deux valeurs de l'énergie cinétique relative correspondant à des interférences constructives (E_c) et destructives (E_d).

La figure IV.9 représente l'évolution en fonction du délai τ de

$$P_{av}^I(E, \tau) = \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} dE' P^I(E', \tau), \quad (IV.38)$$

calculée pour deux valeurs voisines de l'énergie relative (nous discutons à la section IV.2.4 de la possibilité de détecter ces deux énergies très proches). Ces valeurs $E_c = 0,9270$ eV et $E_d = 0,9283$ eV correspondent respectivement à un maximum et à un minimum de la distribution des fragments pour $t \rightarrow +\infty$. Dans un premier temps, lorsqu'il n'y a qu'un seul paquet d'ondes sur l'asymptote, la quantité de fragment s'accroît de la même manière pour les deux énergies considérées. L'arrivée du paquet d'ondes suivant provoque un accroissement de nombre d'ions dans les deux cas, mais moins prononcé pour $E = E_d$. L'évolution de la hauteur des plateaux successifs de la courbe correspondant à l'énergie E_c est différente de celle observée pour le signal intégré de la figure IV.4. Ceci s'explique simplement par le fait que lorsqu'on évalue le signal intégré le terme d'interférences est moyenné sur l'ensemble de la distribution des énergies, il donne donc une contribution faible, alors qu'il donne une contribution maximale dans le cas de la courbe $P_{av}^I(E_c, \tau)$. En ce qui concerne la courbe $P_{av}^I(E_d, \tau)$, chaque nouveau paquet d'ondes présent dans la région asymptotique apporte une contribution supplémentaire au signal d'ion, mais qui s'ajoute aux précédentes de manière destructive, d'où la décroissance progressive de la courbe.

IV.2.3.2 Dépendance de la résolution en énergie en fonction du délai pompe-sonde

L'évolution de la résolution de la distribution des fragments en fonction du délai τ peut-être interprétée de deux manières différentes. Une première approche consiste à relier la résolution énergétique au principe d'incertitude [145]. En effet, aux premiers instants de la prédissociation ($500 \leq \tau \leq 1600$ fs) la fraction de molécules ayant dissocié est représentée par un paquet d'ondes spatialement localisé, donc l'incertitude Δr sur la distance entre les fragments est faible, ce qui correspond en vertu de la relation d'incertitude à une incertitude Δp sur l'impulsion relativement grande. Ultérieurement le nombre de paquets d'ondes sur la partie asymptotique s'accroît, et les molécules ayant dissocié sont localisées sur une portion de l'espace Δr de plus en plus large au fur et à mesure que le processus de prédissociation avance, et par voie de conséquence, l'incertitude sur la distribution des fragments devient de plus en plus petite. La limite ultime de l'incertitude Δp est atteinte lorsque la molécule a entièrement dissocié. La largeur des raies de résonance est alors fixée par la durée de vie de l'état quasi-lié.

La deuxième approche définit la résolution énergétique ΔE comme étant la largeur de la plus fine des structures observables dans la distribution des fragments ionisés. Cette résolution est constante sur chacun des plateaux de la figure IV.4, mais elle change brusquement de valeur lorsqu'on passe d'un plateau au suivant (voir figure IV.7). Le produit $\Delta E \times \tau$ présente alors une variation en dents de scie en fonction du délai τ . Mais dans tous les cas, la largeur spectrale de l'impulsion sonde n'affecte pas la résolution énergétique.

IV.2.4 Conclusion : faisabilité de l'expérience

Dans cette partie, nous avons étudié l'évolution temporelle des fragments apparaissant dans un processus de prédissociation. Nous avons montré, en utilisant la molécule NaI comme exemple, qu'avec des lasers de paramètres judicieusement choisis il était possible d'observer la distribution énergétique des fragments neutres dans le continuum d'ionisation via un processus d'ionisation à deux photons résonnant avec un niveau intermédiaire (R2PI, resonance enhanced two-photon ionization). Expérimentalement, l'énergie des ions Na^+ ainsi produits peut être détectée en utilisant des techniques de temps de vol ou d'imagerie d'ions. Nous avons montré que la distribution d'énergie cinétique relative des ions était très proche de la distribution d'énergie cinétique relative des fragments présents sur la canal de dissociation. En effet, dans la limite où les impulsions lumineuses utilisées sont suffisamment courtes devant la période de vibration des noyaux, la distribution des fragments est déterminée par la fonction d'onde de l'état covalent dissociatif, multipliée par une fonction de coupure sélectionnant uniquement la partie asymptotique de la fonction d'onde, c'est à dire celle correspondant aux molécules étant déjà dissocié. De cette manière, il est possible d'analyser les fragments tandis que le processus de dissociation n'est pas encore terminé. Ainsi, l'évolution temporelle de la distribution énergétique des fragments peut être mesurée en temps réel.

La molécule NaI est particulièrement intéressante à plusieurs titres : d'une part le processus de prédissociation est suffisamment lent pour que l'on puisse suivre l'évolution de la distribution des fragments, d'autre part sa structure électronique est telle que les

longueurs d'onde nécessaires pour réaliser l'expérience pompe-sonde peuvent être aisément obtenues à partir des sources lasers femtosecondes disponibles à l'heure actuelle. En fait, ce n'est que récemment qu'une expérience avec détection du nombre d'ions Na^+ et NaI^+ en fonction du délai pompe-sonde a été réalisée [153]. L'étape suivante serait de combiner ce type d'expériences avec une mesure de la distribution en énergie des ions Na^+ , ce qui nécessite une résolution énergétique ΔE meilleure que 3,5 meV (écart d'énergie entre les niveaux vibrationnels considérés ici), soit $\Delta E \simeq 1$ meV, pour une énergie cinétique totale d'environ 0,9 eV ($\Delta E/E \simeq 0,1\%$).

De plus, dans le modèle présenté ci-dessus, nous avons négligé le rôle de la rotation de la molécule. L'effet de ce degré de liberté supplémentaire est expliqué qualitativement ci-dessous. L'impulsion pompe excite une molécule se trouvant initialement dans l'état rotationnel $|J\rangle$ de l'état fondamental électronique $|G\rangle$, dans les états rotationnels $|J' = J + 1\rangle$ et $|J' = J - 1\rangle$ de l'état $|C\rangle$ (transition parallèle). Chacun de ces états donne une distribution énergétique des fragments ayant une énergie cinétique relative moyenne \bar{E} et un espacement des résonances différents [143]. La distribution énergétique observée étant la moyenne (avec une loi statistique de Boltzmann) de toutes les contributions associées à la distribution rotationnelle initiale de la molécule, on observe un élargissement des structures du spectre des fragments de l'ordre de $k_B T$, où T est la température des molécules. A $T = 873$ K (température à laquelle ont été faites les expériences de Zewail), cela correspond à un élargissement d'environ 75 meV, c'est à dire à un brouillage complet des franges d'interférence. On peut minimiser ce phénomène de brouillage en travaillant avec des molécules "froides" obtenues par exemple en réalisant l'expérience dans un jet moléculaire.

Nous allons maintenant discuter de deux techniques susceptibles d'être mises en œuvre pour détecter la distribution d'énergie cinétique des fragments au cours d'une expérience pompe-sonde. Il s'agit de l'imagerie d'ions [167] et de la spectroscopie à temps de vol d'atomes de Rydberg [168]. Nous avons choisi celles-ci en particulier, car elles nous semblent les plus prometteuses à l'heure actuelle. Lorsqu'on utilise l'imagerie d'ions, le résultat final de l'expérience pompe-sonde est la production d'ions Na^+ par R2PI. Ces ions sont ensuite accélérés par une lentille électrostatique dans la direction d'une galette à microcanaux (MCP, microchannel plate) suivie d'un écran phosphorescent. Cette lentille est conçue de manière à ce que les ions ayant le même vecteur vitesse initial soient focalisés en un même point de l'écran phosphorescent, ceci quelle que soit leur position. Par une procédure d'inversion, on peut reconstruire la distribution tridimensionnelle des vitesses des ions Na^+ à partir de l'image bidimensionnelle de l'écran. Dans le laboratoire de M. Vrakking (AMOLF, Amsterdam), l'application de cette technique a permis d'obtenir une résolution de 14 meV pour des électrons d'énergie $E = 0,62$ eV ($\Delta E/E = 2,2\%$) issus de la photoionisation d'atomes d'argon métastables. Dans cette expérience, la résolution était limitée par la caméra CCD utilisée pour enregistrer les images. Nous estimons que, dans les années à venir, une amélioration de cette technique devrait conduire à une résolution de l'ordre de 0,2-0,5%, satisfaisant ainsi aux exigences de l'expérience proposée. Jusqu'à présent, la technique ayant donnée la meilleure résolution dans une expérience de mesure de distributions d'énergie cinétique de photofragments est la spectroscopie à temps de vol d'atome de Rydberg développée par Welge et al. [168]. Dans cette technique, le fragment que l'on désire détecter est excité dans un état de Rydberg métastable. Le temps de vol

des atomes de Rydberg dérivant vers un détecteur (où les atomes sont ionisés et les ions résultants comptés) est enregistré par un ordinateur. Dans leurs expériences, Welge et al. ont obtenu une résolution en énergie cinétique $\Delta E/E$ de 0,3-0,4% typiquement, et sont même descendus jusqu'à 0,1%. L'extension de cette technique à la détection d'atomes de sodium semble faisable, l'excitation d'états de Rydberg de haute énergie dans des expériences pompe-sonde ayant été démontrée dans le dimère d'iode [127]. Un désavantage de cette technique par rapport à l'imagerie d'ions est qu'on ne peut détecter qu'une faible fraction des atomes de sodium (i.e. ceux qui se déplacent dans la direction du détecteur). Notons aussi l'expérience récemment réalisée par Stapelfeldt et al. [138], dans laquelle avec deux impulsions de 110 fs séparées de 310 fs, ils génèrent deux paquets d'ondes sur un état dissociatif de la molécule I_2 . Les auteurs détectent ensuite la distribution des fragments par ionisation multiphotonique et la dépendance radiale de la fonction d'onde par explosion coulombienne, avec une résolution en énergie de l'ordre de 4 meV (soit $\Delta E/E \simeq 5\%$). L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de contrôler l'espacement des pics dans la distribution des fragments en jouant sur le délai entre les deux impulsions pompe, et ainsi s'adapter à la limite de résolution du détecteur.

La prédissociation de NaI considérée ici est un cas idéal pour discuter du problème de la détection résolue en temps et en énergie de la distribution des fragments. Cependant, les idées développées pour NaI s'appliquent aussi si l'on envisage des situations plus complexes. Parmi celles-ci, nous allons discuter brièvement de la prédissociation de IBr et de la photodissociation des molécules polyatomiques. La molécule IBr est un système de référence pour l'étude de réactions de prédissociation moléculaire résultant d'un couplage de force intermédiaire entre deux surfaces de potentiel diabatiques. Dans ce système, ni la représentation diabatique, ni la représentation adiabatique ne permettent d'avoir une description satisfaisante de la spectroscopie et de la dynamique de la molécule. La dynamique du paquet d'ondes vibrationnel créé par l'impulsion pompe est compliquée par le caractère fortement oscillant de la durée de vie des états vibrationnels excités [169, 170]. On s'attend à observer dans la distribution des fragments résolue en temps et en énergie des structures nécessitant une résolution comparable à celle de NaI. Une autre classe de systèmes, où la mesure résolue en temps et en énergie de la distribution des photofragments, semble être très prometteuse est constituée par les molécules polyatomiques. Nous l'avons vu à la section IV.2.3 que pour les molécules diatomiques il existait une forte relation entre les comportements observés dans le domaine temporel et dans le domaine énergétique. Cependant, pour les molécules polyatomiques, la situation est relativement différente du fait du grand nombre de degrés de liberté impliqués dans le problème. En général une mesure résolue en temps du processus de dissociation nous apportera peu d'information sur la distribution énergétique des fragments produits au cours de la dissociation. Maintenant, si l'on fait une mesure résolue simultanément en temps et en énergie, les deux types d'informations ainsi obtenus ont de fortes chances de se renforcer l'un l'autre, révélant par exemple l'existence de plusieurs mécanismes en compétition dans la dissociation (chacun ayant son propre comportement temporel et sa propre distribution énergétique de fragments), ou encore, permettant de savoir si le processus de dissociation est statistique ou non [171].

IV.3 Manipulation de la distribution des fragments

Dans la partie précédente, nous avons vu que la prédissociation de la molécule NaI conduisait à une succession de paquets d'ondes partiels sur la partie asymptotique de l'état covalent et que par interaction résonnante de la molécule avec la lumière, il était possible d'agir sur la fonction d'onde asymptotique tout en laissant intact le paquet d'ondes piégé dans le puits de potentiel adiabatique. Nous allons tirer parti de ces différentes constatations pour développer un schéma de contrôle du processus de prédissociation.

IV.3.1 Principe

D'abord, revenons sur l'expression de la fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ de la molécule prédissociant. Dans les sections précédentes, nous avons vu qu'il était possible de définir théoriquement, mais aussi expérimentalement une fonction de coupure $f(r)$ permettant de séparer $|\psi(t)\rangle$ en deux parties :

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{int}(t)\rangle + |\psi^{as}(t)\rangle. \quad (\text{IV.39})$$

Dans la base diabatique, la fonction d'onde interne $|\psi^{int}(t)\rangle$ s'écrit

$$|\psi^{int}(t)\rangle = \psi_C^{int}(r, t) |C\rangle + \psi_G(r, t) |G\rangle, \quad (\text{IV.40})$$

avec $\psi_C^{int}(r, t) = [1 - f(r)]\psi_C(r, t)$. Tandis que la fonction d'onde asymptotique associée aux molécules ayant déjà dissociées est

$$|\psi^{as}(t)\rangle = \psi_C^{as}(r, t) |C\rangle, \quad (\text{IV.41})$$

avec $\psi_C^{as}(r, t) = f(r)\psi_C(r, t)$. D'autre part, dans la région asymptotique les atomes de sodium et d'iode n'interagissent plus et le mouvement des noyaux a lieu sur une surface de potentiel plate. Dans ces conditions, le vecteur d'état électronique $|C\rangle$ est simplement égal au produit tensoriel des fonctions d'onde atomiques des deux atomes dans leurs états fondamentaux respectifs. Soit

$$|\psi^{as}(t)\rangle = \psi_C^{as}(r, t) |\text{Na}(3s)\rangle |I(5p^5)\rangle. \quad (\text{IV.42})$$

Comme le montrent les équations précédentes, l'état du système ne peut pas s'écrire sous la forme d'un état produit d'une fonction d'onde nucléaire par une fonction d'onde électronique, il s'agit donc d'un état intriqué [172]. Cette intrication traduit simplement le fait que le paquet d'ondes créé par l'impulsion pompe évolue sur deux surfaces de potentiel couplées. Elle perdure jusqu'à ce que la molécule ait complètement dissocié. La fonction d'onde du système se réduit alors à la fonction d'onde asymptotique pour laquelle tous les paquets d'ondes nucléaires partiels ont la même fonction d'onde électronique.

Maintenant, comment allons nous procéder pour manipuler la distribution des fragments ? Tout simplement en utilisant une impulsion ultracourte résonnante avec une transition électronique entre la région asymptotique de l'état $|C\rangle$ et un autre état. Ainsi nous pouvons manipuler la fonction d'onde électronique asymptotique sans affecter la fonction

d'onde interne. De plus, comme l'indique l'expression IV.41 les manipulations effectuées sur la fonction d'onde électronique se répercutent sur la fonction d'onde nucléaire. Donc, en appliquant plusieurs impulsions de contrôle à des instants bien définis entre la pompe et la sonde, on peut manipuler la fonction d'onde nucléaire via la fonction d'onde électronique, et comme le processus de contrôle décrit ci-dessus permet de préserver la cohérence du ou des paquets d'ondes partiels manipulés avec les paquets d'ondes suivants, l'effet résultant se reflètera dans la distribution énergétique des fragments.

Puisque la fonction d'onde électronique dans la région asymptotique est un produit tensoriel de fonctions d'onde atomiques, on pourra manipuler facilement le système en excitant l'un des deux atomes. En définitive, l'action de l'impulsion de contrôle sur la molécule se ramène à l'interaction d'un atome à deux niveaux avec une impulsion lumineuse. L'étude de ce problème a permis de mettre en évidence plusieurs processus permettant de manipuler l'état du système atomique au travers de son interaction avec une impulsion lumineuse intense [19], processus parmi lesquels on trouve : les oscillations de Rabi à et hors résonance, le transfert adiabatique de population avec une impulsion à dérive de fréquence. Dans ce qui suit, nous allons étudier plus particulièrement les schémas de contrôle mettant en jeu des oscillations de Rabi à résonance et le transfert adiabatique de population. Notons que les oscillations de Rabi sont communément utilisées en électrodynamique quantique en cavité pour manipuler des états intriqués de l'atome et du rayonnement [173], tandis que les passages adiabatiques rapides ont été utilisés avec succès pour effectuer des transferts de population efficaces et sélectifs dans des systèmes à plusieurs niveaux complexes (molécule I_2) [21].

Nous avons choisi d'exciter la transition $3s \rightarrow 3p$ du sodium à 589 nm. Selon la nature des impulsions de contrôle utilisées, nous sonderons soit l'état $|Na(3p)\rangle$ (noté dorénavant $|3p\rangle$) avec une impulsion de 60 fs à 390 nm, soit les états $|3s\rangle$ et $|3p\rangle$ avec une impulsion centrée en $\lambda_{0_2} = 330$ nm. Le choix de la raie D du sodium comme transition de contrôle présente les deux avantages suivants : il faut d'une part que le processus de contrôle ne vienne pas "interférer" avec l'étape de détection de la distribution des fragments par ionisation à un ou deux photons. Ce qui est le cas lorsqu'on travaille à 589 nm. D'autre part, nous disposons d'une expression analytique pour la courbe de potentiel de l'état $|E\rangle$ corrélant asymptotiquement avec $Na(3p)+I(5p^5)$. Cette expression est issue de simulations visant à reproduire les signaux de fluorescence observés par Zewail et al. lors de ses premières expériences sur NaI [147]. La courbe de potentiel $V_E(r)$ est représentée en tirets sur la figure IV.10.

IV.3.2 Oscillation de Rabi

IV.3.2.1 Présentation générale

Dans un premier temps, nous allons considérer le cas où l'on applique à la molécule une seule impulsion de contrôle d'aire θ quelconque^a. Le timing de la séquence d'impulsions est le suivant : à $t = 0$ l'impulsion pompe crée le paquet d'onde initial. Celui-ci se propage jusqu'au point de croisement des surfaces de potentiel covalente et ionique. Là, une fraction

^aRappelons que si $\Omega(t)$ est la pulsation de Rabi de l'impulsion, l'aire θ est définie par $\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\Omega(t)$.

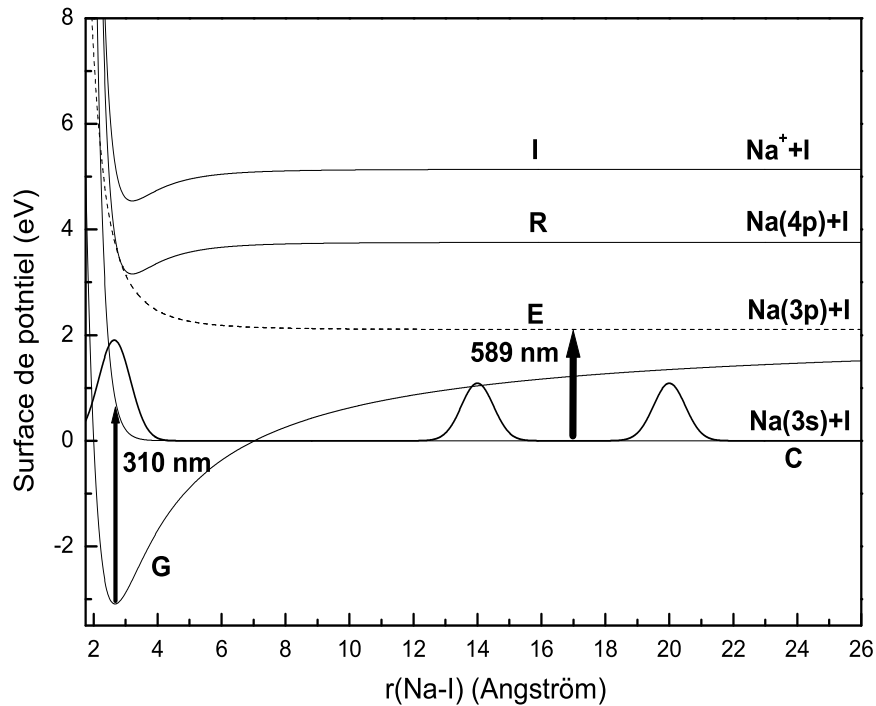


FIG. IV.10 – Courbes de potentiel intervenant dans la manipulation de la prédissociation de la molécule NaI. Figurent aussi les longueurs d'onde de la pompe et de l'impulsion de contrôle. Les niveaux sondés varient selon la nature de l'impulsion de contrôle (voir texte).

du paquet d'onde poursuit son chemin sur l'état dissociatif $|C\rangle$ tandis que la partie restante oscille dans le puits de potentiel adiabatique. A $t \simeq 500$ fs, le premier paquet d'onde partiel pénètre dans la région asymptotique. Il y demeure seul jusqu'à $t \simeq 1600$ fs où il est rejoint par un second paquet d'ondes (cf. figure IV.4). On dispose donc d'un laps de temps d'environ 1,1 ps pour manipuler de paquet d'onde à l'aide d'une impulsion de contrôle de durée 60 fs. Celle-ci est appliquée à un délai τ' entre impulsions pompe et contrôle égal à 800 fs. L'impulsion sonde est appliquée 1,9 ps après l'impulsion pompe, quand le second paquet d'ondes partiel se trouve dans la région asymptotique. Sa longueur d'onde centrale égale à 330 nm fait qu'elle ionise simultanément les états $|3s\rangle$ et $|3p\rangle$. Les spectres de photoélectrons obtenues par photoionisation à partir de ces deux états ne se recouvrent pas, leurs contributions au signal d'ions s'ajoutent de manière incohérente. Dans ce qui suit, nous allons calculer l'évolution de la distribution des fragments en fonction de l'aire de l'impulsion contrôle.

Le traitement numérique du schéma de contrôle précédent est analogue à la méthode présentée à la section IV.1.2. Cependant, nous devons non seulement propager le paquet d'onde initial sur les surfaces de potentiel couplées, mais aussi tenir compte

du fort couplage induit par l'impulsion de contrôle entre les états $|C\rangle$ et $|E\rangle$ que l'on ne peut pas traiter de manière perturbative. Pour résoudre ce problème nous nous plaçons dans l'approximation quasi-résonnante, puis effectuons une transformation unitaire permettant d'habiller les niveaux d'énergie moléculaires avec les photons de l'impulsion de contrôle, d'énergie $\hbar\omega_{0_3}$. Dans la base $\{|G\rangle, |C\rangle, |E\rangle\}$, le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle = \psi_G(r, t) |G\rangle + \psi_C(r, t) |C\rangle + \psi_E(r, t) |E\rangle$, et la nouvelle matrice hamiltonienne s'écrit

$$\underline{H}(t) = \underline{H}_0 + \underline{H}_R(t), \quad (\text{IV.43})$$

avec

$$\underline{H}_0 = \begin{bmatrix} T + V_G(r) & V_{CG}(r) & 0 \\ V_{CG}(r) & T + V_C(r) & 0 \\ 0 & 0 & T + V_E(r) - \hbar\omega_{0_3} \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.44})$$

et

$$\underline{H}_R(t) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar\Omega(t - \tau')/2 \\ 0 & -\hbar\Omega(t - \tau')/2 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{IV.45})$$

$\Omega(t)$ est la pulsation de Rabi de l'impulsion de contrôle, reliée à son amplitude $A_3(t)$ par

$$\Omega(t) = \frac{\mu_{EC}}{\hbar} \times A_3(t). \quad (\text{IV.46})$$

Pour nos simulations, nous avons choisi une amplitude gaussienne, i.e.

$$A_3(t) = E_{0_3} e^{-(t/T_0)^2}, \quad (\text{IV.47})$$

et un moment dipolaire de transition μ_{EC} indépendant de r et égal au moment de la transition $3s \rightarrow 3p$ du sodium. Dans ces conditions, la relation liant l'aire de l'impulsion et les trois quantités E_{0_3} , T_0 et μ_{EC} est

$$\theta = \frac{\mu_{EC}}{\hbar} E_{0_3} T_0 \sqrt{\pi}. \quad (\text{IV.48})$$

Dans la base des états moléculaires habillés, l'hamiltonien $\underline{H}(t)$ est une fonction lentement variable du temps. Si le pas de temps de la propagation est suffisamment petit pour que l'on puisse considérer que l'enveloppe de l'impulsion de contrôle ne varie pas entre t et $t + \Delta t$, alors l'évolution du système est donnée par [101]

$$\begin{bmatrix} \psi_G(r, t + \Delta t) \\ \psi_C(r, t + \Delta t) \\ \psi_E(r, t + \Delta t) \end{bmatrix} = e^{-i\Delta t \underline{H}(t)/\hbar} \begin{bmatrix} \psi_G(r, t) \\ \psi_C(r, t) \\ \psi_E(r, t) \end{bmatrix}. \quad (\text{IV.49})$$

L'évaluation du propagateur $e^{-i\Delta t \underline{H}(t)/\hbar}$ est analogue à celle présentée à la section IV.1.2 : on sépare l'hamiltonien \underline{H}_0 en trois contributions \underline{K} , \underline{V} et \underline{V}_{coup} , avec

$$\underline{K} = \begin{bmatrix} T & 0 & 0 \\ 0 & T & 0 \\ 0 & 0 & T \end{bmatrix}, \quad T = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2}, \quad (\text{IV.50})$$

$$\underline{V} = \begin{bmatrix} V_G(r) & 0 & 0 \\ 0 & V_C(r) & 0 \\ 0 & 0 & V_E(r) - \hbar\omega_{0_3} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.51})$$

et

$$\underline{V}_{coup} = \begin{bmatrix} 0 & V_{GC}(r) & 0 \\ V_{CG}(r) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{IV.52})$$

Puis on effectue la décomposition suivante

$$e^{-i\Delta t \underline{H}(t)/\hbar} \simeq e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar} \underline{K}} e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar} \underline{V}} e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar} \underline{H}_R(t)} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar} \underline{V}_{coup}} e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar} \underline{H}_R(t)} e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar} \underline{V}} e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar} \underline{K}}, \quad (\text{IV.53})$$

dans laquelle l'opérateur $e^{-i\Delta t \underline{H}_R(t)/2\hbar}$ se comporte de la même manière que le terme $e^{-i\Delta t \underline{V}_{coup}/\hbar}$ (cf. équations IV.52 et IV.14), soit

$$e^{-i\Delta t \underline{H}_R(t)/2\hbar} \begin{bmatrix} \psi_G(r, t) \\ \psi_C(r, t) \\ \psi_E(r, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \xi & -i \sin \xi \\ 0 & -i \sin \xi & \cos \xi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_G(r, t) \\ \psi_C(r, t) \\ \psi_E(r, t) \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.54})$$

avec $\xi = -\Omega(t - \tau')\Delta t/4$.

Les distributions des fragments obtenues pour différentes valeurs de l'aire de l'impulsion de contrôle sont représentées sur la partie gauche de la figure IV.11. Pour cette simulation deux valeurs consécutives de θ sont séparées par $\pi/5$. Lorsque $\theta = 0$, le premier paquet d'ondes partiel n'est pas modifié, et la distribution des fragments est identique à celle représentée sur la figure IV.7. Au fur et à mesure que θ se rapproche de π , une fraction de plus en plus importante du premier paquet d'ondes est transférée dans l'état $|3p\rangle$, ce qui a pour effet de détruire le contraste des franges d'interférences. Lorsque $\theta = \pi$, la distribution des fragments a un profil gaussien, car les contributions des deux paquets d'ondes partiels au signal d'ion proviennent de deux états électroniques orthogonaux, et s'ajoutent de manière incohérente, comme nous le verrons plus loin. Le transfert du premier paquet d'ondes vers l'état $|3p\rangle$ est alors total. Pour $\pi < \theta \leq 2\pi$, la population dans l'état $|3p\rangle$ est progressivement transférée vers l'état $|3s\rangle$ par émission stimulée, on observe alors une résurgence des interférences dans la distribution des fragments. Lorsque $\theta = 2\pi$, les deux paquets d'ondes sont à nouveau dans l'état $|3s\rangle$, ce qui correspond à un contraste des franges maximal, mais inversé par rapport au cas où $\theta = 0$ (voir figure IV.12).

Les résultats précédents, en particulier la disparition des interférences pour $\theta = \pi$, et l'inversion du contraste pour $\theta = 2\pi$ s'expliquent simplement à partir de la théorie des systèmes à deux niveaux en champ laser intense : pour $500 < t < \tau'$ (i.e. avant application de l'impulsion de contrôle) la fonction d'onde asymptotique est

$$|\psi^{as}(t)\rangle = g_1(r, t) |3s\rangle |I(5p^5)\rangle. \quad (\text{IV.55})$$

$g_1(r, t)$ est la fonction d'onde nucléaire du premier paquet d'ondes partiel. Après l'impulsion de contrôle, la fonction d'onde électronique de l'atome de sodium est une combinaison linéaire des états $|3s\rangle$ et $|3p\rangle$, plus précisément [20]

$$|\psi^{as}(t)\rangle = g_1(r, t) \left(\cos \frac{\theta}{2} |3s\rangle - i \sin \frac{\theta}{2} |3p\rangle \right) |I(5p^5)\rangle, \quad (\text{IV.56})$$

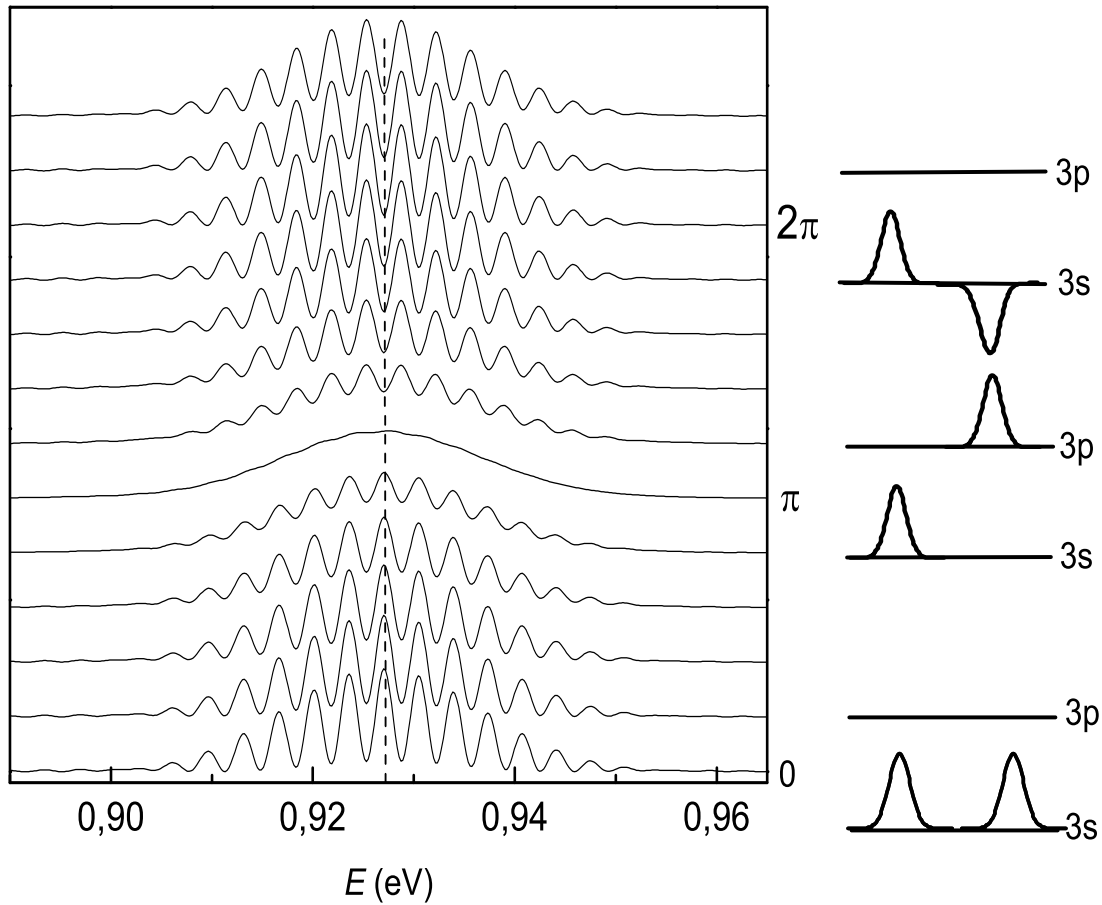


FIG. IV.11 – Evolution de la distribution énergétique $P^I(E, \tau)$ des fragments ionisés en fonction de l'aire θ de l'impulsion de contrôle. L'impulsion de contrôle est appliquée 0,8 ps après l'impulsion pompe, et l'impulsion sonde 1,9 ps après la pompe. Sur la droite de la figure, nous avons représenté schématiquement l'état électronique des deux paquets d'ondes nucléaires.

soit dans les deux cas qui nous intéressent

$$|\psi^{as}(t)\rangle = \begin{cases} g_1(r, t) (-i |3p\rangle) |I(5p^5)\rangle & \text{si } \theta = \pi \\ g_1(r, t) (-|3s\rangle) |I(5p^5)\rangle & \text{si } \theta = 2\pi \end{cases} \quad (\text{IV.57})$$

Plus tard (pour $1800 < t < 2900$ fs), lorsque le second paquet d'ondes partiel, de fonction d'onde nucléaire $g_2(r, t)$, arrive dans la partie asymptotique, l'expression de la fonction

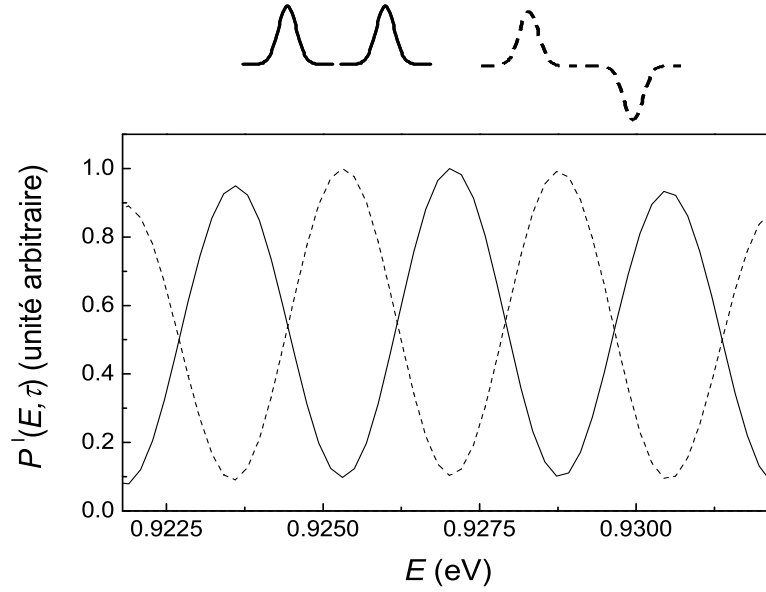


FIG. IV.12 – Distributions énergétiques de fragments obtenues pour $\theta = 0$ (traits pleins) et $\theta = 2\pi$ (tirets) avec une représentation schématique des paquets d'ondes nucléaires correspondants.

d'onde asymptotique devient

$$|\psi^{as}(t)\rangle = \begin{cases} (g_2(r, t) |3s\rangle + g_1(r, t) |3s\rangle) |I(5p^5)\rangle & \text{si } \theta = 0 \\ (g_2(r, t) |3s\rangle - ig_1(r, t) |3p\rangle) |I(5p^5)\rangle & \text{si } \theta = \pi \\ (g_2(r, t) |3s\rangle - g_1(r, t) |3s\rangle) |I(5p^5)\rangle & \text{si } \theta = 2\pi \end{cases} . \quad (\text{IV.58})$$

La distribution des fragments détectée suite à l'ionisation de la molécule par l'impulsion sonde à l'instant $t = \tau$ est donc

$$P^I(E, \tau) \propto \begin{cases} |\mathcal{F}_r[g_2(r, \tau) + g_1(r, \tau)]|^2 & \text{si } \theta = 0 \\ |\mathcal{F}_r[g_2(r, \tau)]|^2 + |\mathcal{F}_r[g_1(r, \tau)]|^2 & \text{si } \theta = \pi \\ |\mathcal{F}_r[g_2(r, \tau) - g_1(r, \tau)]|^2 & \text{si } \theta = 2\pi \end{cases} , \quad (\text{IV.59})$$

où \mathcal{F}_r est la transformation de Fourier par rapport à r .

Ainsi, pour $\theta = \pi$, chacun des paquets d'ondes partiels se trouve dans un état électronique différent, d'où une distribution des fragments égale à la somme des distributions associées à chacun des paquets d'ondes, ce qui explique la disparition des interférences. Pour $\theta = 2\pi$, le premier paquet d'ondes partiel effectue une oscillation de Rabi complète qui le transfère de l'état $|3s\rangle$ vers l'état $|3p\rangle$, puis le ramène dans son état initial, avec changement de signe de sa fonction d'onde électronique. Mais comme à cet instant la fonction d'onde asymptotique est simplement le produit de la fonction d'onde nucléaire $g_1(r, t)$ par la fonction d'onde électronique (équation IV.57), l'oscillation de Rabi complète revient

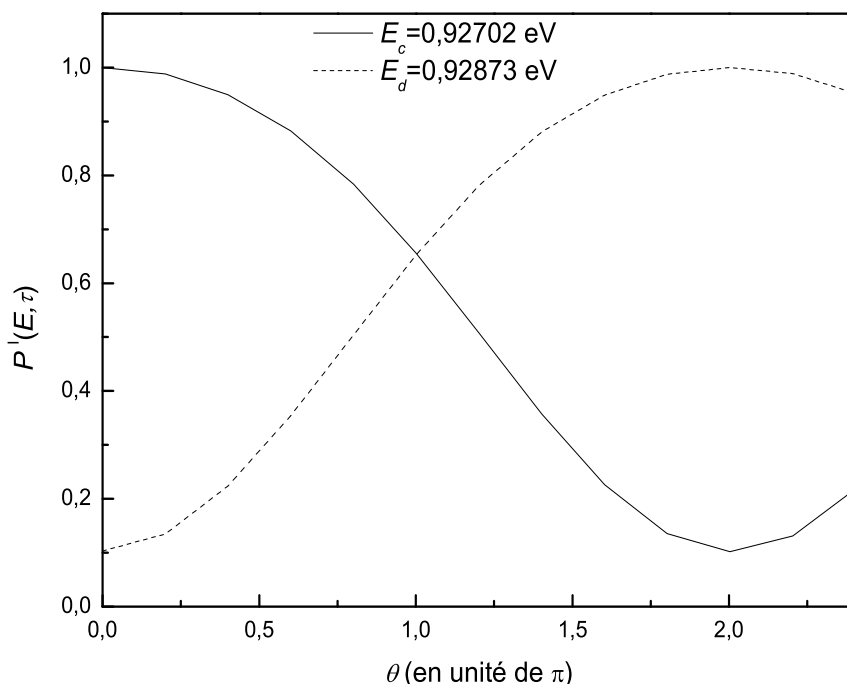


FIG. IV.13 – Evolution de la distribution énergétique $P^I(E, \tau)$ des fragments ionisés en fonction de l'aire θ de l'impulsion de contrôle pour deux valeurs de l'énergie cinétique relative des noyaux. E_c correspond au maximum de la distribution des fragments lorsque $\theta = 0$, et E_d est l'énergie du premier minimum suivant E_c .

à changer le signe de la fonction d'onde nucléaire. Ce changement de signe est équivalent à un déphasage de π entre les deux paquets d'ondes partiels, déphasage qui se répercute ensuite sur la distribution des fragments (cf. équation IV.59).

D'après ce qui précède, nous voyons que nous sommes capables de contrôler la probabilité de produire des fragments avec une énergie cinétique relative donnée grâce à l'impulsion de contrôle. Cette constatation est illustrée sur la figure IV.13, où nous avons tracé $P^I(E, \tau)$ en fonction de l'aire de l'impulsion de contrôle pour deux valeurs de l'énergie relative. Ces deux énergies, E_c et E_d , correspondent respectivement au maximum de la distribution des fragments lorsque $\theta = 0$ et au premier minimum suivant E_c . Pour $\theta = 2\pi$, on observe une redistribution de l'énergie des fragments sans modification de l'énergie cinétique relative moyenne : de nouvelles énergies ont été “créées”, alors que d'autres ont “disparu” par interférences dans la voie de sortie.

L'exemple précédent implique une excitation résonnante avec la transition atomique, mais on peut aussi réaliser des oscillations de Rabi avec une impulsion non-résonnante. Lorsque $\theta = 2\pi$ par exemple, la fonction d'onde de l'état initial est multipliée par un facteur de phase dépendant de l'écart à résonance [174]. Cependant, dans ce chapitre, nous ne considérerons que des impulsions résonnantes. Nous allons maintenant appliquer le schéma de contrôle précédent à un plus grand nombre de paquets d'ondes partiels, en ne considérant que deux cas particuliers : l'impulsion de contrôle est soit une impulsion 2π

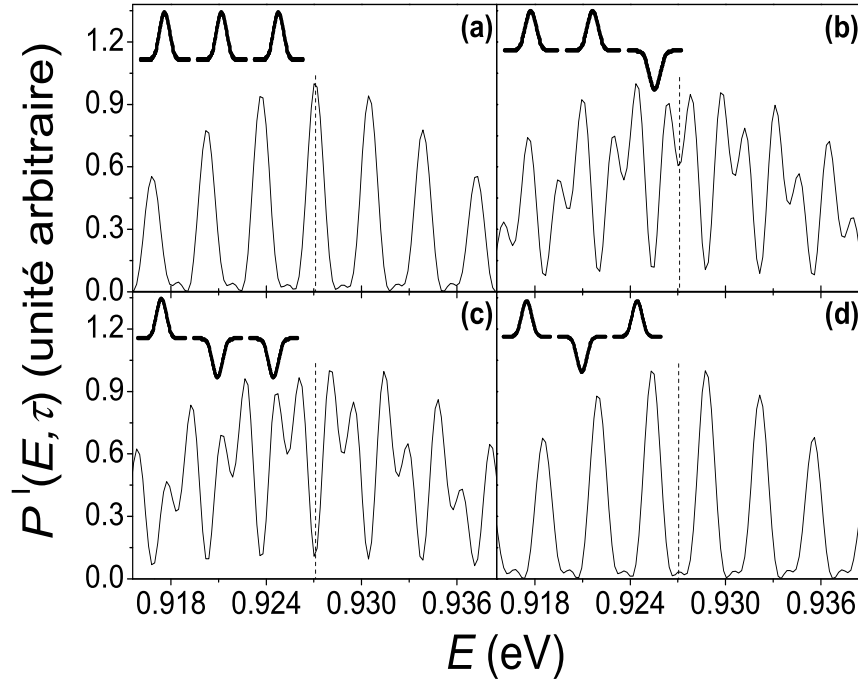


FIG. IV.14 – Distributions énergétiques des fragments obtenues pour trois paquets d’ondes partiels. Les deux premiers paquets d’ondes sont manipulés par une ou deux impulsions de contrôle. Le troisième paquet d’ondes sert de référence de phase. Les quatre combinaisons possibles sont : (a) pas de contrôle, (b) première impulsion de contrôle seule, (c) deuxième impulsion de contrôle seule, (d) les deux impulsions de contrôle sont appliquées successivement.

($\theta = 2\pi$), soit une impulsion π ($\theta = \pi$).

IV.3.2.2 Impulsion 2π

La figure IV.14 présente les différents spectres de fragments obtenus lorsqu’on manipule trois paquets d’ondes partiels avec une ou deux impulsions de contrôle d’aires égales à 2π . La première peut être appliquée entre l’apparition du premier et du second paquet d’ondes partiel dans la région asymptotique (0,8 ps après l’impulsion pompe) et la deuxième entre les deuxième et troisième paquets d’ondes (1,9 ps après la pompe). Il est clair que la seconde impulsion de contrôle, si elle est appliquée, agit simultanément sur les deux premiers paquets d’ondes partiels, multipliant la fonction d’onde asymptotique $\psi_C^{as}(r, t)$ par -1 . Ainsi, pour changer le signe du deuxième paquet d’ondes uniquement, il faut appliquer deux impulsions de contrôle : une première multipliant la fonction d’onde nucléaire $g_1(r, t)$ par -1 , puis une seconde rendant au premier paquet d’onde son signe initial tout en changeant celui du deuxième. Nous associons à la $j^{\text{ième}}$ impulsion de contrôle un coefficient C_j valant 1 si cette impulsion est appliquée à la molécule, et 0 sinon. 3,2 ps après l’impulsion pompe, on sonde le système par R2PI avec une impulsion de 60 fs à 330 nm, ce qui laisse le temps à un troisième paquet d’ondes d’atteindre la région asymptotique.

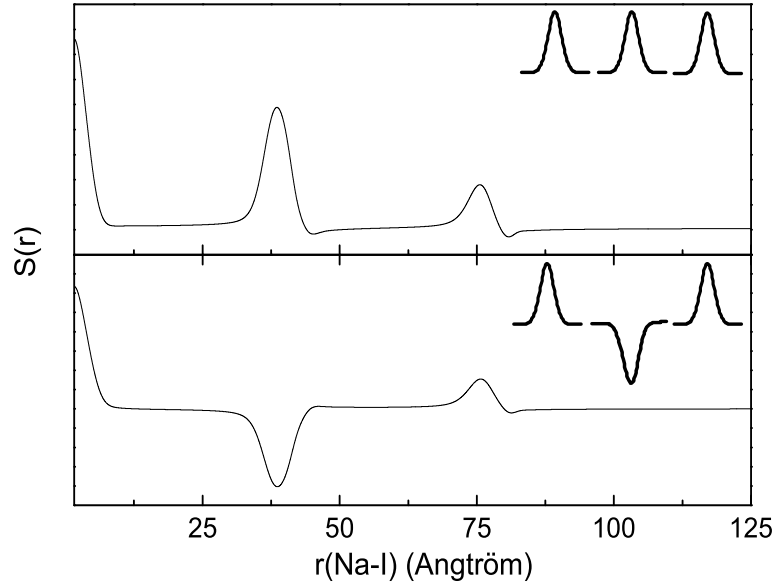


FIG. IV.15 – Fonctions $S(r)$ calculées à partir des distributions de fragments des figures IV.14a et d. On voit que dans les deux cas l'allure de $S(r)$ reflète l'allure de la fonction d'onde asymptotique, en particulier le changement de signe du second paquet d'ondes induit par l'impulsion de contrôle.

Ce dernier n'est pas soumis à l'action d'une impulsion de contrôle (i.e. $C_3 = 0$), et sert de référence de phase. Ce choix permet de supprimer la dégénérescence existant entre plusieurs séquences de contrôle, par exemple les séquences $\{C_j\} = \{0, 0, 0\}$ ^b et $\{C_j\} = \{0, 0, 1\}$ sont redondantes car elles donnent le même spectre de fragments, il en est de même pour $\{C_j\} = \{0, 1, 0\}$ et $\{C_j\} = \{0, 1, 1\}$. En fait, une troisième impulsion de contrôle altère de la même manière les trois paquets d'ondes partiels, ce qui revient à multiplier la fonction d'onde asymptotique par un facteur de phase global sans effet sur la distribution des fragments. La figure IV.14 présente les spectres de fragments résultant des quatre combinaisons possibles d'impulsions contrôle : le spectre de références (pas d'impulsions de contrôle, $\{C_j\} = \{0, 0, 0\}$) de la figure IV.14a, le spectre obtenu lorsque le signe du deuxième paquet d'onde est changé (deux impulsions de contrôle successives, soit $\{C_j\} = \{1, 1, 0\}$) est déphasé de π par rapport au spectre de référence (voir figure IV.14d). Lorsqu'on applique une seule impulsion de contrôle, on obtient des spectres de photofragments de structure beaucoup plus complexe, comme on peut le voir sur les figures IV.14b et c.

Comme nous l'avons vu à la section IV.2.2, le spectre des fragments $P^I(p, \tau)$, exprimé en fonction de l'impulsion relative $p = \sqrt{2ME}$, est relié à la transformée de Fourier de la fonction d'onde asymptotique (équation IV.15) par

$$P^I(p, \tau) \propto |\mathcal{F}_r[\psi_C^{as}(r, \tau)]|^2. \quad (\text{IV.60})$$

^bNous désignons par $\{C_j\}$ le triplet $\{C_1, C_2, C_3\}$.

Il est possible en ayant recours à la transformation de Fourier en cosinus de $P^I(p, \tau)$ de retrouver le signe de la fonction d'onde nucléaire des différents paquets d'ondes partiels. Cependant, avant tout calcul, nous devons tenir compte du fait que $P^I(p, \tau)$ est centrée en \bar{p} , impulsion relative moyenne des fragments dans la région asymptotique. En effet, un calcul direct de la transformée de Fourier en cosinus de $P^I(p, \tau)$ donnerait un résultat égal au produit d'une fonction lentement variable $S(r)$ reflétant le signe de l'enveloppe de la fonction d'onde nucléaire par un terme oscillant rapidement en $\cos(\bar{p} \times r)$, terme qui a pour effet de masquer le comportement de la fonction $S(r)$. Il est donc nécessaire dans un premier temps de décaler le spectre des fragments de \bar{p} pour le centrer en 0. Soit $P_c^I(p, \tau)$, le spectre des fragments centré en 0. On a alors

$$S(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{+\infty} P_c^I(p, \tau) \cos(pr) dp. \quad (\text{IV.61})$$

Nous avons représenté sur la figure IV.15 les fonctions $S(r)$ relatives aux spectres de fragments a et d de la figure IV.14. On voit que cette fonction reproduit correctement la localisation relative des trois paquets d'ondes partiels présents dans la région asymptotique, ainsi que le signe des fonctions d'onde $g_i(r, t)$, $i = 1, 2, 3$. En toute rigueur, la fonction $S(r)$ devrait être la somme de trois gaussiennes, ce qui n'est pas le cas sur la figure IV.15. Cette différence s'explique par le fait que, pour nos calculs, nous travaillons avec une variable p discrétisée. Il n'est donc pas possible de connaître \bar{p} avec une précision meilleure que δp . Le centrage en 0 de $P_c^I(p, \tau)$ s'en ressent, ce qui fait que nous observons $S(r) \times \cos(r\delta p)$ au lieu de $S(r)$.

IV.3.2.3 Impulsion π

Considérons maintenant, le schéma de contrôle basé sur l'utilisation d'impulsions π . Ici, chaque impulsion de contrôle transfère le ou les paquets d'ondes partiels de l'état $|3s\rangle$ dans l'état $|3p\rangle$ et vice versa. De sorte qu'à la fin du processus de contrôle, la fonction d'onde asymptotique ne s'écrit plus simplement sous la forme d'un état Born-Oppenheimer

$$|\psi^{as}(t)\rangle = \sum_{i=1}^3 g_i(r, t) |3s\rangle |I(5p^5)\rangle, \quad (\text{IV.62})$$

mais comme un état intriqué des noyaux et des électrons.

Comme précédemment, l'état final d'un paquet d'ondes partiel dépend du nombre d'impulsions de contrôle qu'il a "vues". Plus précisément, si N_{tot} est le nombre total d'impulsions de contrôle appliquées à la molécule, à la fin du processus de contrôle le $n^{ième}$ paquet d'ondes a subi l'action de N impulsions π , avec $N = \sum_{j=n}^{N_{tot}} C_j$. Si N est pair, le $n^{ième}$ paquet d'ondes partiel se trouve dans l'état $|3s\rangle$, sinon il est dans l'état $|3p\rangle$. Si on sonde la partie asymptotique avec une impulsion centrée à 330 nm, les états $|C\rangle$ et $|E\rangle$ de la molécule sont simultanément ionisés, et nous observons un signal d'ions égal à la somme des signaux d'ions provenant de chacun de ces états, ce qui a pour effet de diminuer le contraste des franges d'interférences. Pour remédier à ce problème, on ne sonde plus que l'état $|E\rangle$ en utilisant une impulsion de longueur d'onde centrale $\lambda_{0_2} = 390$ nm. Un avantage de ce schéma de contrôle combiné avec une détection à 390 nm est qu'il permet de

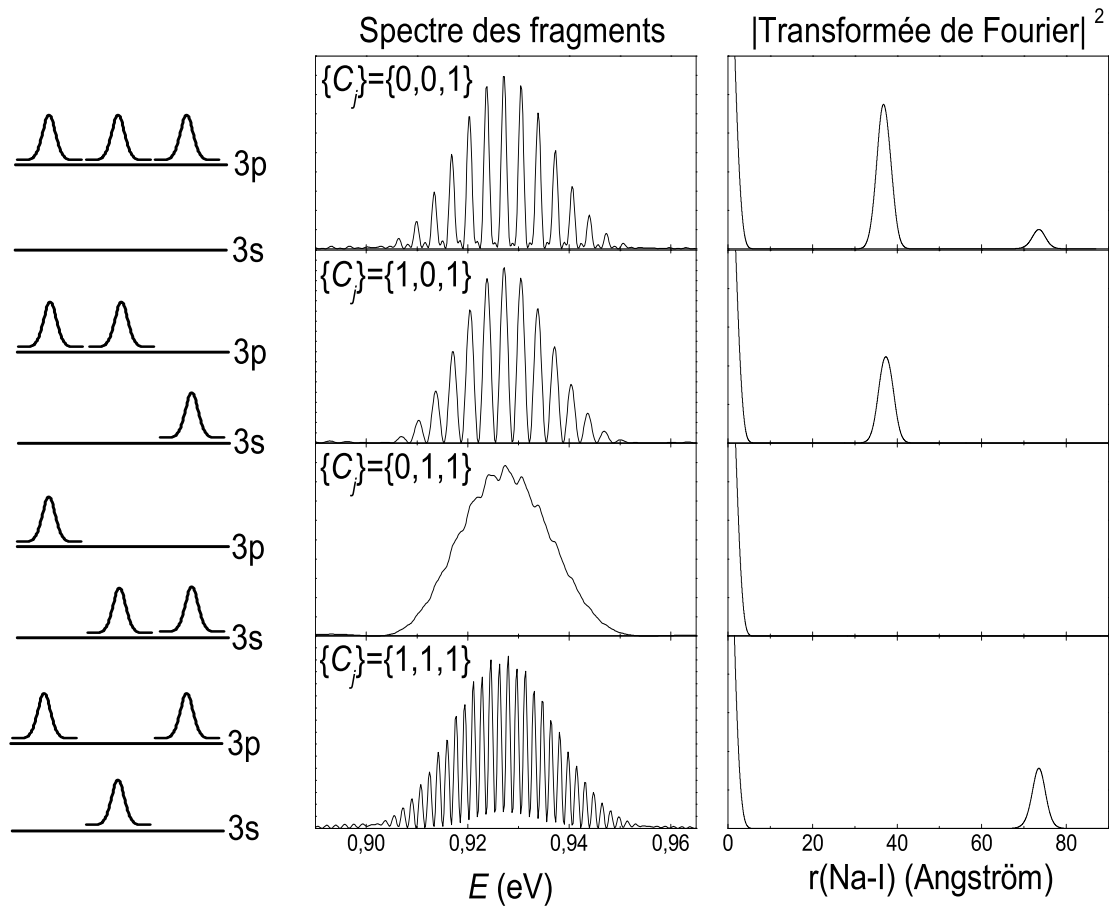


FIG. IV.16 – Distributions énergétiques des fragments obtenues en manipulant trois paquets d'ondes partiels avec des impulsions π . Dans tous les cas, le troisième paquet d'ondes est promu dans l'état $|3p\rangle$, et sert de référence. Pour les quatre combinaisons possibles d'impulsions π sont aussi présentées les paquets d'ondes présents dans l'état $|3p\rangle$, ainsi qu'une vue schématique de l'ensemble des paquets d'ondes partiels.

retrouver immédiatement quels sont les paquets d'ondes présents dans l'état $|3p\rangle$, ainsi que leur position relative. Il suffit pour cela de calculer $|\mathcal{F}_r^{-1}[P^I(p, \tau)]|^2$.

Nous avons représenté sur la figure IV.16 les résultats obtenus avec une séquence de contrôle impliquant l'interaction d'impulsions π avec trois paquets d'ondes partiels. Sont aussi représentés sur la partie droite de la figure les paquets d'ondes partiels transférés dans l'état $|3p\rangle$. La première impulsion de contrôle est appliquée 900 fs après l'impulsion pompe, la deuxième 1 ps plus tard et la troisième 3,2 ps après la pompe. L'impulsion sonde ionise la molécule immédiatement après la dernière impulsion de contrôle, ce qui

correspond à un délai pompe-sonde $\tau = 3,4$ ps. Comme précédemment avec les impulsions 2π , il n'est pas possible de distinguer à partir des signaux d'ions toutes les combinaisons possibles d'impulsions π . En particulier, la séquence $\{C_j\} = \{0, 1, 0\}$ conduit à un résultat identique à celui de la séquence $\{C_j\} = \{1, 0, 1\}$. Pour cette raison, le dernier paquet d'ondes est systématiquement promu dans l'état $|3p\rangle$, ce qui permet d'éliminer toutes les combinaisons superflues. Notons la différence existant entre les séquences $\{1, 0, 1\}$ et $\{1, 1, 1\}$ où la période des franges d'interférences est multipliée par deux. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la période des franges dépend directement de l'intervalle de temps, et donc de la distance, entre deux paquets d'ondes consécutifs. Ainsi, en laissant le deuxième paquet d'ondes dans l'état $|3s\rangle$ nous avons doublé la distance relative entre deux paquets d'ondes consécutifs, et donc la fréquence des franges observées à partir de l'état $|3p\rangle$.

Dans les calculs qui précèdent, nous avons considéré un modèle simplifié ne prenant en compte ni la structure fine du niveau $3p$ du sodium, ni le profil transverse du faisceau laser. Ces deux caractéristiques du système font que différentes molécules du jet supersonique verront des impulsions d'intensités crêtes variées. On obtient ainsi une distribution d'angles de Rabi (et non pas une valeur unique pour toutes les molécules). Une solution alternative, en particulier par rapport aux impulsions π , consiste à réaliser un transfert de population total en ayant recours à un passage adiabatique rapide, que l'on peut réaliser en appliquant aux molécules une impulsion intense à dérive de fréquence linéaire [21, 22].

IV.3.3 Passage adiabatique

Considérons donc une impulsion de contrôle à dérive de fréquence. Dans l'approximation de l'onde tournante, son champ électrique s'écrit :

$$E_3(t) = \frac{1}{2} A_3(t) e^{i[\omega_{0_3} t + \alpha t^2]}, \quad (\text{IV.63})$$

avec $A_3(t) = E_{0_3} \sqrt{\frac{T_0}{T_p}} e^{-(t/T_p)^2}$, $T_p = T_0 \sqrt{1 + (2\phi_{0_3}^{(2)}/T_0^2)^2}$ et $\alpha = 2\phi_{0_3}^{(2)}/[T_0^4 + (2\phi_{0_3}^{(2)})^2]$. La fréquence instantanée $\omega(t)$ de cette impulsion est linéaire en temps, i.e. $\omega(t) = \omega_{0_3} + \alpha t$. L'aire θ_c de l'impulsion étirée est liée à l'aire θ de l'impulsion limitée par transformée de Fourier par l'équation suivante

$$\theta_c = \theta \times \sqrt{\frac{T_p}{T_0}}. \quad (\text{IV.64})$$

D'un point de vue numérique, le traitement d'une impulsion à dérive de fréquence intense diffère peu de celui d'une impulsion de Rabi. La principale différence réside dans le terme $\underline{H}_R(t)$, qui s'écrit maintenant

$$\underline{H}_R(t) = -\frac{\hbar}{2} \Omega(t - \tau') \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\alpha(t-\tau')^2} \\ 0 & e^{-i\alpha(t-\tau')^2} & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.65})$$

expression que l'on peut réécrire sous une forme plus compacte

$$\underline{H}_R(t) = -\frac{\hbar}{2} \Omega(t - \tau') [\sigma_x u_x(t) + \sigma_y u_y(t)], \quad (\text{IV.66})$$

où σ_x et σ_y sont les matrices de Pauli habituelles, et

$$u_x(t) = \cos[\alpha(t - \tau')^2], \quad (\text{IV.67})$$

$$u_y(t) = -\sin[\alpha(t - \tau')^2]. \quad (\text{IV.68})$$

$\exp[-i\Delta t \underline{H}_R(t)/\hbar]$ est alors donné par [159]

$$\exp[-i\Delta t \underline{H}_R(t)/\hbar] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \xi(t) & [-iu_x(t) - u_y(t)] \sin \xi(t) \\ 0 & [-iu_x(t) + u_y(t)] \sin \xi(t) & \cos \xi(t) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.69})$$

avec $\xi(t) = -\Omega(t - \tau')\Delta t/2$. Cependant, pour que le calcul du propagateur converge, il est nécessaire de réduire la valeur de Δt afin que l'hamiltonien $\underline{H}_R(t)$ puisse être considéré comme constant sur un pas de temps. Dans les simulations avec des impulsions de Rabi, Δt valait typiquement 1 fs, ici une valeur de 0,1 fs assure la convergence de la propagation.

Pour un système à deux niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$, d'énergies ω_1 et ω_2 ($\omega_1 < \omega_2$) la condition d'adiabaticité d'un transfert de population se traduit par l'inégalité suivante [21]

$$\left| \Delta(t) \frac{d\Omega(t)}{dt} - \Omega(t) \frac{d\Delta(t)}{dt} \right| \ll [\Delta^2(t) + \Omega^2(t)]^{3/2}, \quad (\text{IV.70})$$

où $\Delta(t)$ est l'écart à la résonance, défini par $\Delta(t) = \omega_2 - \omega_1 - \omega(t)$. L'équation précédente illustre le fait qu'un passage adiabatique rapide requiert une variation de l'écart à résonance (et donc de la fréquence instantanée) et de l'enveloppe de l'impulsion suffisamment lente, ainsi qu'une impulsion d'aire relativement grande. Dans NaI, la réalisation d'un passage adiabatique est soumise à une contrainte majeure : la durée de l'impulsion de contrôle est limitée par l'intervalle de temps dont on dispose pour manipuler chaque paquet d'ondes partiel individuellement lorsqu'il se trouve dans la région asymptotique. Pour évaluer cet intervalle de temps, considérons la fonction de coupure $f(r)$ associée à la transition de contrôle. Elle est représentée sur la figure IV.17, où nous avons aussi tracé la probabilité $P_{total}^{as}(t)$ définie par l'équation IV.30 et calculée en utilisant cette fonction. D'après les variations de $f(r)$, on peut considérer qu'un paquet d'onde partiel se trouve dans la région asymptotique lorsque la distance internucléaire est supérieure à 18 Å, soit pour $t > 650$ fs. Au delà de cet instant, on dispose d'un intervalle de temps de l'ordre de 700 fs pour manipuler le paquet d'ondes, ce qui correspond à $T_p \simeq 175$ fs. La figure IV.18 présente l'évolution des populations de la partie asymptotique et de l'état $|E\rangle$ lorsqu'on manipule le premier paquet d'ondes partiel, les résultats sont représentés en fonction du signe de la dérive de fréquence de l'impulsion de contrôle. Celle-ci est caractérisée par une dispersion quadratique $|\phi_{0_3}^{(2)}| = 3900 \text{ fs}^2$ et une aire $\theta_c \simeq 3,6\pi$. On voit la population de la région asymptotique (courbes en tiret) diminuer progressivement pour tendre vers zéro lorsque l'impulsion est terminée, ce qui indique un transfert total du paquet d'ondes partiel dans l'état $|E\rangle$. Cependant, vers la fin de l'impulsion de contrôle, la population présente dans l'état $|E\rangle$ (courbes en pointillé) devient supérieure à la population initialement présente dans la région asymptotique, ce qui indique que nous avons transféré dans cet état une partie du paquet d'onde piégé dans le puits de potentiel adiabatique. Cet effet est plus marqué lorsque la dérive de fréquence est positive (courbe rouge).

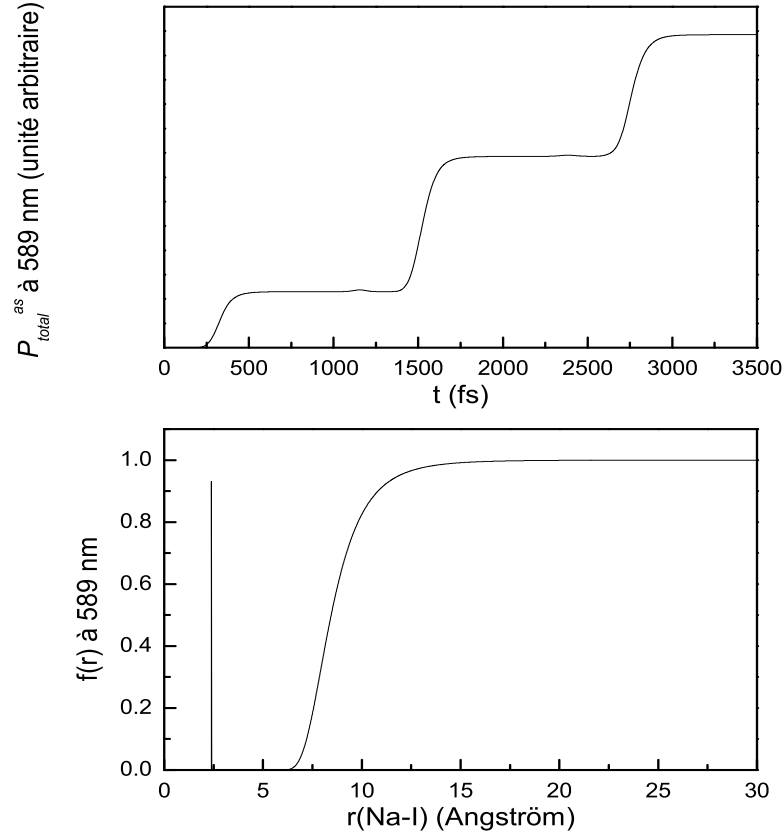


FIG. IV.17 – Fonction de coupure $f(r)$ définissant la partie asymptotique de la fonction d'onde sur l'état $|C\rangle$ pour une impulsion de contrôle de durée $\tau_0 = 60$ fs et de longueur d'onde centrale $\lambda_{0_3} = 589$ nm. Probabilité $P_{total}^{as}(t)$ définie par l'équation IV.30, calculée en utilisant la fonction de coupure associée à l'impulsion de contrôle.

Ce phénomène peut se comprendre si on regarde de plus près la fonction $P_{total}^{as}(t)$. En effet, on voit qu'au alentour de $t = 1150$ fs elle présente une petite excroissance que l'on peut associer au pic de la fonction $f(r)$ en $r = 2, 4 \text{ \AA}$. Cette excroissance traduit simplement le fait qu'à cet instant le paquet d'ondes piégé dans le puits de potentiel adiabatique a une probabilité non nulle d'être transféré dans l'état $|E\rangle$ par l'impulsion de contrôle, et c'est ce qui se produit dans notre cas. Précédemment, nous avons évité tout transfert de population depuis cette région de l'espace en choisissant judicieusement le délai pompe-contrôle. Avec les impulsions à dérive de fréquence nécessaires pour réaliser un passage adiabatique rapide, nous n'avons plus cette possibilité, car elles ont un support temporel occupant quasiment tout le plateau. Une étude de la dynamique du paquets d'ondes évoluant dans le puits de potentiel adiabatique permet de mieux comprendre pourquoi une dérive de fréquence positive conduit à un transfert de population plus important. Pendant la durée de l'impulsion de contrôle, ce paquet d'ondes se propage vers le point de rebroussement externe qu'il atteint à peu près à la fin de l'impulsion, mouvement correspondant à une augmentation du

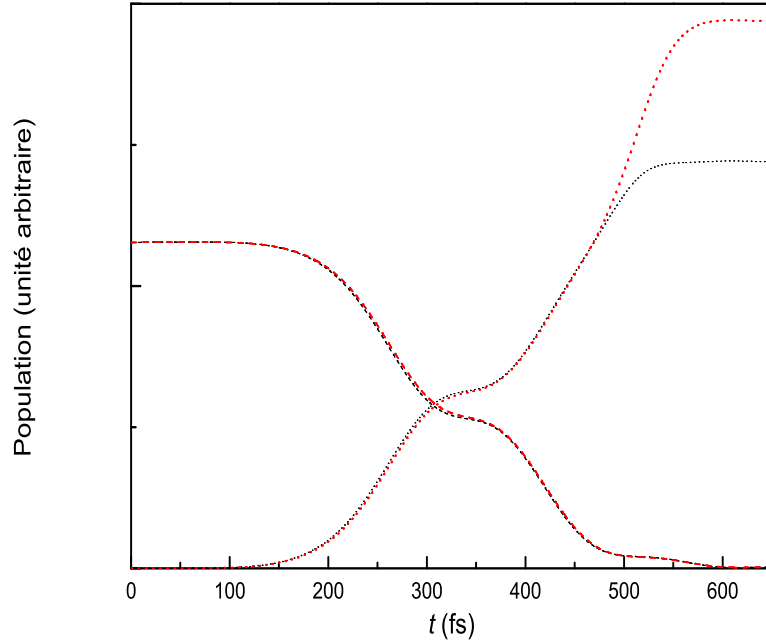


FIG. IV.18 – Evolution des populations de la partie asymptotique (tiret) et de l'état $|E\rangle$ (pointillé) durant l'impulsion de contrôle à dérive de fréquence. Les paramètres de cette dernière sont : $|\phi_{0_3}^{(2)}| = 3900 \text{ fs}^2$ (i.e. $T_p = 165 \text{ fs}$) et $\theta_c \simeq 3,6\pi$ (i.e. $\theta = 2\pi$). Les courbes en rouges (respectivement noir) correspondent à une dérive de fréquence positive (respectivement négative).

potentiel différentiel $D_{EC}(r) = V_E(r) - V_C(r)$. Le processus de transfert au voisinage de $r = 2,4 \text{ \AA}$ est d'autant plus efficace que la fréquence instantanée suit l'évolution du potentiel différentiel en ce point, ce qui semble être le cas pour une impulsion à dérive de fréquence positive. Pour remédier à ce transfert de population indésirable, il faut réduire la durée de l'impulsion de contrôle afin qu'elle n'interagisse pas avec la molécule pendant la fenêtre temporelle où le paquet d'onde quasi-lié se trouve en $r = 2,4 \text{ \AA}$. Mais dans ce cas, le critère d'adiabaticité n'est plus aussi bien satisfait, et il y a compétition entre les oscillations de Rabi et le passage adiabatique, d'où un transfert de population qui n'est égal à un, comme le montrent les simulations de la figure IV.19, calculées pour $\phi_{0_3}^{(2)} = -2100 \text{ fs}^2$ (i.e. $T_p = 98 \text{ fs}$) et $\theta_c = 56\pi$ (i.e. $\theta = 40\pi$).

IV.3.4 Conclusions et perspectives

Dans cette seconde partie, nous avons étudié plusieurs schémas de contrôle permettant de manipuler la distribution d'énergie cinétique relative des fragments produits par la prédissociation de NaI. Ces schémas tirent parti de la dissociation fragmentée de la molé-

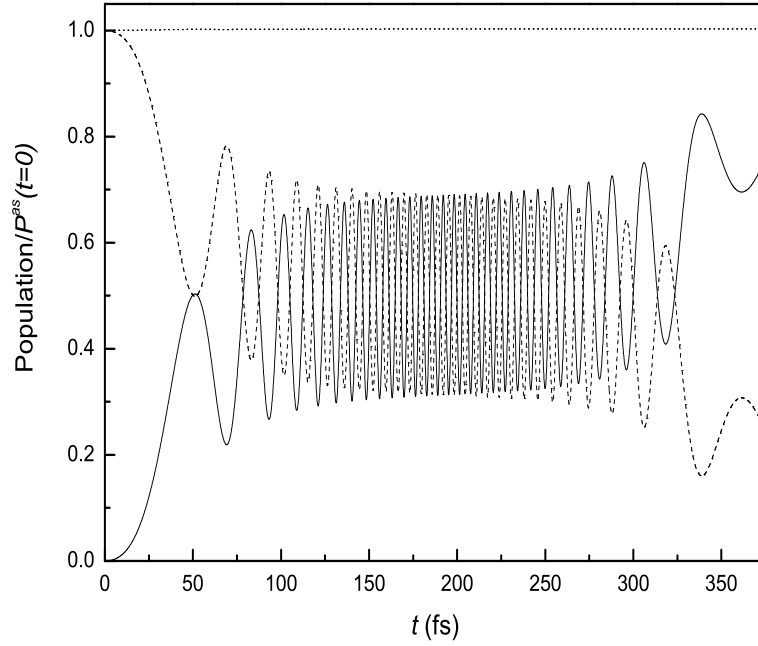


FIG. IV.19 – Evolution des populations de la partie asymptotique (trait plein) et de l'état $|E\rangle$ (tiret) durant l'impulsion de contrôle à dérive de fréquence. Les paramètres de cette dernière sont : $\phi_{0_3}^{(2)} = -2100 \text{ fs}^2$ (i.e. $T_p = 98 \text{ fs}$) et $\theta_c = 56\pi$ (i.e. $\theta = 40\pi$). La courbe en pointillé représente la somme des deux courbes précédentes.

cule, et reposent sur l'application d'une impulsion intense en résonance avec la transition électronique $3s \rightarrow 3p$ du sodium. Ainsi, on est capable d'induire une transition électronique dans la région asymptotique uniquement, et via cette transition de manipuler la fonction d'onde nucléaire de chaque paquet d'ondes partiel. Cette possibilité de manipuler la fonction d'onde nucléaire de la molécule en agissant sur la partie électronique de la fonction d'onde totale peut être vue comme une conséquence de l'intrication naturelle existant entre ces deux degrés de liberté. Elle résulte de la variation de la fonction d'onde électronique avec la distance internucléaire [172]. Les schémas démontrés ici avec une ou deux impulsions de contrôle sont facilement généralisables à un plus grand nombre de paquets d'ondes partiels. Cependant, du fait de la dispersion dans le puits de potentiel adiabatique, le paquet d'ondes piégé s'étale rapidement, ce qui limite en pratique le nombre de paquets d'ondes partiels manipulables à six ou sept.

En utilisant une impulsion de Rabi d'aire 2π nous sommes capable de multiplier la fonction d'onde nucléaire de n'importe quel paquet d'ondes partiel par -1 . Tandis qu'une impulsion de Rabi d'aire π permet de réaliser un transfert de population total depuis l'état $3s$ vers l'état $3p$ (ou inversement). De cette manière, on peut produire des fragments dans une superposition cohérente de l'état électronique fondamental et de l'état excité.

Dans tous les cas, les modifications du train de paquets d'ondes sont visibles dans la distribution énergétique des fragments ionisés, quantité mesurable. Ainsi, on peut remonter à la séquence d'impulsions de contrôle appliquées à la molécule à partir de la distribution des fragments. En quelque sorte, on peut voir l'ensemble des n paquets d'ondes partiels comme un registre dans lequel on vient coder une séquence d'impulsions ultracourtes.

En vue d'une réalisation expérimentale, il reste plusieurs voies à explorer : effet de la rotation de la molécule sur le train de paquets d'ondes partiels, influence du profil transverse de l'impulsion de contrôle sur son aptitude à manipuler les paquets d'ondes partiels. Une possibilité intéressante pour surmonter les difficultés de détection liées à la résolution des spectromètres actuels, serait d'étudier le même type de manipulation avec une molécule plus légère du type NaX avec $X = \text{Cl}, \text{F}$ ou Br , c'est à dire une molécule ayant une période de vibration plus courte. De plus la récente expérience de Stapelfeldt et al. [138] montre qu'un train de paquets d'ondes généré dans l'état dissociatif d'une molécule diatomique à partir d'un train d'impulsions pompe pourrait constituer une solution alternative à l'utilisation d'une molécule se prédissociant.

CONCLUSION

Au cours de cette thèse, nous avons étudié plusieurs exemples de manipulation de systèmes quantiques par des impulsions ultracourtes mises en forme. Pour chaque cas abordé, nous avons toujours cherché à élaborer la forme d'impulsion permettant de réaliser l'objectif désiré en nous appuyant sur les caractéristiques du système étudié et du processus à contrôler. Cette démarche a été rendue possible car nous avons considéré des systèmes modèles, présentant un petit nombre de degrés de liberté, pour lesquels la dynamique est aisément calculable. Par rapport aux approches en boucle fermée utilisant un algorithme d'optimisation, notre approche présente l'avantage de pouvoir explorer des régions de l'espace des phases qui ne seraient pas accessibles autrement. Comme exemple, on peut citer les expériences de contrôle dans les transitoires cohérents où nous avons utilisé des dispersions quadratiques allant bien au-delà des dispersions quadratiques faisables avec les dispositifs de mise en forme d'impulsions standard.

Comme premier exemple de contrôle cohérent, nous avons manipulé les transitoires cohérents présents dans la population de l'état excité d'un système à deux niveaux lorsqu'il est excité par une impulsion à dérive de fréquence, de faible intensité. Ces oscillations résultent de l'interférence entre l'amplitude de probabilité transférée lors du passage de la fréquence instantanée de l'impulsion excitatrice par la résonance et celle transférée après le passage par la résonance. On peut donc les manipuler en jouant sur la phase de l'amplitude de probabilité transférée à chaque instant t dans l'état excité, phase qui dépend de la phase temporelle du champ électrique de l'impulsion excitatrice. Lorsque celle-ci est très étirée, il existe une homothétie entre les domaines temporel et fréquentiel : $t = \phi^{(2)}(\omega - \omega_0)$. Dans ce contexte, nous avons montré qu'en dehors d'un intervalle de temps de durée proportionnelle à la racine carrée de la dispersion quadratique, on pouvait transposer ce que l'on faisait sur le spectre de l'impulsion dans le domaine temporel. Nous nous sommes ensuite servis de ce résultat pour manipuler les transitoires cohérents. En appliquant un saut de phase de π dans le domaine spectral, nous avons été capables de produire des oscillations en opposition de phase par rapport aux transitoires cohérents normaux. Cette expérience étant très sensible à la résolution du dispositif de mise en forme utilisé, elle pourrait servir à tester, par exemple, le pouvoir de résolution des nouveaux modulateurs à cristaux liquides comportant 640 pixels.

A partir de l'analogie existant entre les transitoires cohérents et la diffraction de Fresnel d'un faisceau gaussien par un bord d'écran, nous avons développé, toujours en régime perturbatif, un schéma de contrôle pour réaliser une lentille de Fresnel dans le domaine temporel, lentille permettant de "focaliser" (i.e. accroître) la population transférée dans l'état final. Pour cela, on supprime les parties de l'impulsion correspondant aux interférences destructives. Dans le domaine spectral, cela se traduit par une augmentation de la composante du spectre à la fréquence de la transition. Comme il n'y a pas de filtres temporels à l'échelle de la femtoseconde, il faut utiliser un filtre spectral passif pour réaliser cette expérience,

ce qui oblige à renormaliser les spectres mis en forme pour simuler l'effet de la lentille de Fresnel. L'expérience a été réalisée avec succès, avec une analyse théorique des résultats obtenus prenant en compte les contraintes expérimentales (limitations du dispositif de mise en forme d'impulsions, effets fins non pris en compte lors de l'expérience). Il serait intéressant de reprendre cette expérience avec un dispositif de mise en forme d'impulsions ayant 640 pixels. La résolution étant meilleure, il serait alors possible de réaliser des transitoires cohérents avec un plus grand nombre de marches. On pourrait aussi rendre constructives les parties du champ électrique temporel donnant des interférences destructives en les multipliant par moins un, avec pour avantage par rapport à la lentille de Fresnel de travailler à énergie par impulsion constante. Notons aussi qu'en mesurant à chaque instant la pente des oscillations, on a accès à la partie réelle du champ électrique. Les transitoires cohérents pourraient donc servir à caractériser des champs électriques mis en forme.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux interférences de chemins quantiques dans une échelle de niveaux lorsqu'elle est excitée à deux photons par une impulsion à dérive de fréquence. Si le spectre de l'impulsion est suffisamment large, on peut exciter un même état final via plusieurs états intermédiaires. En champ faible, ces différents chemins interfèrent, conduisant à l'observation d'oscillations dans la population de l'état excité en fonction de la dispersion quadratique de l'impulsion. Ces oscillations ont été étudiées expérimentalement et théoriquement dans l'atome de sodium. Dans un premier temps, nous avons mis en évidence un phénomène de battements quantiques dû au doublet de structure fine $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$ du sodium. Nous avons aussi montré qu'en choisissant convenablement la dispersion quadratique de l'impulsion, il était possible de multiplier le transfert de population par un facteur 3,5 par rapport à une impulsion limitée par transformée de Fourier. Une autre conséquence de la grande largeur spectrale de nos impulsions, est qu'il est aussi possible d'exciter simultanément plusieurs états finals via les mêmes états intermédiaires. On observe alors des interférences quel que soit le signe de la dispersion quadratique. Théoriquement, nous avons été amenés à prendre en compte la phase spectrale totale de l'impulsion pour pouvoir reproduire les résultats expérimentaux.

Une des motivations de ces expériences dans le sodium est liée au problème de l'étoile artificielle polychromatique, dont le principe est le suivant : lorsqu'on observe une étoile avec un télescope terrestre, la surface d'onde incidente est déformée par la turbulence atmosphérique. Afin de corriger ces déformations on a recours à l'optique adaptative. Une étoile polychromatique artificielle, proche de l'objet observé, peut servir de référence, permettant de calculer en temps réel les déformations du miroir. Pour créer cette étoile, on excite le sodium mésosphérique, puis on détecte la fluorescence provenant de l'état 4d. Cette étoile doit être suffisamment brillante pour être observable, d'où la nécessité d'optimiser le transfert de population vers l'état 4d. Les impulsions femtosecondes sont particulièrement intéressantes pour ce problème, car elles permettent d'exciter toutes les classes de vitesses atomiques. De plus, si l'impulsion est suffisamment intense, et suffisamment étirée pour satisfaire au critère d'adiabaticité, les interférences de chemins quantiques disparaissent, et on observe un transfert total de population depuis l'état fondamental vers l'état excité. Cependant, des simulations réalisées dans notre équipe ont montré que si l'on désire maximiser le signal de fluorescence, on a plutôt intérêt à travailler dans un régime intermédiaire où les interférences sont encore visibles [102]. Il est alors indispensable de bien

les comprendre pour les exploiter. Il serait intéressant de pouvoir vérifier ces résultats expérimentalement, et de les comparer avec ceux donnés par d'autres méthodes utilisant des lasers nanosecondes. Une autre alternative pour optimiser le signal de fluorescence serait de combiner une dérive de fréquence avec une mise en forme plus complexe en phase et/ou en amplitude afin de privilégier un ou des chemins quantiques par rapport aux autres.

D'un point de vue théorique, nous avons étudié la prédissociation et le contrôle d'une molécule diatomique modèle. Nous avons porté notre choix sur la molécule NaI, bien connue depuis les études de Zewail dans les années 80. Dans un premier temps, nous avons développé un schéma réaliste permettant une détection résolue en temps de l'apparition des fragments dans le canal de fragmentation, ceci via leur distribution énergétique. Nous avons montré qu'une ionisation à deux photons des atomes de sodium produits par la prédissociation en utilisant une impulsion sonde résonante avec un état intermédiaire permettait de sélectionner la partie de la fonction d'onde nucléaire correspondant aux molécules ayant déjà dissocié. Nous avons aussi montré que la distribution énergétique des ions ainsi produits différait peu de la distribution énergétique des fragments neutres. La faisabilité de l'expérience a été envisagée en discutant de deux techniques de détection de photofragments, et des possibilités d'étendre leur résolution dans la gamme nécessaire pour NaI.

Une des caractéristiques de la prédissociation de NaI, est que l'on dispose d'un intervalle de temps notable (1,2 ps) entre l'apparition de deux paquets d'ondes partiels consécutifs dans le canal de fragmentation (région asymptotique de l'état excité par l'impulsion pompe). Cet intervalle de temps peut être mis à profit pour manipuler chaque paquet d'ondes partiel, et contrôler ainsi la prédissociation. Pour cela on applique une impulsion de contrôle résonnante dans la région asymptotique avec un autre état moléculaire. On peut ainsi manipuler un paquet d'ondes partiel tout en préservant sa cohérence avec les paquets d'ondes ultérieurs. Suivant le raisonnement précédent, nous avons montré qu'une séquence d'impulsions de Rabi d'aire égale à π ou à 2π pouvait conduire à l'apparition ou à la disparition de nouvelles énergies dans la distribution des fragments par interférences dans la voie de sortie. Ce type de schéma a été démontré pour trois paquets d'ondes partiels, mais peut être facilement étendu jusqu'à six ou sept paquets. Au delà, le caractère dispersif des états moléculaires fortement anharmoniques, et la rotation de la molécule conduisent à un flux continu de fragments dans le canal de dissociation. Une alternative intéressante serait de remplacer les états électroniques couplés conduisant à la prédissociation par un seul état dissociatif, excité par un train d'impulsions ultracourtes. Ainsi, en contrôlant le délai entre les impulsions nous pourrions augmenter l'espacement des pics dans la distribution des fragments, et donc nous affranchir plus ou moins des problèmes liés à la résolution du détecteur.

Annexe A

Impulsions lumineuses ultracourtes

Cet appendice a pour but d'introduire les principales définitions relatives aux impulsions femtosecondes et les notations utilisées dans ce document.

A.1 Représentations d'une impulsion lumineuse ultracourte

Nous noterons $E(t)$ le champ électrique, réel, décrivant les variations temporelles d'une impulsion lumineuse et $\mathcal{E}(t)$ sa représentation complexe telle que

$$E(t) = \text{Re}[\mathcal{E}(t)] \quad (\text{A.1})$$

avec

$$\mathcal{E}(t) = A(t)e^{i\Phi(t)} \quad (\text{A.2})$$

où $A(t)$ et $\Phi(t)$ sont respectivement l'amplitude et la phase temporelles.

Dans le domaine spectral nous utiliseront le spectre complexe $\tilde{\mathcal{E}}(\omega)$ défini par :

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t)e^{i\omega t} dt = a(\omega)e^{i\phi(\omega)} \quad (\text{A.3})$$

où $a(\omega)$ est l'amplitude spectrale et $\phi(\omega)$ la phase spectrale.

La fréquence ω_0 à laquelle est centrée $a(\omega)$, est appelée fréquence centrale ou porteuse.

On définit aussi la fréquence instantanée $\omega(t)$ comme étant la dérivée de la phase totale $\Phi(t)$:

$$\omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} = \dot{\Phi}(t). \quad (\text{A.4})$$

Si $\omega(t)$ varie au cours de l'impulsion, on parle alors d'impulsions à dérive de fréquence (chirp en anglais). Si $\omega(t)$ croît (resp. décroît) au cours du temps la dérive de fréquence est dite positive (resp. négative).

On associe à $\mathcal{E}(t)$ l'intensité temporelle moyennée sur une période optique [37] :

$$I_t(t) = \frac{1}{2}|\mathcal{E}(t)|^2 \quad (\text{A.5})$$

et à $\tilde{\mathcal{E}}(\omega)$ l'intensité spectrale ou spectre [91] :

$$I_\omega(\omega) = |\tilde{\mathcal{E}}(\omega)|^2. \quad (\text{A.6})$$

A.2 Grandeurs expérimentales

A.2.1 Durée temporelle et largeur spectrale

Par définition la durée d'une impulsion τ_p est la largeur totale à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum (FWHM) en anglais) de l'intensité temporelle et la largeur spectrale, ou largeur de bande, $\Delta\omega_p$ est la FWHM du spectre [32].

Ces deux grandeurs sont reliées entre elles par la relation suivante :

$$\Delta\omega_p \tau_p = 2\pi\Delta\nu_p \tau_p \geq 2\pi K \quad (\text{A.7})$$

où K est une constante de l'ordre de 1/2, dépendant du profil temporel de l'impulsion.

$A(t)$	τ_p	K
$\exp[-(t/T_p)^2]$	$\sqrt{2 \ln 2} T_p$ $1.1774 T_p$	$2 \ln 2 / \pi$ 0.4413
$\text{sech}(t/T_p)$	$2 \ln(\sqrt{2} + 1) T_p$ $1.7628 T_p$	$\text{th}(\pi/2\sqrt{3})$ 0.3148

TAB. I.1 – Durée temporelle et produit durée-largeur de bande pour deux profils standards.

Le tableau I.1 donne les valeurs de K pour les deux profils les plus utilisés : la gaussienne et la sécante hyperbolique [175]. Nous avons introduit le paramètre T_p plus commode pour les calculs. L'égalité est réalisée pour des impulsions sans dérive de fréquence qui sont dites limitées par transformée de Fourier. De telles impulsions présentent la durée, que nous noterons τ_0 , la plus courte possible pour une largeur spectrale et une forme d'impulsion données.

A.2.2 Puissance, énergie

Soit T_{rep} le taux de répétition du train d'impulsions délivré par le système laser. Le faisceau a un profil transverse gaussien, c'est à dire que l'intensité associée à ce champ est donnée par [37] :

$$I(r, t) = \frac{1}{2} |\mathcal{E}(t)|^2 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \quad (\text{A.8})$$

où w est le rayon du faisceau (demi largeur à $1/e^2$ en intensité) et r la distance à l'axe de propagation. On définit alors la puissance instantanée $\mathcal{P}(t)$ [32] :

$$\mathcal{P}(t) = \varepsilon_0 c n \int_0^{+\infty} I(r, t) 2\pi r dr = \frac{\varepsilon_0 c}{2} n S |\mathcal{E}(t)|^2, \quad S = \frac{\pi w^2}{2}, \quad (\text{A.9})$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, ε_0 est la permittivité du vide, n l'indice de réfraction à la pulsation ω_0 , l'énergie par impulsion \mathcal{W} :

$$\mathcal{W} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(t) dt \quad (\text{A.10})$$

et à la puissance moyenne P_{moy} :

$$P_{moy} = \mathcal{W}T_{rep}. \quad (\text{A.11})$$

On voit qu'une mesure du diamètre $2w$ du faisceau et de la puissance moyenne permet, grâce à l'expression A.9, de remonter à l'amplitude du champ.

On définit aussi la puissance crête \mathcal{P}_{cr} , valeur approchée de la puissance instantanée, par :

$$\mathcal{P}_{cr} = \frac{\mathcal{W}}{\tau_p}. \quad (\text{A.12})$$

Annexe B

Transformation de Fourier

Dans cette annexe nous allons présenter un certain nombre de propriétés relatives à la transformation de Fourier. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la transformée de Fourier d'un signal discrétisé et aux problèmes d'échantillonnage sous-jacents [176].

B.1 Définition et propriétés

B.1.1 Définition

N'importe quel processus physique peut être aussi bien décrit dans le domaine temporel, par une fonction $h(t)$, que dans le domaine fréquentiel, où il est représenté par la fonction (complexe en général) $\tilde{h}(\omega)$. $h(t)$ et $\tilde{h}(\omega)$ sont en fait deux représentations différentes de la même fonction et l'on passe de l'une à l'autre au moyen de la transformation de Fourier,

$$\begin{aligned}\tilde{h}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{i\omega t} dt = \mathcal{F}[h(t)] \\ h(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{h}(\omega)e^{-i\omega t} d\omega = \mathcal{F}^{-1}[\tilde{h}(\omega)].\end{aligned}$$

Il existe d'autres conventions de norme ou de signe de l'argument dans l'exponentielle, mais elles ne changent pas les propriétés essentielles de la transformation de Fourier.

B.1.2 Propriétés

Les propriétés de symétries de la fonction $h(t)$ (fonction réelle ou imaginaire, paire ou impaire) ont des conséquences sur celles de $\tilde{h}(\omega)$. En particulier, on a les correspondances suivantes : si

$$\begin{aligned}h(t) \text{ paire (resp. impaire)} &\iff \tilde{h}(\omega) \text{ paire (resp. impaire)} \\ h(t) \text{ réelle} &\iff \tilde{h}(\omega) = \tilde{h}^*(-\omega) \\ h(t) \text{ imaginaire} &\iff \tilde{h}^*(\omega) = -\tilde{h}(-\omega).\end{aligned}$$

De plus on peut énoncer les deux propriétés suivantes de la transformation de Fourier relatives à la translation et à l'homothétie :

$$\begin{aligned}\tilde{h}(\omega) = \mathcal{F}[h(t)] &\implies \mathcal{F}[h(t - t_0)] = \tilde{h}(\omega)e^{i\omega t_0} \\ \tilde{h}(\omega) = \mathcal{F}[h(t)] &\implies \mathcal{F}[h(ct)] = \frac{1}{|c|} \tilde{h}\left(\frac{\omega}{c}\right).\end{aligned}$$

On peut aussi définir, à partir de deux fonctions $g(t)$ et $h(t)$, deux "produits" utiles en analyse du signal. Le produit de convolution de deux fonctions, noté $g * h$, est défini par

$$g * h = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)h(t - \tau)d\tau.$$

C'est une fonction du temps dont la transformée de Fourier est simplement égale au produit des transformées de g et h :

$$\mathcal{F}[g * h] = \tilde{g}(\omega)\tilde{h}(\omega).$$

La fonction de corrélation, notée $\text{Corr}(g, h)$, est défini par

$$\text{Corr}(g, h) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau + t)h(t)d\tau.$$

On a alors

$$\mathcal{F}[\text{Corr}(g, h)] = \tilde{g}(\omega)\tilde{h}(-\omega).$$

La corrélation d'une fonction avec elle-même est appelée autocorrélation, si de plus cette fonction est réelle, on a le théorème de Wiener-Khinchin

$$\mathcal{F}[\text{Corr}(g, g)] = |\tilde{g}(\omega)|^2.$$

Pour finir rappelons le théorème de Parseval-Plancherel qui traduit l'égalité des normes entre une fonction et sa transformée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |h(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{h}(\omega)|^2 d\omega.$$

B.2 Transformation de Fourier discrète

Dans la plupart des cas la fonction $h(t)$ est échantillonnée , c'est à dire que l'on a accès à l'ensemble des valeurs prises par $h(t)$ pour N valeurs de la variable t régulièrement espacées. Soit Δt le pas d'échantillonnage, la séquence de valeurs échantillonnées est définie par

$$h_j = h(t_j) = h(j\Delta t) \quad j = 0, \dots, N - 1.$$

Pour des raisons de simplicité nous supposons, par la suite, que N est pair.

B.2.1 Echantillonnage et repliement spectral

L'échantillonnage d'un signal avec un pas Δt dans l'espace direct implique que sa transformée de Fourier est évaluée sur l'intervalle $[-\frac{\pi}{\Delta t}, \frac{\pi}{\Delta t}]$ dans l'espace réciproque. Cependant, si le support de $\tilde{h}(\omega)$ n'est pas limité à ce domaine de fréquences, i.e. $\tilde{h}(\omega) \neq 0$ pour $|\omega| > \pi/\Delta t$, les composantes de $\tilde{h}(\omega)$ à l'extérieur de $[-\frac{\pi}{\Delta t}, \frac{\pi}{\Delta t}]$ sont ramenées à l'intérieur de cet intervalle conduisant à une transformée de Fourier du signal échantillonné fautive. Ce phénomène est appelé repliement spectral (aliasing en anglais). Pour l'éviter il faut choisir Δt de telle sorte que

$$\Delta t \leq \frac{\pi}{\omega_c}$$

où ω_c est la pulsation de coupure du spectre $\tilde{h}(\omega)$, c'est à dire la pulsation au-delà de laquelle on peut négliger le spectre. C'est le critère de Nyquist. Pour une fonction à support compact présentant une variation sinusoïdale, il correspond à au moins deux points d'échantillonnage par période.

De plus, si le critère de Nyquist est satisfait, toute l'information " utile " contenue dans la fonction $h(t)$ est complètement restituée par ses échantillons h_j . Ce résultat constitue le théorème d'échantillonnage ou de Whitaker-Shannon

B.2.2 Transformée de Fourier d'un signal échantillonné

Les N échantillons de $h(t)$ dans l'espace direct donnent N nombres indépendants sur l'intervalle $[-\frac{\pi}{\Delta t}, \frac{\pi}{\Delta t}]$ avec un échantillonnage de pas $\Delta\omega = 2\pi/N\Delta t$ dans l'espace réciproque, c'est à dire N valeurs de $\tilde{h}(\omega)$ évaluées aux fréquences

$$\omega_k = k \frac{2\pi}{N\Delta t} \quad k = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}.$$

Notez que bien qu'il y ait $N + 1$ valeurs de ω_k , il y a N valeurs indépendantes de $\tilde{h}(\omega)$. En effet, il apparaîtra que les deux valeurs extrêmes $\tilde{h}(\omega_{-N/2})$ et $\tilde{h}(\omega_{N/2})$ sont égales.

L'expressions de la transformation de Fourier définie au paragraphe B.1.1 devient

$$\tilde{h}(\omega_k) \simeq \sum_{j=0}^{N-1} h_j e^{i\omega_k t_j} \Delta t = \Delta t \tilde{h}_k$$

où l'on a posé $\tilde{h}_k = \sum_{j=0}^{N-1} h_j e^{i2\pi k j/N}$.

On voit immédiatement que $\tilde{h}_{-N/2} = \tilde{h}_{N/2}$, confirmant ce que nous avons dit précédemment. Désormais la valeur redondante de $\tilde{h}(\omega)$, par exemple celle correspondant à $k = -N/2$, sera systématiquement éliminée. Si le support de h_j est défini par l'intervalle $[t_0, t_0 + (N-1)\Delta t]$, i.e. $t_j = t_0 + j\Delta t$, alors $\tilde{h}(\omega_k) = \Delta t e^{i\omega_k t_0} \tilde{h}_k$.

La transformation de Fourier discrète a les mêmes propriétés de symétrie que la transformation de Fourier continue. Par exemple, les symétries définies au paragraphe B.1.2 sont encore valables si on lit h_j pour $h(t)$, \tilde{h}_k pour $\tilde{h}(\omega)$, et \tilde{h}_{N-n} pour $\tilde{h}(-\omega)$.

La formule pour la transformée de Fourier discrète inverse est :

$$h_j = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \tilde{h}(\omega_k) e^{-i\omega_k t_j} \Delta\omega = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \tilde{h}_k e^{-i2\pi k j/N}$$

où l'indice k de \tilde{h}_k varie de 0 jusqu'à $N-1$. Avec cette convention la fréquence nulle correspond à $k = 0$, les fréquences positives à $0 < k \leq N/2$ et les fréquences négatives à $N/2 < k \leq N-1$.

D'un point de vue numérique les transformées de Fourier discrètes sont évaluées grâce à un algorithme de transformation de Fourier rapide (en anglais Fast Fourier Transform) mis au point par Cooley et Tukey dans les années 60. Cet algorithme calcule h_j et \tilde{h}_k avec un nombre d'opérations de l'ordre de $N \log_2 N$.

Annexe C

Description de l'amplificateur régénératif Spitfire de Spectra Physics

Le Spitfire est schématisé sur la figure C.1. A l'entrée de l'amplificateur régénératif le faisceau issu de l'oscillateur est polarisé verticalement. Il passe à travers un isolateur optique qui assure qu'il n'y ait pas de retour du faisceau dans l'oscillateur, ce qui l'empêcherait de fonctionner correctement. Le faisceau est ensuite envoyé dans l'étireur qui allonge la durée des impulsions jusqu'à ~ 200 ps. Il s'agit d'un étireur replié à miroir sphérique utilisé sur l'axe comportant un seul réseau, le faisceau passant quatre fois sur ce dernier. Le réseau disperse les différentes longueurs d'onde. Le rôle du miroir sphérique est double : il change le signe de la dispersion de vitesse de groupe introduite par le réseau, ce qui permet d'obtenir des impulsions à dérive de fréquence positive (les longueurs d'onde les plus courtes parcourent un chemin optique plus grand que les grandes longueurs d'onde, soit une dispersion quadratique $\phi^{(2)} > 0$), tout en changeant la hauteur du faisceau, ce qui facilite son extraction. Notons aussi que ce montage permet d'éliminer les aberrations chromatiques. Le repliement est réalisé en plaçant un miroir plan (miroir M4) dans le plan focal du miroir sphérique. Un dièdre de repli (M5) permet de passer une deuxième fois dans l'étireur afin de compenser l'étalement transverse des différentes composantes spectrales de l'impulsion introduit lors du premier passage. De plus l'ajout de ce dièdre permet de doubler la dispersion introduite par l'étireur. Un tel dispositif est équivalent à une paire de réseaux anti-parallèles entre lesquels est intercalé un télescope de grandissement -1.

Le faisceau est extrait de l'étireur par le miroir M6 pour être envoyé vers le résonateur via un périscope qui rend la polarisation du laser verticale. Le milieu amplificateur est un barreau de titane-saphir pompé par un laser déclenché Nd :YLF (Merlin, Spectra Physics) délivrant des impulsions de 250 ns à 526,5 nm, avec un taux de répétition de 1 kHz et une énergie par impulsion de 10 mJ. Le fonctionnement de la cavité laser requiert un faisceau polarisé horizontalement. En effet, le barreau de titane-saphir est taillé à l'angle de Brewster ce qui introduit des pertes importantes pour les impulsions polarisées verticalement par réflexion sur ses faces, de plus le polariseur est conçu pour avoir une haute réflectivité pour la lumière polarisée verticalement et une haute transmission pour la lumière polarisée horizontalement. Afin de synchroniser correctement le laser de pompe et le faisceau injecté (taux de répétition de 76 MHz) pour n'amplifier qu'une seule impulsion à la fois, on utilise deux cellules de Pockels permettant, par effet de polarisation, de piéger et de faire sortir l'impulsion à amplifier aux moments adéquats. Une cellule de Pockels est une lame biréfringente dont le retard de phase est commandé par une tension externe. Dans notre cas, les cellules de Pockels se comporteront comme une lame quart d'onde lorsqu'on leur appliquera une tension $V_{\lambda/4} = 3500$ V et comme une lame d'onde en l'absence de tension appliquée.

Le processus d'amplification se déroule comme suit : initialement, aucune tension n'est appliquée aux cellules de Pockels. Les impulsions sont injectées dans la cavité par réflexion sur la face du cristal. Rappelons qu'elles sont alors polarisées verticalement. Elles sont réfléchies par le miroir M8 vers le miroir de fin de cavité en passant à travers la lame $\lambda/4$ et la cellule de Pockels numéro 1 (PC1). Après réflexion sur ce miroir, l'impulsion est

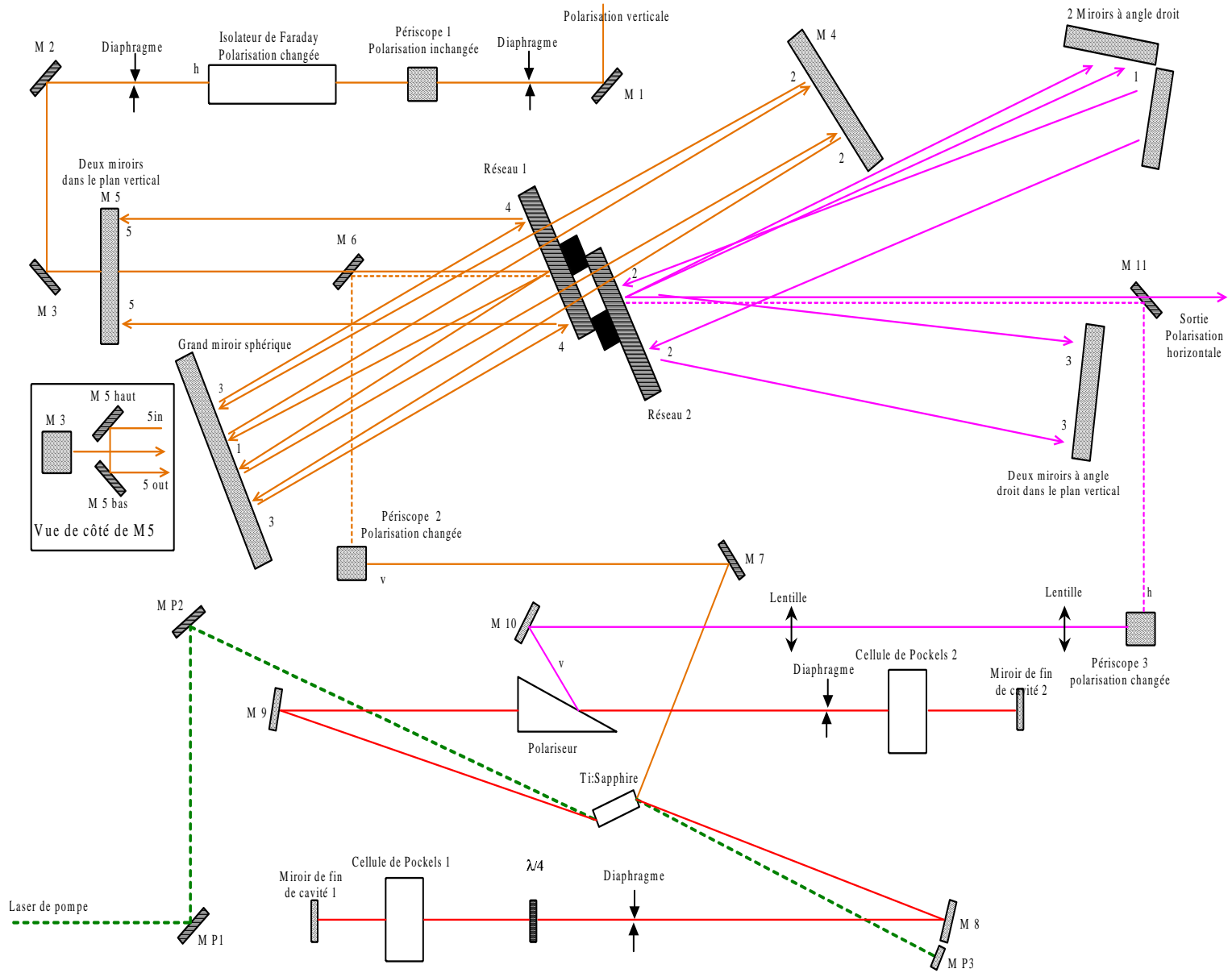


FIG. C.1 – Schéma de l'amplificateur régénératif.

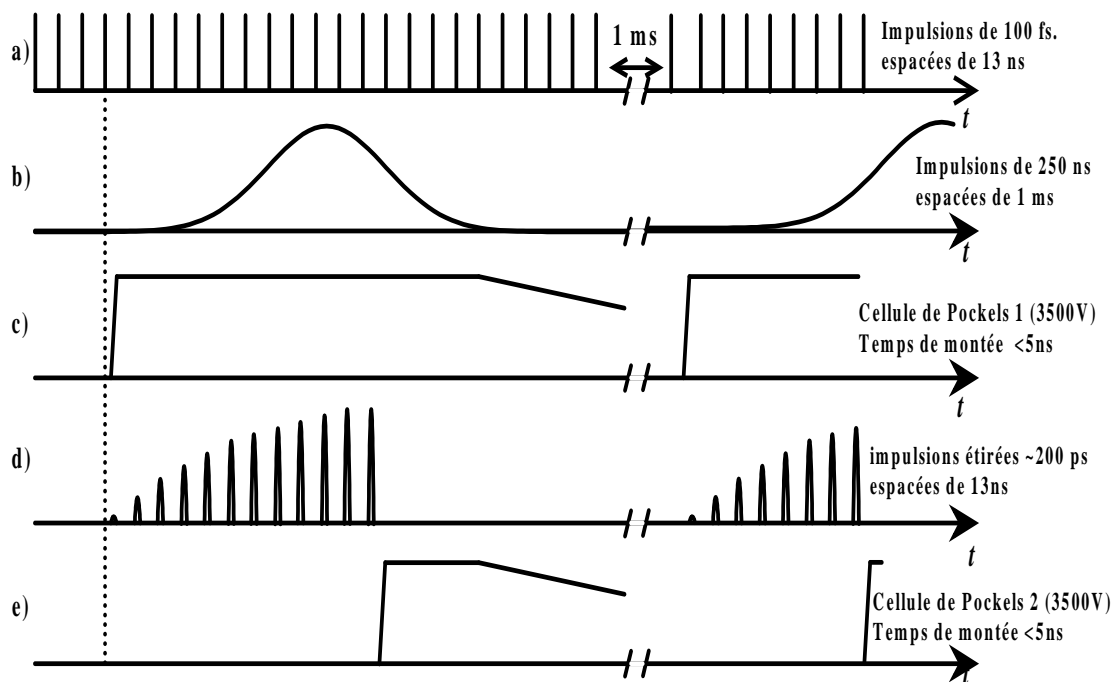


FIG. C.2 – Fonctionnement de l'amplificateur régénératif :

- Train d'impulsions issues de l'oscillateur.
- Train d'impulsions du laser de pompe de l'amplificateur.
- Haute tension appliquée à la cellule de Pockels 1.
- Amplification des impulsions dans la cavité.
- Haute tension appliquée à la cellule de Pockels 2.

passée deux fois par la lame quart d'onde et sa polarisation est maintenant horizontale. Elle peut donc passer à travers le cristal de titane-saphir et les autres optiques de la cavité. Dès que l'impulsion quitte la cellule de Pockels PC1, on lui applique la tension $V_{\lambda/4}$. L'ensemble lame quart d'onde et cellule de Pockels PC1 se comporte alors comme une lame d'onde laissant la polarisation de l'impulsion inchangée lors de ses allers et retours ultérieurs dans la cavité : l'impulsion est piégée dans la cavité. Une photodiode placée derrière le miroir M8 permet de visualiser passages après passages, le niveau de l'amplification. Au moment où l'énergie est maximale, après une quinzaine d'allers et retours, on applique une tension $V_{\lambda/4}$ à la cellule de pockels 2, polarisant ainsi verticalement l'impulsion piégée après qu'elle soit passée deux fois au travers de celle-ci. Elle est alors éjectée de la cavité par réflexion sur le polariseur.

La bonne synchronisation entre l'impulsion pompe, l'impulsion injectée et l'activation des cellules de Pockels est assurée grâce à un boîtier de commande électronique. Un signal externe fournie par une photodiode placée dans la cavité de l'oscillateur permet de synchroniser le déclenchement du laser de pompe et le piègeage d'une impulsion dans le résonateur par la cellule de Pockels 1. On ajuste le délai entre l'impulsion à amplifier et l'impulsion du Merlin (environ 200 ns) à l'aide d'un générateur de délai variable. Environ

200 ns plus tard la deuxième cellule de Pockels est activée pour éjecter l'impulsion de la cavité, le délai entre le premier et le deuxième échelon de tension étant ajusté à l'aide d'un deuxième retard variable. Le taux de répétition de commutation des cellules de Pockels est synchronisé sur celui du laser de pompe (1 kHz). La figure C.2 présente le principe de fonctionnement de l'amplificateur régénératif.

Après amplification, l'impulsion est compressée par un système analogue à l'étireur, mais introduisant une dispersion quadratique $\phi^{(2)}$ de signe opposée afin de remettre en coïncidence les différentes longueurs d'onde de l'impulsion. Les optiques de l'amplificateur étant toutes traitées pour un fonctionnement à 800 nm, la plage d'accordabilité en longueur d'onde est réduite entre 790 et 810 nm. Un changement de longueur d'onde ne nécessite qu'un réalignement de l'ensemble étireur-compresseur.

Bibliographie

- [1] M. Shapiro and P. Brumer, *Laser control of product quantum state populations in unimolecular reactions*, J. Chem. Phys. **84**, 4103 (1986).
- [2] D. J. Tannor and S. A. Rice, *Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985).
- [3] D. J. Tannor and S. A. Rice, *Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions : Exact quantum mechanical calculations*, J. Chem. Phys. **85**, 5805 (1986).
- [4] R. S. Judson and H. Rabitz, *Teaching lasers to control molecules*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1500 (1992).
- [5] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romerorochin, J. A. Cina, G. R. Fleming and S. A. Rice, *Fluorescence-Detected Wave Packet Interferometry - Time Resolved Molecular Spectroscopy with Sequences of Femtosecond Phase-Locked Pulses*, J. Chem. Phys. **95**, 1487 (1991).
- [6] V. Blanchet, C. Nicole, M. A. Bouchene and B. Girard, *Temporal coherent control in two-photon transitions : from optical interferences to quantum interferences*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2716 (1997).
- [7] V. Blanchet, M. A. Bouchene and B. Girard, *Temporal coherent control in the photoionization of Cs₂ : Theory and Experiment*, J. Chem. Phys. **108**, 4862 (1998).
- [8] A. P. Heberle, J. J. Baumberg and K. Köhler, *Ultrafast Coherent Control and Destruction of Excitons in Quantum Wells*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2598 (1995).
- [9] X. Marie, P. Le Jeune, T. Amand, M. Brousseau, J. Barrau, M. Paillard and R. Planel, *Coherent control of the optical orientation of excitons in quantum-wells*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3222 (1997).
- [10] R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni and D. J. Tannor, *Wavepacket dancing : achieving chemical selectivity by shaping light pulses*, Chem. Phys. **139**, 201 (1989).
- [11] A. M. Weiner, *Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators*, Rev. Sci. Instr. **71**, 1929 (2000).
- [12] B. J. Pearson, J. L. White, T. C. Weinacht and P. H. Bucksbaum, *Coherent control using adaptive learning algorithms*, Phys. Rev. A **63**, 063412 (2001).
- [13] D. Zeidler, S. Frey, K. L. Kompa and M. Motzkus, *Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies*, Phys. Rev. A **64**, 023420/1 (2001).
- [14] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber, *Control of Chemical Reactions by Feedback-optimized Phase-shaped femtosecond laser pulses*, Science **282**, 919 (1998).
- [15] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler and M. Motzkus, *Quantum control of energy flow in light harvesting*, Nature **417**, 533 (2002).
- [16] S. Zamith, J. Degert, S. Stock, B. De Beauvoir, V. Blanchet, M. A. Bouchene and B. Girard, *Observation of Coherent Transients in Ultrashort Chirped Excitation of an undamped Two-Level System*, Phys. Rev. Lett. **87**, 033001 (2001).

- [17] N. Dudovich, D. Oron and Y. Silberberg, *Coherent transient enhancement of optically induced resonant transitions*, Phys. Rev. Lett. **88**, 123004 (2002).
- [18] J. Degert, W. Wohlleben, B. De Beauvoir, M. Motzkus and B. Girard, *Realization of a time domain Fresnel lens with coherent control*, Phys. Rev. Lett. **89**, (2002).
- [19] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical resonance and two-level atoms*, (Dover publications, New York, 1974).
- [20] B. W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation*, (Wiley, New York, 1990).
- [21] J. S. Melinger, S. R. Gandhi, A. Hariharan, D. Goswami and W. S. Warren, *Adiabatic population transfer with frequency-swept laser pulses*, J. Chem. Phys. **101**, 6439 (1994).
- [22] B. Broers, H. B. van Linden van den Heuvell and L. D. Noordam, *Efficient population transfer in a three-level ladder system by frequency-swept ultrashort laser pulses*, Phys. Rev. Lett. **69**, 2062 (1992).
- [23] P. Balling, D. J. Maas and L. D. Noordam, *Interference in climbing a quantum ladder system with frequency-chirped laser pulses*, Phys. Rev. A **50**, 4276 (1994).
- [24] B. Y. Chang, I. R. Sola, V. S. Malinovsky and J. Santamaria, *Selective excitation of diatomic molecules by chirped laser pulses*, J. Chem. Phys. **113**, 4901 (2000).
- [25] D. Meshulach and Y. Silberberg, *Coherent Quantum Control of 2-Photon Transitions by a Femtosecond Laser-Pulse*, Nature **396**, 239 (1998).
- [26] D. Meshulach and Y. Silberberg, *Coherent quantum control of multiphoton transitions by shaped ultrashort optical pulses*, Phys. Rev. A **60**, 1287 (1999).
- [27] N. Dudovich, B. Dayan, S. H. G. Faeder and Y. Silberberg, *Transform-limited pulses are not optimal for resonant multiphoton transitions*, Phys. Rev. Lett. **86**, 47 (2001).
- [28] C. Le Blanc, Principes et réalisation d'une source laser terawatt femtoseconde basée sur le saphir dopé au titane. Caractérisation des impulsions produites et démonstration du régime d'intensité au niveau de 10^{18} W/cm², Docteur en Sciences, Ecole Polytechnique, 1993.
- [29] G. Chériaux, Influences des distortions de phase sur le profil d'impulsions femtosecondes dans l'amplification à dérive de fréquence. Application à la génération d'impulsions de 30 TW à 10 Hz dans le saphir dopé au titane., Thèse d'université, Orsay, 1997.
- [30] C. Nicole, Dynamique de paquets d'ondes et contrôle cohérent temporel dans les atomes et les molécules d'alcalins, Docteur en Sciences, Paul Sabatier, 1998.
- [31] V. Blanchet, Spectroscopie femtoseconde et contrôle cohérent dans le césium atomique et le dimère de césium, Thèse d'Université, Université Paul Sabatier, 1996.
- [32] J.-C. Diels and J.-C. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena*, (Academic Press, New York, 1996).
- [33] C. Dorrer, Caractérisation et modulation d'impulsions laser femtoseconde, Ecole Polytechnique, 1999.
- [34] M. Françon, *Optical interferometry*, (Academic Press, 1966).
- [35] C. Iaconis and I. A. Walmsley, *Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses*, Opt. Lett. **23**, 792 (1998).

- [36] A. Monmayrant, Caractérisation d'impulsions femtosecondes et vers une mise en forme. Application au contrôle cohérent, Ecole Polytechnique, 2001.
- [37] G. Grynberg, A. Aspect and C. Fabre, *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*, (Ellipses, 1997).
- [38] M. Cavallari, Interactions paramétriques intracavité en régime femtoseconde. Optimisation d'un oscillateur paramétrique optique visible, Ecole Polytechnique, 1997.
- [39] M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard and D. K. Negus, *Widely tunable femtosecond optical parametric amplifier at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier*, Opt. Lett. **19**, 1855 (1994).
- [40] M. K. Reed, M. S. Armas, M. K. Steiner-Shepard and D. K. Negus, *30-fs pulses tunable across the visible with a 100-kHz Ti:sapphire regenerative amplifier*, Opt. Lett. **20**, 605 (1995).
- [41] S. R. Greenfield and M. R. Wasielewski, *Near-transform-limited visible and near-IR femtosecond pulses from optical parametric amplification using type II beta-barium borate*, Opt. Lett. **20**, 1394 (1995).
- [42] S. A. Akhmanov, A. I. Kovrigin, A. S. Piskarkas, V. V. Fadeev and R. V. Kholkhlov, *Observation of parametric amplification in the optical range*, Jetp Lett. 191 (1965).
- [43] A. Brodeur and S. L. Chin, *Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media*, J. Opt. Soc. Am. B **16**, 637 (1999).
- [44] T. S. Sosnowski, P. B. Stephens and T. B. Norris, *Production of 30-fs pulses tunable throughout the visible spectral region by a new technique in optical parametric amplification*, Opt. Lett. **21**, 140 (1996).
- [45] T. Wilhelm, J. Piel and E. Riedle, *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*, Opt. Lett. **22**, 1494 (1997).
- [46] G. Cerullo, M. Nisoli and S. De Silvestri, *Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification*, Appl. Phys. Lett. **71**, 3616 (1997).
- [47] A. Shirakawa and T. Kobayashi, *Noncollinearly phase-matched femtosecond optical parametric amplification with a 2000 cm⁻¹ bandwidth*, Appl. Phys. Lett. **72**, 147 (1998).
- [48] G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira and S. De Silvestri, *Sub-8-fs pulses from an ultra-broadband optical parametric amplifier in the visible*, Opt. Lett. **23**, 1283 (1998).
- [49] G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, G. Tempea, F. Krausz and K. Ferencz, *Mirror-dispersion-controlled OPA: a compact for sub-10-fs spectroscopy in the visible*, Appl. Phys. B **70** [Suppl.], S253 (2000).
- [50] A. Shirakawa, I. Sakane and T. Kobayashi, *Pulse-front-matched optical parametric amplification for sub-10-fs pulse generation tunable in the visible and near infrared*, Opt. Lett. **23**, 1292 (1998).
- [51] A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka and T. Kobayashi, *Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2268 (1999).
- [52] T. Kobayashi and A. Shirakawa, *Tunable visible and near-infrared pulse generator in a 5 fs regime*, Appl. Phys. B **70** [Suppl.], S239 (2000).

- [53] J. Piel, M. Beutter and E. Riedle, *20 \bar{U} 50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*, Opt. Lett. **25**, 180 (2000).
- [54] D. Zeidler, T. Hornung, D. Proch and M. Motzkus, *Adaptive compression of tunable pulses from a non-collinear-type OPA to below 16 fs by feedback-controlled pulse shaping*, Appl. Phys. B S125 (2000).
- [55] M. R. Armstrong, P. Plachta, E. A. Ponomarev and R. J. D. Miller, *Versatile 7-fs optical parametric pulse generation and compression by use of adaptive optics*, Opt. Lett. **26**, 1152 (2001).
- [56] A. Baltuska, T. Fuji and T. Kobayashi, *Visible pulse compression to 4 fs by optical parametric amplification and programmable dispersion control*, Opt. Lett. **27**, 306 (2002).
- [57] P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller and E. Riedle, *Real-time characterization and optimal phase control of tunable visible pulses with a flexible compressor*, Appl. Phys. B **74**, S219 (2002).
- [58] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth and J. Wachtveitl, *Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF₂*, Opt. Commun. **194**, (2001).
- [59] P. Tzankov, I. Buchvarov and T. Fiebig, *Broadband optical parametric amplification in the near UV-VIS*, Opt. Commun. **203**, 107 (2002).
- [60] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein and W. Zinth, *Generation of 10 to 50 fs tunable through all of the visible and the NIR.*, Appl. Phys. B **71**, 457 (2000).
- [61] E. Riedle, *Communication privée*.
- [62] A. Kummrov, M. Wittmann, F. Tschirschwitz, G. Korn and E. T. J. Nibbering, *Femtosecond ultraviolet pulses generated using noncollinear optical parametric amplification and sum frequency mixing*, Appl. Phys. B **71**, 885 (2000).
- [63] J. P. Ripoche, *Mesure du profil temporel exact d'impulsions laser femtosecondes intenses*, Ecole Polytechnique, 1998.
- [64] C. G. Durfee, III, S. Backus, H. C. Kapteyn and M. M. Murnane, *Intense 8-fs pulse generation in the deep ultraviolet*, Opt. Lett. **24**, 697 (1999).
- [65] H. Rabitz, R. De Vivie Riedle, M. Motzkus and K. L. Kompa, *Wither the Future of Controlling Quantum Phenomena ?*, Science **288**, 824 (2000).
- [66] R. Teets, J. Eckstein and T. W. Hänsch, *Coherent Two-Photon Excitation by Multiple Light Pulses*, Phys. Rev. Lett. **38**, 760 (1977).
- [67] B. Broers, J. F. Christian, J. H. Hoogenaard, W. J. van der Zande, H. B. van Linden van den Heuvell and L. D. Noordam, *Time-resolved dynamics of electronic wave packets above the classical field-ionisation threshold.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 344 (1993).
- [68] P. C. M. Planken, I. Brener, M. C. Nuss, M. S. C. Luo and S. L. Chuang, *Coherent control of terahertz charge oscillations in a coupled quantum well using phase-locked optical pulses*, Phys. Rev. B **48**, 4903 (1993).
- [69] L. Zhu, V. D. Kleiman, X. Li, S. P. Lu, K. Trentelman and R. J. Gordon, *Coherent*

- Laser Control of the Product Distribution Obtained in the Photoexcitation of HI*, Science **270**, 77 (1995).
- [70] R. J. Levis, G. M. Menkir and H. Rabitz, *Selective Bond Dissociation and Rearrangement with Optimally Tailored, Strong-Field Laser Pulses*, Sciences **292**, 709 (2001).
- [71] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber and W. S. Warren, *Feedback quantum control of molecular electronic population transfer*, Chem. Phys. Lett. **280**, 151 (1997).
- [72] T. Hornung, R. Meier, D. Zeidler, K.-L. Kompa, D. Proch and M. Motzkus, *Optimal control of one- and two-photon transitions with shaped femtosecond pulses and feedback*, Appl. Phys. B **71**, 277–284 (2000).
- [73] J. Kunde, B. Baumann, S. Arlt, F. Morier-Genoud, U. Siegner and U. Keller, *Optimization of adaptive feedback control for ultrafast semiconductor spectroscopy*, J. Opt. Soc. Am. B **18**, 872 (2001).
- [74] T. C. Weinacht and P. H. Bucksbaum, *Controlling the shape of a quantum wavefunction*, Nature **397**, 233–236 (1999).
- [75] W. S. Warren, H. Rabitz and M. Dahleh, *Coherent Control of Quantum Dynamics : The Dream is Alive*, Science **259**, 1581 (1993).
- [76] D. Meshulach, D. Yelin and Y. Silberberg, *Adaptive real-time femtosecond pulse shaping*, J. Opt. Soc. Am. B **15**, 1615 (1998).
- [77] H. U. Stauffer, J. B. Ballard, Z. Amitay and S. R. Leone, *Simultaneous phase control of Li₂ wave packets in two electronic states*, J. Chem. Phys. **116**, 946 (2002).
- [78] T. Hornung, R. Meier, R. de Vivie-Riedle and M. Motzkus, *Coherent control of the molecular four-wave-mixing response by phase and amplitude shaped pulses*, Chem. Phys. **267**, 261 (2001).
- [79] R. G. Brewer and R. L. Shoemaker, *Photon echo and optical nutation in molecules*, Phys. Rev. Lett. **27**, 631 (1971).
- [80] B. Macke and P. Glorieux, *Transient Stark effects on a microwave line*, Chem. Phys. Lett. **14**, 85 (1972).
- [81] D. Grischkowsky, *Coherent transient excitation*, Opt. Commun. **18**, 69 (1976).
- [82] N. V. Vitanov, *Transition times in the Landau-Zener model*, Phys. Rev. A **59**, 988 (1999).
- [83] S. Zamith, *Dynamique femtoseconde dans des atomes et molécules : précession de spin et dynamique de photoélectrons, transitoires cohérents, dynamique des états excités de l'acétylène*, Thèse d'université, Paul Sabatier, 2001.
- [84] B. Broers, L. D. Noordam and H. B. van Linden van den Heuvell, *Diffraction and focusing of spectral energy in multiphoton processes*, Phys. Rev. A **46**, 2749 (1992).
- [85] L. Ménager, I. Lorgeré and J. L. Le Gouët, *Fresnel diffraction on the edge of causality*, Opt. Lett. **25**, 1316 (2000).
- [86] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of integrals, series, and product*, (Academic press, Inc., San Diego, 1980).
- [87] M. Abramowitz and I. E. Stegun, *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, (National bureau of standards, 1964).

- [88] A. Keller and O. Atabek, *Continuum Raman scattering with short laser pulses*, Phys. Rev. A **48**, 3741 (1993).
- [89] C. Iaconis and I. A. Walmsley, *Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses*, IEEE J. Quant. Electronics **35**, 501 (1999).
- [90] A. Papoulis, *Pulse compression, fiber communications, and diffraction : a unified approach*, J. Opt. Am. A **11**, 3 (1994).
- [91] J. Paye, *The chronocyclic representation of ultrashort light pulses*, IEEE of quantum electronics **28**, 2262 (1992).
- [92] F. G. Sun, Z. Jiang and X. C. Zhang, *Analysis of terahertz pulse measurement with a chirped probe beam*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2233 (1998).
- [93] J.-P. Geindre, P. audebert, S. Rebibo and J.-C. Gauthier, *Single-shot spectral interferometry with chirped pulses*, Opt. Lett. **26**, 1612 (2001).
- [94] M. M. Wefers and K. A. Nelson, *Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid-crystal spatial light-modulators*, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 1343 (1995).
- [95] G. Stobrawa, M. Hacker, T. Feurer, D. Zeidler, M. Motzkus and F. Reichel, *A new high-resolution femtosecond pulse shaper*, Appl. Phys. B **B72**, 627 (2001).
- [96] P. Farmanara, O. Steinkellner, M. T. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert and W. Radloff, *Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155 nm laser pulses*, J. Chem. Phys. **111**, 6264 (1999).
- [97] Siegman, *Lasers*, (University science books, 1986).
- [98] J. P. Pérez, *Optique*, (Dunod, Paris, 2000).
- [99] G. Bruhat, *Optique*, Masson ed. (Paris, 1965).
- [100] J. P. Mathieu, *Optique électromagnétique*, (SEDES, Paris, 1965).
- [101] R. W. Heather, *An asymptotic wavefunction splitting procedure for propagating spatially extended wavefunctions : application to intense field photodissociation of H_2^+* , Comput. Phys. Commun. **63**, 691 (1991).
- [102] S. Stock, *Coherent excitation of one- and two-photon transitions induced by chirped ultrashort pulses*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2002.
- [103] J. H. Shirley, *Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in Time*, Phys. Rev. **138**, B979 (1965).
- [104] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, (InterEditions, Paris, 1988).
- [105] J. Baum, R. Tycko and A. Pines, *Broadband and adiabatic inversion of a two-level system by phase-modulated pulses*, Phys. Rev. A **32**, 3435 (1985).
- [106] B. Garraway and K.-A. Suominen, *Wave-packet dynamics : new physics and chemistry in femto-time.*, Reports on Progress in Physics. **58**, 365 (1995).
- [107] D. J. Maas, C. W. Rella, P. Antoine, E. S. Toma and L. D. Noordam, *Population transfer via adiabatic passage in the rubidium quantum ladder system*, Phys. Rev. A **59**, 1374 (1999).
- [108] N. V. Vitanov and B. M. Garraway, *Landau-Zener model : effects of finite coupling duration*, Phys. Rev. A **53**, 4288 (1996).

- [109] O. E. Martinez, *3000 times grating compressor with positive group velocity dispersion : application to fiber compensation in 1.3-1.6 μ m region*, IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-23**, 59 (1987).
- [110] A. Lindgard and S. E. Nielsen, *Transition probabilities for the alkali isoelectronic sequences Li I, Na I, K I, Rb I, Cs I, Fr I*, At Data Nucl Data Tables **19**, 533 (1977).
- [111] L. A. Thomson and C. S. Gardner, *Experiments on laser guide stars at Maura Kea Observatory for adaptive imaging for astronomy*, Nature **328**, 229 (1987).
- [112] R. Foy, A. Migus, F. Biraben, G. Grynberg, P. R. McCullough and M. Tallon, *The polychromatic artificial sodium star : a new concept for correcting the atmospheric tilt*, Astron. Astrophys. Suppl. Series **111**, 569 (1995).
- [113] H. Friedman, R. Foy, M. Tallon, A. Migus and J. P. Gex, *First results of a polychromatic artificial sodium star for the correction of tilt*, Proceedings of the International Conference on Lasers '96. STS Press, MacLean, VA, USA 97 (1997).
- [114] R. Foy, M. Tallon, I. Tallon Bosc et al., *Photometric observations of a polychromatic laser guide star*, J. Opt. Soc. Am. A **17**, 2236 (2000).
- [115] J. Biegert, J. C. Diels and P. W. Milonni, *Bichromatic 2-Photon Coherent Excitation of Sodium to Provide a Dual-Wavelength Guidestar*, Opt. Lett. **25**, 683 (2000).
- [116] E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu and A. H. Zewail, *Femtosecond Laser Control of a Chemical Reaction*, Nature **355**, 66 (1992).
- [117] B. Sheehy, B. Walker and L. F. DiMauro, *Phase control in the two-color photodissociation of HD⁺*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4799 (1995).
- [118] E. Charron, A. Giusti-Suzor and F. H. Mies, *Coherent control of isotope separation in HD⁺ photodissociation by strong fields*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2815 (1995).
- [119] J. Cao, C. J. Bardeen and K. R. Wilson, *Molecular " π Pulse" for Total Inversion of Electronic State Population*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1406 (1998).
- [120] A. H. Zewail, *Femtochemistry*, (World Scientific, Singapore, 1994).
- [121] J. Manz and L. Wöste eds, *Femtosecond Chemistry*, (VCH, Weinheim, New York, 1995).
- [122] C. Lienau and A. H. Zewail, *Solvation Ultrafast Dynamics of Reactions. 11. Dissociation and Caging Dynamics in the Gas-to-Liquid Transition Region*, J. Phys. Chem. **100**, (1996).
- [123] Q. Liu, C. Wan and A. H. Zewail, *Solvation Ultrafast Dynamics of Reactions. 13. Theoretical and Experimental Studies of Wave Packet Reaction Coherence and Its Density Dependence*, J. Phys. Chem. **100**, 18666 (1996).
- [124] A. Materny, C. Lienau and A. H. Zewail, *Solvation Ultrafast Dynamics of Reactions. 12. Probing along the Reaction Coordinate and Dynamics in Supercritical Argon*, J. Phys. Chem. **100**, 18650 (1996).
- [125] K. L. Reid, S. P. Duxon and M. Towrie, *Observation of time- and angle-resolved photoelectron flux from an optically prepared state of a molecule. Hyperfine depolarization in NO (A $2S^+$)*, Chem. Phys. Lett. **228**, 351 (1994).

- [126] D. R. Cyr and C. C. Hayden, *Femtosecond time-resolved photoionization and photoelectron spectroscopy studies of ultrafast internal conversion in 1,3,5 hexatriene*, J. Chem. Phys. **104**, 771 (1996).
- [127] I. Fisher, M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve and A. Stolow, *Femtosecond time-resolved zero kinetic energy photoelectron and photoionization spectroscopy studies of I₂ wavepacket dynamics*, Chem. Phys. **207**, 331 (1996).
- [128] P. Ludowise, M. Blackwell and Y. Chen, *Femtosecond time-resolved mass and photoelectron spectroscopic study of OClO photodissociation*, Chem. Phys. Lett. **273**, 211 (1997).
- [129] W. Radloff, V. Stert, T. Freudenberg, I. V. Hertel, C. Jouvet, C. Dedonder Lardeux and D. Solgadi, *Internal conversion in highly excited benzene and benzene dimer : femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **281**, 20 (1997).
- [130] V. Blanchet, M. Zgierski, T. Seidemann and A. Stolow, *Discerning Vibronic Molecular Dynamics using time-resolved photoelectron Spectroscopy*, Nature **401**, 52 (1999).
- [131] B. L. G. Bakker, D. H. Parker, P. C. Samartzis and T. N. Kitsopoulos, *Nonresonant photofragmentation/ionization dynamics of O₂ using picosecond and femtosecond laser pulses at 248 nm*, J. Chem. Phys. **112**, 5654 (2000).
- [132] J. A. Davies, J. E. LeClaire, R. E. Continetti and C. C. Hayden, *Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging studies of dissociation dynamics*, J. Chem. Phys. **111**, 1 (1999).
- [133] J. A. Davies, R. E. Continetti, D. W. Chandler and C. C. Hayden, *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Angular Distributions Probed during Photodissociation of NO₂*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5983 (2000).
- [134] A. Assion, M. Geisler, J. Helbing, V. Seyfried and T. Baumert, *Femtosecond pump-probe photoelectron spectroscopy : Mapping of vibrational wave-packet motion*, Phys. Rev. A **54**, R4605 (1996).
- [135] A. Assion, T. Baumert, M. Geisler, V. Seyfried and G. Gerber, *Mapping of vibrational wave-packet motion by femtosecond time-resolved kinetic energy time-of-flight mass spectroscopy*, Eur. Phys. J. D **4**, 145 (1998).
- [136] H. Stapelfeldt, E. Constant and P. B. Corkum, *Wave Packet Structure and Dynamics Measured by Coulomb Explosion*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3780 (1995).
- [137] H. Stapelfeldt, E. Constant, H. Sakai and P. B. Corkum, *Time-resolved Coulomb explosion imaging : A method to measure structure and dynamics of molecular nuclear wave packets*, Phys. Rev. A **58**, 426 (1998).
- [138] E. Skovsen, M. Machholm, T. Ejdrup, J. Thøgersen and H. Stapelfeldt, *Imaging and Control of Interfering Wave Packets in a Dissociating Molecule*, Phys. Rev. Lett. **89**, 133004 (2002).
- [139] M. J. Rosker, M. Dantus and A. H. Zewail, *Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique*, J. Chem. Phys. **89**, 6113 (1988).
- [140] M. J. Rosker, T. S. Rose and A. H. Zewail, *Femtosecond real-time dynamics*

- of photofragment-trapping resonances on dissociative potential energy surfaces*, Chem. Phys. Lett. **146**, 175 (1988).
- [141] T. S. Rose, M. J. Rosker and A. H. Zewail, *Femtosecond real-time observation of wave packet oscillations (resonance) in dissociation reactions*, J. Chem. Phys. **88**, 6672 (1988).
- [142] V. Engel and H. Metiu, *The relative kinetic energy distribution of the hydrogen atoms formed by the dissociation of the electronically excited H/sub 2/ molecule*, J. Chem. Phys. **89**, 1986 (1988).
- [143] V. Engel, H. Metiu, R. Almeida, R. A. Marcus and A. H. Zewail, *Molecular state evolution after excitation with an ultra-short laser pulse : a quantum analysis of NaI and NaBr dissociation*, Chem. Phys. Lett. **152**, 1 (1988).
- [144] V. Engel and H. Metiu, *A quantum mechanical study of predissociation dynamics of NaI excited by a femtosecond laser pulse*, J. Chem. Phys. **90**, 6116 (1989).
- [145] V. Engel and H. Metiu, *CH₃ONO predissociation by ultrashort laser pulses : population transients and product state distribution*, J. Chem. Phys. **92**, 2317 (1990).
- [146] C. Meier, V. Engel and J. S. Briggs, *Long time wave packet behavior in a curve-crossing system : the predissociation of NaI*, J. Chem. Phys. **95**, 7337 (1991).
- [147] V. Engel and H. Metiu, *Two-photon excitation of NaI with femtosecond laser pulses*, J. Chem. Phys. **91**, 1596 (1989).
- [148] E. Charron and A. Suzor-Weiner, *Femtosecond dynamics of NaI ionization and dissociative ionization*, J. Chem. Phys. **108**, 3922 (1998).
- [149] V. Engel and H. Metiu, *The study of NaI predissociation with pump-probe femtosecond laser pulses : the use of an ionizing probe pulse to obtain more detailed dynamic information*, Chem. Phys. Lett. **155**, 77 (1989).
- [150] G. Grégoire, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuzzi, E. Charron, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi and A. Suzor-Weiner, *Photoionization of NaI : inward-outward asymmetry in the wave packet detection*, Eur. Phys. J. D **1**, 187 (1998).
- [151] T. S. Rose, M. J. Rosker and A. H. Zewail, *Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides*, J. Chem. Phys. **91**, 7415 (1989).
- [152] P. Cong, A. Mokhtari and A. H. Zewail, *Femtosecond probing of persistent wave packet motion in dissociative reactions : up to 40 ps*, Chem. Phys. Lett. **172**, 109 (1990).
- [153] C. Jouvét, S. Martrenchard, D. Solgadi et al., *Experimental femtosecond photoionization of NaI*, J. Phys. Chem. A **101**, 2555 (1997).
- [154] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, (Dunod, Paris, 1964).
- [155] V. Engel, *Excitation of molecules with ultrashort laser pulses : exact time-dependent quantum calculations*, Computer Physics Communications **63**, 228 (1991).
- [156] M. D. Feit and J. A. Fleck, *Wave packet dynamics and chaos in the Hénon-heiles system*, J. Chem. Phys. **80**, 2578 (1984).
- [157] J. Alvarellos and H. Metiu, *The evolution of the wave function in a curve crossing problem computed by a fast Fourier transform method*, J. Chem. Phys. **88**, 4957 (1988).

- [158] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [159] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, (Hermann, 1990).
- [160] M. Braun, C. Meier and V. Engel, *The reflection of predissociation dynamics in pump/probe photoelectron distributions*, J. Chem. Phys. **105**, 530 (1996).
- [161] M. Seel and W. Domcke, *Femtosecond Time-Resolved Ionization Spectroscopy of Ultrafast Internal-Conversion Dynamics in Polyatomic Molecules : Theory and Computational Studies*, J. Chem. Phys. **95**, 7806 (1991).
- [162] M. Braun, C. Meier and V. Engel, *Approximative calculation of short-pulse pump-probe ionization signals*, J. Chem. Phys. **103**, 7907 (1995).
- [163] S. Meyer, C. Meier and V. Engel, *Photoelectron distribution from femtosecond pump-probe excitation with chirped probe pulses.*, J. Chem. Phys. **108**, 7631 (1998).
- [164] C. Meier and V. Engel, *Femtosecond Chemistry*, edited by J. Manz and L. Wöste (VCH, Weinheim, 1995), Vol. 1.
- [165] A. Galindo and P. Pascuale, *Quantum Mechanics*, (Springer, Berlin, 1990).
- [166] S. Chapman and M. S. Child, *A Semiclassical Study of Long Time Recurrences in the Femtosecond Predissociation Dynamics of NaI*, J. Phys. Chem. **95**, 578 (1991).
- [167] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*, Rev. Sci. Instr. **68**, 3477 (1997).
- [168] P. Löffler, E. Wrede, L. Schnieder, J. B. Halpern, W. M. Jackson and K. H. Welge, *Dissociation dynamics of acetylene Rydberg states as a function of excited state lifetime*, J. Chem. Phys. **109**, 5231 (1998).
- [169] M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve and A. Stolow, *Nonadiabatic wave packet dynamics : Predissociation of IBr*, J. Chem. Phys. **105**, 5647 (1996).
- [170] M. Shapiro, M. J. J. Vrakking and A. Stolow, *Nonadiabatic wave packet dynamics : Experiment and theory in IBr*, J. Chem. Phys. **110**, 2465 (1999).
- [171] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, (Cambridge University Press, 1993).
- [172] E. Sjöqvist, *Degree of electron-nuclear entanglement in molecular states*, Int J Quantum Chem **77**, 526 (2000).
- [173] A. Rauschenbeutel, G. Nogues, S. Osnaghi, P. Bertet, M. Brune, J. M. Raimond and S. Haroche, *Coherent operation of a tunable quantum phase gate in cavity QED*, Phys. Rev. Lett. **83**, 5166 (1999).
- [174] N. Tsukada, Y. Nomura and T. Isu, *Complete population transfer between nonresonant tunneling states induced by a train of laser pulses*, Phys. Rev. A **59**, 2852 (1999).
- [175] E. Sorokin, G. Tempea and T. Brabec, *Measurement of the root-mean-square width and the root-mean-square chirp in ultrafast optics*, J. Opt. Am. B **17**, 146 (2000).
- [176] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical recipes in C*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).

RÉSUMÉ

Cette thèse présente l'étude théorique et expérimentale de la manipulation cohérente de systèmes atomiques et moléculaires avec des impulsions mises en forme.

Dans un premier temps, nous présentons plusieurs expériences de manipulation de transitoires cohérents dans le rubidium. Ces transitoires cohérents apparaissent lorsqu'on excite un système à deux niveaux avec une impulsion à dérive de fréquence en champ faible, et se traduisent par des oscillations dans la population de l'état excité. Pour une impulsion très étirée, nous montrons qu'un saut de phase dans le domaine spectral modifie la phase des oscillations. Puis, en nous appuyant sur une analogie avec la diffraction de Fresnel, nous concevons une impulsion à dérive de fréquence d'amplitude fortement modulée, permettant de supprimer les contributions destructives au transfert de population.

Dans une deuxième série d'expériences, nous nous intéressons aux interférences de chemins quantiques dans les transitions à deux photons induites par des impulsions à dérive de fréquence. Du fait de la grande largeur spectrale des impulsions ultracourtes, les chemins d'excitation séquentiel et direct contribuent au transfert de population dans l'état excité. Les oscillations provenant de l'interférence entre ces différents chemins d'excitation sont observées dans le sodium atomique. De plus, nous montrons qu'elles sont observables quel que soit le signe de la dérive de fréquence.

D'un point de vue théorique, nous étudions le contrôle de la prédissociation d'une molécule diatomique modèle : NaI. La prédissociation conduit à l'observation d'interférences d'ondes de matière dans la distribution des fragments. Nous montrons dans un premier temps qu'il est possible d'observer ces interférences en sondant la molécule avec une impulsion judicieusement choisie. Puis, en utilisant une séquence d'impulsions de contrôle induisant une transition entre deux niveaux électroniques de la molécule, nous mettons en évidence la possibilité de manipuler la distribution énergétique des fragments.

Mots clés : Impulsions à dérive de fréquence, Transitoires cohérents, Mise en forme d'impulsion, Interférences de chemins quantiques, Prédissociation, Propagation de paquets d'ondes, Expérience pompe-sonde, Interférences d'ondes de matière, Oscillations de Rabi, Passage adiabatique rapide

This thesis deals with the theoretical and experimental study of coherent control of atomic and molecular systems with shaped pulses.

At first, we present several experiments of control of coherent transients in rubidium. These transients appear when a two-level system is excited by a perturbative chirped pulse, and are characterized by oscillations in the excited state population. For a strong chirp, we show that a phase step in the spectrum modifies the phase of the oscillations. Then, by direct analogy with Fresnel zone lens, we conceive a chirped pulse with a highly modulated amplitude, allowing to suppress destructive contributions to the population transfer.

In a second set of experiments, we focus on quantum path interferences in two-photon transitions excited by linearly chirped pulses. Owing to the broad bandwidth of ultrashort pulses, sequential and direct excitation paths contribute to the excited state population. Oscillations resulting from interferences between these two paths are observed in atomic sodium. Moreover, we show that they are observable whatever the sign of chirp.

Theoretically, we study the control of the predissociation of a benchmark diatomic molecule : NaI. Predissociation leads to matter wave interferences in the fragments distribution. First, we show that a suitably chosen probe pulse allows the observation of these interferences. Next, using a sequence of control pulse inducing electronic transition, we demonstrate the possibility to manipulate fragment energy distribution.

Keywords : Chirped pulses, Coherent transients, Pulse shaping, Quantum path interferences, Predissociation, Wave packets propagation, Pump-probe experiment, Matter wave interferences, Rabi oscillations, Adiabatic rapid passage