



HAL
open science

**THÈSE DE DOCTORAT pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie
Cohérence temporelle d'un exciton sur un fil quantique
organique unique**

Jérémy Holcman

► **To cite this version:**

Jérémy Holcman. THÈSE DE DOCTORAT pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie Cohérence temporelle d'un exciton sur un fil quantique organique unique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2012. Français. NNT: . tel-01531946

HAL Id: tel-01531946

<https://theses.hal.science/tel-01531946>

Submitted on 6 Jun 2017

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.

Université Pierre et Marie Curie – Paris VI

ED 397 Physique et Chimie des Matériaux de Paris

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

<p>Cohérence temporelle d'un exciton sur un fil quantique organique unique</p>

présentée par

Jérémy HOLCMAN

Soutenue le 24 janvier 2012 devant le jury composé de :

Mme	Emmanuelle DELEPORTE	Rapporteur
M.	Guillaume CASSABOIS	Rapporteur
M.	Alberto BRAMATI	Examineur
M.	Laurent LEGRAND	Directeur de thèse

SOMMAIRE GENERAL

Introduction	p 1
Chapitre I	L'exciton sur un fil quantique organique
I- Objets localisés et unidimensionnels individuels : un état des lieux sur les excitations électroniques et les transferts d'énergie	
A. Généralités sur l'exciton	p 7
B. Spectroscopie de systèmes inorganiques	p 10
C. Systèmes organiques : transfert d'énergie électronique et cohérence	p 11
D. Cohérence quantique et désordre à 1D	p 14
II- Le polydiacétylène : un fil quantique organique quasi-parfait	
A. Structure cristalline du polydiacétylène (PDA)	p 15
B. Formation de la chaîne de PDA : polymérisation par voie topochimique	p 16
C. Propriétés optiques générales des chaînes de poly-3BCMU	p 18
<i>c1. Chaînes bleues et rouges, nature de l'échantillon de travail</i>	
<i>c2. Fluorescence des chaînes rouges</i>	
III- Propriétés électroniques et optiques de la chaîne de polydiacétylène	
A. L'exciton sur la chaîne de PDA	p 23
B. Temps de vie de l'exciton	p 24
C. La raie 0-phonon et la cohérence temporelle de l'exciton	p 25
D. La raie D	p 27

IV- Cohérence spatiale et cohérence temporelle de l'exciton

- A. Cohérence spatiale macroscopique de la fonction d'onde excitonique p 29
- B. Nature de paquet d'ondes de l'exciton p 31
- C. Régime transitoire de l'exciton. Délocalisation du paquet d'onde initialement formé p 33
- D. Contrôle cohérent de l'exciton p 35

Chapitre II Expériences de spectroscopie et de contrôle cohérent de l'exciton

- I. Cryogénie p 43

II. Spectroscopie laser et microphotoluminescence

- A. Une source impulsionnelle dans le visible p 45

- a. *Laser et instrumentation associée*

- a1. *Description générale du laser*

- a2. *Conversion de fréquence*

- b. *Caractérisation d'une impulsion lumineuse*

- b1. *Spectre*

- b2. *Autocorrélation*

- B. Optique pour la microphotoluminescence p 48

- a. *Epuration et agrandissement du faisceau*

- b. *Focalisation du laser et collection de la luminescence*

- c. *Détection de la luminescence 1 : spectromètre imageur*

- c1. *Description du spectromètre*

- c2. *Etalonnage par imagerie en lumière blanche - Résolution spatiale*

- d. *Détection de la luminescence 2 : caméra à balayage*

III. La technique de contrôle cohérent

- A. Principe du contrôle cohérent p 54

- B. Dispositif pour le contrôle cohérent : interféromètre de Michelson stabilisé** p 56
 - a. Description de l'interféromètre*
 - b. Contrôle et asservissement du déphasage entre les impulsions*
 - c. Stabilité de l'asservissement - Résolution en déphasage*
 - d. Spectres cannelés - Résolution temporelle de la ligne à retard*
 - d1. Principe de la mesure de l'intensité spectrale des deux impulsions*
 - d2. Calcul de l'intensité spectrale*
 - d3. Exploitation des spectres cannelés*
 - d4. Etalonnage de la ligne à retard - Résolution temporelle*

IV. Expériences de contrôle cohérent en deux points de la chaîne

- A. Synthèse de deux faisceaux séparés par un angle α** p 66
- B. Montage de microphotoluminescence en deux points** p 68
 - a. Obtention de deux trous sources*
 - b. Synthèse d'un télescope*
 - c. Observation des deux spots sur l'échantillon*
 - d. Stabilité interférométrique*
 - e. Protocole de contrôle cohérent en deux points*

ANNEXE : FONCTIONNEMENT DU LASER IMPULSIONNEL

- A. Verrouillage de modes** p 74
- B. Compensation de la dispersion en régimes ps et fs** p 77

Chapitre III Dynamique de relaxation de l'exciton : modèles, résultats expérimentaux, analyses

- I. Les deux configurations de contrôle cohérent** p 85
- II. Rappel du principe de l'expérience de contrôle cohérent** p 87
- III. Résultats expérimentaux et analyses** p 88
 - A. Excitation résonnante sur l'exciton à $\lambda_0 = 543$ nm** p 88
 - a. Image de la luminescence de la raie D*
 - b. Le problème de la nature de l'émission D*

- c. Expériences de contrôle cohérent : aspects temporels*
 - c1. Déclins de contraste de la luminescence de la raie D*
 - c2. Profils de la luminescence de la raie D*
 - c3. Modèle à quatre niveaux*
 - c4. Equations de Bloch optiques et résolution numérique*
- d. Résultats et simulationss*
 - d1. Dynamique de la luminescence sous excitation impulsionnelle*
 - d2. La luminescence D comme sonde du contrôle*
 - d3. Simulations des dynamiques de contraste*
 - d4. Comparaison entre la valeur de T_2 mesurée en contrôle cohérent et la valeur extraite par la raie 0-phonon*
 - d5. Remarques, discussion*
- e. Aspects spatiaux du contrôle cohérent*
- f. Perspectives : contrôle cohérent en deux points*

B. Excitation à $\lambda_T = 486$ nm : étude de la cohérence temporelle d'un état composite (exciton, phonon) p 114

- a. Déclins de contraste expérimentaux*
- b. Modèle à trois niveaux, discussion des résultats*
 - b1. Equations de Bloch optiques à trois niveaux*
 - b2. Résultats numériques : régime de couplage et temps de cohérence de l'état composite*

ANNEXE : ETUDES COMPLEMENTAIRES LIEES AU CONTROLE COHERENT D'UN SYSTEME A DEUX NIVEAUX

- A. Dynamique temporelle et contrôle cohérent d'un système à deux niveaux** p 123
- B. Influence du désaccord de fréquence sur le contrôle de l'état excité** p 136

Conclusions p 139

Bibliographie p 141

Introduction

La cohérence d'un système ondulatoire est définie par l'étude des corrélations de la phase du système.

En optique, le phénomène se traduit par l'observation d'interférences. La cohérence temporelle est intrinsèque à la nature de la source lumineuse, et peut être décrite par le temps caractéristique de corrélation des trains d'ondes émis. Le phénomène a été mis en évidence pour la première fois dans la célèbre expérience des trous d'Young (1802) dans laquelle deux sources secondaires issues d'une même source donnent un profil d'interférences.

Pour une source étendue S , l'amplitude de l'onde émise résulte de la superposition d'un grand nombre de sources quasi-ponctuelles déphasées entre elles. Pour un dispositif optique donné, recevant de la lumière de S , la sensibilité aux relations de phase entre les différentes sources composant S est gouvernée par la géométrie et la dimension de S . Si un détecteur peut enregistrer des variations spatiales de l'intensité émise, S est dite spatialement cohérente. Lorsqu'elle est observée sous une largeur angulaire trop importante, les interférences se brouillent et disparaissent, et elle est dite incohérente.

En physique quantique, il est possible d'introduire de façon analogue la cohérence d'un état pur. Il s'agit de la relation entre la phase de la fonction d'onde de la particule et une phase de référence. Dans le cadre de la spectroscopie laser, où la source est cohérente optiquement, la phase de la fonction d'onde évolue de façon déterministe. Elle est imposée par l'onde optique. Le temps de cohérence de l'exciton est le temps caractéristique de relaxation associé à cette phase, au sens où celle-ci commence à présenter un caractère aléatoire.

D'autre part, pour un état quantique possédant un degré de liberté spatial, la fonction d'onde peut être considérée comme un paquet d'ondes. La longueur caractéristique pour laquelle ses composantes présentent des déphasages bien définis s'appelle la longueur de cohérence spatiale. Des effets spectaculaires de cohérence quantique ont été découverts expérimentalement dans la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. On peut citer parmi d'autres : l'effet laser lui-même, la superfluidité, la condensation de Bose - Einstein. Dans ces systèmes, l'occupation d'un même état propre par un nombre thermodynamique de bosons entraîne la formation d'un état collectif de cohérence quantique à l'échelle macroscopique.

A la différence des effets de cohérence à N corps, l'attention est portée dans ce mémoire sur le problème de la cohérence d'un état quantique unique. En matière condensée, la coordination de techniques modernes d'élaboration et de dispositifs à haute résolution spatiale a ouvert la voie vers l'étude d'un objet unique à l'échelle nanométrique. En ce qui concerne les propriétés électroniques et optiques il peut être question de spectroscopie, de microscopie en champ proche, ou d'imagerie. Dans les systèmes localisés, les phénomènes liés à la quantification apparaissent sous l'effet du confinement des porteurs de charge, comme dans les boîtes où la manipulation d'un qubit a été démontrée ces dernières années. Dans les fils, la situation est différente : pour l'une des directions de l'espace z , il

existe un continuum d'états électroniques. La délocalisation d'un état est alors liée également à des effets quantiques dépendant de z , comme par exemple le transport électronique dans un conducteur quantique. Dans un semi-conducteur, l'interaction avec la lumière dans un système aux électrons corrélés conduit à la formation d'une quasi-particule. Suivant la nature du système, et celle du couplage lumière-matière : exciton polariton, d'onde de spins ...

En spectroscopie des systèmes organiques, des études d'un type nouveau sont apparues ces dernières années avec l'apparition des lasers en impulsions et de la spectroscopie non linéaire. Des travaux ont été entrepris sur les mécanismes de transfert d'électrons en physique moléculaire. L'application aux mécanismes réactionnels constitue un enjeu pour la chimie fondamentale. Le contrôle optique des états moléculaires est susceptible d'apporter des informations jusqu'alors inaccessibles sur le plan expérimental. Dans cette voie, les polymères π -conjugués sont des systèmes organiques prometteurs. L'attention s'est portée récemment sur les agrégats chromophoriques. Ces systèmes 1D désordonnés sont formés par l'assemblage d'unités moléculaires donneur - accepteur, appelées chromophores. La mise en évidence d'effets quantiques collectifs (fluorescence intermittente, superéchange) a motivé plusieurs groupes. Le transfert cohérent d'un exciton sur l'agrégat a même été démontré récemment à température ambiante. Des phénomènes de transfert d'énergie intramoléculaire et cohérente ont aussi été mis en évidence dans des structures biologiques tels des fils à base d'ADN.

Les travaux de spectroscopie présentés dans ce mémoire se situent dans le cadre de la spectroscopie sur un objet unique, à l'interface entre la physique des semi-conducteurs, la physique moléculaire et l'optique. On s'intéresse à un objet 1D dont la structure est très originale en matière condensée. L'objet est une chaîne de polymère π -conjugué nommée polydiacétylène, parfaitement ordonnée, longue de 10 à 20 μm , et isolée dans sa matrice de monomère. L'excitation électronique élémentaire est un exciton. Le fil organique fait office de système quantique modèle pour l'étude de la nature, de la délocalisation et de la cohérence de l'exciton 1D. Le premier intérêt d'étudier un tel objet consiste en la possibilité de confrontation aux travaux théoriques développés pour des fils parfaitement cristallins. De plus, en vertu du mode de préparation et de la résolution optique du dispositif d'excitation et de détection, il est possible d'étudier une chaîne individuelle et isolée.

Le chapitre I est consacré à la présentation de la chaîne de polydiacétylène. La structure est d'abord décrite et le caractère de cristal parfait est exposé. Pour la spectroscopie, les propriétés électroniques et optiques sont déterminantes. On fait alors le lien entre les propriétés électroniques de la chaîne, déterminées par des expériences de spectroscopie, et sa nature 1D quasi-parfaite. Deux résultats expérimentaux fondamentaux ont été obtenus par des expériences antérieures de photoluminescence sur chaîne unique. Le premier résultat est la mise en évidence, par analyse spectrale en fonction de la température, d'une densité d'états de l'exciton en $1/\sqrt{E}$. Ce résultat apporte une confirmation du caractère modèle à 1D de la chaîne du point de vue électronique. Le second résultat a été obtenu dans le cadre d'une expérience d'interférométrie de la luminescence issue de deux points de la chaîne, distants de plusieurs μm : la figure d'interférences obtenue démontre la

cohérence spatiale de l'état excité sur la chaîne entière. De ce fait la chaîne apparaît comme un émetteur quantique remarquable aux caractéristiques spectrales et spatiales attendues pour un objet quantique unidimensionnel macroscopique. Un tel comportement est inédit en matière condensée.

Suite à ces faits expérimentaux, il semble naturel de représenter l'exciton en terme de paquet d'ondes planes, où chaque composante est un niveau de la bande. Dans une expérience de microphotoluminescence, l'excitation initiale est localisée. Il se pose alors la question de l'évolution du paquet d'ondes excitonique depuis l'instant de sa formation, et ainsi l'étude du régime transitoire qui précède la formation de l'état spatialement cohérent sur la chaîne. Afin de pouvoir mesurer la cohérence temporelle de l'exciton, il est indispensable de sonder l'évolution libre de l'exciton photocréé, donc de recourir à une technique d'optique impulsionnelle.

Le chapitre II est consacré aux aspects expérimentaux. Les aspects liés au laser impulsionnel, la spectroscopie par microphotoluminescence ainsi que le contrôle cohérent sont décrits. Après avoir présenté les propriétés de la source laser, on montre comment le dispositif d'optique en champ lointain permet la focalisation du laser sur une dimension typique de $1 \mu\text{m}^2$ et qui justifie l'appellation précédente. On aborde ensuite les aspects concernant le spectromètre détecteur : celui-ci offre la possibilité d'une très bonne résolution à la fois spectrale et spatiale. La technique permettant la mesure du temps de cohérence de l'exciton est ensuite présentée : le contrôle cohérent de l'état excité. Il renseigne sur le temps caractéristique de déphasage de la fonction d'onde du système. Le dispositif permet de générer des doublets d'impulsions, stabiliser et contrôler le déphasage optique entre les deux impulsions formées. Il est construit à partir d'un interféromètre de Michelson stabilisé, et son fonctionnement est décrit au sein du chapitre. La dernière partie du chapitre est consacrée à la présentation d'une technique que nous avons mise au point et qui permet la focalisation du laser en deux points distincts de la chaîne et séparés de $5 \mu\text{m}$.

Dans le chapitre III, l'essentiel des résultats du contrôle cohérent de l'exciton est présenté ainsi que ceux obtenus par contrôle d'un état excité de nature vibronique, à plus haute énergie que l'exciton.

En ce qui concerne l'exciton, les résultats de dynamique de luminescence obtenus sont interprétés dans le cadre d'un modèle d'équations de Bloch optiques à quatre niveaux. En conséquence, le temps de cohérence de l'exciton est mesuré à plusieurs températures comprises entre 4 K et 25 K. Au cours de la discussion des résultats, on montre en quoi, dans le cadre de ce modèle, il est permis de vérifier certaines hypothèses sur la nature de la relaxation de l'exciton. On constate par ailleurs un bon accord avec les données spectrales de la luminescence de l'exciton.

Dans le cas du contrôle de l'état vibronique, le contrôle cohérent en régime femtoseconde apporte une information sur l'ordre de grandeur du temps de vie et du temps de cohérence de l'état. L'originalité d'une étude de ce type tient au fait que le temps de relaxation est mesuré pour un état non luminescent, l'exciton luminescent et la raie 0-phonon jouant alors le rôle de sondes de la cohérence de l'état préparé par la lumière.

Chapitre I

L'EXCITON SUR UN FIL QUANTIQUE ORGANIQUE

Sommaire du chapitre I

I- Objets localisés et unidimensionnels individuels : un état des lieux sur les excitations électroniques et les transferts d'énergie

- A. Généralités sur l'exciton** p 7
- B. Spectroscopie de systèmes inorganiques** p 10
- C. Systèmes organiques : transfert d'énergie électronique et cohérence** p 11
- D. Cohérence quantique et désordre à 1D** p 14

II- Le polydiacétylène : un fil quantique organique quasi-parfait

- A. Structure cristalline du polydiacétylène (PDA)** p 15
- B. Formation de la chaîne de PDA : polymérisation par voie topochimique** p 16
- C. Propriétés optiques générales des chaînes de poly-3BCMU** p 18
 - c1. Chaînes bleues et rouges, nature de l'échantillon de travail*
 - c2. Fluorescence des chaînes rouges*

III- Propriétés électroniques et optiques de la chaîne de polydiacétylène

- A. L'exciton sur la chaîne de PDA** p 23
- B. Temps de vie de l'exciton** p 24

C. La raie 0-phonon et la cohérence temporelle de l'exciton p 25

D. La raie D p 27

IV- Cohérence spatiale et cohérence temporelle de l'exciton

A. Cohérence spatiale macroscopique de la fonction d'onde excitonique p 29

B. Nature de paquet d'ondes de l'exciton p 31

C. Régime transitoire de l'exciton. Délocalisation du paquet d'onde initialement formé p 33

D. Contrôle cohérent de l'exciton p 35

Dans ce chapitre, après avoir défini l'exciton et donner ses propriétés générales, nous passons en revue quelques résultats remarquables concernant les systèmes ou nanostructures unidimensionnels présentant des propriétés analogues à celles des fils organiques qui sont l'objet de ce travail de thèse. L'intérêt porté aux systèmes 1D a énormément grandi au cours des dernières années : les propriétés de transport de l'excitation sont en général au centre des études avec en point de mire la possibilité d'un transfert cohérent de l'énergie le long des fils. La structure des états excités et l'impact de cette structure sur les propriétés d'émission constituent également des points fortement débattus.

Dans un deuxième temps nous dressons un état des lieux approfondi des propriétés du système à l'étude, la chaîne d'un polymère π -conjugué (polydiacétylène) isolée dans la matrice de son propre monomère. D'abord le mode de polymérisation de ces chaînes conjuguées est rappelé puis nous décrivons de façon détaillée les propriétés de relaxation et de cohérence des excitations photogénérées.

I- Objets localisés et unidimensionnels individuels : un état des lieux sur les excitations électroniques et les transferts d'énergie

A. Généralités sur l'exciton

Les états propres des électrons d'un cristal ont une structure de bande. Ce résultat très général est une conséquence de la périodicité du potentiel dans lequel est plongé chaque électron. En particulier, le théorème de Bloch énonce que les fonctions d'onde des états propres, ou états de Bloch, sont décomposables comme le produit d'une onde plane par une fonction ayant la périodicité spatiale du potentiel [AshcroftMermin]. Dans l'état fondamental, les niveaux sont remplis depuis les bandes d'énergies les plus profondes (états de cœur), jusqu'à la bande de valence, dernière bande occupée par les électrons.

Dans les isolants ou les semi-conducteurs inorganiques, suite à l'absorption d'un photon, le trou créé de la bande de valence de charge $+e$ et l'électron excité de charge $-e$ de la bande de conduction peuvent former un état lié par l'attraction coulombienne. L'excitation collective élémentaire des électrons de la mer de Fermi est alors considérée comme une quasi-particule composite électron-trou appelée exciton.

Pour paramétriser l'exciton on utilise les coordonnées réduites \vec{r} et \vec{R} , déduites à partir des coordonnées de l'électron et du trou par la transformation standard du problème à deux corps :

$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$, coordonnée relative, et $\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h}$, coordonnée du centre de masse. L'étude est

très souvent traitée dans deux cas limites. Dans le premier cas la distance entre l'électron et le trou est inférieure à la distance interatomique et l'exciton est semblable à un état excité de type moléculaire : il s'agit de l'exciton de Frenkel. Dans le second cas l'électron et le trou sont séparés par une distance très supérieure à la distance interatomique et on parle d'exciton de Wannier.

L'exciton de Frenkel a été historiquement introduit pour représenter les états excités dans un système moléculaire : la représentation est valable lorsque la distance r électron-trou est inférieure à la distance moléculaire. Le modèle s'étend à la physique des cristaux moléculaires et des solides organiques. La construction des états excitons consiste en un modèle de sites de type « liaisons fortes » pour l'électron et le trou, avec un couplage électronique d'un site vers ses plus proches voisins. Les sites utilisés comme base des états sont les états propres atomiques ou moléculaires du motif de la structure. Pour illustrer cette représentation, on peut donner dans le cas d'un système 1D l'image d'une chaîne de puits couplés de proche en proche. La fonction d'onde du centre de masse s'exprime comme combinaison linéaire de ces états localisés [Agranovitch], [Knox], [Frenkel1931], [Combescot2008].

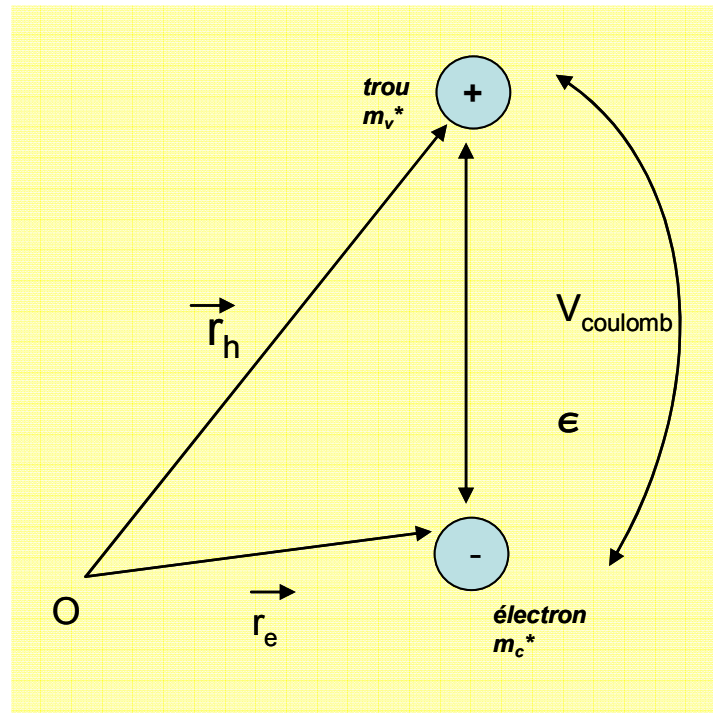
Dans les semi-conducteurs inorganiques, les spectres d'absorption présentent une ou plusieurs raies discrètes présentes à plus basse énergie que le continuum. La description du système électron-trou est dans ce cas souvent traitée dans le modèle de Wannier, dans lequel la distance r électron-trou est grande devant la distance interatomique. L'électron ressent le potentiel coulombien du trou superposé à une moyenne du potentiel du réseau. La prise en compte globale de l'ensemble de l'interaction entre un électron et les ions du réseau, et de l'interaction électron-électron, se fait au moyen d'une constante diélectrique introduite dans le potentiel coulombien effectif $V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{r}$. La constante diélectrique

du cristal ϵ traduit l'écrantage des charges nues portées par l'électron et le trou, du fait de l'ensemble des électrons de la mer de Fermi. Elle est d'autant plus élevée que les interactions électron-électron sont fortes.

Le problème se ramène donc à une équation de Schrödinger de type hydrogénoïde pour la coordonnée relative, avec la masse réduite μ de la paire électron-trou qui remplace la masse de l'électron et qui est définie par : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*}$. Les masses effectives utilisées pour décrire la dynamique de l'électron

et du trou sont définies par les courbures de la bande de valence et de la bande de conduction au voisinage de $k = 0$. A la manière de l'atome d'hydrogène on définit le rayon de Bohr de l'exciton comme la distance caractéristique d'atténuation de la fonction d'onde en fonction de la coordonnée relative. Le rayon de Bohr donne une idée de la distance caractéristique entre l'électron et le trou.

Paire électron-trou liée



Exciton

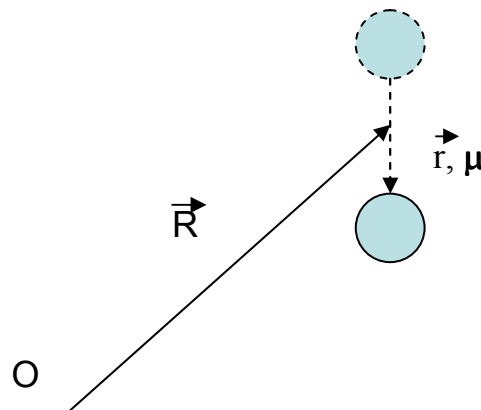


Figure [I.1]. Schéma illustrant le passage de la paire électron-trou liée par l'interaction coulombienne à la représentation exciton, dans le cas de l'exciton de Wannier. La constante diélectrique, le potentiel d'interaction et les masses effectives de l'électron et du trou n'apparaissent plus dans la représentation exciton. Le système à deux corps est paramétré par la masse réduite $\mu = m_c^* m_v^* / (m_c^* + m_v^*)$ (où m_c^* , m_v^* sont les masses effectives de l'électron et du trou), et le rayon de Bohr «effectif» r de l'exciton.

Dans le cas à 3D le calcul donne $E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2}$: les énergies varient en $\frac{1}{n^2}$ comme attendu pour un système hydrogénoïde [Knox].

L'exciton apparaît donc comme une quasiparticule qui représente un état propre électronique collectif en matière condensée. Dans une structure infinie et parfaitement cristalline, quelque soit le modèle d'exciton employé (Frenkel ou Wannier), l'invariance par translation du cristal conduit à des états de Bloch formant des bandes d'énergie. Formellement, dans cette hypothèse, les états du centre de masse de l'exciton libre sont représentés par des ondes planes de vecteur d'onde \vec{k} et l'énergie du centre de masse présente une structure de bande.

B. Spectroscopie de systèmes inorganiques

Dans les semi-conducteurs inorganiques, de façon très générale les excitons sont de type Wannier. Dans les fils quantiques, l'exciton présente des propriétés particulières dues à la dimensionnalité 1D : un confinement latéral de l'électron et du trou, ainsi qu'une singularité de la densité d'états en $1/\sqrt{E}$.

Pour des fils d'arséniure de gallium (GaAs), de formes particulières nommées « V » et « T » [Goldoni1997], l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton ont été calculés en tenant compte de la structure de bande du fil. En 2002, un calcul analytique complet mené à partir de l'équation de Schrödinger à 1D et d'un potentiel coulombien effectif électron-trou, a permis de déterminer les fonctions d'onde et les énergies propres d'un exciton 1D confiné sur un fil infini de géométrie rectangulaire ou cylindrique [Combescot2002].

Sur le plan expérimental, les nanotubes de carbones sont des systèmes intéressants pour l'étude spectroscopique des propriétés électroniques d'états excités : ce sont des fils semi-conducteurs, fortement luminescents et pouvant atteindre une longueur de plus de 10 μm , et de dimension transversale de l'ordre du nm. Un nanotube de carbone est obtenu par enroulement d'un feuillet de graphène parfaitement bidimensionnel. La possibilité d'isoler un nanotube unique (nanotube monofeuillet unique, ou Single Walled Nano Tubes - SWNT) a donné lieu à d'intenses études depuis les années 2000.

A température ambiante, le spectre de photoluminescence d'un nanotube unique a montré des caractéristiques d'une raie homogène de nature excitonique : un profil lorentzien et un pic étroit d'une largeur de l'ordre de 5 meV. L'imagerie en champ lointain de la photoluminescence d'un nanotube unique a été réalisée par différents groupes [Lefebvre2004], [Lefebvre2006], [Berciaud2008]. La nature polarisée de l'émission du nanotube attribuée à l'anisotropie du fil vu comme une antenne émettrice, a été mise en évidence dans une expérience de photoluminescence résolue en angle.

Le phénomène de fluorescence intermittente, connu à l'origine dans les molécules, a été observé en 2005 à température ambiante sur un nanotube isolé et interprété comme une réorganisation structurale

du nanotube sous l'effet des interactions de Van der Waals avec le substrat sur lequel il est fixé [Matsuda2005].

La question de la nature des états excitoniques dans les nanotubes est encore débattue à l'heure actuelle. L'énergie de liaison typique d'un exciton est de l'ordre de plusieurs centaines de meV. Des considérations de symétrie entraînent l'existence d'un état « noir » non couplé au rayonnement par les règles de sélection. Le premier état exciton luminescent, ou état « brillant » se trouve à plus basse énergie avec une séparation de quelques meV seulement. Plusieurs études quantitatives de l'intensité de luminescence en fonction de la température ont été réalisées [Lefebvre2008], [Mortimer2007], [Berger2007]. Le décalage d'énergie entre les états excitons noir et brillant en a été déduit, et sa sensibilité avec le diamètre du nanotube démontrée [Mortimer2007]. Le processus de relaxation de l'exciton luminescent a également été interprété à partir de déclin de luminescence résolus en temps, démontrant un premier déclin rapide dans les premières picosecondes indépendant de T, ainsi qu'une composante lente sur quelques dizaines de picosecondes, fortement dépendante de T car dominée par les processus non radiatifs à $T > 40$ K. Il est également mis en évidence que le couplage entre les états noir et brillant n'affecte pas les propriétés de la luminescence [Berger2007].

La dynamique complexe des états excitoniques a révélé une cascade rapide de l'état noir vers l'état brillant, de l'ordre de plusieurs dizaines de femtosecondes, et un temps de vie bien plus long pour l'état brillant, d'environ 300 picosecondes [Seferyan2006]. Enfin, une émission depuis un état à plus basse énergie que l'exciton brillant a été récemment mise en évidence [Murakami2009].

Des mesures du temps de déclin de la luminescence résolue en temps ont aussi donné accès à l'estimation de la section efficace d'absorption d'un nanotube [Berciaud2008] ; en mesurant en plus les rendements quantiques d'émission, le temps de vie radiatif des tubes a également été atteint et la longueur de cohérence de l'exciton (environ 10 nm) déduite [Miyauchi2009].

Les fils de ZnO constituent un autre objet d'étude aux propriétés remarquables [Lambert2006]. La mise en évidence d'une émission laser depuis la face terminale d'un fil individuel a été démontrée par l'analyse spectrale de plusieurs pics dans l'émission du fil, l'espacement entre les fréquences des pics se trouvant être en accord avec la relation classique de l'intervalle spectral entre les modes propres d'une cavité Fabry-Pérot [Lambert2006]. Une confirmation de la nature « cavité laser » du fil a rapidement été apportée par la suite. En 2007, l'interprétation microscopique proposée est la formation de modes de polaritons délocalisés sur le fil, conséquence d'un couplage fort lumière-matière [Ruhle2007]. En 2009, l'analyse du spectre d'émission d'un ensemble de fils de ZnO désordonnés a mis en évidence que l'effet d'amplification laser provient d'une superposition de modes guidés dans le fil [Zalamai2009].

C. Systèmes organiques : transfert d'énergie électronique et cohérence

Le domaine de la photonique moléculaire a connu dans les années 2000 des avancées importantes avec l'étude de systèmes de nature biologique. Des avancées récentes et originales ont été

effectuées sur la question du transfert d'énergie électronique et de la cohérence dans ces systèmes ; parmi ces derniers deux types de structures, analogues par leur propriétés, sont au centre des études : les polymères π -conjugués et les agrégats moléculaires. Nous rappelons dans ce paragraphe quelques résultats récents et importants concernant l'établissement et le transfert de cohérence spatiale dans les agrégats.

Les agrégats chromophoriques sont des assemblages d'unités moléculaires (chromophores), préparés en général dans un solvant. L'assemblage des chromophores conduit à la formation d'édifices unidimensionnels sur lesquels une délocalisation des excitations est possible. Dans cette structure supramoléculaire 1D, les chromophores sont couplés de proche en proche, par un couplage de type donneur D – accepteur A. Du point de vue structural, les agrégats sont souvent désordonnés.

Dans ces systèmes non cristallins, donc ne présentant pas l'invariance par translation, l'excitation élémentaire n'est pas en toute rigueur un exciton. Il existe toutefois une parenté avec l'exciton de Frenkel et le terme d'exciton est néanmoins couramment employé dans ces systèmes.

L'excitation est localisée sur une unité chromophore de la structure, et la question du transfert d'énergie de l'excitation le long de l'agrégat a été abondamment étudiée.

Un enjeu important concerne la compréhension du transfert d'énergie d'une excitation électronique sur l'agrégat ainsi que la nature cohérente ou incohérente du régime de transfert.

Dans ce cadre, le transfert de type D – A est décrit par l'interaction coulombienne de type dipôle-dipôle en $1/R^3$. La théorie FRET (Förster Resonance Energy Transfer) a été développée à l'origine pour décrire le couplage entre un état et un quasi continuum. La prise en compte du recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur assure la possibilité de délocaliser une excitation électronique présente initialement sur un état D.

Le transfert d'énergie peut conduire, dans certains cas, au phénomène remarquable de superéchange entre D et A par médiation de liaisons ou chromophores, et à une délocalisation de l'excitation électronique sur l'agrégat [Scholes2002]. Des résultats récents sur le transfert d'énergie d'agrégats chromophoriques de nature biologique ont été interprétés par une théorie plus générale que la FRET, appelée GFT [Beljonne2009]. Cette théorie s'impose dès lors que D et A sont eux mêmes composés de molécules fortement couplées et dont les excitations prennent un caractère délocalisé. Le rôle du milieu environnant joué par le solvant a aussi été étudié. Des effets de champ local peuvent induire des interactions effectives dans un milieu fortement polarisable, et renforcer les forces de couplage entre D et A [Scholes2002], [Beljonne2009].

Le passage d'un régime de transfert incohérent 1D à un régime cohérent 1D dans lequel la phase de l'état quantique excité est préservée, dépend de l'intensité du couplage [Collini2009]. Si le couplage entre les segments est suffisamment fort, la cohérence quantique de l'excitation est maintenue lors du transfert de l'excitation sur la chaîne.

Très récemment, l'existence d'un régime de transfert cohérent a été démontrée, ainsi que l'influence de la conformation de la chaîne et l'influence du désordre [Hwang2010]. Suite à ce résultat, la migration cohérente a été confirmée à température ambiante dans une expérience de spectroscopie d'absorption non linéaire (Two Time Anisotropy Decay Experiment). La technique utilise deux faisceaux pompe dont le délai est balayé sur une durée typique pendant laquelle intervient la décohérence entre le fondamental et l'état D, ou le transfert d'énergie entre D et A, opérant sur quelques dizaines de femtosecondes. Un deuxième délai T entre les deux faisceaux pompe et le faisceau sonde est varié et la polarisation est ajustée entre les faisceaux pompe et la sonde. La mesure du déclin d'anisotropie est définie par le contraste entre les signaux détectés, pour les composantes parallèle et perpendiculaire à la polarisation de la pompe. Le transfert d'énergie cohérent est ainsi discriminé du déclin de fluorescence. Les effets de transport quantique de l'excitation mis en évidence sont attribués à la nature chimique des liaisons entre chromophores [Collini2010].

La fluorescence excitonique d'agrégats multi-chromophoriques ordonnés, de longueur inférieure à 100 nm a fait l'objet de travaux, sur un fil photonique organique 1D d'une dizaine de nm, dont le squelette est constitué par un brin d'ADN. Un transfert d'énergie incohérent de type FRET entre sites voisins a été mis en évidence [GarciaParajo2005]. Sur un fil individuel de squelette pérylène-polyisocyanides et ordonné à longue portée, des expériences de spectroscopie à température ambiante ont été menées. Des sauts quantiques entre états moléculaires singulet et triplet moléculaires formés par les unités dimères et trimères du fil ont dans un premier temps été montrés. Ils sont la signature d'effets de cohérence quantique. Dans un deuxième temps, l'analyse de l'émission a révélé une fluorescence intermittente sur le fil entier, signe d'effets collectifs caractéristiques du couplage entre chromophores. Une interprétation en termes de délocalisation d'un exciton cohérent sur l'agrégat a été donnée [GarciaParajo2005].

Une expérience d'écho de photons à deux fréquences réalisée en 2007 a montré une cohérence d'une excitation électronique dans le centre réactionnel de la photosynthèse de la bactérie *Rhodobacter sphaeroides* à temps long, supérieur à 400 femtosecondes. La cohérence, présente jusqu'à 180 K, est préservée par les fluctuations de l'environnement constitué de protéines [Lee2007].

Un système biologique bien particulier a été étudié théoriquement en 2009. Le système est formé par un complexe multichromophorique photoinduit : il s'agit de bactéries constituées par des unités moléculaires à plusieurs cycles enfermées dans un environnement de protéines.

Des simulations numériques à partir de l'équation d'évolution de la matrice densité ont montré la possibilité d'une cohérence et d'une intrication quantique à température ambiante [Sarovar2009]. Les effets d'intrication calculés sont présents sur des échelles de temps de quelques picosecondes, et le résultat attend une confirmation expérimentale par des techniques de spectroscopie ultrarapide.

D. Cohérence quantique et désordre à 1D

Le transport d'un exciton sur un objet unidimensionnel peut obéir à plusieurs régimes bien distincts. Le régime diffusif correspond à une longueur de cohérence de l'état excité inférieure au degré d'excursion sur le fil : il s'agit d'un mécanisme qui peut se décrire classiquement par une équation de diffusion. Mais dans certains cas l'évolution de l'exciton obéit aux lois quantiques : c'est le phénomène de « cohérence spatiale ». Il faut alors prendre en compte le fait que la fonction d'onde de l'excitation, plus ou moins étendue, résulte d'une superposition des états stationnaires du fil.

Des études théoriques récentes ont donné des résultats importants concernant la détermination de la frontière entre les lois de transport classiques et quantiques. Traditionnellement, il est admis que le couplage à l'environnement a tendance à induire un comportement quasi-classique, diffusif, pour une particule quantique, à temps suffisamment long. En 2006, N. V. Prokof'ev a étudié le phénomène de désordre induit par l'environnement sur un objet quantique et montré qu'un comportement balistique du transport de l'exciton est possible aux temps longs [Prokof'ev2006].

L'évolution d'un tel paquet d'ondes peut être classifiée suivant plusieurs comportements : celui où seule la moyenne des observables est utilisée, appelé régime d'Erhenfest, et le régime semi-classique correspondant à la description quantique traditionnelle en terme de paquet d'ondes.

Le phénomène de « retour quantique » pour lequel le paquet d'ondes retrouve sa forme initiale à temps long a pu être prédit par la théorie semi-classique pour deux modèles de systèmes 1D : le puits infini et le potentiel de Morse 1D [Wang2009].

Dans le domaine des fils quantiques de semi-conducteurs inorganiques, le désordre est quantifié expérimentalement par ses effets sur le spectre, déplacement Stokes (différence entre le pic de photoluminescence et le pic d'absorption), et élargissement spectrale de la raie d'émission.

Le désordre causé par l'environnement du fil a en général pour conséquence une localisation des porteurs de charges ou de l'exciton. L'étude de l'évolution de paires électrons - trous dans des fils de GaAs/AlGaAs a montré un transfert de caractère diffusif et la mesure du coefficient de diffusion en fonction de la température a été effectuée par déclin temporel de la luminescence [Moret2008].

Dans les meilleurs fils en V étudiés, les excitons sont délocalisés en moyenne sur des distances de l'ordre de 400 nm et des longueurs de cohérence de quelques microns ont même été observés ; dans ces fils la longueur de localisation est bien supérieure à la longueur d'onde de De Broglie des excitons et le fil doit être envisagé comme un ensemble d'îlots 1D de dimension somme toute limitée. L'étude du désordre a été réalisée par l'imagerie de la luminescence du fil et une analyse statistique des images obtenues. L'élargissement inhomogène du spectre de luminescence a finalement été imputé dans ces fils à la diffusion coulombienne entre excitons et porteurs libres photogénérés [WangVoliotis2006].

Dans les agrégats chromophoriques, l'influence du désordre est également débattue de façon intensive depuis une vingtaine d'année et le développement d'expériences porte sur un objet unique [Scholes2002]. Les résultats généraux sont bien établis depuis les premières investigations théoriques

(voir par exemple [Wiersma1991]) mais il reste difficile dans les systèmes réels de (i) caractériser la nature du désordre et (ii) corrélérer la présence de désordre à des effets spectroscopiques spécifiques. Il est bien établi que les désordres diagonal et non diagonal conduisent aux mêmes effets de localisation : les états en bord de bande sont plus localisés et concentrent la force d'oscillateur alors que des états de nature étendue sont prédits en centre de bande. Les raies d'absorption peuvent être déformées et s'écartent de raies à profil lorentzien mais la quantification du degré de désordre, décrit généralement de façon statistique, passe par la simulation numérique des profils.

Ces aspects sont actuellement au centre des études portant sur le complexe biologique modèle "collecteur d'énergie" (Light Harvesting) LH2. Le transfert d'énergie s'effectue d'un état localisé d'un premier sous ensemble vers un état étendu d'un second système chromophorique ; des résultats étonnants sont mis en évidence : par exemple, dans le cadre d'un transfert d'énergie de type GFT, il est montré par l'intermédiaire de simulations numériques, que le taux de transfert de l'excitation (moyenné sur les différentes configurations du complexe) devient relativement insensible à la présence de désordre ce qui est effectivement observé. Les auteurs montrent que le caractère robuste du transfert est dû au caractère délocalisé de l'excitation sur l'accepteur [Jang2007].

II- Le polydiacétylène : un fil quantique organique quasi-parfait

A. Structure cristalline du polydiacétylène (PDA)

La molécule de polydiacétylène, d'abréviation PDA, est un polymère conjugué formé par l'assemblage d'unités diacétylènes appelées monomères, de formule semi-développée $R_1C_1 \equiv C_2 - C_3 \equiv C_4R_2$. L'assemblage périodique de n unités monomères conduit à la formation d'une chaîne de polydiacétylène désignée par $[= C_1R_1 - C_2 \equiv C_3 - C_4R_2 =]_n$.

La chaîne de PDA est une macromolécule linéaire formant un système π -conjugué : son squelette carboné présente une alternance de liaisons chimiques C-C simples et de liaisons insaturées doubles et triples. La structure particulière de ces orbitales π du carbone, pour les états électroniques de valence, assure la délocalisation des électrons le long de la chaîne de polydiacétylène. Les groupements latéraux indiqués par R_1 et R_2 ne sont pas conjugués au squelette : il y a absence de couplage entre les orbitales des groupements latéraux et les orbitales π des atomes de carbone du squelette. Les groupements R_1 et R_2 sont spécifiques à chaque variété de polydiacétylène.

On étudie la variété de PDA appelée poly-3BCMU pour laquelle R_1 et R_2 ont même formule : $-(CH_2)_3 - COO - NH - R'$ avec $R' = CH_2COOC_4H_9$.

La figure [I.2] montre la formule d'une molécule de polydiacétylène de type 3BCMU.

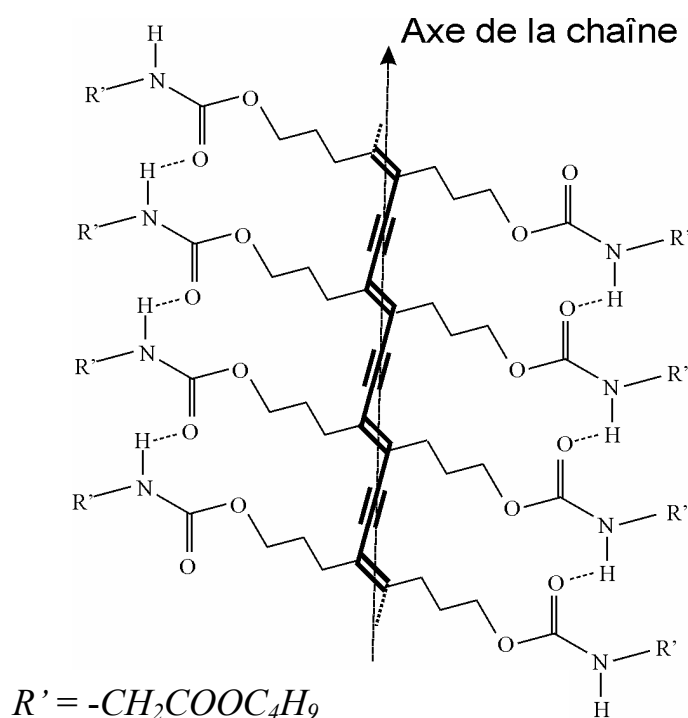


Figure [I.2]. Représentation d'une molécule de polydiacétylène de type poly-3BCMU

La longueur de répétition du cristal 1D est de 4,9 Å pour tous les PDA. Les liaisons hydrogène O---H ont ici comme rôle d'assurer une distance favorable à la réaction (y compris la propagation). La chaîne de liaisons O---H unidimensionnelle induit une direction de propagation unique lors de la polymérisation. De plus, l'énergie d'activation de polymérisation par voie thermique est augmentée, ce qui ralentit la polymérisation à température ambiante. La structure chimique des groupements latéraux favorise la solubilité du PDA [SchottWegner1987], [Schott2005].

B. Formation de la chaîne de PDA : polymérisation par voie topochimique

Les PDA sont les seuls polymères conjugués pouvant être obtenus sous forme de monocristaux de taille macroscopique. La chaîne de PDA seule constitue d'ailleurs un véritable monocristal unidimensionnel. Les chaînes sont formées dans des cristaux du monomère diacétylène correspondant par voie thermique ou sous l'action de diverses radiations (UV, rayons X ou γ , électrons lents), et la cristallinité de la matrice monomère est conservée quel que soit le taux de polymère. La nature même

du mécanisme réactionnel conduisant à la polymérisation est à l'origine de l'obtention des chaînes dans un état d'ordre aussi parfait : il s'agit de la polymérisation dite « topochimique ». Dans ce mode de polymérisation la réactivité dépend uniquement de la position relative des unités monomères au sein du cristal, c'est-à-dire de l'organisation des molécules. L'organisation moléculaire est elle-même fortement influencée par la nature des groupements latéraux. Lors de la réaction de polymérisation les carbones C₁ et C₄ de deux monomères consécutifs se lient, ce qui entraîne un allongement du squelette conjugué.

La figure [I.3] montre le principe de la polymérisation topochimique en phase solide des diacétylènes.

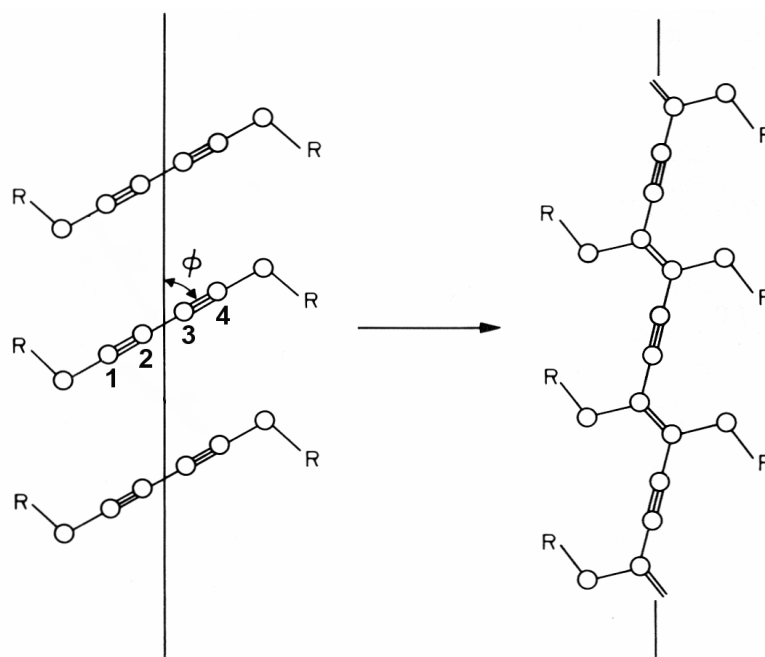


Figure [I.3]. Mécanisme de la polymérisation topochimique en phase solide des diacétylènes : le carbone C₁ d'un monomère s'additionne sur le carbone C₄ d'un autre monomère, en formant un système conjugué de liaisons carbonées simple, double et triple

Les chaînes de PDA présentent deux structures électroniques différentes : la phase dite "bleue" très peu luminescente présentant un maximum d'absorption vers 630 nm ; la phase "rouge" luminescente au maximum d'absorption vers 550 nm.

La polymérisation en phase solide s'effectue par le passage du cristal de monomère non polymérisé à la formation du cristal fortement polymérisé, en préservant la symétrie cristalline. Dans le cas d'une polymérisation partielle, à faible taux de polymère le matériau est décrit comme une solution solide de polymère dans le monomère. Le cristal au taux de polymère contrôlable a donc une structure mixte monomère/polymère dont les paramètres de maille et les constantes élastiques varient de façon progressive en fonction du taux de polymère.

La polymérisation topochimique entraîne que la croissance des chaînes se fait sans défaut chimique ni conformationnel, et sans dislocation. Celles-ci possèdent donc un caractère parfaitement cristallin. Les chaînes, rectilignes et toutes alignées suivant une même direction, peuvent atteindre plus d'une dizaine de microns de longueur, donc formées par plus de 20 000 unités monomères. A faible taux en

polymère elles sont de plus non contraintes et situées dans le potentiel périodique de la matrice cristalline.

Le confinement latéral imposé par le squelette conjugué ne dépassant pas typiquement 10 Å, les fils organiques conjugués sont d'une anisotropie exceptionnelle. Le rapport d'anisotropie défini comme le rapport entre la longueur de la chaîne et son diamètre transverse, est de l'ordre de 10^4 .

Pour des taux de polymère très bas, les chaînes luminescentes sont complètement isolées les unes des autres avec une distance interchaîne supérieure à 1 µm. Un des avantages du système est l'absence d'interaction électronique directe entre la matrice monomère et les chaînes dans les gammes de longueurs d'onde considérées.

Les échantillons qui contiennent les chaînes de poly-3BCMU sont cristallisés au laboratoire. Dans une première étape, la poudre de monomère synthétisée au laboratoire est purifiée. Elle est ensuite dissoute dans un solvant (acétone ou MBC) dans un cristallisateur à 4°C dans l'obscurité. Après une lente évaporation du solvant, deux-trois semaines plus tard, on observe la formation de minces cristaux faiblement bleutés, d'une épaisseur d'environ 0,2 mm.

C. Propriétés optiques générales des chaînes de poly-3BCMU

Comme tous les PDA cristallins, les chaînes de poly-3BCMU ont une structure de semi-conducteur organique à grand gap, compris entre 2 et 3 eV [Horvath1996]. Alors que le cristal de monomère absorbe dans l'UV, le gap optique des PDA se situe à plus basse énergie, dans le visible. L'excitation optique de la chaîne est un exciton d'énergie de liaison élevée d'environ 0,5 eV, typique d'un solide organique, dont le rayon de Bohr vaut environ 20 Å. La réponse en absorption des chaînes a un caractère fortement anisotrope. L'anisotropie optique résulte de l'alignement des chaînes dans le cristal de monomère. On définit les coefficients d'absorption $a_{//}$ et a_{\perp} associés à l'absorption pour une excitation laser respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe des chaînes. Le rapport dichroïque $a_{//}/a_{\perp}$ a été mesuré sur des chaînes isolées à une valeur typique de 600 (ce sont des chaînes « bleues », dont la nature est rediscutée ci-après).

c1. Chaînes bleues et rouges, nature de l'échantillon de travail

Des études approfondies de spectres d'absorption et d'émission *d'un ensemble* de chaînes isolées sont présentées dans la thèse de R. Lécuyer [Lécuyer1998-2000]. Elles mettent en évidence l'existence des deux types de chaînes, les chaînes dites rouges et bleues.

La figure [I.4] montre le spectre d'absorption obtenu à $T = 10$ K de chaînes bleues de poly-3BCMU (en pointillé). Le spectre d'émission (trait plein), à la même température, est obtenu en excitant l'échantillon à 2,49 eV.

Le spectre d'absorption est constitué d'une raie origine (exciton purement électronique) et de satellites vibroniques où un phonon de l'état excité est créé en même temps.

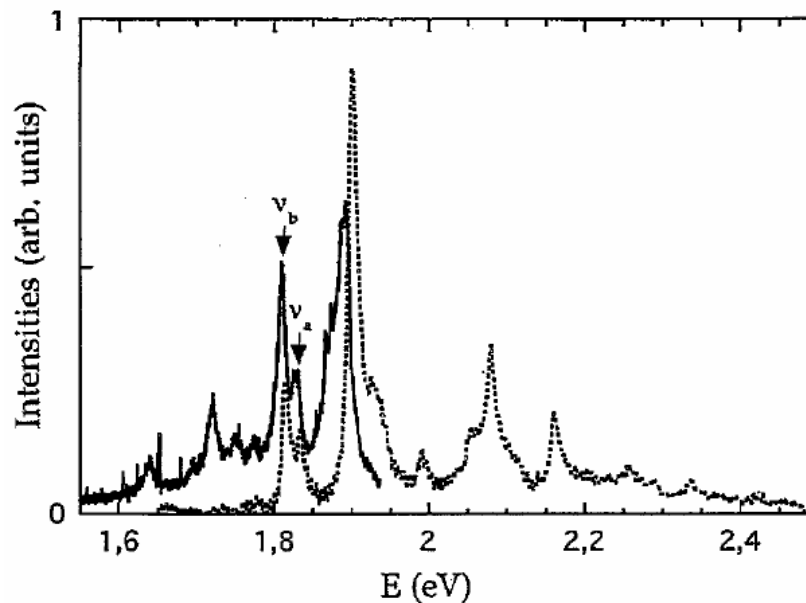


Figure [I.4]. Spectres d'absorption (pointillés) et émission (ligne pleine) excitoniques de chaînes isolées de poly-3BCMU dispersées dans la matrice cristalline de monomère 3BCMU. $T = 10$ K. Le taux de polymère est d'environ 10^{-4} en masse, [Lécuyer1998].

L'origine de l'absorption et de l'émission des chaînes bleues est proche de 1.9 eV. Le spectre met en évidence un certain nombre d'états vibrationnels associés à l'étirement de la double liaison du squelette (phonon « D »), ou à la triple liaison (phonon « T »).

Les spectres d'absorption et d'émission sont images l'un de l'autre dans un miroir.

Le rendement quantique de fluorescence, défini comme le rapport entre le nombre de photon émis et le nombre de photons absorbé dans l'unité de volume, a été mesuré pour les chaînes bleues et pour les chaînes rouges de poly-3BCMU.

A $T = 15$ K, les valeurs suivantes ont été trouvées : $\eta_{rouge} = 0,3$ et $\eta_{bleue} \sim 10^{-4}$: les chaînes rouges minoritaires sont donc beaucoup plus fluorescentes que les chaînes bleues. L'explication d'une telle différence de comportement tient à l'efficacité bien plus importante, pour l'exciton bleu, des canaux de relaxation non radiatifs situés dans le gap excitonique. Le temps de vie radiatif de l'exciton bleu a été estimé à environ 1 ns tandis que le temps de vie effectif est de l'ordre de 130 fs à basse

température : le rendement de fluorescence des chaînes bleues est donc beaucoup plus faible que celui des chaînes rouges.

Nos échantillons d'étude comportent une fraction massique de chaînes dites bleues $x_{p \text{ bleue}} \sim 10^{-4}$ qui ne sont pas fluorescentes et une fraction massique de chaînes dites rouges $x_{p \text{ rouge}} \sim 10^{-7}$ en masse. Les chaînes bleues sont des chaînes dont la composition chimique est identique à celle des rouges. La différence entre les deux types de chaîne réside dans leur conformation géométrique : les chaînes bleues sont planes, tandis que les chaînes rouges sont alternativement « twistées » d'une entité monomérique à l'autre [Barisien2007], [AlChoueiry2010]. Contrairement aux chaînes bleues, caractérisées par le fait que les éléments C_1 à C_4 appartiennent au même plan, l'hypothèse qui a été émise sur la conformation des chaînes rouges est celle d'une disposition « en ruban » des atomes C du squelette. Les unités de répétitions seraient inclinées d'un angle θ alternativement au dessus et au dessous du plan moyen de la chaîne : contrairement aux chaînes bleues, les chaînes rouges ne sont donc pas planes.

La figure [I.5] schématise la géométrie de la conformation d'une chaîne rouge.

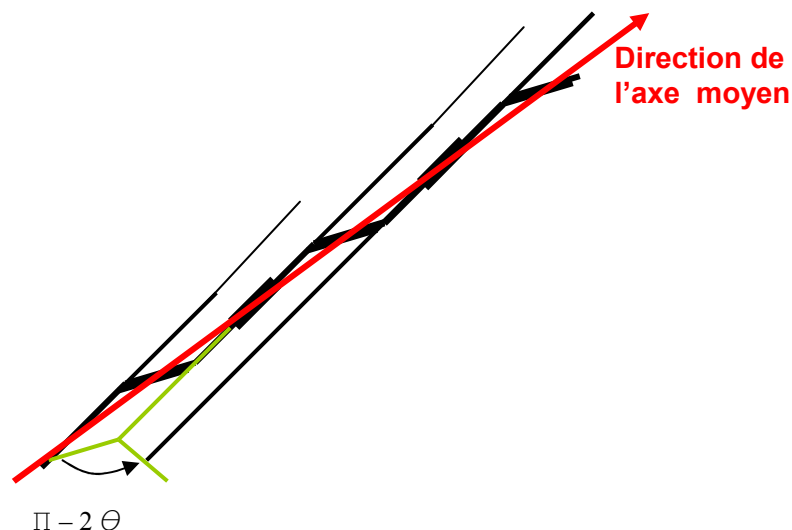


Figure [I.5]. Conformation proposée pour la chaîne rouge de poly-3BCMU (les groupements latéraux ne sont pas représentés). Les unités de répétition sont décalées alternativement d'un angle $\pm \theta$ par rapport à l'axe moyen de la chaîne. Contrairement à la chaîne bleue, elle n'est pas plane et se présente sous la forme d'un ruban ondulé.

Les unités de répétitions étant inclinées d'un angle θ , alternativement au dessus et au dessous du plan moyen de la chaîne. Une valeur de θ de 30° permet par exemple d'augmenter l'énergie de la transition de l'exciton de 0,3 eV par rapport à la configuration plane. Cette modification permet le passage de la transition bleue à la transition rouge [Schott2005].

L'examen du spectre de macro-luminescence d'un ensemble de chaînes isolées fournit un premier schéma des niveaux de plus basse énergie mis en jeu dans les processus de relaxation. Pour un échantillon très dilué en polymère, comportant une fraction massique de polymères x_p de l'ordre de 10^{-6} , les chaînes sont suffisamment espacées les unes des autres pour être considérées comme isolées

($d_{\text{interchaîne}} > 100$ nm typiquement) c'est-à-dire sans interaction électrostatique ni couplage quantique entre elles, les couplages de type radiatif étant alors extrêmement réduits.

On dispose d'une solution solide de chaînes rouges dans le cristal dont la densité surfacique peut être localement inférieure à une chaîne par μm^2 . De cette façon les chaînes luminescentes dites rouges peuvent être étudiées une à une dans des expériences de spectroscopie à haute résolution spatiale : la microphotoluminescence (chapitre II paragraphe II B)). Leur émission sert alors pour sonder des propriétés électroniques caractéristiques de ce système parfait quasi-unidimensionnel.

c2. Fluorescence des chaînes rouges

Toutes les expériences de spectroscopie présentées dans la suite du mémoire (chapitres II et III) concernent la fluorescence d'une chaîne rouge unique : dans ce paragraphe on expose les principales propriétés de l'émission des chaînes rouges.

Parmi les états propres de la chaîne, il existe en plus de l'état exciton un grand nombre d'états dits vibroniques, formés par un état exciton et un mode de vibration de la chaîne de type phonon optique.

On s'intéresse en particulier aux états nommés D et T. Ce sont des états composites exciton-phonon optique de la chaîne, dans le premier état excité. Le mode de D correspond à l'étirement de la double liaison C=C de la chaîne, et celui de T à l'étirement de la triple liaison. L'émission de résonance de l'exciton est appelée raie « zéro phonon » car aucun phonon n'intervient dans le processus de recombinaison directe de l'exciton.

Le schéma de la structure en termes de niveaux moléculaires est représenté figure [I.6].

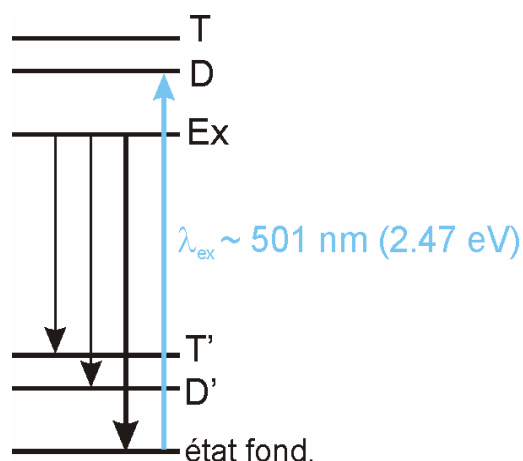


Figure [I.6]. Schéma des niveaux moléculaires caractéristiques du poly-3BCMU rouge, avec l'exemple d'une excitation sur l'état D constitué de l'exciton et d'un phonon optique « D » de la chaîne. La recombinaison directe de l'exciton, $\text{Ex} \rightarrow$ état fond (flèche en gras), est le processus d'émission de la raie « 0-phonon ». La recombinaison vers l'état D' (respectivement T') est assistée par l'émission d'un phonon optique de la chaîne, défini par l'étirement de la double (respectivement triple) liaison carbone-carbone du squelette.

Pour pouvoir détecter le spectre d'émission du fil, l'excitation est accordée par exemple en résonance sur un état composite exciton - mode de vibration à 2.47 eV. L'absorption est alors assistée par l'émission d'un phonon optique d'énergie 0.18 eV, dans l'état excité, et associé au mode d'étirement des doubles liaisons C=C de la chaîne (état D).

Le spectre de fluorescence, ou spectre d'émission d'un ensemble de chaînes rouges isolées (macroluminescence) a été obtenu en excitant l'échantillon à une longueur d'onde de 502 nm [Lécuiller2000], [Lécuiller2002].

La figure [I.7] montre le spectre en émission à $T = 15$ K d'un tel échantillon, entre 1,95 et 2,3 eV.

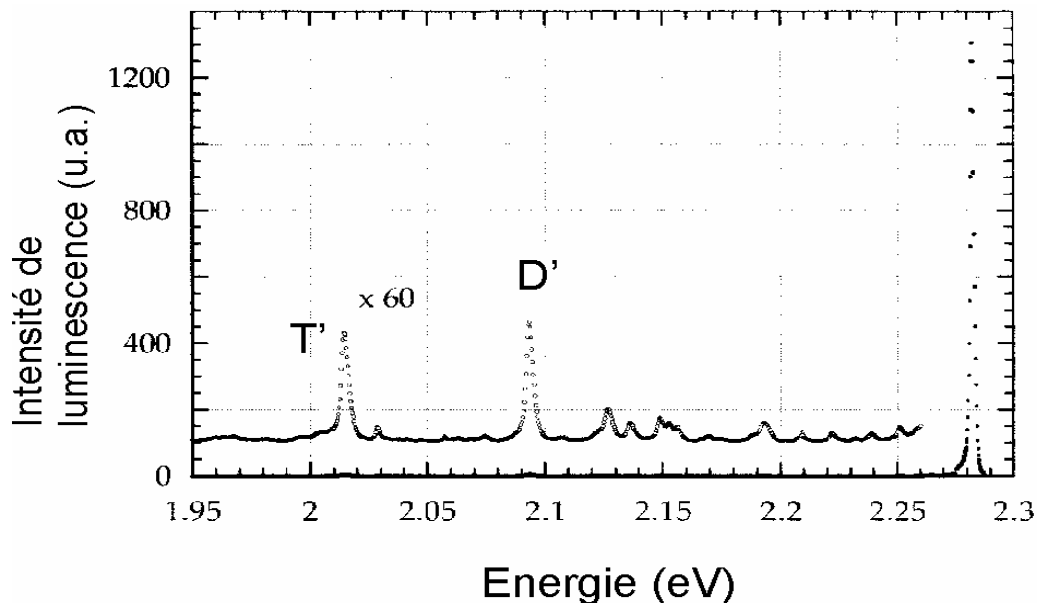


Figure [I.7]. Spectre d'émission (macroluminescence) caractéristique d'un cristal faiblement polymérisé ($x_p \sim 10^{-6}$), [Lécuiller1999], [Lécuiller2002]

Le spectre comprend une raie principale intense centrée à 2.28 eV (~ 543 nm) caractéristique des chaînes rouges fortement luminescentes. Il correspond à la luminescence d'un état purement exciton et une progression vibronique typique, identifiée comme provenant de désexcitation de l'état exciton vers des niveaux vibroniques de l'état fondamental : les états D' et T'. Dans les conditions d'une excitation d'un ensemble de chaîne, la raie zéro phonon à 2.28 eV montrée sur la figure [I.7] est élargie de façon inhomogène, et sa largeur à mi-hauteur vaut typiquement 2 meV. Au paragraphe III-C., on présentera la raie zéro phonon homogène, c'est-à-dire issue d'une chaîne unique, et ses propriétés seront discutées en relation avec les mécanismes de relaxation de l'exciton.

III- Propriétés électroniques et optiques de la chaîne de polydiacétylène

A. L'exciton sur la chaîne de PDA

Dans une représentation de type « liaisons fortes », où les électrons sont supposés indépendants et soumis au seul potentiel de la chaîne, les orbitales π des atomes de carbone constituent les briques élémentaires de la structure. A la limite d'un grand nombre d'unités monomères, donc un grand nombre d'états mis en jeu, les états dispersés en énergie par l'interaction entre les briques se resserrent en énergie et se fondent en bandes d'énergie. La chaîne étant un monocristal 1D, la périodicité de la structure à grande échelle incite à travailler dans l'espace réciproque plutôt que dans une représentation moléculaire de l'espace direct. Dans un modèle où les électrons n'interagissent pas, la dimérisation de la chaîne, causée par la non équivalence de toutes les liaisons au sein d'un même motif, conduit à un état semi-conducteur.

La question de la nature de l'excitation électronique élémentaire dans les PDA s'est posée dans les années 1970. Aujourd'hui il est admis que l'excitation électronique élémentaire est un exciton et non une transition bande à bande entre porteurs électron et trou (la force d'oscillateur est concentrée dans les transitions excitoniques).

Dans le cas des chaînes bleues, énergie de liaison et rayon de Bohr ont été déduits de mesures d'électro-absorption [Horvath1996]. L'énergie du gap a été mesurée à 2,4 eV et l'énergie de liaison de l'exciton bleu de l'ordre de 600 meV. L'énergie de liaison est typiquement 10 fois celle des semi-conducteurs inorganiques. Une valeur aussi élevée s'explique par la forte corrélation entre électrons et par la dimensionnalité réduite 1D du système, qui favorise l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou.

La polarisabilité de l'exciton est obtenue à partir du déplacement Stark des raies d'absorption sous l'effet du champ électrique. Le rayon de Bohr de l'exciton bleu est alors estimé à une valeur de 12 Å. L'électron et le trou sont séparés de quelques unités monomères (de l'ordre de 3) et l'exciton présente un caractère intermédiaire entre un exciton de Wannier et un exciton de Frenkel.

D'après la proximité des conformations des chaînes bleues et rouges, les paramètres de l'exciton rouge doivent être du même ordre de grandeur que ceux de l'exciton bleu. La détermination des paramètres de l'exciton rouge a fait l'objet d'une étude numérique dans la thèse de F. Dubin [Dubin2004]. La modélisation prend comme point de départ le résultat de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger à 1D du mouvement relatif r pour un électron et un trou confinés sur un fil infini de géométrie rectangulaire ou cylindrique [Combescot2002]. Dans ce traitement, la forme exacte du potentiel d'interaction électron-trou est approximée par un potentiel effectif $V_{eff}(z) = -\frac{e^2}{|z| + b^*}$ où b^*

est un paramètre proportionnel au rayon de Bohr de l'exciton, et z la coordonnée de l'axe de la chaîne.

L'expression de $V_{eff}(z)$ permet de calculer le rayon de Bohr de l'exciton à partir de la fonction d'onde de l'état fondamental obtenue. Par des calculs d'électrostatique utilisant la méthode du potentiel image et prenant en compte la constante diélectrique de la matrice $\epsilon_m = 2,5 \epsilon_0$ et celle de la chaîne $\epsilon_c = 10 \epsilon_0$, caractéristique des polymères conjugués, le potentiel d'interaction électron-trou a été calculé numériquement, les conditions de passage du champ étant exprimées à l'interface entre la chaîne et la matrice. Le potentiel a pu être ajusté avec la forme effective donnée par le traitement théorique précédent, avec comme paramètre libre la masse réduite μ de l'exciton rouge. Afin d'obtenir des valeurs acceptables, du même ordre de grandeur que pour l'exciton bleu, la valeur $\mu = 0,1 m_0$, a été retenue, où m_0 est la masse de l'électron. Le rayon de Bohr de l'exciton a alors été estimé à environ 20 Å. L'énergie propre correspondant est l'énergie de liaison et la valeur trouvée est d'environ 900 meV.

Les caractéristiques d'autres excitons rouges ont aussi été déterminées sur des matériaux développés au laboratoire et de très grande qualité cristalline [Barisien2007], [AlChoueiry2010], [Weiser2010]. Les énergies de liaison vont de 0,6 à 0,8 eV, et les dimensions du rayon de Bohr de près de 8 Å.

Que ce soit pour les approches théoriques ou numériques, et expérimentales, les caractéristiques calculées ou mesurées des excitons de PDA sont en bon accord.

B. Temps de vie de l'exciton

On considère un exciton photocréé sur la chaîne. Son temps de vie effectif T_1 est le temps caractéristique tenant compte de l'ensemble des processus de relaxation de son énergie : émission spontanée, ou bien transfert non radiatif de l'énergie.

Il dépend de la température. La compétition entre les deux mécanismes est exprimée par la relation $\kappa = \kappa_{rad} + \kappa_{non-rad}$. La grandeur κ représente le taux de dépeuplement par unité de temps de l'exciton, et on a donc :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{rad}} + \frac{1}{T_{non-rad}}.$$

Dans une représentation de type Wannier d'un exciton délocalisé et parfaitement 1D, la dépendance en température de T_{rad} a été étudiée théoriquement. Le calcul prédit une loi d'évolution en \sqrt{T} pour le

temps de vie radiatif : $T_{rad} = \frac{2m^*}{3\alpha E_0} \frac{1}{f_L} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi E_1}}$ [Citrin1992]. Dans cette expression, α est la

constante de structure fine, $E_0 = 2,28$ eV l'énergie de l'exciton à $k = 0$ et $E_1 = \frac{\hbar^2 k_{ph}^2}{2m^*}$, est l'énergie

de l'état de l'exciton dont le moment k est égal à celui du photon émis, le paramètre m^* désignant la masse réduite de l'exciton. La force d'oscillateur de l'absorption excitonique par unité de répétition de la chaîne est notée f_L . La force d'oscillateur de la chaîne entière $F \sim 10^9$ m⁻¹ a été évaluée en intégrant le spectre d'absorption, ce qui a permis de déduire $f_L \sim 0,5$ pour un PDA [Schott2005].

Le temps T_1 a été mesuré en fonction de la température sur des ensembles de chaînes rouges par des expériences de détection de la luminescence 0-phonon résolue en temps. La technique utilise une source laser impulsionnelle et la détection se fait par une caméra à balayage de fente synchronisée sur le train d'impulsions laser. Le temps de vie radiatif de l'exciton T_{rad} a été déduit par la mesure complémentaire du rendement de fluorescence [Lécuiller2002].

Les expériences ont mis en évidence la loi d'évolution de $T_{rad} \sim \sqrt{T}$. Les valeurs suivantes ont été trouvées :

$$T_{non-rad} = 150 \pm 15 \text{ ps et } T_{rad} = (80 \pm 20) \sqrt{T} \text{ ps.K}^{-1/2} \text{ [Lécuiller2002], [Blumer2006].}$$

Le temps de vie effectif de l'exciton a été extrait pour des températures comprises entre 2 K et 50 K. A 10 K, on trouve $T_1 = 80 \text{ ps}$. Cette valeur du temps de vie effectif sera retenue dans la modélisation de la dynamique temporelle de l'exciton, présentée au chapitre III.

C. Raie 0-phonon et cohérence temporelle de l'exciton

La figure [I.8] présente un exemple de spectre d'émission 0-phonon d'une chaîne unique.

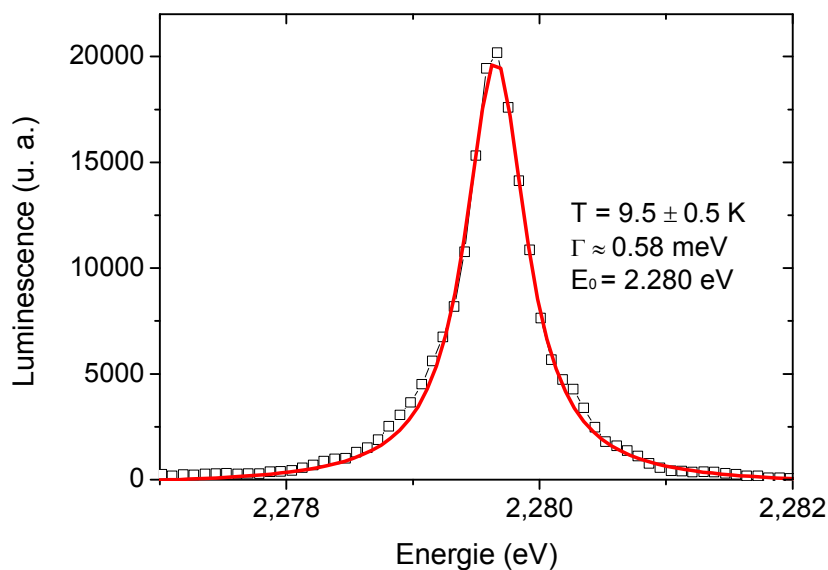


Figure [I.8]. Spectre de luminescence de la raie 0-phonon d'une chaîne unique à $T \approx 10 \text{ K}$ (carrés vides) et ajustement par une fonction lorentzienne (courbe rouge)

La raie 0-phonon d'une chaîne unique, ou raie homogène, est centrée à l'énergie proche de 2,28 eV. Elle présente un profil de courbe lorentzienne. D'après la figure [I.8], la largeur à mi-hauteur Γ_0 de la raie 0-phonon vaut environ 0,5 meV à 10 K. Le grand nombre d'expériences de spectroscopie d'une

chaîne unique permet de dresser une correspondance empirique entre Γ_0 et la température. Lors d'une expérience, le caractère lorentzien et la valeur de Γ_0 à la température de travail attestent du caractère unique de l'objet d'étude. En outre la valeur de Γ_0 est utilisée comme un indicateur de la température « locale », au voisinage de la chaîne. L'augmentation systématique de Γ_0 avec la température a été constatée dans toutes les expériences réalisées sur chaîne unique [Dubin2002], [Dubin2004] dont nos plus récentes. Une modélisation de la variation en température de la largeur de raie 0-phonon a été réalisée dans le cadre d'un modèle d'interaction exciton-phonon [Dubin2002] dans l'approximation du « potentiel de déformation » à une dimension. Le modèle utilisé permet d'exprimer l'élément de matrice d'un hamiltonien d'interaction qui traduit la diffusion de l'exciton par les phonons acoustiques de la matrice. La valeur de l'élément de matrice est reliée au taux de la transition au moyen de la règle d'or de Fermi. Le couplage aux phonons fait donc intervenir un temps beaucoup plus court que T_1 , de l'ordre d'une ou de quelques ps. La valeur de ce temps pour les états préparés à $k \sim 0$ doit donc être attribuée à une dynamique beaucoup plus rapide que le temps de vie de recombinaison de l'exciton. Le mécanisme envisagé est l'effet de la diffusion inélastique de l'exciton avec les phonons acoustiques de la matrice.

Dans les boîtes quantiques une étude théorique a montré que les mécanismes de déphasage pur agissent dans un temps comparable à celui du couplage aux phonons [Takagahara1999]. Des travaux théoriques plus avancés ont été menés sur le sujet de la dynamique temporelle sous-jacente à l'absorption et à l'émission 0-phonon [HsuSkinner1987], [Skinner1988] pour une molécule dans un cristal environnant. Le calcul du temps de cohérence est dérivé à partir d'un hamiltonien d'interaction entre le système à deux niveaux et le bain environnant, et dans le formalisme de l'opérateur densité. Dans le cas le plus idéal, le bain est décrit par un ensemble d'oscillateurs harmoniques, mais des bains de type phonons acoustiques, phonons optiques, et modes pseudo-locaux ont également été choisis pour les calculs. Un mode pseudo-local consiste en un mode hybride entre une déformation élastique du réseau et un mode de vibration délocalisé tel le phonon ; ces modes peuvent se coupler à la molécule dans son voisinage. A chaque fois, un couplage diagonal entre le bain et la molécule modifie l'énergie de l'état excité. Le temps de cohérence de l'état excité est calculé analytiquement pour chaque type de bain. Les modèles employés par Skinner ont été testés avec succès sur des résultats d'expériences de spectroscopie d'absorption sur certains types de cristaux contenant des impuretés.

A notre connaissance, aucun travail théorique sur les mécanismes de transfert d'énergie et de pure relaxation de la phase, du type de ceux évoqués dans ce paragraphe, n'ont été réalisés pour une quasiparticule à 1D. Le degré de liberté spatial de l'exciton dans le problème rend le problème bien plus complexe que celui de la molécule à deux niveaux, puisque la bande d'états k de l'espace réciproque doit alors, en toute rigueur, être incorporée dans le modèle de dynamique temporelle.

D. La raie D

La transition observée est alors la transition exciton \rightarrow état D' dans la nomenclature de la figure [I.6]. Il s'agit d'une émission spontanée assistée par un phonon. L'exciton donne naissance à un phonon LO de la chaîne appelé phonon D, émis dans l'état fondamental électronique, et à un photon de luminescence à 2,09 eV. L'énergie du phonon est fixée par la différence entre l'énergie de l'exciton et celle du photon de fluorescence. La conservation de l'énergie impose en effet $E_{Exciton} = E_{phononLO} + E_{photon}$ et on en déduit : $E_{phononLO} \approx 2.28 \text{ eV} - 2.09 \text{ eV} \approx 0.19 \text{ eV}$. Dans ce processus du premier ordre, la conservation du moment total du système des trois particules doit aussi être respectée, ce qui impose la condition : $k_{Ex} = k_{\parallel photon} + k_{phononD}$.

La relation de dispersion phonons LO de la chaîne étant quasiment plate, la loi de conservation du moment n'interdit aucune transition depuis les états de la bande excitonique dans le processus d'émission D. L'émission d'un photon de luminescence D est ainsi autorisée depuis n'importe quel état de bande de l'exciton.

La figure [I.9] montre des spectres de la raie D d'une chaîne unique à différentes températures (courbes en noir). Chaque spectre a été ajusté par une fonction lorentzienne (courbes en rouge).

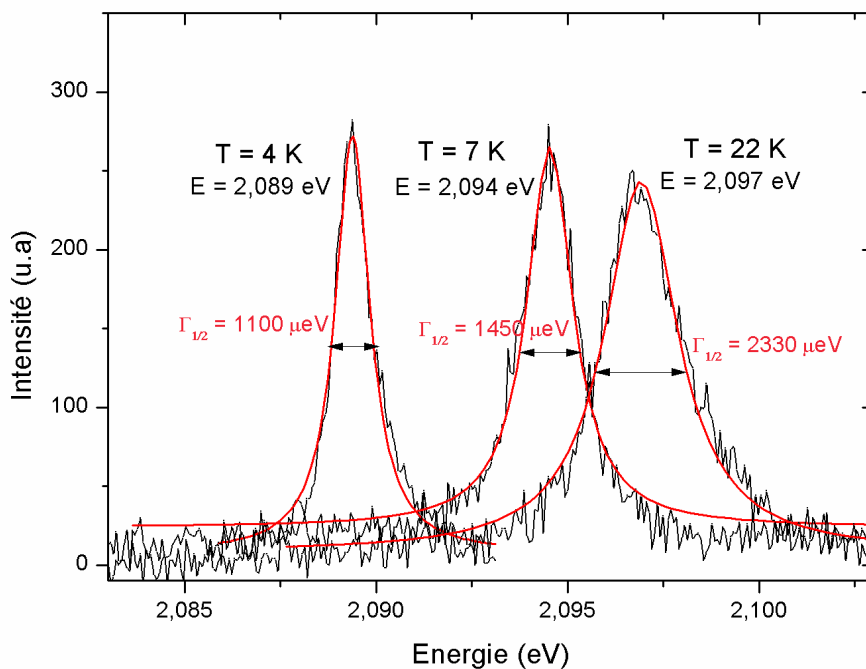


Figure [I.9]. Spectres de luminescence de la raie D d'une chaîne unique à $T = 4 \text{ K}$, $T = 7 \text{ K}$, $T = 22 \text{ K}$ et ajustements par une fonction lorentzienne (courbes rouges) à chacune des trois températures.

L'émission de la raie D d'une chaîne unique est caractéristique d'un système unidimensionnel ordonné, dans lequel aucun effet d'élargissement inhomogène n'intervient. D'après les résultats de mesure de spectres d'émission de la raie D d'une chaîne unique, on dispose aussi d'une correspondance entre Γ_D et la valeur de la température au voisinage de la chaîne. De la sorte, on s'assure, au cours

d'une expérience de spectroscopie, de pouvoir discriminer ici encore la réponse de luminescence homogène de celle d'un ensemble de chaînes. De façon similaire à ce qui a été observé pour la raie 0-phonon, on remarque que les raies D d'une chaîne unique ont d'une part une forme de lorentzienne, et leur largeur Γ_D augmente lorsque la température augmente. Le mécanisme gouvernant l'émission D est cependant différent, et l'interprétation du profil lorentzien est bien plus délicate dans la mesure où le mécanisme ne fait pas intervenir l'exciton seul mais également le phonon optique D de la chaîne dans l'état fondamental.

L'émission de luminescence D (spectres de la figure [I.9]) peut provenir de tous les états peuplés de la bande. La largeur à mi-hauteur de la raie D peut être exprimée comme la somme des deux contributions : $\Gamma_D = \Gamma_0 + \Gamma_{\text{phononD}}$. Le terme Γ_0 représente la largeur naturelle en énergie issue de l'émission depuis l'état initial des états $k \sim 0$. Les largeurs naturelles de chaque état k sont supposées identiques. Le second terme Γ_{phononD} a pour origine le processus d'émission du phonon D qui possède un temps de cohérence. Une analyse expérimentale des largeurs des raies 0-phonon et D a révélé que l'écart $\Gamma_D - \Gamma_0$ varie peu avec la température. L'écart en énergie a pu être confronté à l'inverse du temps de cohérence du phonon LO impliqué dans l'émission D : une valeur du temps de cohérence de 300 fs, valable jusqu'à $T = 30$ K, a été déterminée [Dubin2002].

L'étude de l'évolution de Γ_D avec la température a montré une légère asymétrie de la raie D du côté des hautes énergies. L'asymétrie est d'autant plus marquée que la température augmente. Ce résultat expérimental a été interprété de la façon suivante : si l'exciton est parfaitement 1D, à l'équilibre thermodynamique, la distribution des populations des états émetteurs de la bande est caractérisée par une densité d'états en énergie $D(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E - E_0}}$ où E_0 désigne l'énergie de l'exciton à $k \sim 0$,

$E - E_0$, représente donc l'énergie cinétique du centre de masse de l'exciton. La matrice jouant pour la chaîne le rôle d'un thermostat à la température T , l'intervalle en énergie des états peuplés thermiquement a une largeur caractéristique donnée par $k_B T$ et la distribution des états $g(E)$ est supposée suivre une statistique de Maxwell-Boltzmann. Dans l'hypothèse de l'existence d'un continuum d'états k à 1D pour l'exciton, elle s'exprime comme : $g(E) \propto \frac{\exp(-(E - E_0)/k_B T)}{\sqrt{E - E_0}}$.

La raie D est une somme de contributions à énergie donnée, sous forme d'un produit de convolution entre la fonction $g(E)$ et une fonction lorentzienne de largeur Γ_D :

$$I(E) = \frac{A}{(E - E_0)^2 + \Gamma_D^2} * g(E). \text{ Le facteur } A \text{ et l'énergie } E_0 \text{ sont fixés expérimentalement par}$$

l'intensité et la position du maximum du spectre d'émission. Le seul paramètre ajustable est la largeur de raie Γ_D . La variation de Γ_D en fonction de k est supposée suffisamment faible pour être négligée, étant donné l'intervalle relativement restreint en énergie, de quelques centaines de μeV sur lequel porte la somme précédente. A titre de comparaison la largeur en énergie des états k pouvant absorber la lumière vaut 10 μeV (paragraphe IV B.), elle est donc très inférieure à celle qui fixe l'intervalle

d'intégration : il est donc légitime de considérer que le peuplement de la bande est de nature thermique.

Il a été possible d'ajuster les spectres de la raie D à toute température entre 5 K et 50 K. De cette façon, l'hypothèse formulée pour la densité d'états en $\frac{1}{\sqrt{E - E_0}}$ de l'exciton a été finalement vérifiée [Dubin2002].

IV- Cohérence spatiale et cohérence temporelle de l'exciton

Désormais, on s'intéresse uniquement aux propriétés de la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton. Dans le but de ne pas appesantir le texte, le terme « exciton » désignera toujours le centre masse de l'exciton.

A. Cohérence spatiale macroscopique de la fonction d'onde excitonique

Des informations importantes ont été obtenues en analysant les profils spectraux et spatiaux d'émission de la raie 0-phonon d'une chaîne unique, la luminescence pouvant être aussi imagée. La chaîne est excitée par un laser continu sur une dimension typique de $\sim 1 \mu\text{m}^2$ via la transition état fondamental \rightarrow état D à 2.47 eV. La raie zéro-phonon est détectée. Le dispositif d'imagerie est un spectromètre imageur dont le détecteur est constitué par une caméra CCD bidimensionnelle. La détection suivant la variable spatiale est optiquement équivalente à celle d'une observation dans le plan focal d'une lentille L de focale f, la lentille d'entrée du spectromètre.

La figure [I.10] présente l'image d'une chaîne d'environ 20 μm de long.

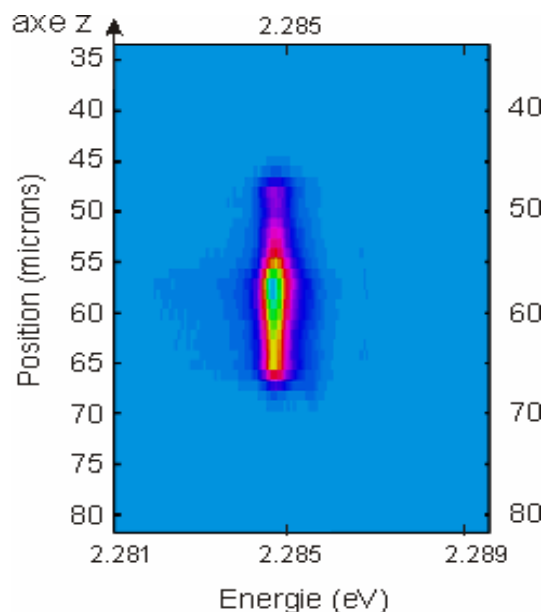


Figure [I.10]. Image de la luminescence de la raie 0-phonon d'une chaîne unique. L'excitation est réalisée sur l'état vibronique D, et la fluorescence est collectée à l'énergie de l'exciton soit ~ 2.28 eV.

L'axe vertical de l'image correspond à la position spatiale le long du fil alors que l'axe horizontal est l'axe des énergies. Il a été observé que le profil spatial de luminescence reste inchangé lorsque l'excitation est déplacée le long du fil. De même le profil spectral lorentzien reste identique, en position et en largeur (à la résolution expérimentale près) quelque soit la position sur la chaîne, donnant l'idée qu'un unique état est couplé au rayonnement dans le processus d'émission. Une telle situation a incité à faire interférer deux points sources sélectionnés le long du fil luminescent.

Le principe de l'expérience consiste à former l'image agrandie verticalement de la luminescence d'une chaîne unique sur deux fentes en biseau, et ainsi d'isoler deux points sources appartenant à la chaîne sur le trajet de la détection de la luminescence. L'image qui résulte de l'interférence entre les deux points est imagée à l'infini, dans le plan focal du spectromètre. Les figures [I.11.1] et [I.11.2] illustrent la configuration expérimentale et le résultat observé.

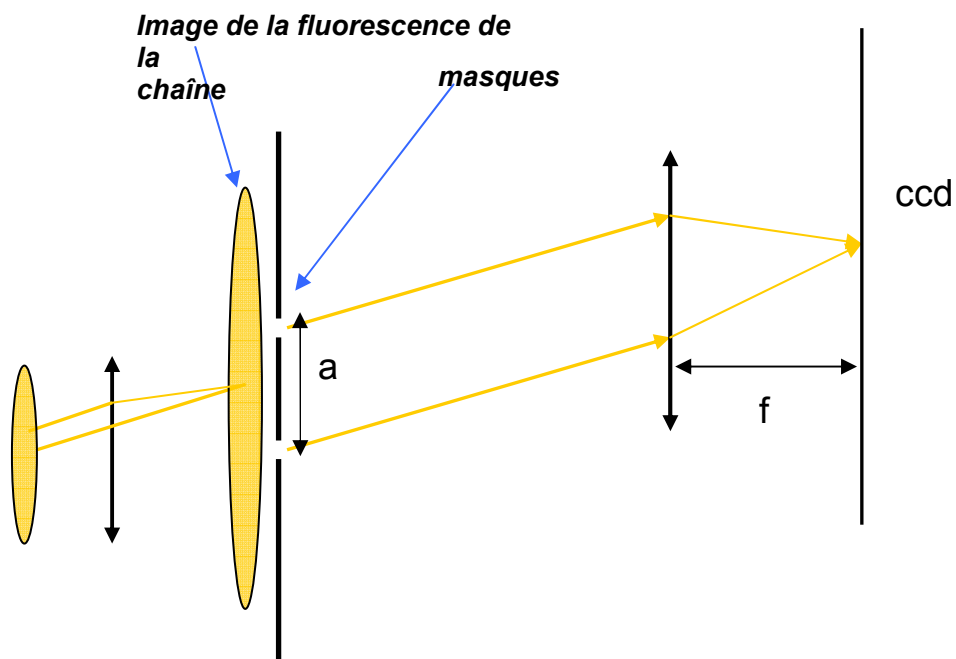


Figure [I.11.1]. La fluorescence de la chaîne (montrée sur la figure [I.9]) est d'abord agrandie puis deux points sources sont sélectionnés au moyen de masques optiques. L'émission des deux sources secondaires ainsi obtenues est observée à l'infini, dans le plan de Fourier formé dans le plan focal de la lentille d'entrée du spectromètre.

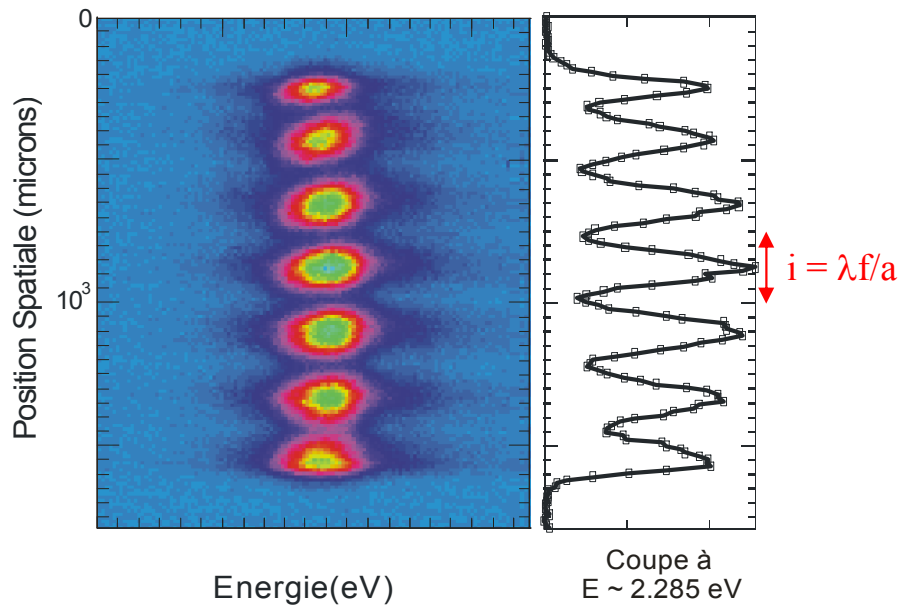


Figure [I.11.2]. Figure d'interférences obtenue à partir de deux régions émettrices de $\sim 1\mu\text{m}$, d'une chaîne longue de $\sim 10\mu\text{m}$. La partie de droite est une coupe à l'énergie 2,2875 eV : le profil d'intensité sinusoïdal, de période $i = \lambda f/a$, est celui de deux sources cohérentes séparées d'une distance a [Dubin2006]

L'observation de franges bien contrastées sur la quasi-totalité de la chaîne démontre que les états luminescents sont effectivement étendus. La cohérence spatiale a été sondée sur des distances de l'ordre $10\mu\text{m}$ en variant la distance de séparation a entre les points sources. L'analyse des données a permis de vérifier la formule qui résulte de l'interférence à l'infini (dans le plan focal image d'une lentille L de focale f) entre deux sources ponctuelles, cohérentes, séparées par une distance a : $I(a) = \lambda f / a$ (f est ici la focale de la lentille d'entrée du spectromètre).

Le résultat prouve que la cohérence optique des deux points sources reste conservée sur la longueur de la chaîne. L'interprétation est celle d'une cohérence spatiale macroscopique de la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton [Dubin2006]. Une telle extension spatiale de l'état quantique d'une quasiparticule unique est inédite en matière condensée. La question alors soulevée est celle de la nature et de la formation de cet état étendu spatialement cohérent à l'échelle de la chaîne entière. Pour y apporter des réponses il est nécessaire d'étudier le régime transitoire de l'exciton aux premiers instants de sa formation, et les mécanismes de relaxation associés à sa cohérence temporelle.

B. Nature de paquet d'ondes de l'exciton

Le résultat précédent traduit le haut degré d'ordre du fil étudié dans lequel les processus de localisation semblent jouer un rôle mineur. Le modèle actuel permettant d'expliquer la formation de l'état spatialement cohérent prend en compte la structure de bande de l'exciton. L'excitation localisée

utilisée dans la configuration de micro-photoluminescence (décrite au chapitre II) force la formation d'un paquet d'ondes d'états k . Les règles de sélection impliquent que ces états soient ceux dont le moment dans la direction parallèle au fil est inférieure à $k_{0//}$ où $k_{0//}$ est la plus grande valeur du moment des photons incidents dans la direction parallèle au fil fixé par l'ouverture angulaire du faisceau incident. En conséquence les seuls états de la bande formant cet exciton couplés au rayonnement se trouvent centrés autour de $k \sim 0$. Leur dispersion supposée parabolique est caractéristique d'une particule libre sur le fil : $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, où m^* désigne la masse réduite de l'exciton. Le schéma de la figure [I.12] représente, dans l'espace réciproque, les états de la bande couplés au laser en absorption.

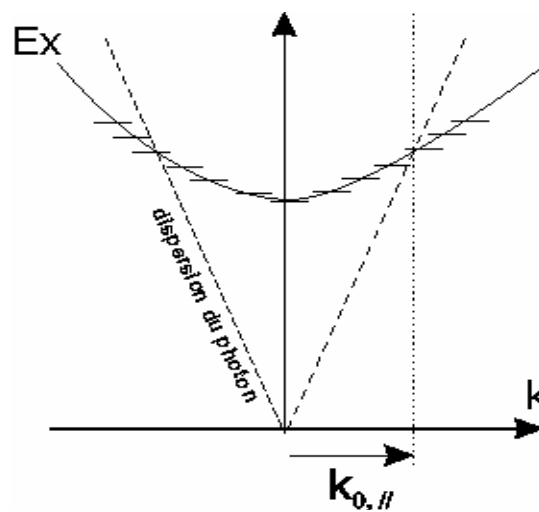


Figure [I.12]. Schéma illustrant la structure de bande du centre de masse de l'exciton et l'ensemble des niveaux couplés au rayonnement en absorption.

Les états couplés au laser par absorption d'un photon se trouvent à l'intérieur de la région définie par les deux droites correspondant à la dispersion du photon $E = \hbar kc$. Il est possible d'estimer le vecteur d'onde maximal $k_{0//}$ transféré à la chaîne, à partir de la géométrie de l'expérience où le laser est focalisé sur la chaîne. L'angle d'incidence d'excitation de la chaîne est compris entre 0 et l'angle θ_{\max} défini par le rayon le plus incliné qui transfère un moment parallèle à l'axe de la chaîne.

Par un calcul simple θ_{\max} est donné par la relation $\sin \theta_{\max} = \text{O.N} = 0,6$ donc $\theta_{\max} = 36^\circ$.

L'abréviation O.N désigne l'ouverture numérique de l'objectif de focalisation (voir chapitre II) :

$$k_{0//} = k_0 \sin(\theta_{\max}) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sin(\theta_{\max}) \sim 7 \cdot 10^4 \text{ \AA}^{-1} \text{ où } \lambda_0 \sim 0,5 \text{ \mu m} \text{ est la longueur d'onde du laser.}$$

Le pas entre deux états dans l'espace réciproque vaut $\delta k = \frac{2\pi}{L} \sim 6 \cdot 10^5 \text{ \AA}^{-1}$ pour une chaîne de

longueur $L = 10 \text{ \mu m}$. On estime finalement le nombre d'états composant le paquet d'ondes à $N = \frac{2k_{0//}}{\delta k} \sim 25$ états. Le domaine d'énergie correspondante Δ_{rad} en bas de bande est calculée à partir

de la relation de dispersion et la valeur de $m^* \sim 0,1 m_0$, où m_0 est la masse de l'électron : on trouve $\Delta_{rad} \sim 10 \mu\text{eV}$.

En conclusion le vecteur d'onde des états excités est toujours très proche de $k = 0$: en comparaison la dimension de la première zone de Brillouin vaut $\frac{2\pi}{d} \sim 1,2 \text{ \AA}^{-1}$, où $d \sim 5 \text{ \AA}$ est la taille de la cellule unitaire ou motif de la chaîne. Dans l'espace des k , ils occupent une fraction inférieure à un centième de la première zone de Brillouin. Sur la figure [I.12] « l'angle de dispersion » est en fait très petit. L'émission spontanée de photons, par la relaxation directe des états radiants de l'exciton à $k \sim 0$ vers l'état fondamental, conduit à la raie 0-phonon.

C. Régime transitoire de l'exciton. Délocalisation du paquet d'ondes initialement formé

Le résultat spectaculaire d'une cohérence quantique de l'exciton à l'échelle de la chaîne entière (figure [I.11.2]), donc à l'échelle macroscopique, motive la compréhension du régime transitoire d'étalement du paquet d'onde excitonique, associé à sa perte de cohérence temporelle.

Avec l'hypothèse du modèle de paquet d'ondes présenté au paragraphe B. précédent, l'explication qualitative qui a été proposée [Dubin2006] est la suivante. A cause du couplage des excitons de la chaîne avec les phonons acoustiques de la matrice les composantes spatiales du paquet d'ondes initialement photocréé (figure [I.12]) se déphasent. La dynamique d'étalement est alors donnée par le temps d'interaction avec les phonons acoustiques. L'émission provient de l'ensemble du fil et doit être considérée comme la somme des contributions de chacune des composantes du paquet initial. Il s'agit d'un processus temporel dont la dynamique est de l'ordre de la picoseconde, mais qui a une répercussion sur les propriétés spatiales c'est-à-dire de délocalisation de l'exciton créé. Depuis l'étude théorique de la dynamique de thermalisation d'un exciton 2D dans un puits quantique [Takagahara1984], de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été effectués sur ce même problème [Piermarocchi1996], [Kalt1998]. La dynamique hors d'équilibre d'un exciton 2D sous l'effet d'un bain de phonons acoustiques est calculée ou étudiée par des mesures de luminescence résolue en temps, dans le cas d'une excitation résonnante sur l'exciton ou à plus haute énergie dans la bande. Les temps caractéristiques de relaxation de l'exciton trouvés sont dans la gamme de la centaine de ps à basse température. Il n'existe en revanche aucune étude de ce type dans un semi-conducteur 1D. A la dimensionnalité près du système, les questions abordées sont analogues à celles des travaux présentés au chapitre III pour l'exciton sur la chaîne de PDA. A basse température, seuls les phonons acoustiques peuvent se coupler efficacement avec l'exciton [Singh2000]. Des considérations de symétrie sont également à prendre en compte dans l'interaction exciton-phonon acoustique. De plus, les transitions envisagées pour la dynamique intrabande de l'exciton sont inférieures à la centaine de μeV . Il est donc raisonnable d'envisager une diffusion inélastique entre deux états k et k' de la bande

par les phonons acoustiques, leur dispersion pratiquement linéaire à basse énergie autorisant en effet ce type de transitions.

Le schéma de la figure [I.13] montre la dispersion en énergie de l'exciton (parabole), ainsi que les droites de dispersion d'un phonon 1D de la chaîne (droites pleines) et celles d'un phonon 3D du cristal de monomère (droites en pointillé).

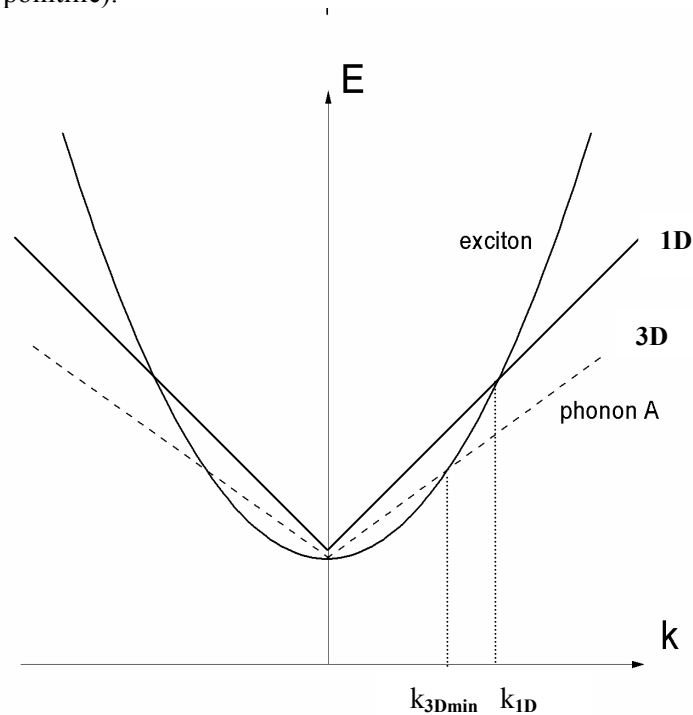


Figure [I.13]. Dispersions en énergie de l'exciton (parabole), d'un phonon acoustique 1D de la chaîne (droites pleines) et d'un phonon 3D du monomère (droite en pointillés). La diffusion sur le phonon 1D peut coupler uniquement l'état $k = 0$ à l'état k_{1D} , alors que toutes les transitions de $k = 0$ vers $k > k_{3Dmin}$ sont possibles avec les phonons 3D de la matrice monomère.

Depuis l'état initial $k = 0$ de l'exciton, dans le cas d'une diffusion par un phonon acoustique 1D de la chaîne de moment k_{1D} , une seule transition est permise par la conservation du moment, vers l'état de bande à $k = k_{1D}$. En revanche, dans le cas d'un couplage aux phonons du monomère, le caractère 3D des phonons implique que la condition de conservation à vérifier est $k_{phononA||} = \vec{k}_{phononA} \cdot \vec{u}_z = k_{exciton}$, où \vec{u}_z est le vecteur unitaire de l'axe de la chaîne. Tous les états de phonons $k > k_{3Dmin}$ peuvent être impliqués dans le processus. D'après ce raisonnement, la dynamique de thermalisation de l'exciton est principalement assurée par l'interaction avec les phonons acoustiques du monomère.

La mesure d'un signal de luminescence du système, résolu dans le domaine spatial et dans le domaine spectral, doit permettre de remonter aux mécanismes de relaxation du système et aux temps mis en jeu. Jusqu'à présent, toutes les expériences ont été effectuées en régime d'excitation continue. Les mesures réalisées avec un laser continu apportent des informations pour le système en régime stationnaire, et à l'équilibre thermodynamique avec la matrice. Dans ces conditions seul l'état stationnaire final est observable, comme sur la figure [1.10].

Pour obtenir des informations sur le régime transitoire et tester le modèle de paquet d'ondes élaboré, il est nécessaire de réaliser une manipulation optique de l'exciton dans des expériences utilisant un

régime d'excitation impulsionnel. De plus, on souhaite mettre en œuvre une technique de spectroscopie capable de sonder temporellement l'étalement du paquet d'onde excitonique, via sa perte de cohérence temporelle. La technique de contrôle cohérent, décrite dans le paragraphe D. suivant, apparaît de ce point de vue comme adaptée au problème.

D. Contrôle cohérent de l'exciton

Avec le développement de l'optique non linéaire et des lasers à impulsions brèves un grand nombre de techniques d'étude des phénomènes quantiques rapides ou ultra-rapides est apparu. On peut citer, entre autres, la photoluminescence résolue en temps, les techniques de mélange d'ondes, les techniques d'absorption photo-induites (en configuration pompe-sonde par exemple), ou le contrôle cohérent.

Parmi ces techniques, le contrôle cohérent est adapté à l'étude du régime transitoire libre d'un état excité, et des phénomènes à l'origine de la relaxation, à la fois énergétique et du point de vue de la phase de cet état. Les formes que peuvent prendre les expériences de contrôle sont nombreuses et dans sa mise en œuvre la plus simple une expérience de contrôle consiste à exciter le système à l'étude à l'aide d'un doublet d'impulsions identiques et verrouillées en phase. Cependant la mise en forme d'impulsions permettant d'induire des transitions entre états excités de façon sélective (voir par exemple deux réalisations récentes dans [Kang2010], [Bingwei2010]), ou plus simplement le contrôle de la polarisation d'un état excité par ajustement de l'intensité de l'impulsion excitatrice [Melet2008] entrent aussi dans le champ du contrôle cohérent.

A partir de deux impulsions verrouillées en phase, le système quantique est d'abord préparé dans une superposition cohérente définie par l'intensité, la forme et la largeur de la première impulsion. Une deuxième impulsion sonde interagit plus tard avec le système et son déphasage avec la première impulsion est contrôlé. L'analyse de l'émission de l'objet renseigne sur les temps de vie et de cohérence de l'état manipulé.

Depuis les travaux pionniers sur le contrôle cohérent dans une boîte quantique unique formée dans une hétérostructure de semi-conducteurs de type GaAs/AlGaAs, le rôle de la polarisation des états couplés à la lumière a été étudié et la mesure du temps de cohérence réalisée (environ 40 picosecondes à 6 K) [Bonadeo1998].

Des signatures spectroscopiques tels que le doublet Autler-Townes et le triplet de Mollow, à l'origine propre au domaine de la physique atomique, ont été mis en évidence [Ramsay2010]. Le régime d'oscillation de Rabi d'une paire électron-trou confinée d'une boîte quantique unique a également été observé [Kamada2002], [Melet2008], caractéristique d'un système à deux niveaux idéal. Les temps de relaxation de l'état excité, à savoir son temps de vie et son temps de cohérence, ont pu être mesurés à des valeurs caractéristiques comprises entre 100 ps et 200 ps à 10 K [Enderlin2009]. Toujours dans les boîtes quantiques, le contrôle cohérent d'un spin électronique unique d'une boîte quantique a été

réalisé par différents groupes avec un temps de cohérence bien plus long, de l'ordre de plusieurs μs ([Ramsay2010]).

Une étude originale par contrôle cohérent a été réalisée récemment sur une molécule organique de térylène diimide [Hildner2010]. La molécule est dispersée dans un environnement non cristallin et désordonné, formé par un film de polyméthacrylate de méthyle. Le contrôle utilise des impulsions ultra-courtes de 75 fs de largeur. Comme dans les boîtes quantiques, la mise en évidence d'oscillations de Rabi a démontré la possibilité de manipulation d'un qubit unique, mais de nature moléculaire cette fois. Son temps de cohérence, plus court, a été mesuré par le contrôle cohérent entre 25 fs et 50 fs.

Le contrôle cohérent d'une excitation électronique a donc fait l'objet d'études expérimentales en ce qui concerne un système aux excitations localisées : boîte quantique, molécule. En revanche, la technique n'a jamais été utilisée pour l'étude de la relaxation d'un état excité étendu à une dimension. De telles expériences seront décrites dans ce travail où nous verrons comment les mesures complètent les informations obtenues dans des expériences, plus classiques, de micro-photoluminescence. De façon générale les expériences sont conduites à l'échelle de l'objet unique. Contrairement à la majorité des études ayant porté sur des centres moléculaires isolés en milieu amorphe nous explorons une situation de couplage originale entre un objet de grande dimension (la chaîne fait une dizaine de microns de long) présentant une très forte anisotropie et la matrice cristalline dans lequel il est immergé sans contrainte. Les résultats obtenus sur la dynamique de relaxation d'un exciton 1D sur un fil quantique de polydiacétylène sont présentés au chapitre III.

La figure [I.14] schématise la configuration d'excitation de la chaîne par un doublet d'impulsions laser. Lors du contrôle cohérent, le déphasage et le délai entre les impulsions sont ajustés.

Dans notre configuration expérimentale, l'information sur l'état quantique du système est lue de façon indirecte par des mesures d'intensité de luminescence intégrée dans le temps. Il est donc essentiel, pour pouvoir interpréter les données d'élaborer un modèle de régime transitoire, et de pouvoir aboutir à l'émission de luminescence à partir de calculs mettant en jeu les états excités luminescents.

Ainsi, le contrôle cohérent donne accès à des propriétés de déphasage de l'état excité et peut renseigner sur l'évolution du système aux temps très courts (dans la gamme picoseconde ou subpicoseconde), même sans résoudre la dynamique de luminescence.

En ce qui concerne la dynamique de l'exciton, l'évolution spatio-temporelle exacte du paquet d'onde à 1D dans toute sa généralité est un problème très complexe. En effet le traitement fait intervenir l'ensemble des composantes spatiales représentées dans l'espace réciproque par les états k . Il faut alors pouvoir exprimer l'interaction avec la lumière de ce système à plusieurs degrés de libertés spatiaux, mais aussi calculer l'évolution durant le régime transitoire, la perte de cohérence résultant de l'interaction exciton – phonons acoustiques.

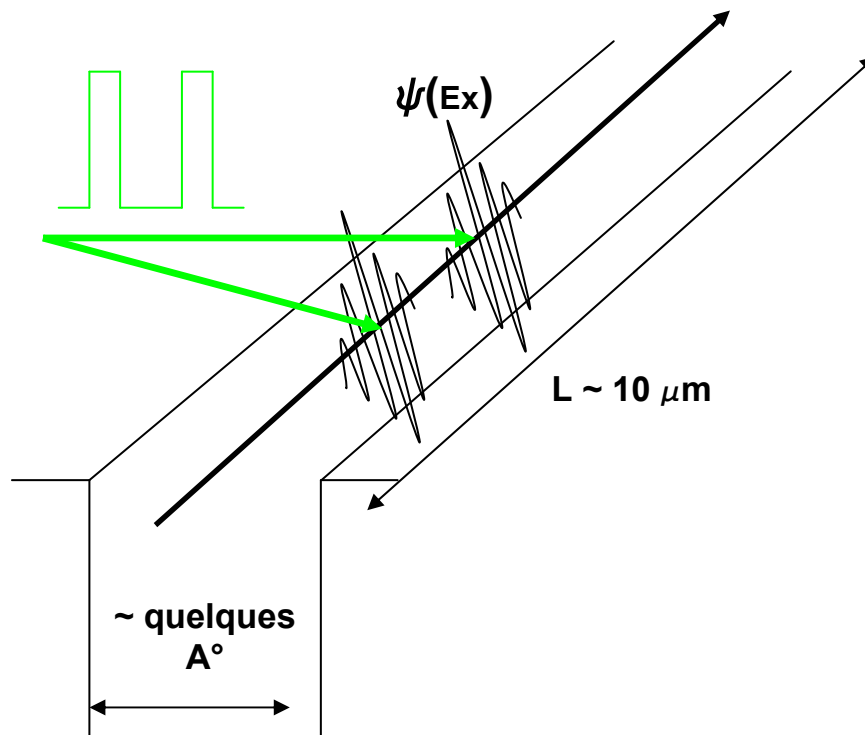


Figure [I.14]. Représentation schématique de l'excitation de la chaîne de polydiacétylène par un doublet d'impulsions laser. Le dessin n'est pas à l'échelle.

Les expériences de contrôle cohérent réalisées ont pour but de donner des informations sur la perte de cohérence temporelle de l'exciton sur la chaîne. En particulier, le temps caractéristique mis en jeu dans la relaxation et appelé temps de cohérence, sera mesuré. L'analyse des résultats dans le cadre de modèle de dynamique de l'exciton doit permettre d'extraire des informations qualitatives et quantitatives sur les mécanismes qui gouvernent sa relaxation.

L'excitation du fil quantique en un même point a été réalisée dans deux configurations d'excitation. La première configuration consiste à exciter le fil en résonance sur l'exciton purement électronique (état fondamental \rightarrow exciton (bas de bande)). La luminescence détectée alors sur la raie D renseigne sur la dynamique de relaxation de l'exciton, et le contrôle cohérent permet de mesurer son temps de cohérence T_2 .

Dans la seconde configuration, l'état vibronique T (figure [I.6]) est pompé par les impulsions laser (état fondamental \rightarrow T). La dynamique de relaxation de l'état T est alors sondée, par la détection de la luminescence 0-phonon après une transition non radiative de l'état T vers l'exciton en bas de bande.

Enfin, une expérience originale de contrôle cohérent simultané en deux points distincts, sur la transition état fondamental \rightarrow exciton, a été mise au point. Une première impulsion laser génère, en un point de cote z_1 le long du fil, un paquet d'ondes qui évolue librement. Une seconde impulsion vient sonder l'état de la superposition à un instant ultérieur ou simultanément en un point de cote z_2 . L'originalité du protocole tient au fait que deux paramètres peuvent alors être ajustés : la phase

temporelle relative entre les impulsions et idéalement la distance séparant les deux points d'excitation sur le fil (ce dernier paramètre n'a pas été varié dans ce travail).

Chapitre II

**EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE
ET DE CONTROLE COHERENT DE L'EXCITON**

Sommaire du chapitre II

- I. Cryogénie** p 43

- II. Spectroscopie laser et microphotoluminescence**
 - A. Une source impulsionnelle dans le visible** p 45
 - a. Laser et instrumentation associée*
 - a1. Description générale du laser*
 - a2. Conversion de fréquence*
 - b. Caractérisation d'une impulsion lumineuse*
 - b1. Spectre*
 - b2. Autocorrélation*

 - B. Optique pour la microphotoluminescence** p 48
 - a. Epuration et agrandissement du faisceau*
 - b. Focalisation du laser et collection de la luminescence*
 - c. Détection de la luminescence 1 : spectromètre imageur*
 - c1. Description du spectromètre*
 - c2. Etalonnage par imagerie en lumière blanche - Résolution spatiale*
 - d. Détection de la luminescence 2 : caméra à balayage*

- III. La technique de contrôle cohérent**
 - A. Principe du contrôle cohérent** p 54

 - B. Dispositif pour le contrôle cohérent : interféromètre de Michelson stabilisé** p 56
 - a. Description de l'interféromètre*
 - b. Contrôle et asservissement du déphasage entre les impulsions*
 - c. Stabilité de l'asservissement - Résolution en déphasage*

- d. Spectres cannelés - Résolution temporelle de la ligne à retard*
 - d1. Principe de la mesure de l'intensité spectrale des deux impulsions*
 - d2. Calcul de l'intensité spectrale*
 - d3. Exploitation des spectres cannelés*
 - d4. Etalonnage de la ligne à retard - Résolution temporelle*

IV. Expériences de contrôle cohérent en deux points de la chaîne

- A. Synthèse de deux faisceaux séparés par un angle α** p 66

- B. Montage de microphotoluminescence en deux points** p 68
 - a. Obtention de deux trous sources*
 - b. Synthèse d'un télescope*
 - c. Observation des deux spots sur l'échantillon*
 - d. Stabilité interférométrique*
 - e. Protocole de contrôle cohérent en deux points*

ANNEXE : FONCTIONNEMENT DU LASER IMPULSIONNEL

- A. Verrouillage de modes** p 74

- B. Compensation de la dispersion en régimes ps et fs** p 77

L'exciton étant par nature créé par absorption optique, l'étude de ses propriétés ou de sa dynamique de formation est menée au moyen de son émission de luminescence.

L'étude expérimentale qui s'y rapporte relève donc du domaine de l'optique et de la spectroscopie. Les techniques mises en œuvre seront détaillées dans le paragraphe II. Les expériences réalisées imposent en premier lieu de détecter une raie de l'exciton dont le rendement de fluorescence est suffisamment important pour mesurer un signal. D'autre part, pour avoir accès à la mesure de temps de relaxation associés à la cohérence temporelle de l'exciton, l'expérience nécessite de placer l'échantillon à basse température. Un contrôle cohérent de l'exciton, dont le principe est expliqué au paragraphe III, ne sera en effet possible que si celui-ci reste relativement bien isolé du bain de phonons de la matrice environnant une chaîne. On emploie donc des techniques de cryogénie présentées au paragraphe I. Le principe d'une expérience présentée dans la suite peut être décomposé en deux parties (Figure [II.1]) : d'une part la préparation d'un faisceau laser d'excitation et focalisation sur l'échantillon refroidi et d'autre part la collection et la détection de la luminescence de la chaîne.

Nous donnons dans un premier temps une vue d'ensemble de ces aspects expérimentaux. Les propriétés de la source laser ainsi que les techniques d'optique pour la microphotoluminescence et le contrôle cohérent seront détaillées dans la suite du chapitre.

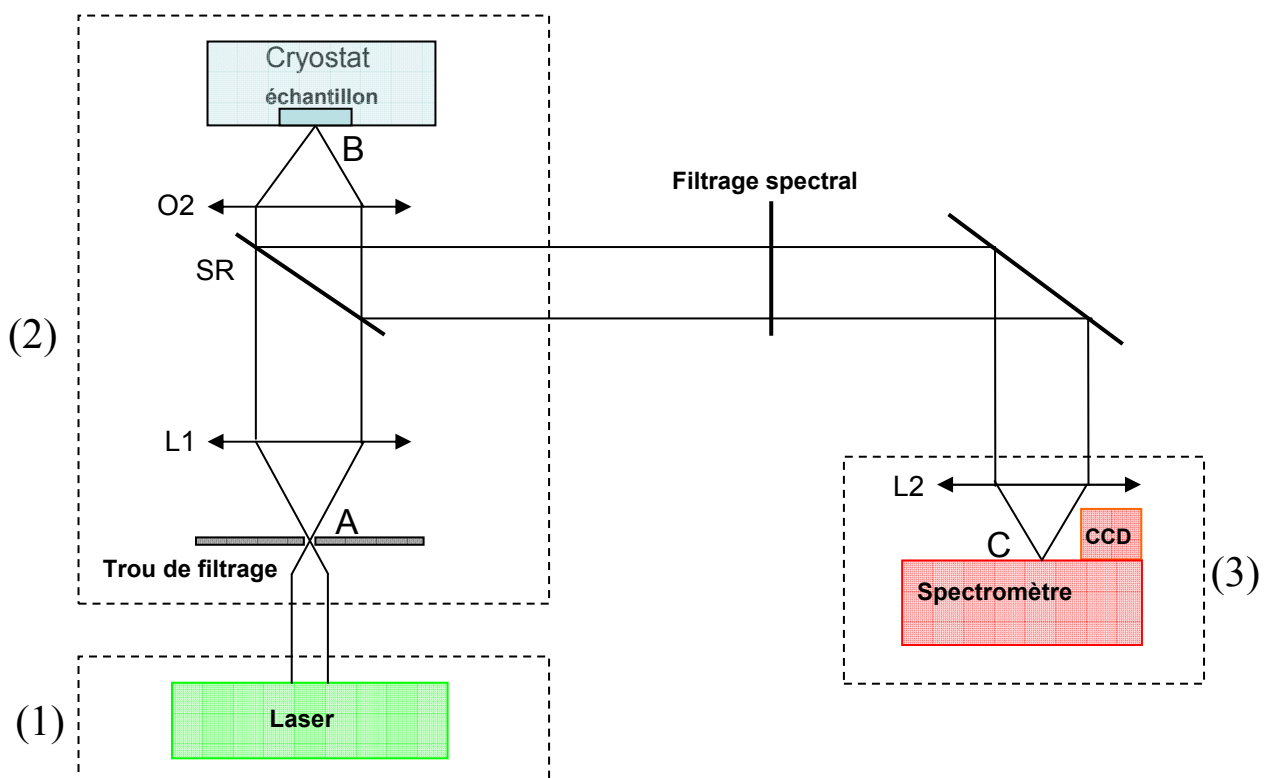


Figure [II.1]. Schéma de dispositif expérimental pour les expériences de spectroscopie de l'exciton

On peut distinguer, dans le montage (figure [II.1]), trois ensembles détaillés dans la suite du chapitre.

- *Premier ensemble (1)* : l'ensemble associé au laser.

Il se compose d'une source laser impulsionnelle Ti-Sa, suivi d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) et d'un cristal doubleur. Lors d'une expérience de contrôle cohérent de l'exciton, le faisceau est ensuite envoyé dans un interféromètre de Michelson stabilisé permettant de dédoubler les impulsions avec un retard et un déphasage contrôlés.

- *Deuxième ensemble (2)* : le microscope éclaté.

Il s'agit du montage de microphotoluminescence proprement dit. Le faisceau issu du point objet A est d'abord collimaté, puis focalisé par l'objectif O2 sur la surface de l'échantillon, au point B. Le spot lumineux focalisé a alors une dimension typique de $1 \mu\text{m}^2$. L'échantillon est placé dans un cryostat à une température en général inférieure à 10 K. La luminescence émise depuis l'échantillon est collectée et de nouveau collimatée par l'objectif de microscope dans une géométrie de retour inverse. Elle est ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre imageur au point C. La fente d'entrée est verticale (axe perpendiculaire au plan de la figure [II.1]). Les chaînes étant alignées entre elles, l'échantillon est orienté de manière à placer les chaînes parallèles à la fente.

- *Troisième ensemble (3)* : la détection.

La détection est réalisée par le spectromètre imageur couplé à une caméra CCD, donnant accès à deux types d'information : une analyse spectrale de la luminescence émise par l'échantillon (mode « spectre »), et une image de la fente d'entrée (mode « image »).

I. Cryogénie

Le système cryogénique mis en œuvre doit répondre à deux exigences. La première est la garantie d'une température suffisamment basse pour maintenir l'exciton bien isolé, donc inférieure typiquement à 10 K, et la deuxième est une stabilité mécanique du montage par rapport aux vibrations et aux dilatations différentielles des matériaux constitutifs, sans quoi la spectroscopie d'une chaîne isolée est impossible.

Le cryostat utilisé pour nos expériences et présenté sur la figure [II.2] a été conçu dans l'équipe par M. Menant et D. Roditchev.

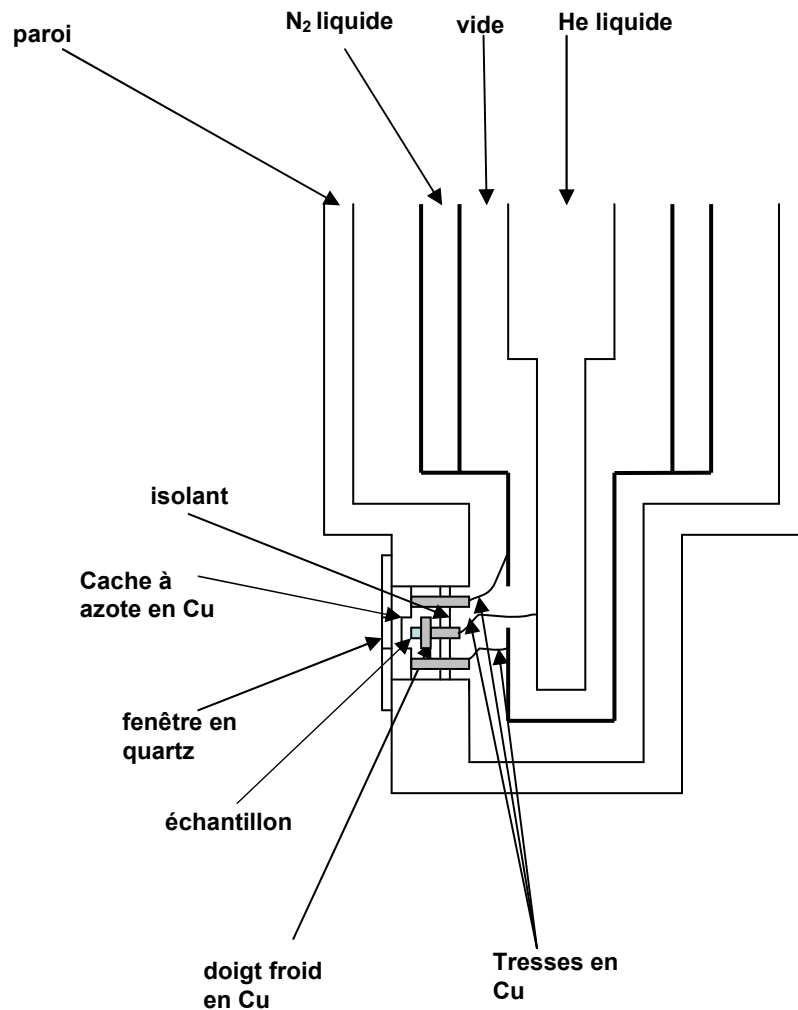


Figure [II.2]. Schéma du cryostat

Un vase à azote liquide à 77 K isole thermiquement l'intérieur du cryostat du milieu extérieur. Il est séparé d'un vase à hélium liquide à 4 K par un compartiment sous vide. L'échantillon est fixé sur un doigt froid en cuivre, très proche de la fenêtre optique en quartz, l'objectif O2 se trouvant à seulement 8 mm de la surface de l'échantillon. Le doigt froid se trouve sur la partie externe du cryostat, proche de la fenêtre optique. Il est relié au bain d'hélium liquide par une tresse de cuivre. Le porte-échantillon est en contact avec le doigt froid et avec l'échantillon : le refroidissement de l'échantillon se fait donc par conduction thermique. Il est constitué de deux pièces de cuivre séparées par un disque évidé de fibre de verre de faible conductivité thermique, l'une est soudée à la tresse de cuivre, donc à environ 6 K, et l'autre à l'échantillon. Les deux pièces sont reliées par un fil de cuivre calibré, l'échantillon se trouve alors à 10 K. Cette conception permet de symétriser les contraintes mécaniques de dilatation et de compression dues aux variations de température. Elle garantit une stabilité suffisante pour une expérience de plusieurs minutes ou dizaines de minutes sur un objet

unique en microphotoluminescence (la technique est exposée au paragraphe II-B)). L'échantillon est couvert par un cache à azote, relié par une tresse de cuivre au vase à azote, et qui protège ce dernier du rayonnement thermique extérieur. On peut atteindre finalement des températures voisines de 6 K (un pompage sur l'Hélium liquide permet de descendre à une température d'environ 5 K). Le cryostat permet également de balayer une gamme de température allant de 10-12 K à 100 K. Deux sondes Allen-Bradley, des résistances à base de semi-conducteur, sont fixées sur le porte-échantillon. La première, mise sous tension, chauffe par effet Joule et la deuxième sert de mesure de température au moyen d'un Ohmmètre, la dépendance de la résistivité en fonction de la température ayant été calibrée au préalable.

Pour des expériences à plus basse température nous avons utilisé un cryostat à flux d'Helium de marque Oxford associé à une régulation de température. Un flux d'Hélium circule en permanence à travers une canne et se vaporise au niveau d'un échangeur thermique, en contact avec le doigt froid qui supporte l'échantillon. Ce système permet d'obtenir une température voisine de 4 K.

II- Spectroscopie laser et microphotoluminescence

A. Une source impulsionnelle dans le visible

a. Laser et instrumentation associée

A basse température l'exciton absorbe dans le visible autour de 2,28 eV ou 543 nm. Afin de pouvoir préparer et manipuler la fonction d'onde excitonique sur la chaîne pendant son temps de cohérence typiquement de l'ordre de la picoseconde, il est nécessaire de disposer d'une source laser impulsionnelle à cette longueur d'onde avec une durée d'impulsion inférieure ou égale à la picoseconde.

a1. Description générale du laser

La source utilisée est un laser Titane-Saphir (modèle Tsunami de Spectra-Physics), pompé en entrée par un laser solide Nd :YVO₄. Le Tsunami possède une large bande d'émission, appelée aussi bande de gain, comprise entre 700 nm et 1 μ m. Il peut fonctionner dans deux régimes distincts caractérisés par la largeur des impulsions délivrées : régime picoseconde (ps) et régime femtoseconde (fs). L'accord en longueur d'onde est possible dans les deux régimes : un filtre biréfringent de Lyot en régime ps, et une paire de prismes en régime fs. La majeure partie des expériences a été réalisée en

régime ps. Dans ce régime, accordé à 755 nm, la cavité délivre en sortie une puissance moyenne de 2 W pour des impulsions larges d'environ 1 ps.

a2. Conversion de fréquence

Le train d'impulsion sortant du Tsunami, émis à 755 nm en régime ps et polarisé rectilignement, doit être ensuite ramené à la longueur d'onde souhaitée de 543 nm. Cette dernière longueur d'onde correspond en effet à la transition nécessaire pour photocréer un exciton purement électronique.

Le faisceau est donc envoyé dans un Oscillateur Paramétrique Optique de Spectra Physics, ou « OPO ». L'OPO est une cavité passive (analogue à une cavité laser privée de milieu de gain) « picoseconde » : sa longueur est accordée très précisément sur celle du Tsunami. Les impulsions à la sortie de l'OPO ont la même largeur temporelle que celles qui y entrent. Le faisceau traverse un cristal non linéaire qui génère une conversion de fréquence suivant le processus :

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3},$$

où $\lambda_1 = 755$ nm est la longueur d'onde du photon incident, et λ_2 et λ_3 celles des photons créés. La géométrie de l'incidence sur le cristal, non ajustable, détermine l'accord de phase pour un photon à $\lambda_2 = 2475$ nm et un photon à $\lambda_3 = 1086$ nm en sortie, ce dernier seul étant exploité pour l'expérience. Le rendement de conversion vaut environ 15 %. Un cristal doubleur en sortie de l'OPO exploite un processus de génération de seconde harmonique. Il donne finalement un faisceau à la longueur d'onde souhaitée $1086/2 = 543$ nm, polarisé rectilignement.

b. Caractérisation d'une impulsion lumineuse

b1. Spectre

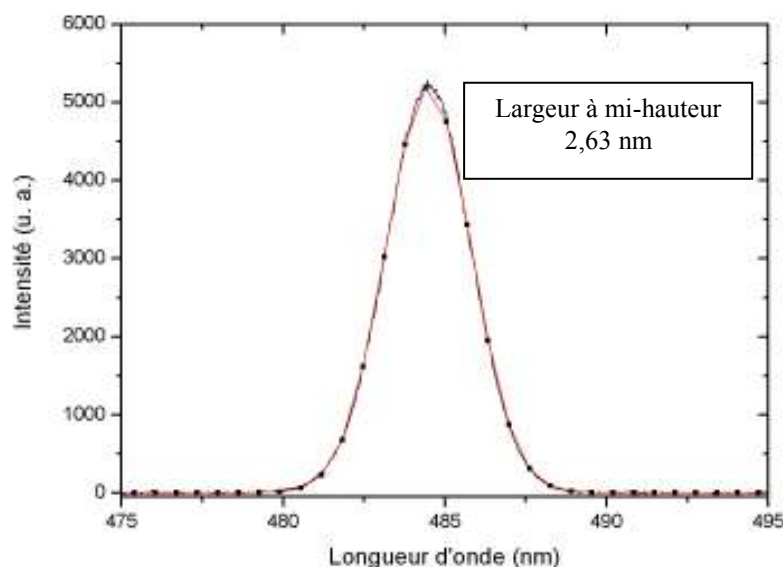


Figure [II.8]. En points, spectre expérimental du laser en régime femtoseconde (pic à 484,5 nm) et ajustement par une fonction gaussienne (courbe rouge)

La figure [II.8] montre un exemple de mesure au spectromètre du laser en régime femtoseconde, acquis avec le réseau le plus dispersif à 1200 traits/mm. Le spectre mesuré est ajusté par une fonction gaussienne (courbe rouge) centrée en $\lambda = 484,5$ nm et de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda = 2,63$ nm.

b2. Autocorrélation

La seconde technique de mesure se fait cette fois dans le domaine temporel. Elle consiste en une autocorrélation de l'impulsion mesurée avec un autocorrélateur optique de Spectra Physics. L'autocorrélateur est un dispositif qui contient un interféromètre de Michelson intégré. La différence de marche entre les deux bras est balayée de façon automatisée par un miroir mobile autour de la différence de marche nulle, l'autre miroir restant fixe. Le signal en sortie est donc formé des deux impulsions séparées d'un certain délai variable, et traverse alors un cristal doubleur. Le signal est finalement mesuré par un photomultiplicateur. L'autocorrélateur reconstruit par ce principe la fonction d'autocorrélation en intensité de l'impulsion :

$$s(t') = \int I(t)I(t-t') dt.$$

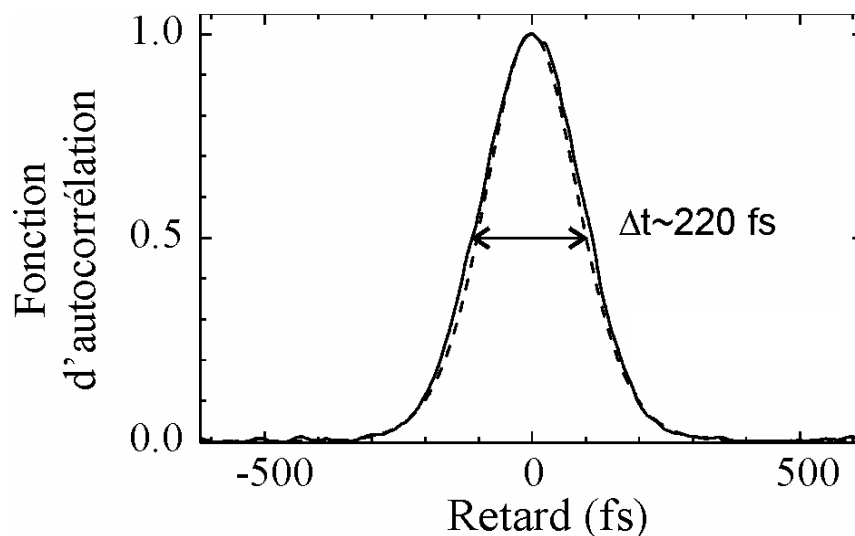


Figure [II.9]. Autocorrélation optique d'une impulsion en régime fs : courbe expérimentale (courbe pleine) et ajustement (courbe en tirets)

La figure [II.9] montre le résultat de l'autocorrélation d'une impulsion mesurée en régime femtoseconde. Afin d'accéder à la largeur temporelle à mi-hauteur de l'impulsion utilisée nous devons postuler la forme de l'enveloppe de celle-ci. En supposant qu'en termes d'intensité, l'enveloppe s'écrit :

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2\left(\frac{1,76t}{\tau_p}\right),$$

où τ_p est la largeur du pulse à mi-hauteur, alors la largeur mesurée de la fonction d'autocorrélation en intensité vaut $\Delta t = 1,54 \tau_p$ [Sala1980]. La courbe en tireté sur la figure [II.9] est l'ajustement de la fonction d'autocorrélation mesurée (largeur à mi-hauteur 220 fs) correspondant à la largeur du pulse $\tau_p = 140 \text{ fs}$.

La même méthode d'ajustement pour les impulsions en régime ps donne $\Delta t = 1,52 \text{ ps}$ et $\tau_p \approx 1 \text{ ps}$.

Pour le régime femtoseconde avec comme caractéristiques du pulse, $\Delta\lambda = 2,63 \text{ nm}$ et $\tau_p = 140 \text{ fs}$ vers 485 nm, comme pour le régime picoseconde avec comme caractéristiques $\Delta\lambda = 0,44 \text{ nm}$ et $\tau_p \approx 1 \text{ ps}$ vers 543 nm, les impulsions ne sont qu'approximativement limitées par transformée de Fourier.

B. Optique pour la microphotoluminescence

a. Epuration et agrandissement du faisceau laser

La configuration du montage est donnée sur le schéma de la figure [II.10]. Le point objet A, qui joue le rôle de point source pour l'expérience de microphotoluminescence, est en réalité un trou source de $10 \mu\text{m}$ de diamètre. Un objectif de microscope O1, assimilé à une lentille de distance focale $f'_{01} = 12 \text{ mm}$, focalise le faisceau sur A. Une lentille L1 de distance focale $f'_1 = 80 \text{ mm}$ a pour rôle de collecter les rayons et collimater le faisceau. Le plan contenant A est confondu avec le plan focal objet de L1 : l'ensemble du montage constitue un système afocal de grandissement :

$$\gamma = \frac{S}{s} = \frac{f'_1}{f'_{01}} = \frac{80}{12} = 6,7.$$

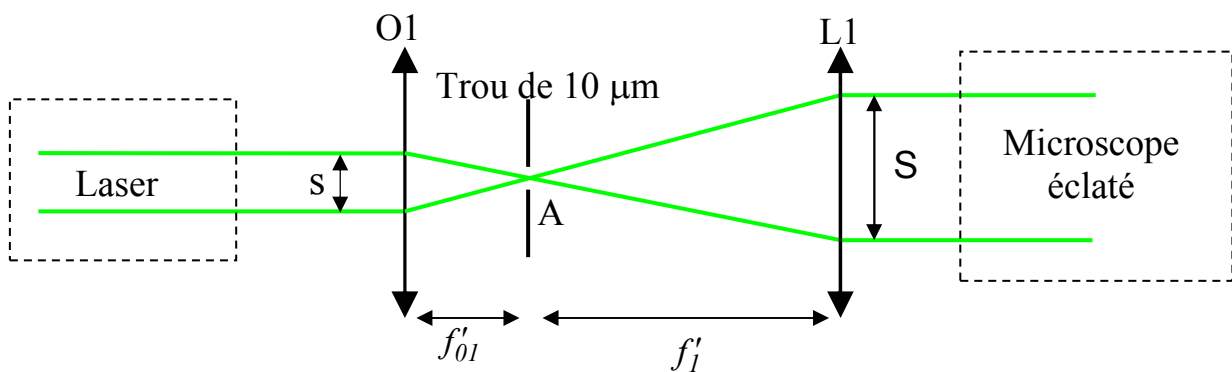


Figure [II.10]. Schéma du montage d'épuration et d'agrandissement du faisceau

On réalise ainsi un filtrage spatial passe-bas, c'est-à-dire l'épuration du faisceau, classiquement utilisé en Optique de Fourier. Les inhomogénéités de la tache du spot laser sont « lissées » en sélectionnant les fréquences spatiales au voisinage de l'ordre 0. Un tel filtrage a été également utilisé dans nos expériences pour améliorer l'homogénéité de la tâche, ainsi que la divergence du faisceau, en sortie du doubleur après l'OPO. La récupération d'un faisceau bien homogène et peu divergent permet

d'optimiser la puissance et de faciliter les réglages d'alignement de l'interféromètre de Michelson placé après le doubleur (son étude est faite au paragraphe III).

Un avantage de ce montage est de séparer la partie associée au laser, située en amont du trou de filtrage, de la partie comprenant les éléments servant à la focalisation sur l'échantillon, située en aval. Une fois que l'alignement optique est réalisé en aval, il l'est une fois pour toutes : seule la position du trou de filtrage sert de référence. Les ajustements en amont sur la source n'auront alors pas d'influence sur les réglages de la focalisation.

D'autre part, l'élargissement du faisceau donne un double avantage pratique. La manipulation d'un faisceau de grande section peu divergent facilite les réglages d'alignement pour la focalisation. De plus, la largeur importante du faisceau au niveau de la face d'entrée de l'objectif O2 (voir ci-après) donne une liberté de positionnement de celui-ci, sans craindre de perdre le faisceau : la recherche d'une chaîne unique se trouve en conséquence exempte de la contrainte du déplacement de O2.

b. Focalisation du laser et collection de la luminescence

Le schéma de la figure [II.11] illustre ce principe de focalisation et de collection de la luminescence. Les rayons du faisceau laser sont représentés en vert et ceux de la luminescence en orange. Le trou source A, d'une taille de $10\ \mu\text{m}$ est imagé au point B, dans le plan focal image de l'objectif de microscope O2 conçu spécifiquement pour pouvoir focaliser après la traversée de la fenêtre en quartz du cryostat, épaisse de 1,7 mm. Le réglage de l'objectif permet de faire coïncider le point B avec une chaîne en surface de l'échantillon situé à 7,8 mm de O2. La mise au point relativement délicate sur une chaîne unique est réalisée dans un premier temps en déplaçant grossièrement le cryostat puis dans un deuxième temps en contrôlant finement la position de O2 à l'aide d'un cube piézoélectrique.

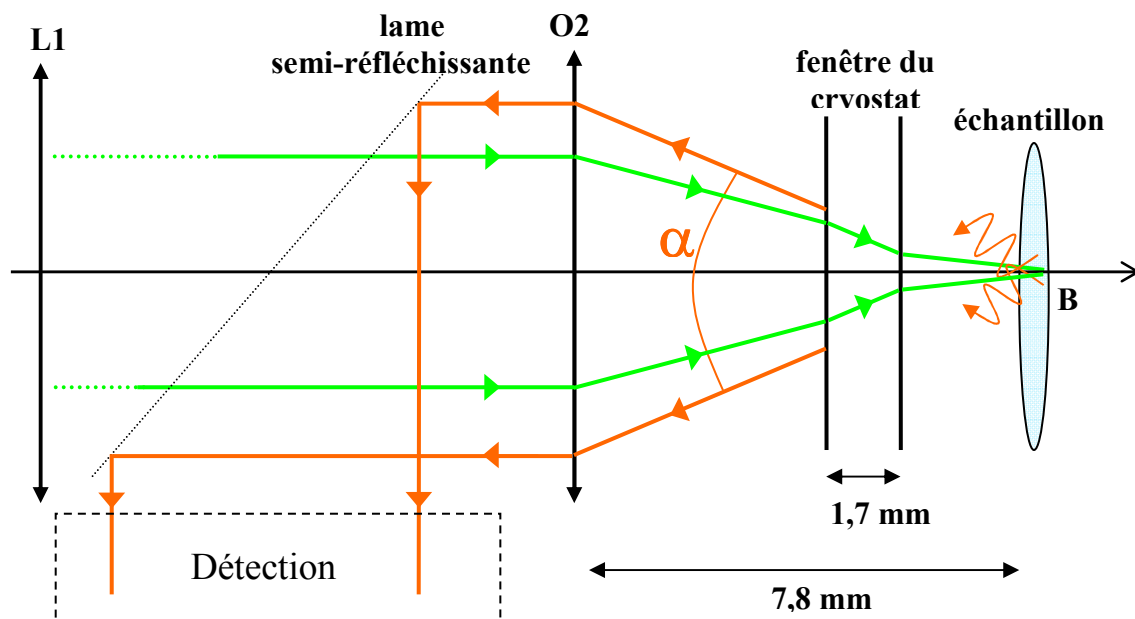


Figure [II.11]. Schéma de la focalisation du laser sur l'échantillon

En assimilant O2 à une lentille convergente, le grandissement du système {L1, O2} est donné par $G = f'_2/f'_1 = 8/80 = 1/10$, soit une taille de spot au point B de 1 μm . Cette dimension assure une sélectivité spatiale suffisante pour permettre l'excitation d'une chaîne unique au voisinage immédiat de la surface de l'échantillon, pourvu que l'échantillon soit suffisamment peu polymérisé. La dimension limite du spot imposée par la diffraction est liée à l'ouverture numérique $ON = 0,6$ de O2. Elle peut être estimée à partir du calcul de l'intensité diffractée par un trou circulaire. La limite supérieure imposée par la diffraction est alors $a = 1,22 \lambda / ON = 1,10 \mu\text{m}$, valeur comparable à celle donnée par les relations de conjugaison. Le choix des éléments optiques (taille du trou source A, distance focale et ouverture numérique de l'objectif) est donc optimal. Ceci est confirmé par l'image du spot montrée au paragraphe C. b (Figure [II.14]). Celle-ci présente un profil bien circulaire et homogène, signe que les aberrations de l'ensemble des éléments de la ligne de microphotoluminescence n'affectent pas la limite de résolution. La polarisation du laser est préparée verticale, parallèlement à l'axe des chaînes, de façon à assurer un couplage optimum entre le champ électrique de l'impulsion et le moment dipolaire de l'exciton. La luminescence excitonique n'est pas collectée à la même longueur d'onde que celle du laser résonnant sur l'exciton à 543 nm. En effet la diffusion du laser trop intense rendrait impossible l'extraction d'un signal de luminescence plusieurs ordres de grandeur plus faible. La détection se fera donc généralement à la longueur d'onde de 592 nm correspondant à la raie D (l'émission d'un photon de luminescence est dans ce cas assistée de l'émission d'un phonon optique : le mécanisme sera revu au chapitre III). La luminescence est collectée par O2 sous un angle maximum α vérifiant $n \sin(\alpha/2) = ON$, soit $\alpha = 72^\circ$ pour $n = 1$. Elle est collimatée par l'objectif puis acheminée et focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre. L'émission de la chaîne est ensuite imagée dans le plan d'une caméra CCD de surface de (260 mm x 104 mm).

c. Détection de la luminescence I : spectromètre imageur

c1. Description du spectromètre

Le spectromètre (figure [II.12]), modèle Triax 550 de Jobin Yvon, est constitué par les éléments optiques suivants : un réseau de diffraction choisi parmi trois possibles (100 traits/mm, 600 traits/mm ou 1200 traits/mm), une fente d'entrée de largeur réglable, et deux miroirs. Le premier miroir est parabolique et sert à collecter et collimater la lumière provenant de la fente d'entrée. Le deuxième miroir à courbure spécifique est situé en sortie du réseau et focalise les rayons dans le plan d'une matrice CCD bidimensionnelle de dimension (2000 pixels, 800 pixels) refroidie à 160 K et servant à la détection. Le temps d'acquisition est un paramètre que l'on ajuste en fonction du niveau de signal reçu. Malgré la grande sensibilité du détecteur, le temps d'acquisition peut aller jusqu'à plusieurs minutes pour l'imagerie, du fait de la faible quantité de photons émis par la chaîne. Le choix du réseau conditionne la fenêtre spectrale d'analyse ainsi que la résolution spectrale. Pour la

microphotoluminescence nous utilisons le réseau 1200 traits/mm, associé à une résolution de l'ordre de $50 \mu\text{eV}$ pour le visible ou proche infrarouge.

La luminescence extraite depuis l'échantillon en B est focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre, au point C, au moyen de la lentille L2 traitée anti-reflet, dont la distance focale de 80 mm permet de couvrir la totalité du réseau. Dans cette configuration, la largeur de la fente doit être choisie suffisamment petite pour jouer le rôle de filtre, notamment vis-à-vis d'éventuelles luminescences parasites en provenance d'autres chaînes excitées que celle étudiée. En effet, seuls les rayons de la luminescence provenant d'une source située suffisamment proches de B dans la profondeur pourront passer la fente : plus celle-ci est étroite, plus la restriction en profondeur est grande et la sélectivité élevée. Ce même principe est utilisé en microscopie confocale. Sur le plan pratique, la largeur de la fente utilisée résulte d'un compromis entre la collection d'un niveau de signal suffisant et une sélectivité spatiale qui permet de résoudre l'émission d'une chaîne unique. On choisit typiquement une largeur de $100 \mu\text{m}$ à $300 \mu\text{m}$.

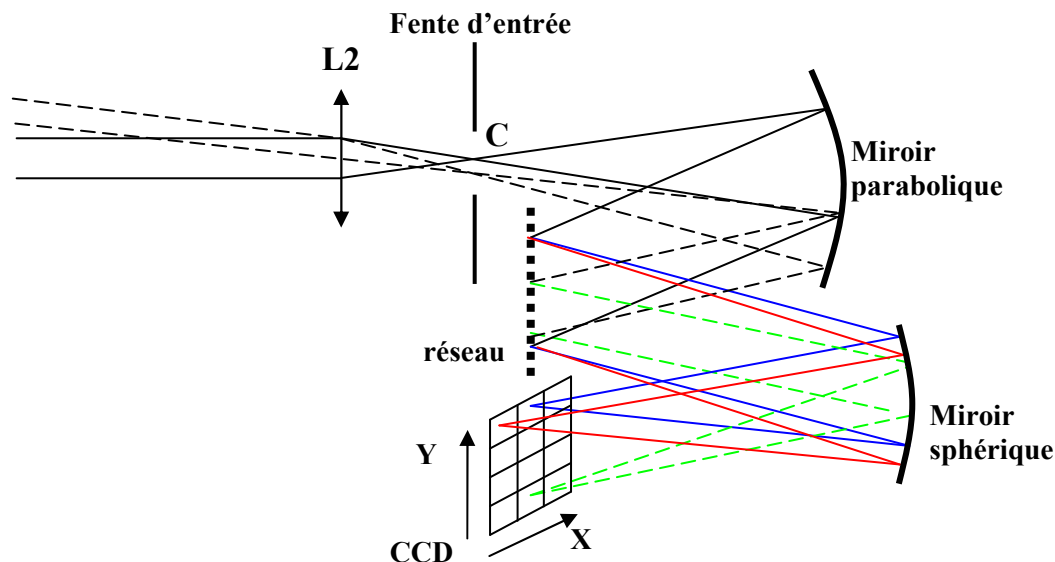


Figure [II.12]. Schéma du spectromètre imageur

Le spectromètre permet un choix entre deux modes d'analyse. Le premier est un mode d'analyse spectrale simple, pour lequel les composantes de l'intensité de luminescence dispersées finalement suivant l'axe horizontal X de la matrice, sont intégrées selon son axe vertical Y. Le signal est donc résolu spectralement, mais pas spatialement. Le second est le mode image. La lumière incidente sur la fente d'entrée est simultanément dispersée en longueur d'onde, suivant l'axe X, comme il est montré sur le schéma ci-dessus, et imagée selon l'axe Y : pour chaque longueur d'onde, chaque point objet de la fente d'entrée est conjuguée à un pixel de l'axe Y (compte tenu de la résolution spatiale) avec un grandissement unité. Le signal est dans ce cas résolu à la fois spectralement et spatialement : le profil résultant $I(X,Y)$ contient donc toute l'information sur l'intensité intégrée en temps de la luminescence émise par la chaîne.

c2. Etalonnage par imagerie en lumière blanche - Résolution spatiale

La taille d'un pixel correspondant à $13\ \mu\text{m}$ (donnée constructeur) et le système $\{O2, L2\}$ ayant un grandissement de 10, la résolution théorique vaut $1,3\ \mu\text{m}$. Elle n'est néanmoins jamais atteinte strictement en raison des aberrations internes au spectromètre : les deux miroirs du spectromètre ne sont pas parfaitement stigmatiques pour les rayons d'angles d'incidence les plus élevés. Pour pouvoir imager de façon satisfaisante la luminescence d'une chaîne longue de plusieurs microns il est donc important d'optimiser la résolution spatiale de l'image, et donc de s'affranchir de ces aberrations.

Nous utilisons pour cela un protocole d'étalonnage en lumière blanche. Dans le montage de microphotoluminescence présenté plus haut, on remplace l'excitation laser par une lampe blanche. On mesure $I(X,Y)$ en mode image. Un exemple de l'acquisition associée à l'étalonnage est présenté par la figure [II.13]. Sur l'axe X, pour le réseau 1200 traits/mm utilisé, les 2000 canaux correspondent à un intervalle de 40 nm.

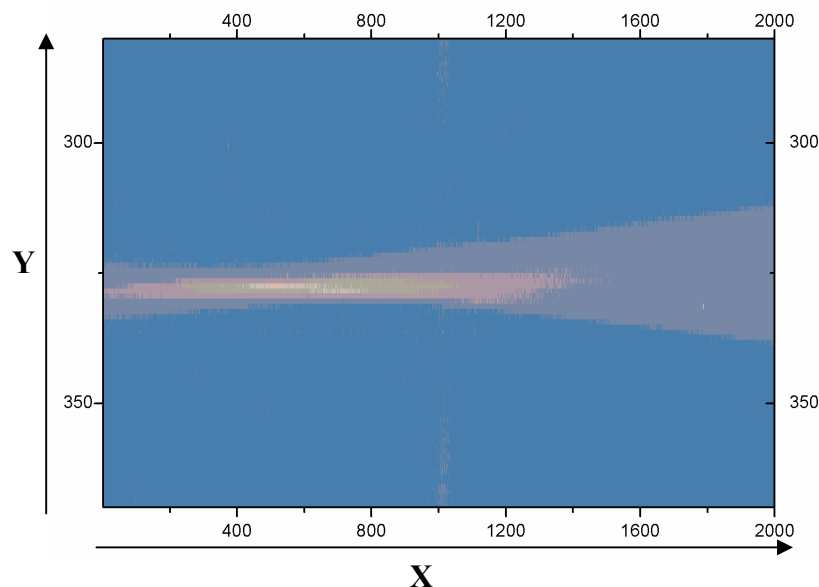


Figure [II.13]. Image et spectre en (X,Y) d'un trou source éclairé en lumière blanche

Pour X en dehors de l'intervalle $[200,600]$, le spectromètre n'imagine pas correctement la source blanche. On observe en effet une perte importante en résolution de l'image du trou source, sur l'axe Y. Le profil $I(X, Y)$ est approximativement stigmatique pour des valeurs de X correspondant au centrage des éléments optiques par rapport au faisceau de la luminescence collectée. On constate que la résolution expérimentale vaut, selon l'axe Y, typiquement 2 pixels dans cette région, ce qui correspond à environ $2\ \mu\text{m}$. Il sera alors possible de résoudre l'émission provenant de deux points de la chaîne séparés de $2\ \mu\text{m}$ ou plus. En pratique, lors de l'expérience d'imagerie de luminescence associée, nous choisissons de ramener la valeur de la longueur d'onde centrale de la luminescence (détectée à $592\ \text{nm}$) dans la fenêtre spectrale formée par les canaux X compris entre 200 et 600.

En fonction du réglage, la zone correctement imagée se déplace. Elle doit être systématiquement repérée avant chaque expérience et à chaque fois qu'un nouvel alignement impliquant la détection est opéré. Le repérage de la zone se fait par une acquisition du type de celle montrée sur la figure [II.13]. Une fois le spectromètre étalonné, le trou source A est de nouveau éclairé par le laser. Son image (figure [II.14]) permet alors de mesurer directement la résolution spatiale du spectromètre.

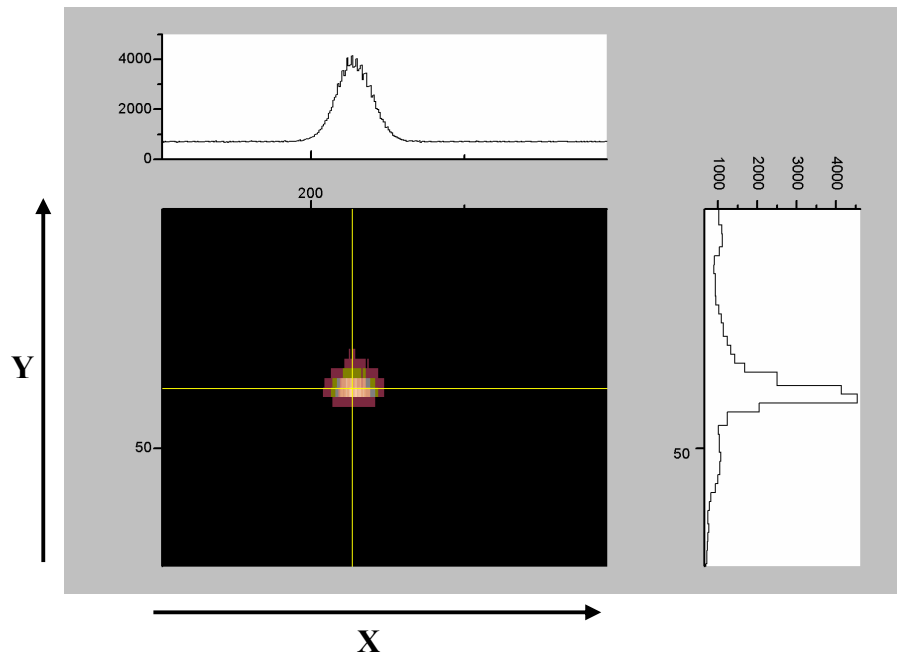


Figure [II.14]. Image I (X,Y) d'un trou source éclairé par le laser après étalonnage du détecteur.
En haut : spectre I (X) de l'émission laser.
A droite : Image I(Y) pour la longueur d'onde centrale du laser $\lambda_0 = 543$ nm

Une fois ces mesures d'optimisation et de calibration réalisées, l'image de la luminescence de la chaîne peut être menée de façon satisfaisante : il est possible d'extraire à la fois la répartition de l'intensité de luminescence de la chaîne, ainsi que sa longueur, et de garantir par la même occasion le fait qu'elle soit unique à émettre.

d. Détection de la luminescence 2 : caméra à balayage

L'analyse temporelle de la luminescence est réalisée par une caméra à balayage ou *streak camera* (Hamamatsu). Son principe général de fonctionnement repose sur la conversion de photons incidents en électrons. Les photons incidents entrent par une fente dans l'appareil, passent par un système de lentille créant l'image de la fente sur une photocathode. Les photons sont convertis en électrons par la photocathode. Le faisceau d'électrons accélérés traverse ensuite une enceinte sous vide dans laquelle un ensemble de deux électrodes métalliques polarisées le dévie verticalement. La tension

appliquée aux électrodes est une fonction sinusoïdale du temps dont la fréquence est synchronisée avec le taux de répétition du laser Titane-Saphir, 82 MHz, mesuré par une photodiode rapide. Ensuite, le faisceau d'électrons dévié atteint un écran phosphorescent entraînant l'émission de photons détectés par une caméra CCD. La déviation verticale des photons détectés est donc directement proportionnelle à leur instant d'arrivée sur la photocathode. Le système de déflexion est essentiel puisque c'est lui qui transforme l'information temporelle sur les photons en une répartition spatiale sur l'écran.

La résolution temporelle intrinsèque de la caméra utilisée est au mieux de 4 à 5 ps : les coupes temporelles de l'image d'une impulsion lumineuse dans le régime femtoseconde, de durée 150 fs, comme dans le régime picoseconde de durée proche d'une picoseconde (les deux types de pulses que nous avons utilisés) donnent en effet une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 4 à 5 ps.

Dans les expériences présentées au Chapitre III, l'image agrandie de la luminescence d'une chaîne unique excitée dans une bande vibronique est formée directement le long de la fente d'entrée de la caméra. L'émission hautement monochromatique de la raie zéro-phonon est détectée et n'est donc pas résolue spectralement. Dans ces conditions, sur les images fournies par la caméra, l'axe horizontal est la position le long de la chaîne unique émettrice, et l'axe vertical représente le temps.

III- La technique de contrôle cohérent

A. Principe du contrôle cohérent

Le point de départ du contrôle cohérent de l'Exciton consiste à créer deux impulsions laser, décalées d'un délai Δt donc déphasées de $\phi = \omega_0 \Delta t$ avec ω_0 la pulsation centrale des impulsions. La figure [II.15] schématise ce doublet d'impulsions. Le décalage Δt est une somme des deux intervalles de temps suivants :

- le délai « long » τ (de l'ordre de quelques picosecondes) introduit par une ligne à retard sur une première voie. Le délai τ est donc associé à un déphasage $\omega_0 \tau \gg 2\pi$ entre les deux impulsions.
- le délai « court » $\delta\tau \ll \tau$ (de l'ordre de la femtoseconde) introduit grâce à un moteur piézoélectrique sur une deuxième voie. $\delta\tau$ impose alors la phase associée φ , typiquement de l'ordre de π , à l'intérieur d'un cycle optique.

On a finalement : $\Delta t = \tau - \delta\tau \Leftrightarrow \phi = \omega_0 \tau - \varphi$

Pour illustrer le principe du contrôle cohérent on considère l'interaction entre la lumière laser et l'exciton dans le cadre simple du système à deux niveaux : l'état fondamental $|0\rangle$ et l'état excité $|1\rangle$. On fait les hypothèses simplificatrices suivantes, permettant de donner l'évolution du système de façon exacte :

- les deux impulsions ont une forme rectangulaire, de largeur T et d'amplitude E_0 , et elles ne se recouvrent pas ;
- l'exciton n'est soumis à aucun mécanisme de relaxation, il est parfaitement isolé.

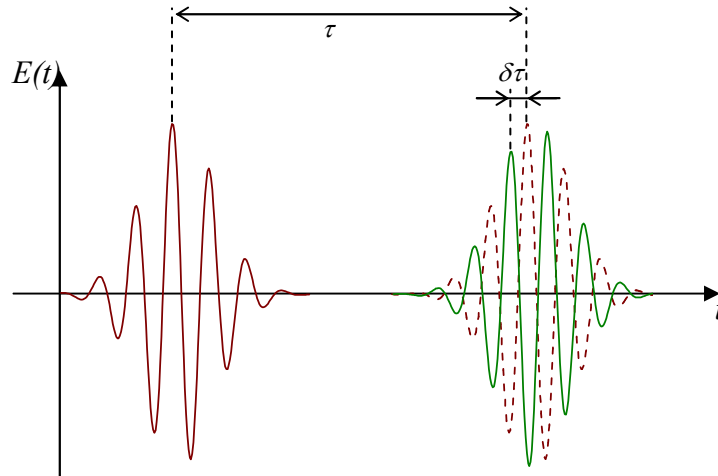


Figure [II.15]. Champ électrique du doublet d'impulsions (en trait continu rouge et vert) en fonction du temps

Avec ces hypothèses, l'évolution de la fonction d'onde du système peut être évaluée en résolvant analytiquement l'équation de Schrödinger. Le détail du calcul sera effectué entièrement au début du chapitre III. Le résultat donne en particulier l'état du système à la sortie de la deuxième impulsion :

$$|\psi(T + \tau)\rangle = \left(\cos^2\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) e^{i\varphi} \right) |0\rangle + \left(i \sin(\Omega_0 T) \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) e^{-i\varphi/2} e^{-i\omega_0 T} \right) |1\rangle ,$$

avec μ le moment dipolaire du système et en posant $\Omega_0 = \mu E_0 / \hbar$.

Pour $\varphi = 0$, on trouve pour l'état du système après le passage des deux impulsions de largeur $E_0 T$:

$$|\psi(T + \tau)\rangle = \cos(\Omega_0 T) |0\rangle + i \sin(\Omega_0 T) e^{-i\omega_0 T} |1\rangle .$$

Le résultat est identique à celui que l'on obtiendrait avec une impulsion unique de largeur double $2E_0 T$.

Pour $\varphi = \pi$, le système se trouve dans l'état fondamental $|0\rangle$ après le passage des deux impulsions.

De façon plus générale, en notant $a(t)$ et $b(t)$ les coefficients respectifs devant les kets $|0\rangle$ et $|1\rangle$, l'intensité de la luminescence I mesurée par le spectromètre est donnée à une constante près par :

$$I \propto b(T + \tau) b^*(T + \tau) = \sin^2(\Omega_0 T) \cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

On remarque qu'elle est ici indépendante de τ , et ne dépend que de φ . En faisant varier φ continûment, il est donc possible de moduler l'intensité de luminescence ; en particulier, un maximum et une extinction totale sont attendus respectivement pour $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi$.

Voici à présent donné l'essentiel du protocole de contrôle cohérent. On recherche en premier lieu le signal de luminescence d'une chaîne unique. Le caractère unique de l'objet est donné par la forme lorentzienne de la raie et par sa largeur à mi-hauteur, ces aspects seront discutés au chapitre III. Puis on fixe le délai τ . On effectue alors l'acquisition d'une première série de spectres de luminescence en faisant varier φ . Pour une nouvelle valeur de τ on répète cette procédure, et ainsi de suite. Il est possible d'associer à ces mesures un contraste défini par :

$$C(\tau) = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}},$$

où I_{\max} et I_{\min} désignent, à τ donné, les valeurs extrémales prises par l'intensité des spectres lorsque l'on fait varier φ continûment. Le contraste joue le rôle d'indicateur expérimental de la perte de cohérence. En effet, on a par exemple, pour un temps caractéristique de relaxation T_2 appelé temps de cohérence : $C(\tau) \approx 1$ pour $\tau < T_2$, et $C \approx 0$ pour $\tau > T_2$. Dans le cas idéal non physique, présenté plus haut, nous aurions $T_2 = \infty$ et $C(\tau) = 1$ pour tout τ . Le système reste alors dans une superposition cohérente des états $|0\rangle$ et $|1\rangle$.

L'utilisation d'une source impulsionnelle ne peut suffire à réaliser un contrôle cohérent de l'exciton. Une fois le train d'impulsions généré par le laser Tsunami, l'OPO et le doubleur, il est nécessaire d'utiliser un dispositif capable non seulement de dédoubler une impulsion, mais également d'exercer un contrôle sur le retard et le déphasage entre les deux impulsions formées. La stabilité et le contrôle du déphasage sont une difficulté technique de taille en comparaison des systèmes classiques de lignes à retard. Le dispositif utilisé doit mettre en œuvre une méthode active de stabilisation : en effet dans le cas contraire, la moindre perturbation mécanique, comme une vibration ou une dilatation mécanique, induit une fluctuation parasite dans le chemin optique du faisceau. Ce rôle est assuré par un interféromètre de Michelson.

B. Dispositif pour le contrôle cohérent : interféromètre de Michelson stabilisé

a. Description de l'interféromètre

Le faisceau d'impulsions est envoyé à l'entrée d'un interféromètre de Michelson stabilisé, dont le schéma est présenté sur la figure [II.16].

Cet interféromètre a été conçu et fabriqué dans le cadre de la Thèse Paris VI de Romain Melet.

Le faisceau d'un laser continu He-Ne est envoyé dans ce même interféromètre. Le contrôle de la différence de marche est réalisé sur ce dernier. Cependant, les deux impulsions empruntent le même trajet que celui-ci, avec des réflexions sur les mêmes dioptrés : cube séparateur, miroir (M1), miroir (M2). Si le contrôle est réalisé pour l'He-Ne, alors il le sera aussi pour le déphasage entre les impulsions.

Les deux miroirs associés aux voies (1) et (2) sont des « tripodes » constitués de trois dioptrés réfléchissants accolés deux à deux avec un angle de 120° . Cette astuce technique permet de renvoyer

un rayon systématiquement parallèlement à lui-même, et les réglages d'alignement en sont ainsi facilités.

Le miroir de la voie (1) est solidaire d'une platine de translation couplée à un moteur pas à pas micrométrique piloté par informatique : la voie (1) joue le rôle d'une ligne à retard. Le moteur peut effectuer des pas de $0,15 \mu\text{m}$. La différence de marche e introduit le délai $\tau = 2e/c$ entre les deux bras. Le délai vaut donc 1 ps pour 2000 pas, soit 50 fs par pas, et peut atteindre jusqu'à plusieurs centaines de ps pour une translation de quelques mm.

Le miroir de la voie (2) est quant à lui fixé à un cristal piézoélectrique employé pour asservir la différence de chemins optiques δe entre les deux voies de l'ordre de la longueur d'onde. Celle-ci introduit le délai court $\delta\tau = \delta e/c$ associé au déphasage φ . Sur cette voie une photodiode délivre un signal, dépendant de δe , à une boucle électronique de contre-réaction assistée d'un système correcteur PID (Proportionnel Intégral Différentiel). Cette boucle a pour fonction de rétroagir sur le déplacement du miroir de la voie (2) en compensant leur éventuel écart autour d'une position de référence.

Deux lames biréfringentes $\lambda/2$ et $\lambda/4$ sont placées respectivement sur la voie du moteur (1) et sur la voie de contrôle (2), ainsi qu'un analyseur A devant la photodiode. Nous montrons dans le paragraphe suivant comment ces éléments associés à l'asservissement du moteur piézoélectrique permettent le contrôle de la phase $\phi = \omega_0 \tau - \varphi$ entre les deux impulsions.

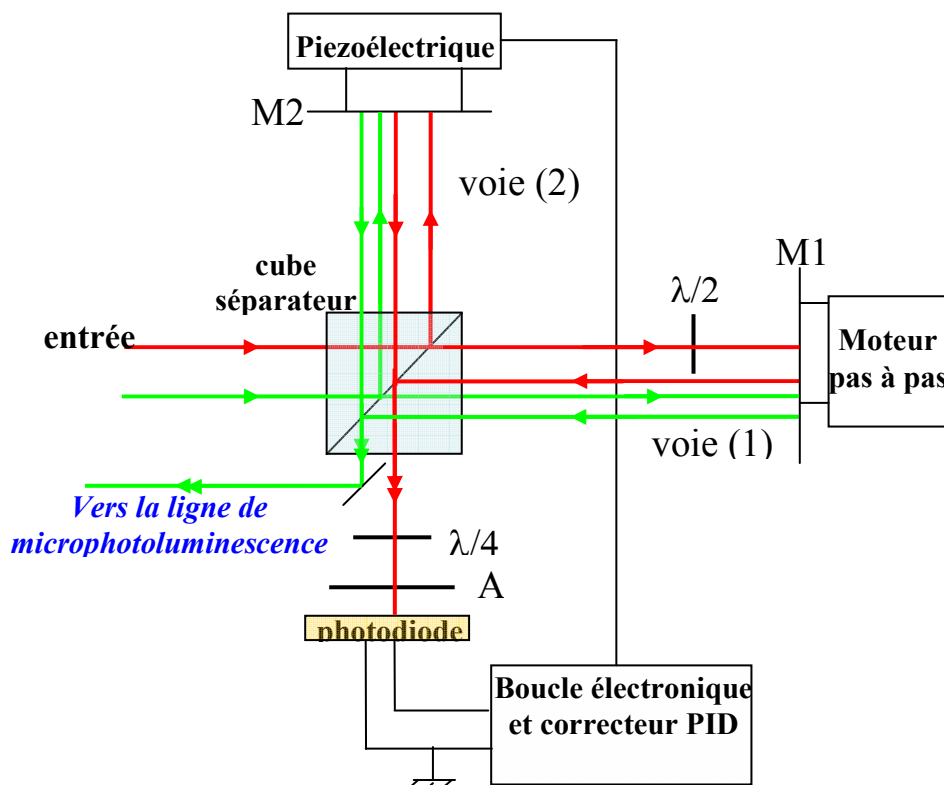


Figure [II.16]. Schéma de l'interféromètre de Michelson stabilisé.

b. Contrôle et asservissement du déphasage entre les impulsions

Le procédé de contrôle, inspiré des travaux de M. U. Wehner et al. [Wehner1997], utilise de façon astucieuse les propriétés de polarisation de l'onde au sein de l'interféromètre. On présente les étapes qui mènent au contrôle de la phase à l'intérieur d'un cycle optique, c'est-à-dire au sein d'une seule oscillation du champ électromagnétique.

Initialement, le faisceau témoin est polarisé linéairement suivant l'axe vertical, normal au plan du schéma de la figure [II.16]. L'axe horizontal et l'axe vertical sont portés respectivement par les vecteurs unitaires \vec{u}_x et \vec{u}_y . Les deux lames biréfringentes possèdent leurs axes neutres portés par \vec{u}_X et \vec{u}_Y . Les axes neutres appartiennent au plan défini par (\vec{u}_x, \vec{u}_y) , et la base (\vec{u}_X, \vec{u}_Y) s'obtient par une rotation de 45° de (\vec{u}_x, \vec{u}_y) (Figure [II.17]). Les calculs à venir sont effectués dans la base (\vec{u}_X, \vec{u}_Y) . L'onde émise par le laser He-Ne est initialement polarisée rectiligne et verticale, suivant \vec{u}_y . Dans la base (\vec{u}_X, \vec{u}_Y) , le champ électrique incident s'écrit :

$$\vec{E}_i = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ \cos \omega_0 t \end{pmatrix}$$

Après la division d'amplitude par le cube séparateur, le champ dans la voie (1) s'exprime par :

$$\vec{E}_1 = \frac{E_0}{2} \begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ \cos \omega_0 t \end{pmatrix}.$$

La lame demi-onde rend le champ horizontal :

$$\vec{E}_1^{\lambda/2} = \frac{E_0}{2} \begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ -\cos \omega_0 t \end{pmatrix}.$$

La différence de marche $\delta = e - \delta e$ introduite entre les deux voies (1) et (2) est associée au déphasage $\phi = 2\pi \delta / \lambda = \omega_0 \tau - \varphi$ entre les deux impulsions. En choisissant la phase de la voie (2) comme référence, après un aller-retour dans l'interféromètre on aura, respectivement pour les champs des voies (1) et (2) dans la base (\vec{u}_X, \vec{u}_Y) :

$$\vec{E}_1^{\lambda/2, AR} = \frac{E_0}{2} \begin{pmatrix} \cos(\omega_0 t + \phi) \\ -\cos(\omega_0 t + \phi) \end{pmatrix}, \vec{E}_2^{AR} = \frac{E_0}{2} \begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ \cos \omega_0 t \end{pmatrix}.$$

La lame quart d'onde est ensuite traversée par les deux champs précédents. Ses axes neutres sont portés par \vec{u}_X et \vec{u}_Y , donc à 45° des deux polarisations. Elle transforme donc chacun des deux champs précédents en deux champs polarisés circulairement. Le champ résultant, issu de leur recombinaison par le cube séparateur, est alors donné par :

$$\vec{E}^{AR, \lambda/4} = \frac{E_0}{2\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ \sin \omega_0 t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos(\omega_0 t + \phi) \\ -\sin(\omega_0 t + \phi) \end{pmatrix} \right]$$

Le calcul direct de la somme précédente donne, en utilisant les relations de trigonométrie usuelles :

$$\vec{E}^{AR,\lambda/4} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\phi}{2} \cos(\omega_0 t + \phi/2) \\ -\sin(\frac{\phi}{2}) \cos(\omega_0 t + \phi/2) \end{pmatrix}.$$

La superposition des deux ondes est donc polarisée rectilignement, et fait un angle de $-\phi/2$ par rapport à \vec{u}_x . L'onde résultante passe finalement par l'analyseur A placé à l'angle θ par rapport à la verticale \vec{u}_y . Il fait donc un angle $\theta - \pi/4$ avec la lame quart d'onde (figure [II.17]). On en déduit l'angle entre le champ électrique et l'axe de l'analyseur :

$$\Psi = (\vec{E}^{AR,\lambda/4}, \vec{A}) = \frac{\phi}{2} - \theta + \frac{\pi}{4}$$

où ϕ est le déphasage entre les deux impulsions sortant de l'interféromètre et θ l'angle repérant l'analyseur.

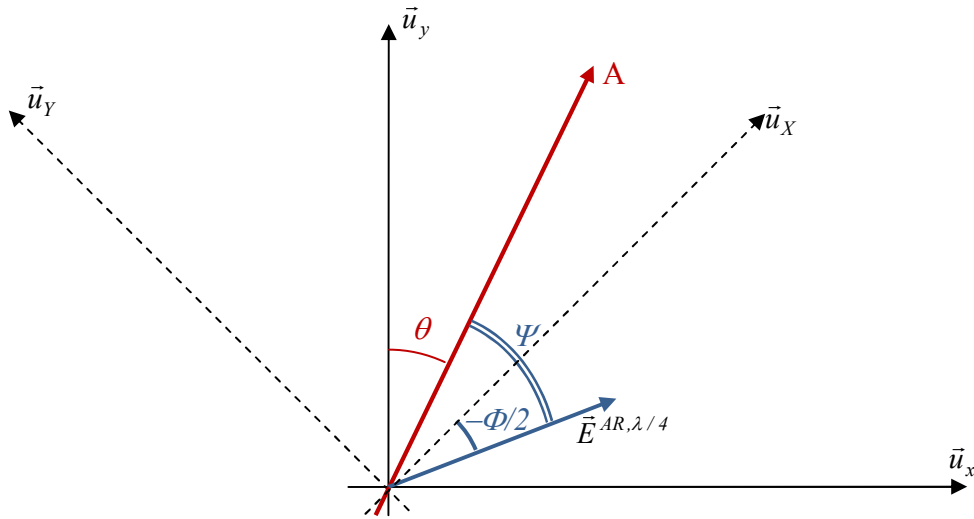


Figure [II.17]. Schéma représentant les axes neutres \vec{u}_x et \vec{u}_y de la lame $\lambda/4$, l'axe de l'analyseur A et l'orientation du champ électrique avant passage de l'analyseur

L'expression de l'intensité est donnée par la loi de Malus. Seule la composante suivant l'axe de l'analyseur \vec{u}_A est transmise, l'autre est absorbée. Le champ électrique transmis par A s'écrit donc :

$$\vec{E} = \vec{E}^{AR,\lambda/4} \cdot \vec{u}_A = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cos \Psi \cos(\omega_0 t + \phi/2)$$

L'intensité moyenne, mesurée par la photodiode sur la voie de contrôle, vaut finalement :

$$\langle I \rangle = \frac{E_0^2}{4} \cos^2 \Psi = I_0 \cos^2 \left(\frac{\phi}{2} - \theta + \frac{\pi}{4} \right)$$

Elle est proportionnelle au déphasage entre les deux impulsions. Ainsi, le contrôle de $\langle I \rangle$ permet de stabiliser le déphasage. La photodiode délivre un signal de tension $V_{photodiode}$ proportionnel à $\langle I \rangle$. La position des miroirs M2 est ajustée grâce au piézoélectrique de manière à maintenir la tension $V_{photodiode}$ égale à une valeur de consigne $V_{consigne}$. La différence de phase ϕ entre les deux voies est ainsi maintenue constante pour une position donnée de l'analyseur. La recherche de $\phi = 0$ se fait à l'aide du wattmètre, lorsque la valeur maximale de l'intensité de sortie est atteinte, pour les deux

impulsions interférant alors constructivement. Ensuite le contrôle de la phase pour une valeur de ϕ donnée s'obtient en tournant l'analyseur d'un angle $\Delta\theta$: $\langle I \rangle$ et $\phi/2 - \theta$ étant maintenus constants par l'asservissement, une rotation de l'analyseur de $\Delta\theta$, entraîne un déphasage de $\Delta\phi = 2\Delta\theta$ entre les impulsions.

c. Stabilité de l'asservissement - Résolution en déphasage

Aux bornes de la photodiode la tension $V_{photodiode}$ proportionnelle à $\langle I \rangle$ est délivrée à l'entrée de la boucle d'asservissement. En notant V_{max} l'amplitude de ce signal, on a donc $V_{photodiode} = V_{max} \cos^2 \psi$ d'après le paragraphe précédent. La figure [II.18] montre les variations de cette fonction.

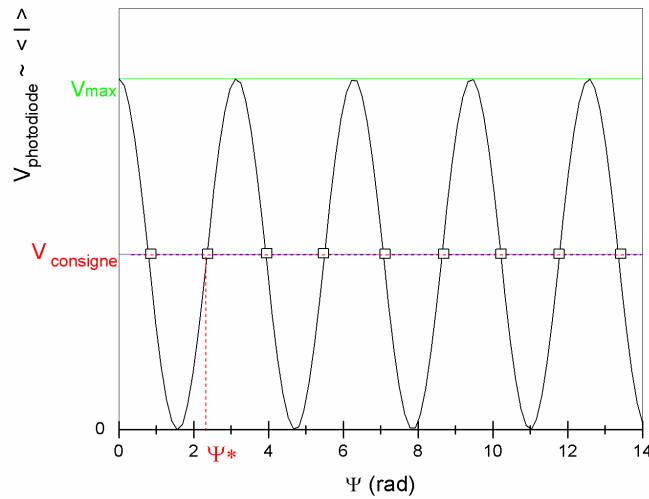


Figure [II.18]. Signal de tension délivré par la photodiode et points de fonctionnement de l'asservissement (carrés vides)

Afin de réaliser un asservissement optimal de ψ , c'est-à-dire le plus sensible possible, la tension de consigne $V_{consigne}$ doit être choisie de sorte que l'amplitude des fluctuations $\Delta V_{photodiode}$, correspondent à une fluctuation $\Delta\psi$ la plus faible possible. Dans l'hypothèse de petites fluctuations, ce critère revient à choisir pour $V_{consigne}$ la valeur particulière $V_{photodiode}(\psi^*)$ pour laquelle $(dV_{photodiode}/d\Psi)_{\psi=\psi^*}$ est maximale. D'après l'expression donnée plus haut, on obtient :

$$\left(\frac{dV_{photodiode}}{d\Psi} \right)_{\psi=\psi^*} = V_{max} \sin(2\psi) = V_{max} \text{ pour } \psi^* = \frac{\pi}{4} + n \frac{\pi}{2}.$$

La tension délivrée par la photodiode pour cette valeur particulière est :

$$V_{photodiode}(\psi^*) = \frac{V_{max}}{2}$$

On constate qu'il existe alors une infinité de points de fonctionnements, et régulièrement espacés de $\pi/2$ (voir figure [II.18]). En pratique, la valeur donnée à l'angle de l'analyseur va déterminer un point de fonctionnement unique parmi ceux accessibles.

Le protocole suivant permet une mesure de V_{max} . En l'absence de contre-réaction, une tension sinusoïdale d'une centaine de Hz est appliquée aux bornes du cristal piézoélectrique supportant le rétro-rélecteur (2) (figure [II.16]). Appliquer cette excitation revient à forcer une variation de la différence de marche entre les deux voies de l'interféromètre. On choisit une amplitude d'excitation suffisante pour que l'excursion en amplitude du cristal induise un déphasage de π ; en pratique quelques volts suffisent. Avec l'oscilloscope, on mesure $V_{photodiode}$ en faisant varier l'angle θ de l'analyseur entre 0 et π . On trouve, en accord avec la relation $V_{photodiode} \propto \langle I \rangle \propto \cos^2 \psi$, une valeur de V_{max} indépendante de la valeur de la tension de consigne choisie, ce qui valide par ailleurs le réglage de l'interféromètre, et on mesure typiquement $V_{max} = 7V$ pour toutes les valeurs de θ . La valeur choisie pour la tension de consigne est donc, d'après la discussion précédente, $V_{consigne} = 3,5V$. Le point de fonctionnement atteint par ce protocole garantit la stabilité de l'asservissement. En effet, lorsque le dispositif d'asservissement est en marche, l'amplitude des fluctuations $\Delta V_{photodiode}$ peut aussi être mesurée à l'oscilloscope : elle ne dépasse pas quelques dixièmes de volt, typiquement inférieure à 0,1 V. Le système reste donc bloqué sur le point de fonctionnement défini par la position de l'analyseur, sans pouvoir en atteindre un suivant. On en déduit la limite de résolution du dispositif sur le contrôle de Ψ : d'après le calcul de dérivée précédent, au voisinage de $V_{consigne} = V_{max}/2$, on a :

$$\left(\Delta V_{photodiode} / \Delta \Psi \right)_{\Psi = \Psi^*} = V_{max}.$$

On en tire donc : $\Delta \Psi = \frac{\Delta V_{photodiode}}{V_{max}} = \frac{0,1}{7} = 0,015 \text{ rad}$, soit un peu moins de 1° .

Puisque $\Delta \Psi \ll 2\pi$, nous pouvons conclure que l'interféromètre garantit un contrôle satisfaisant du déphasage entre les deux impulsions envoyées sur l'échantillon.

d. Spectres cannelés - Résolution temporelle de la ligne à retard

d1. Principe de la mesure de l'intensité spectrale des deux impulsions

On expose ici une méthode pour mesurer directement la résolution temporelle de la ligne à retard de l'interféromètre de Michelson. Elle est basée sur la mesure de spectres cannelés, résultat du signal formé par superposition des deux impulsions créées à la sortie de l'interféromètre de Michelson. Les expériences de calibration présentées dans ce paragraphe sont réalisées en régime femtoseconde (fs). Les spectres associés aux impulsions utilisées (d'une largeur de 140 fs) sont en effet plus larges

qu'en régime ps et le recouvrement spectral entre les impulsions se fait en conséquence sur un intervalle de longueur d'onde plus grand, permettant l'observation de cannelures dans le spectre résultant. Les spectres sont acquis de façon standard par le spectromètre décrit en II. D'autre part, l'intensité spectrale I résultant de la superposition des deux impulsions dépend de τ et φ : le calcul est effectué plus loin. Nous montrons ensuite comment l'exploitation de l'acquisition de $I = f(\omega, \tau, \varphi)$ garantit le bon fonctionnement de l'interféromètre tout en permettant de mesurer la résolution temporelle sur le contrôle du délai.

d2. Calcul de l'intensité spectrale

On considère les composantes des deux champs suivant leur axe de polarisation. L'enveloppe $\varepsilon(t)$ du champ est gaussienne pour simplifier le passage à la transformée de Fourier, et sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 100 à 200 fs. On rappelle que le déphasage introduit entre les deux impulsions est donné par $\phi = \omega\tau - \varphi$ avec τ le délai long imposé sur la voie (1) par la ligne à retard et φ le déphasage introduit sur la voie (2) par le moteur piézoélectrique. Tous les champs sont écrits en notation complexe et le champ de la voie (2) est choisi comme origine des phases. Les deux champs $E_1(t)$ et $E_2(t)$ ont pour expression :

$$E_1(t) = \varepsilon(t)e^{i(\omega_0 t + \phi)}, \quad E_2(t) = \varepsilon(t)e^{i(\omega_0 t)}$$

Le champ total s'écrit comme la superposition des deux champs associés aux deux impulsions :

$$E(t) = E_1(t) + E_2(t) = \varepsilon(t)e^{i\omega_0 t} (1 + e^{-i(\varphi - \omega\tau)})$$

La transformée de Fourier complexe est désignée par l'abréviation TF . La transformée de Fourier de l'enveloppe du champ $\varepsilon(t)$ est notée $\varepsilon(\omega)$. Dans l'espace de Fourier, le champ s'exprime donc par :

$$TF\{E(t)\} = E(\omega) = \varepsilon(\omega)(1 + e^{-i(\varphi - \omega\tau)})$$

L'enveloppe $\varepsilon(\omega)$ est gaussienne en tant que transformée de Fourier d'une fonction gaussienne, et on oublie le terme de phase spectrale car il n'affecte pas la valeur de l'intensité. L'intensité spectrale est la grandeur mesurée par le spectromètre. D'après le calcul précédent du champ elle vaut :

$$I(\omega) = E(\omega)E^*(\omega) = \|\varepsilon(\omega)\|^2 (4 \cos^2(\frac{\varphi - \omega\tau}{2}))$$

On voit apparaître une modulation de l'intensité dans le domaine spectral, produit d'une enveloppe gaussienne au carré, donc une courbe en cloche, et d'une fonction cosinus au carré. Ce résultat dans l'espace des fréquences traduit les interférences dans le temps dues à la superposition des deux champs. Une longueur d'onde pour laquelle la différence de phase entre les deux impulsions vaut $2m\pi$ avec m entier, donne une cannelure brillante (condition d'interférence constructive) ; inversement pour une longueur d'onde donnant une différence de phase de $(2m+1)\pi$ avec m entier, on observe une cannelure sombre (condition d'interférence destructive). Le délai τ est d'abord ajusté en maximisant l'intensité résultant de la superposition des deux impulsions : ce cas correspond à un recouvrement maximal entre elles, donnant ainsi une estimation de l'origine des délais $\tau = 0$. Ensuite le moteur est déplacé à partir de cette origine. Nous montrerons en particulier comment

l'enregistrement d'un spectre cannelé et la mesure de la période du spectre donne une évaluation plus précise de τ .

d3. Exploitation des spectres cannelés

Dans cette partie nous montrons comment l'enregistrement du spectre cannelé donne une évaluation directe de τ par la mesure de la période spectrale et permet de vérifier les réglages de l'interféromètre.

Lorsque τ est fixée, les variations de φ font défiler les franges du spectre cannelé au sein de l'enveloppe $\|\varepsilon(\omega)\|^2$. On vérifie expérimentalement sur le spectre que pour ω donnée, une variation de la phase de π décale le système de franges de sorte à placer un maximum d'intensité où était situé un minimum avant la variation.

La figure [II.19] montre, à $\tau = 1000$ fs, les deux spectres correspondant à $\varphi = 0$ et $\varphi = 2\pi/3$.

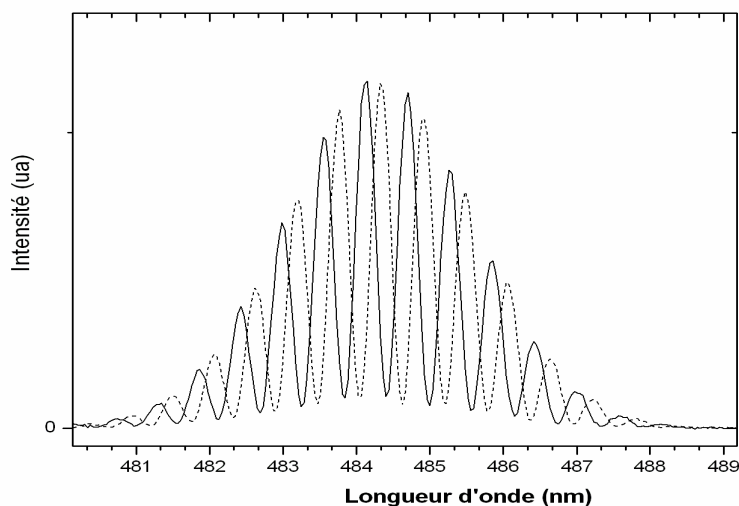


Figure [II.19]. Spectres cannelés à $\tau=1000$ fs : $\varphi = 0$ (courbe pleine) et $\varphi = 2\pi/3$ (courbe en pointillé)

On observe, pour chacune des deux acquisitions, la figure de spectre cannelé attendue pour un battement entre deux signaux cohérents, de largeur temporelle donnée. L'enveloppe de chacun des spectres est identique, elle correspond à la fonction $\|\varepsilon(\omega)\|^2$, et les cannelures régulièrement espacées sont associées aux interférences entre les impulsions. En accord avec le calcul effectué au paragraphe précédent, on constate un décalage spectral dû au terme de phase dans la transformée de Fourier du signal. En nommant $\Delta\lambda$ la pseudo-période des oscillations du spectre en longueur d'onde, on vérifie directement que le déphasage de $\varphi = 2\pi/3$ imposé par la rotation de l'analyseur est associé à un décalage de $\Delta\lambda/3$. La figure [II.20] représente le spectre enregistré pour un délai $\tau = 400$ fs et $\varphi = 0$. De façon indépendante, on considère une variation du délai par rapport à l'acquisition précédente.

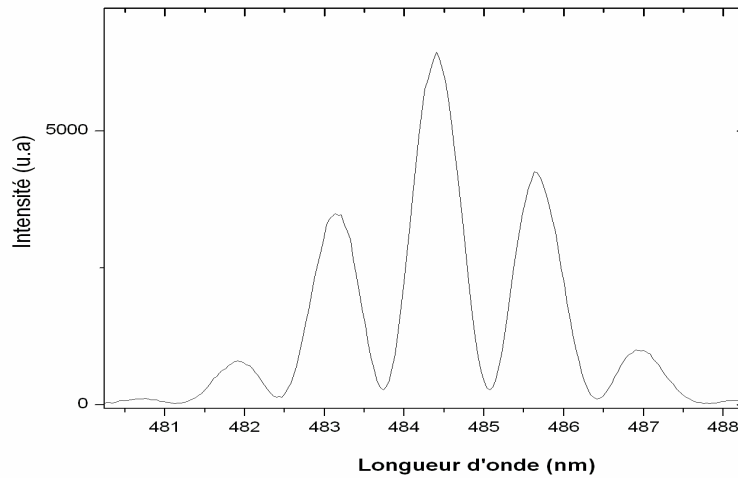


Figure [II.20]. Spectre cannelé obtenu pour $\tau = 400$ fs, $\varphi = 0$

On décompte 4 périodes pour un intervalle de 5,4 nm soit une période spectrale $\Delta\lambda_{mes} = 1,35$ nm.

Il est possible d'effectuer une confrontation quantitative entre cette mesure et la valeur calculée d'après l'expression de I : cette dernière donne une période spectrale en pulsation $\Delta\omega = 2\pi/\tau$.

On déduit la période spectrale en longueur d'onde $\Delta\lambda_{th}$ associée grâce à la relation de dispersion de la lumière dans le vide $\omega(\lambda) = 2\pi c/\lambda$. Dans l'hypothèse où $\Delta\lambda_{th} \ll \lambda_0$, à la bande $\Delta\omega$ correspond une bande $\Delta\lambda_{th}$ telle que $\Delta\omega = 2\pi c \Delta(1/\lambda) \sim 2\pi c \Delta\lambda_{th} / \lambda_0^2$, où $\lambda_0 = 484,5$ nm désigne la longueur d'onde centrale du spectre du laser. On en tire $\Delta\lambda_{th} = \lambda_0^2 / c\tau \sim 1,8$ nm et on vérifie bien que $\Delta\lambda_{th} \ll \lambda_0$. Le désaccord entre les deux valeurs, 1,35 nm contre 1,8 nm, est due au manque de précision sur le positionnement du moteur pour $\tau = 0$. Dans le paragraphe suivant nous donnons une méthode pour minimiser cette incertitude.

L'observation du spectre cannelé permet de corriger la valeur de τ annoncée au départ : on aurait $\tau = \lambda_0^2 / c \Delta\lambda_{mes} = 580$ fs pour le spectre de la figure [II.20] et $\tau = 1200$ fs pour celui de la figure [II.19], aux erreurs près de lecture ne dépassant pas quelques %. La comparaison entre les deux spectres cannelés des figures [II.19] et [II.20], qui diffèrent par les valeurs de τ , permet d'estimer la période spectrale. Elle est simplement déduite du nombre d'oscillations sur une plage de longueur d'onde donnée, par exemple entre 481,5 nm et 487,5 nm. On constate une diminution du nombre d'oscillations spectrales : 5 oscillations seulement pour $\tau = 400$ fs au lieu de 12 oscillations pour $\tau = 1000$ fs. Ce résultat est cohérent avec le calcul de I montrant que τ joue le rôle d'une fréquence dans le domaine spectral. On vérifie facilement que le rapport des oscillations $12/5 = 2,4$ est assez proche du rapport entre les délais $1200/580 = 2,1$. L'écart entre les deux valeurs provient sans doute de l'incertitude sur l'évaluation du premier rapport, étant donné le petit nombre de franges comptabilisées.

Enfin, on observe sur les figures [II.19] et [II.20] que l'intensité ne s'annule pas rigoureusement : on attribue ce résidu à un léger défaut d'équilibrage des intensités entre les deux voies de l'interféromètre. En notant I_{max} et I_{min} les intensités, respectivement maximale et minimale, on estime un rapport I_{min}/I_{max} ne dépassant pas quelques %. On vérifie ainsi que les deux voies sont suffisamment équilibrées pour réaliser un contrôle cohérent relativement peu entaché d'erreurs sur les niveaux des signaux détectés.

En conclusion, l'étude des spectres cannelés garantit le bon fonctionnement de l'interféromètre à travers la vérification des faits suivants :

- le bon contraste des franges d'interférence,
- le défilement des cannelures dans l'enveloppe lorsque l'on fait varier φ , assurant le bon contrôle du déphasage entre les deux impulsions,
- la linéarité entre les périodes spectrales mesurées et $1/\tau$, donnant par la même occasion un moyen d'évaluer le retard τ .

d4. Etalonnage de la ligne à retard - Résolution temporelle

La mesure des spectres cannelés fournit une méthode pour étalonner la ligne à retard, c'est-à-dire imposer le paramètre τ . Nous donnons ainsi un protocole qui permet de déterminer la position du moteur pas à pas correspondant à l'origine de la ligne à retard, $\tau = 0$.

Le protocole consiste, pour une position quelconque du moteur, à ajuster le déphasage φ avec l'analyseur et à rechercher un minimum dans l'intensité spectrale. Les deux impulsions sont alors en opposition de phase et les portions qui se recouvrent interfèrent destructivement. Ensuite τ est modifié. Une extinction quasi-totale correspondra alors à un retard long nul. Dans ce cas seulement, les deux impulsions se recouvrent totalement dans le temps, et ainsi interfèrent destructivement de façon complète. La précision de l'étalonnage est seulement limitée, outre la sensibilité du détecteur en intensité et le bruit de mesure, par le léger défaut d'équilibrage entre les deux bras. Pour les mesures effectuées il est ainsi possible de garantir une précision inférieure à 100 pas pour le moteur, ce qui correspond à une incertitude $\Delta\tau = 50$ fs.

On remarque qu'un protocole similaire pour déterminer la résolution du contrôle de φ serait moins précis que celui obtenu par l'asservissement du déphasage (paragraphe III) B)) fournissant une incertitude $\delta\varphi/2\pi$ inférieure à 1 %, soit une précision inférieure à 1° sur le contrôle de φ . En effet, sur les spectres cannelés, on observe qu'une variation du déphasage de $\delta\varphi = 2\pi$ correspond à $\delta\lambda \sim 1$ nm. On rappelle que la résolution spectrale intrinsèque du spectromètre est de $50 \mu\text{eV}$ soit 0.03 nm. En mesurant des décalages de cannelures sous l'enveloppe, on aboutirait à discriminer des variations de $\delta\varphi/2\pi$ de l'ordre de 3 %. L'exploitation des spectres cannelés est une méthode moins précise pour déterminer rigoureusement la résolution en déphasage. En revanche elle constitue une vérification expérimentale directe que le contrôle cohérent est réalisé correctement.

IV- Expériences de contrôle cohérent en deux points de la chaîne

En complément des expériences de microphotoluminescence et de contrôle cohérent décrites plus haut, nous avons réalisé une expérience de microphotoluminescence en deux points. Le but ici est de créer deux paquets d'onde excitoniques localisés initialement en deux points suffisamment éloignés sur une chaîne unique. Nous souhaitons ainsi pouvoir obtenir des informations (par l'imagerie et par le contrôle cohérent) sur la dynamique de délocalisation de l'exciton, différentes et complémentaires de celles obtenues dans la configuration d'excitation en un point. Les expériences de contrôle cohérent en deux points ont toutes été réalisées en régime picoseconde.

A. Synthèse de deux faisceaux séparés par un angle α

L'objectif est encore de réaliser un contrôle cohérent de l'exciton dans cette nouvelle configuration. Après le passage dans l'interféromètre de Michelson stabilisé, les faisceaux associés aux deux impulsions émergentes doivent être séparés. De cette façon ils pourront être focalisés en deux points distincts de la chaîne excitée. La division du faisceau d'entrée en deux faisceaux inclinés d'un angle α est réalisée par une paire de lames prismatiques. Elles sont incorporées sur la voie (2) de l'interféromètre de Michelson stabilisé (figure [II.21]). L'utilisation conjointe de l'interféromètre et des deux lames prismatiques, donne un système équivalent à un interféromètre de Michelson en configuration de coin d'air. En effet, une déviation de α pour le faisceau issu de la voie (2) pourrait être obtenue par une rotation de M2 d'un angle $\alpha/2$, par rapport à sa position perpendiculaire à M1. Donc pour la division d'amplitude tout se passe comme si le faisceau était envoyé dans un interféromètre de Michelson privé des lames, mais présentant un angle $\alpha/2$ entre M1 et M2.

La technique de déviation du faisceau sur la voie (2) utilise une paire de lames prismatiques. Nous avons pu rendre le faisceau laser très peu divergent au niveau de l'interféromètre, par une technique de filtrage en sortie de l'OPO, on matérialise pour simplifier la propagation à travers les lames par un unique rayon.

Chacune des lames est un élément en BK7 de forme prismatique. L'angle entre les deux faces d'une lame est noté θ_w , il est fixé par le constructeur pour assurer un minimum de déviation en incidence normale. La déviation θ_d est alors donnée par l'expression : $\theta_d = \arcsin(n \sin \theta_w) - \theta_w$, où n désigne l'indice nominal de la BK7 à la longueur d'onde d'utilisation. En combinant deux lames identiques presque en contact l'une de l'autre, et en tournant chacune d'elle de façon indépendante autour de l'axe optique, le rayon peut être dirigé dans n'importe quelle direction à l'intérieur d'un cône étroit d'angle au sommet $4\theta_d = 8.10^{-3}$ rad.

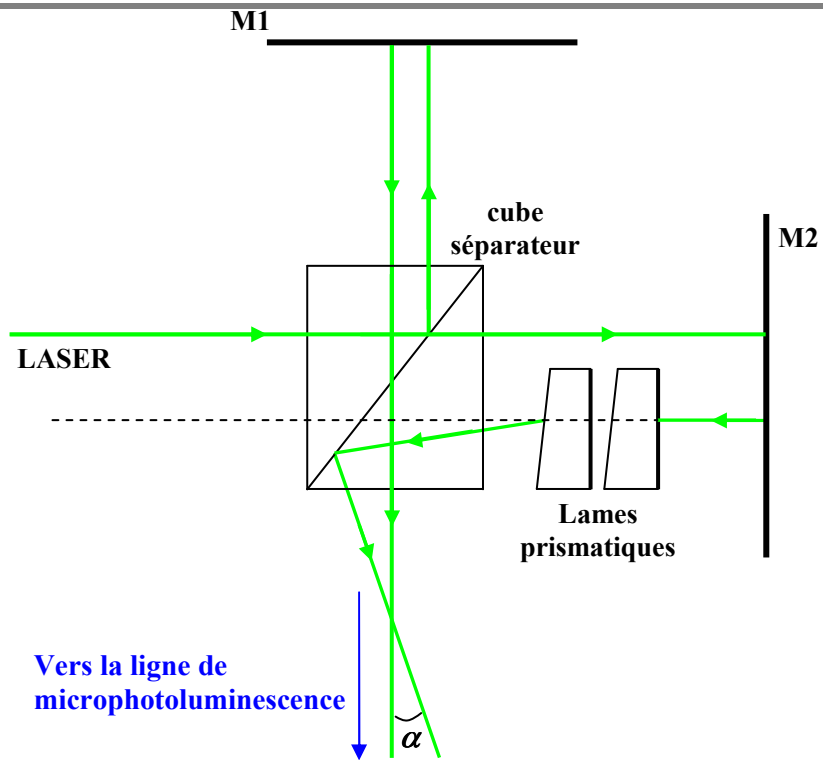


Figure [II.21]. Schéma du dispositif d'inclinaison relative des deux faisceaux (la boucle d'asservissement n'est pas représentée ici)

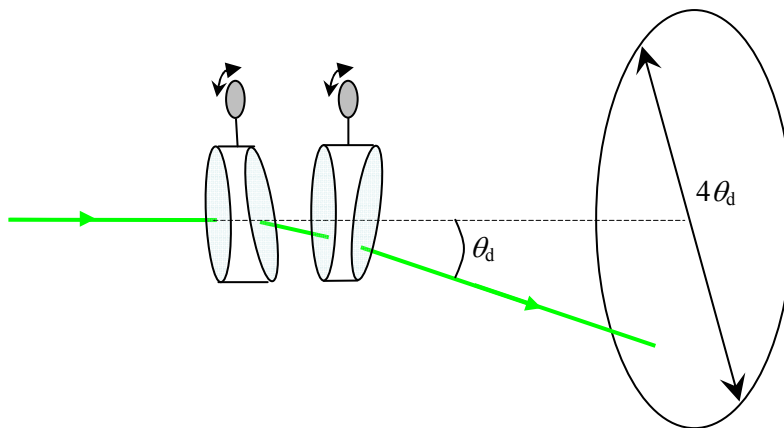


Figure [II.22]. Schéma illustrant la déviation des rayons par les lames prismatiques

B. Montage de microphotoluminescence en deux points

a. Obtention de deux trous sources

Une fois les deux faisceaux séparés de α l'un par rapport à l'autre à la sortie de l'interféromètre le principe de l'expérience est proche de celui de la microphotoluminescence. Deux trous de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre dont les deux centres sont séparés de $A'A'' = 50\ \mu\text{m}$ ont été formés dans une feuille de nickel qui sert de support. Pour des raisons technologiques liées à la construction de la pièce, la distance de séparation ne peut pas être inférieure à cette valeur. Les deux trous sont placés suivant la verticale par rapport au plan de la table optique. Un objectif $O'1$ standard, de grossissement $\times 20$ et d'une distance frontale $f'_{O'1}$ de $8\ \text{mm}$, va focaliser simultanément chacun des deux faisceaux sur chacun des deux trous A' et A'' . Les faisceaux sont ensuite collectés et focalisés sur la surface de l'échantillon de manière tout à fait similaire à celle présentée au paragraphe II pour la microphotoluminescence, avec la même lentille $L1$ et le même objectif compensé $O2$.

La figure [II.23] illustre la situation idéale du procédé de focalisation avec des faisceaux incidents qui se coupent exactement sur le dioptré $O'1$. L'angle α entre les deux faisceaux incidents est donné par :

$$\alpha \approx \tan \alpha = \frac{A'A''}{f'_{O'1}} = 6.10^{-3}\ \text{rad}$$

Cet angle n'est pas modifiable et apparaît donc comme une contrainte à satisfaire en réglant les lames prismatiques. Dans ce cas, la séparation h entre les deux faisceaux incidents sur la lentille collectrice $L1$ vaut $h = (f'_{O'1} + f'_1)\alpha = 540\ \mu\text{m}$. Les faisceaux ayant une extension spatiale de quelques millimètres, ils sont quasiment superposés sur $L1$ dans le cas de cette configuration idéale.

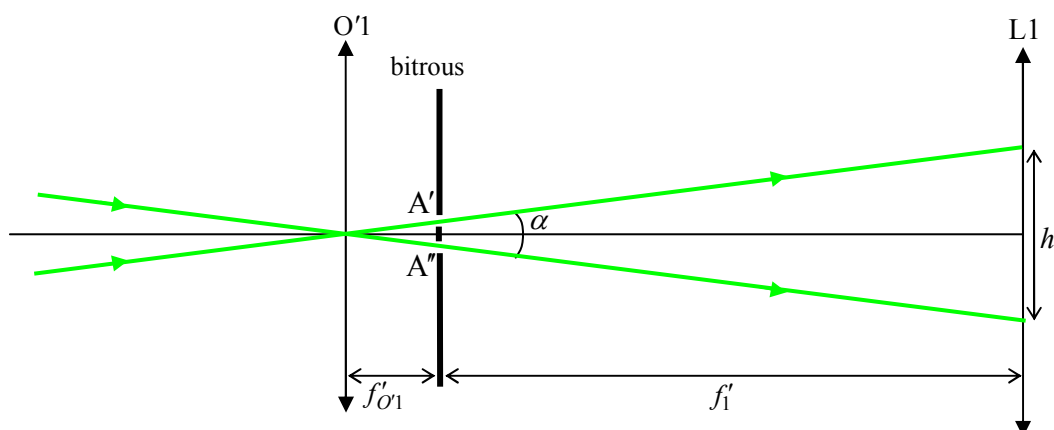


Figure [II.23]. Cas idéal de la focalisation sur les deux trous sources A' et A'' : cas idéal où les rayons médians des deux faisceaux se coupent au centre de l'objectif $O'1$.

En pratique, les deux faisceaux se coupent virtuellement avant $O'1$. Compte-tenu de l'encombrement des divers éléments, dans la situation la plus favorable, les faisceaux sont écartés typiquement de $e \sim 4$ mm lorsqu'ils tombent sur $O'1$.

Comme le montre la figure [II.24], la configuration impose alors un angle $\beta \approx \tan \beta = e/f'_{O'1} = 0,25 \gg \alpha$ entre les deux faisceaux à la sortie des bitrous. Les deux faisceaux sont alors séparés d'une distance $h = (f'_{O'1} + f'_1)\beta = 4,4$ cm sur le dioptre L1. L'acheminement et la refocalisation du double faisceau est alors peu envisageable.

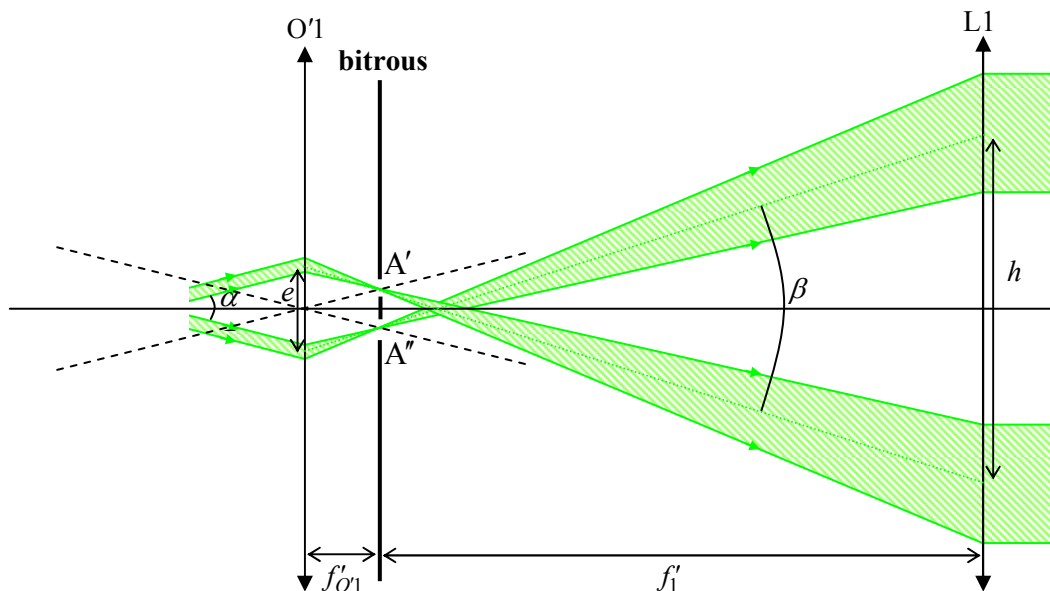


Figure [II.24]. Cas réel de la focalisation sur les deux trous sources A' et A'' : les deux faisceaux ne se coupent pas sur l'objectif $O'1$ et la divergence angulaire β en sortie est importante.

b. Synthèse d'un télescope

Afin de remédier à cette divergence trop élevée, le double faisceau est envoyé dans un télescope à la sortie de l'interféromètre. Ce télescope est un système afocal constitué de deux lentilles $L3$ et $L4$ de focales f'_3 et f'_4 . L'ensemble est représenté sur la figure [II.25]. L'angle α entre les deux

faisceaux est l'angle imposé par la focale de l'objectif O'1 et la distance entre les bitrous (voir figure [II.23]) et on note α' l'angle que font les faisceaux à l'entrée du télescope.

L'idée est de se placer dans la situation idéale décrite au paragraphe précédent sur la figure [II.23]. Le télescope doit faire en sorte que, non seulement les faisceaux rentrent dans l'objectif O'1, mais se coupent sur celui-ci. Ainsi, le choix du couple de focales f'_3 et f'_4 doit satisfaire aux contraintes suivantes :

- afin de réduire l'angle entre les deux faisceaux, l'ensemble doit fournir un grossissement $G = \alpha/\alpha' = f'_3/f'_4 < 1$,
- un écart e entre les deux faisceaux incidents sur L3 typiquement de quelques millimètres,
- les faisceaux doivent s'intercepter à une distance $f'_3 + f'_4 + D$ de l'ordre du mètre.

Compte-tenu de ces contraintes, les lois de l'optique géométrique appliquées au doublet de lentilles permettent de calculer les focales adéquates. Pour $e = 12$ mm, on trouve un couple qui convient : $f'_3 = 90$ mm et $f'_4 = 200$ mm. Le grossissement vaut alors $G = 0,45$. Compte-tenu des échelles de grandeurs (e de l'ordre du millimètre et $f'_3 + f'_4 + D$ de l'ordre du mètre) on peut écrire en première approximation $\alpha \approx \tan \alpha \approx e/(f'_3 + f'_4 + D)$. On trouve alors que l'intersection du double faisceau est repoussé à $D \sim 1,7$ m.

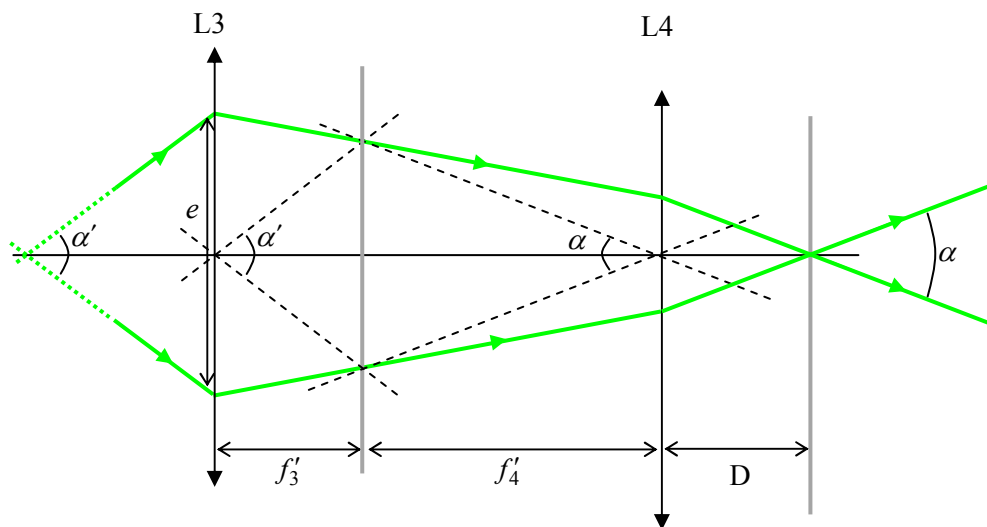


Figure [II.25]. Schéma du télescope placé en amont de l'objectif O'1. Les lignes en pointillés servent à la construction des rayons émergents. Le schéma n'est pas à l'échelle puisque e est de l'ordre du millimètre et $f'_3 + f'_4 + D$ de l'ordre du mètre

c. Observation des deux spots sur l'échantillon

En utilisant les deux trous A' et A'' de même taille que A , soit $10 \mu\text{m}$ de diamètre, la même lentille L1 pour la collection et le même objectif O2 de focalisation (paragraphe II, B), b)), le grandissement du montage de microphotoluminescence en deux points et la taille des spots sur l'échantillon est identique à celle obtenue en microphotoluminescence en un point. On focalise

finalement deux spots de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre séparés de $5\ \mu\text{m}$ sur la surface de l'échantillon. Les conditions requises pour l'excitation de la chaîne en deux points sont alors remplies. En imageant le plan focal image de l'objectif O2 au moyen d'une caméra CCD on visualise les deux spots laser sur la surface de l'échantillon. La figure [II.26] montre l'image des deux spots obtenue.



Figure [II.26]. Image des deux spots focalisés sur la surface de l'échantillon

La qualité du spot observé, à savoir son caractère bien circulaire et homogène témoigne que les réglages d'alignement de l'ensemble du montage sont satisfaisants. D'autre part, le champ de la caméra étant connu, on vérifie que la séparation verticale entre les deux spots vaut bien $5\ \mu\text{m}$ comme attendu.

d. Stabilité interférométrique

Une difficulté inhérente au montage de contrôle cohérent en deux points est posée concernant la stabilité interférométrique du doublet d'impulsions créées. Dans la configuration de microphotoluminescence simple la paire de faisceaux emprunte rigoureusement un unique et même chemin au niveau de la traversée des nombreux dioptries de tous les éléments et des réflexions sur les différents miroirs. Leur différence de marche entre les deux faisceaux est fixée, en tout point du montage, par la position de la platine de translation du moteur pas à pas de l'interféromètre. Ici au contraire cette différence de marche n'est plus constante en deux endroits différents du montage. Cela entraîne que, même lorsque la stabilisation de l'interféromètre de Michelson fonctionne, la relation de phase entre les deux impulsions, qui doit être maintenue constante, est bien plus sensible aux vibrations ou aux déplacements parasites des éléments placés après l'interféromètre. La configuration finalement choisie correspond à une disposition des éléments optiques la plus compacte possible. On propose un critère qui garantit une stabilité suffisante pour le contrôle cohérent. Un doublet

d'impulsions est tout d'abord préparé au voisinage de $\tau = 0$. Leur déphasage relatif est stabilisé par la boucle d'asservissement de l'interféromètre. A partir d'une observation similaire à l'image de la figure [II.26], le tirage de l'objectif O2 est légèrement modifié de façon à imager dans un plan différent du plan focal. La figure [II.27] montre une image du profil d'interférences.



Figure [II.27]. Image de la figure d'interférence entre les deux faisceaux sur l'échantillon obtenue en défocalisant l'objectif O2

Bien entendu le détecteur n'est sensible qu'à la valeur moyenne de l'intensité dans le temps, mais les interférences auront bien lieu à chaque coïncidence temporelle entre les deux impulsions, c'est-à-dire à la fréquence de répétition du Tsunami de 82 Mhz. La moyenne réalisée par le détecteur donne donc finalement un résultat analogue aux interférences qui seraient produites par une source cohérente continue. On observe les faits suivants :

- les franges restent toujours très bien contrastées,
- le profil d'interférences ne dérive pas au cours du temps : la position moyenne d'une frange brillante ou d'une frange sombre reste constante et la figure d'interférences est toujours globalement conservée,
- les fluctuations sur la position des extrema d'intensité sont de l'ordre du dixième de la période spatiale donc associées à une incertitude de 10% sur le contrôle du déphasage entre les deux impulsions.

L'observation de franges bien contrastées et stables dans le temps donne un critère de stabilité du contrôle du déphasage entre les impulsions au niveau de la surface de l'échantillon, rendant faisable le contrôle cohérent en deux points d'une chaîne unique.

e. Protocole de contrôle cohérent en deux points

Après avoir focalisé les deux impulsions séparées de 5 μm sur la surface de l'échantillon, nous pouvons expliciter le protocole de contrôle cohérent. Il s'agit d'abord de détecter l'émission d'une chaîne unique suivant le même critère que pour le contrôle en un point, à savoir la forme et la largeur de la raie de luminescence. Ensuite, on vérifie que chacun des faisceaux excite la chaîne : pour cela on masque une des deux voies de l'interféromètre à tour de rôle. Le spectre de luminescence doit avoir la même amplitude et la même forme (caractère lorentzien et largeur à mi-hauteur) pour chaque faisceau non masqué. Dans le cas contraire, on utilise le cube piézoélectrique servant au réglage fin de l'objectif O2. On retouche ainsi le déplacement vertical colinéaire à l'axe de la chaîne.

L'origine des délais entre les impulsions est déterminée par la simple observation des franges d'interférences entre les deux faisceaux. En faisant varier le délai τ par déplacement du M1, on recherche le meilleur contraste pour l'excitation. On obtient par ce réglage pourtant grossier un positionnement $\tau = 0$ relativement précis, associé à une incertitude de 200 fs¹.

Finalement, le protocole de contrôle cohérent est pratiqué de façon identique à celui reporté au paragraphe III. dans le cas de l'excitation en un point. Pour chaque valeur de τ , la réponse en luminescence de la chaîne est acquise sous la forme d'une quinzaine de spectres pour un déphasage entre les impulsions variant entre 0 et 2π .

¹ Remarque : l'incertitude ne correspond pas à la résolution temporelle de 50 fs associée à un pas du moteur. La résolution sert en effet à déterminer seulement un déplacement relatif entre les deux voies, mais pas une origine des délais.

ANNEXE : FONCTIONNEMENT DU LASER IMPULSIONNEL

A. Verrouillage de modes

Les impulsions sont générées au moyen de la technique de verrouillage actif de modes. On donne son principe de fonctionnement, qui repose essentiellement sur un modulateur acousto-optique. La cavité laser est résonante sur ses modes propres, appelés modes longitudinaux, régulièrement espacés en fréquence suivant la relation $f_n = nc / 2L$. La quantité $c / 2L$ est appelée « intervalle spectral libre » (ISL). La cavité du Tsunami a une longueur typique $L = 1,8$ m donc un ISL de 82,5 MHz. Pour un laser continu, pour lequel il n'existe pas de système de verrouillage de modes, les nombreux modes inclus dans la courbe de gain en fonction de la fréquence contribuent à l'émission. La différence de phase entre deux modes varie dans ce cas aléatoirement dans le temps, et l'intensité du faisceau émis par la cavité fluctue autour d'une valeur moyenne à cause du battement aléatoire des modes actifs à chaque instant. A l'inverse, on peut montrer que les battements de deux ou N modes d'un laser, lorsque leur relation de phase est maintenue constante, donnent une distribution périodique de l'énergie lumineuse émise en fonction du temps, et que l'intensité est d'autant plus piquée autour des maxima que N est grand.

Pour illustrer ce fait on suppose que l'on superpose N modes équidistants en fréquences et synchrones, donc ne possédant aucun déphasage entre eux. On note ω_0 la pulsation fondamentale de la cavité et $\delta\omega = c / L = 2\pi(\text{ISL})$ l'intervalle spectral libre, exprimé ici en terme de pulsation. Pour simplifier l'expression du champ électrique intra cavité sans changer la physique du problème on suppose que les amplitudes des modes q de la cavité notées E_q sont toutes égales : $E_q = E_0$ pour tout q . En considérant seulement la partie scalaire du champ dans la cavité, on l'exprime comme la superposition des N modes régulièrement espacés en fréquence de la quantité ISL.

On décompose donc le champ de la façon suivante :

$$E(t) = \sum_{q=0}^{N-1} E_q e^{j\omega_0 t + q\delta\omega t} = NE_0 \left(\frac{e^{jN\delta\omega t} - 1}{e^{j\omega_0 t} - 1} \right) e^{j\omega_0 t}.$$

Pour l'intensité instantanée on obtient :

$$I(t) \propto E(t)E^*(t) = N^2 E_0^2 \sin^2 \left(\frac{N\delta\omega t}{2} \right).$$

Pour N tendant vers l'infini, cette intensité tend vers une série de pics delta dans le temps, régulièrement espacés d'une période $T = 1/\text{ISL} = 12$ ns pour le Tsunami.

La figure [II.28] montre le profil temporel du train d'impulsions : seules les enveloppes des impulsions sont représentées.

En réalité la courbe de gain présente une largeur finie $\Delta\nu$: le nombre de modes étant fini, la largeur des impulsions l'est aussi d'après la relation de Fourier $\Delta\nu \Delta t > 1$. La cavité contient typiquement plusieurs dizaines de milliers de modes pour des impulsions subpicoseconde.

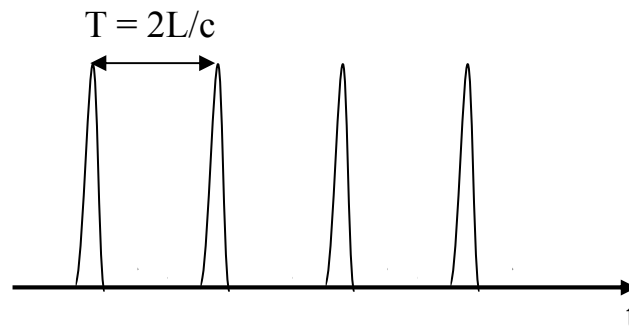


Figure [II.28]. Train d'impulsions délivrées par un laser à verrouillage de modes

En conclusion, on dispose d'une méthode permettant à la cavité de générer des impulsions : il faut pouvoir faire participer à l'émission un grand nombre de modes tous synchrones entre eux. La technique utilisée dans le Tsunami pour y parvenir est une technique de verrouillage de modes actif, par modulation d'amplitude des pertes de la cavité.

Le dispositif qui contrôle cette modulation est un modulateur acousto-optique (figure [II.29]). Il est constitué d'un prisme dont deux faces sont polies. Un transducteur piézoélectrique collé sur l'une des bases transforme un signal électrique en une onde ultrasonore stationnaire dans le matériau du prisme, par réflexion sur la deuxième base. L'onde de pression créée engendre par effet élasto-optique une onde stationnaire de variation d'indice, donc un réseau d'indice ; ce réseau a pour effet de diffracter le faisceau incident. Les pertes de la cavité sont donc modulées temporellement par diffraction, à la fréquence de travail du modulateur acousto-optique.

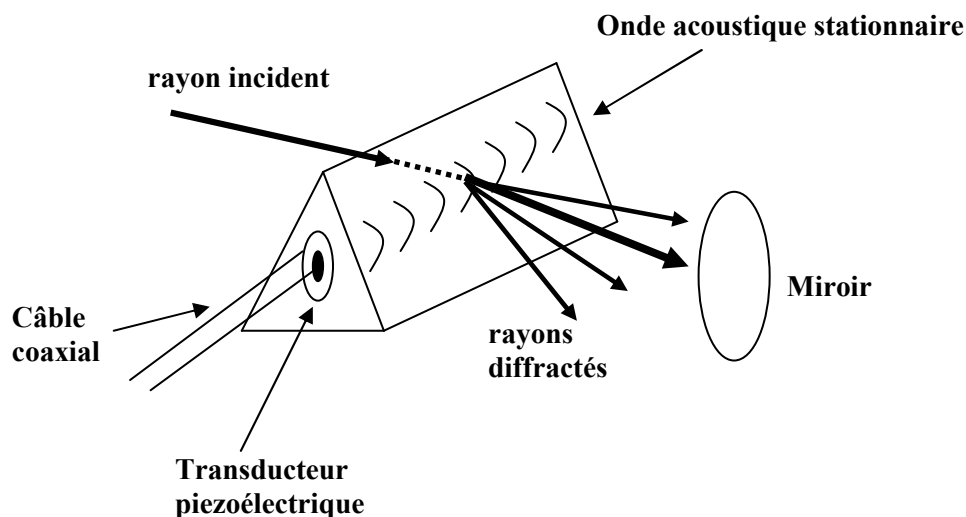


Figure [II.29]. Schéma du principe de fonctionnement du modulateur acousto-optique

La fréquence de modulation est choisie égale à l'ISL. Dans l'hypothèse d'un cas sans pertes dans le matériau, avec une faible amplitude de modulation $\alpha \ll 1$, on peut exprimer formellement la fonction de transmission du réseau et l'approximer au premier ordre par :

$$\tau(t) = e^{-\alpha(1-\cos \delta\omega t)} \approx 1 - \alpha + \alpha \cos \delta\omega t$$

On désigne le champ électrique d'un mode longitudinal q par $\vec{E}_q(t) = E_{mod}(t)\vec{u}_q = E_q e^{i\omega_q t} \vec{u}_q$, où \vec{u}_q désigne la direction de polarisation de \vec{E}_q . On ne s'intéresse ici qu'à l'évolution temporelle du champ électrique.

En ne conservant que sa partie scalaire, le champ modulé s'écrit alors :

$$E_{mod}(t) = \tau(t)E(t) = E_q e^{i\omega_q t - \alpha(1-\cos \delta\omega t)}$$

En développant l'expression précédente au premier ordre on obtient :

$$E_{mod}(t) \approx E_q(1-\alpha)e^{i\omega_q t} + E_q \frac{\alpha}{2} (e^{i(\omega_q + \delta\omega)t} + e^{i(\omega_q - \delta\omega)t})$$

La modulation a donc pour effet de transférer la fraction d'énergie $(1-\alpha)$ du mode vers deux bandes latérales synchrones, séparées de la pulsation du mode d'origine par $\pm \delta\omega = \pm c/L$

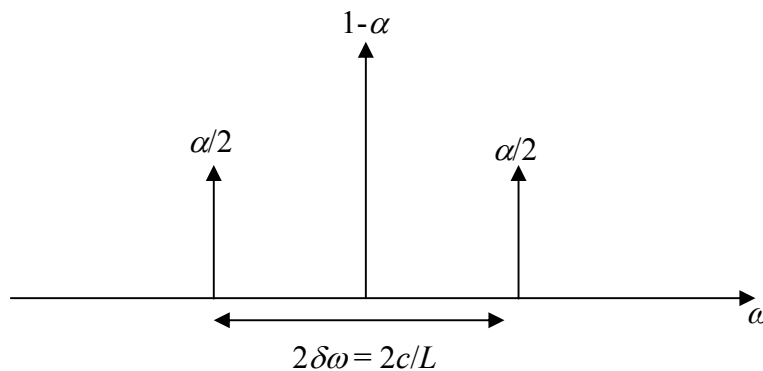


Figure [II.30]. Représentation des modes latéraux générés par la modulation

La fréquence de modulation étant prise égale à la fréquence propre de la cavité, les bandes latérales sont en coïncidence de fréquence avec les modes d'émission. Elles seront amplifiées à chaque passage dans le milieu de gain. Après de multiples passages, le processus précédent se répète en cascade, générant de nouvelles bandes latérales, toutes synchrones, à $\pm 2\delta\omega, \dots, \pm n\delta\omega$. Le milieu de gain va donc amplifier préférentiellement les modes longitudinaux synchronisés avec le signal de modulation : leur phase va être « verrouillée », c'est-à-dire maintenue à la valeur de celle des modes latéraux. Il en résulte un verrouillage global de la phase de tous les modes : l'énergie électromagnétique dans la cavité est finalement concentrée en une seule impulsion.

Temporellement, une unique impulsion (de largeur picoseconde ou subpicoseconde suivant le régime de fonctionnement) est créée périodiquement pour chaque cycle de durée $T = 1/ISL = 12$ ns. On retrouve le résultat du train d'impulsion présenté sur la figure [II-28], résultant du verrouillage de modes.

B. Compensation de la dispersion en régimes ps et fs

On considère à présent un paquet d'ondes lumineuses émis dans la cavité. Cette description correspond à la construction d'une impulsion de largeur temporelle limitée, donc à une largeur spectrale finie elle aussi. La dispersion est caractérisée par la vitesse de groupe de l'onde, définie par $v_g = d\omega/dk$ et $k = 2\pi/\lambda$. Dans l'hypothèse d'un milieu d'indice de réfraction $n(\lambda)$, la vitesse de groupe peut s'exprimer comme :

$$v_g = \frac{c}{n(\lambda) - \lambda n'(\lambda)}.$$

On définit également pour la traversée d'un milieu de longueur l le délai de groupe associé :

$$T_g = \frac{l}{c(n(\lambda) - \lambda n'(\lambda))}.$$

De façon générale, on définit la quantité $GVD = dT_g/d\lambda$ (Group Velocity Dispersion). La GVD caractérise le taux auquel le délai de groupe (ou de manière équivalente, la vitesse de groupe à une constante près de c/l) varie en fonction de la longueur d'onde. Ici, le calcul montre que la GVD fait intervenir directement la dérivée seconde $d^2n/d\lambda^2$ de l'indice du milieu réfringent par rapport à la longueur d'onde. Le signe de la GVD indique si le paquet d'onde a tendance à s'élargir (cas le plus souvent rencontré où $GVD < 0$) ou à se comprimer (cas où $GVD > 0$) dans le temps. Quelque soit le régime d'utilisation, ps ou fs, la GVD est négative pour une impulsion mise en forme dans le Tsunami, du fait des nombreux allers-retours qui induisent des réflexions et réfractions multiples à travers les éléments optiques tels les miroirs ou le cristal de Saphir. Cette $GVD < 0$ est une première cause d'élargissement de l'impulsion. Il existe une deuxième cause d'élargissement de l'impulsion, liée à un effet non linéaire appelé « auto-modulation de phase » (ou SPM), résultant de l'interaction de l'impulsion avec le cristal de Ti-Sa. En effet le cristal présente en plus de l'indice linéaire n_0 , un indice de réfraction non linéaire n_2 . Aux intensités élevées, l'indice total dépend de l'intensité instantanée I de l'impulsion suivant la loi $n = n_0 + n_2 I$. Temporellement, au voisinage du bord de l'impulsion, les oscillations du champ dans l'impulsion se décalent vers le rouge ; à l'inverse au centre du spot, elles se décalent vers le bleu : l'impulsion s'élargit et se déforme également. Il est donc nécessaire de compenser cet élargissement par un système qui introduit une $GVD > 0$.

On donne le principe des deux dispositifs, tous deux placés dans la cavité du Tsunami, assurant la compensation, en régime ps et en régime fs.

En régime ps, le rôle de compensation est joué par un interféromètre de Gires-Tournois ou GTI. C'est un interféromètre à ondes multiples similaire à un étalon Fabry-Pérot et utilisé en réflexion. Le GTI est constitué de deux surfaces parallèles séparées d'une distance d . La première a une réflectivité faible, r' , d'environ 4 % (à la différence du Fabry-Pérot) et la deuxième joue le rôle d'un miroir de réflectivité très élevée, r , proche de 100 %. Il est schématisé sur la figure [II.30bis].

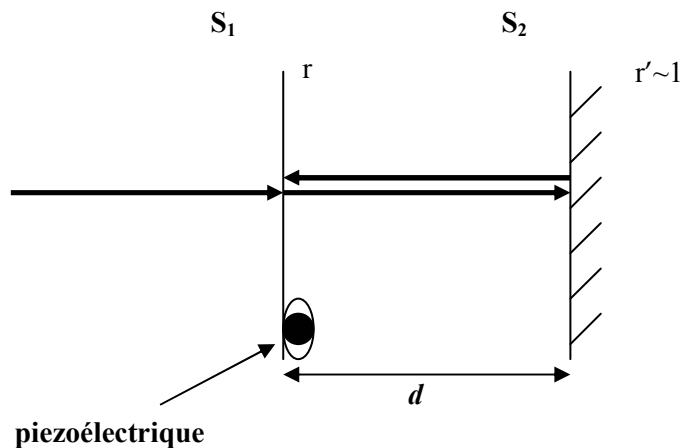


Figure [II.30bis]. Schéma de l'interféromètre de Gires -Tournois

La durée d'un aller retour de l'impulsion dans le GTI vaut $t_0 = 2d/c$. Les différentes longueurs d'onde de l'impulsion vont donc subir un déphasage entre elles. Pour rendre compte de ce déphasage on introduit le délai de groupe $T_g(\lambda)$. Au voisinage de la longueur d'onde d'émission de la cavité, $T_g(\lambda)$ dépend des paramètres r et t_0 suivant une relation connue explicitement : le résultat important est que la quantité GVD est proportionnelle à d^2 et change périodiquement de signe. En faisant varier d on ajuste la valeur de la GVD de manière à compenser la dispersion de l'impulsion. Pour un laser accordable comme le Tsunami, l'espacement entre les surfaces du GTI doit être ajusté de façon à obtenir une dispersion appropriée à la longueur d'onde d'émission. Cette fonction est remplie par un piézoélectrique placé entre les deux surfaces. En exerçant un contrôle sur la tension appliquée au piézoélectrique, la distance d varie et la dispersion peut être ajustée quelle que soit la longueur d'onde d'utilisation.

En régime fs, la compensation de la dispersion est assurée par deux paires de prismes et une fente amovible. Le dispositif du train de prismes est représenté sur la figure [II.31].

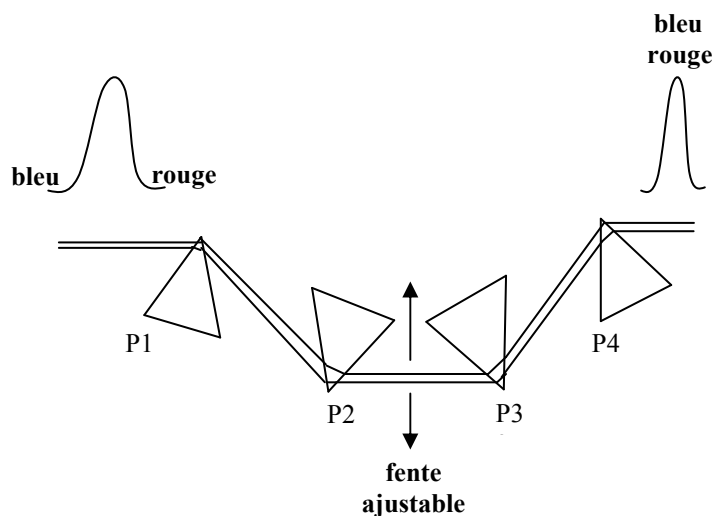


Figure [II.31]. Schéma d'un train de prismes pour la compression temporelle en régime fs

Il a été mentionné au début du paragraphe que la GVD est proportionnelle à $d^2n/d\lambda^2$. Ceci n'est en réalité vrai que si les différents chemins optiques empruntés par les différentes longueurs d'onde sont identiques. Pour un élément tel que le prisme, dont le chemin optique P dépend de la longueur d'onde, la quantité physique qui caractérise la dispersion doit faire intervenir P , et la définition adoptée pour la GVD « généralisée » est cette fois la proportionnalité à $d^2P/d\lambda^2$. En raisonnant sur le délai de groupe $T_g(\lambda)$, la signification physique de la dispersion tient dans le fait que la durée de parcours dans le verre d'une composante plus « rouge » sera supérieure à celle d'une composante plus « bleue » : en translatant les prismes P2 et P3 (indiqués sur la figure [II.31]) à l'aide de vis micrométriques, l'épaisseur de verre traversée est modifiée et la GVD totale peut être annulée (la GVD du système de prismes étant rendue opposée à la GVD de la cavité), c'est-à-dire $T_{g,rouge} = T_{g,bleue}$, les termes rouge et bleue qualifiant les longueurs d'onde les plus grandes et les plus courtes de l'impulsion. Les paires de prismes (P1, P2) et (P3, P4) sont disposés symétriquement par rapport à un plan perpendiculaire au schéma : il y a effet cumulatif de la dispersion négative. Cette géométrie assure que la compression temporelle de l'impulsion se fait sans changer la direction du faisceau incident, donc la condition de mise en forme des impulsions par la cavité du Tsunami. Une fente de position et de largeur amovibles est placée entre P2 et P3. L'ajustement de la position de la fente sert à l'accord en longueur d'onde d'émission, tandis que le réglage de sa largeur sélectionne une largeur pour la bande spectrale de l'impulsion, et donc sa largeur temporelle.

L'avantage du jeu de prismes, par rapport au GTI, tient au fait qu'il permet une compensation linéaire pour une gamme de longueur d'onde plus étendue, l'amplitude de la compensation étant en contrepartie moins élevée. D'autre part, l'utilisation des prismes permet de minimiser les pertes ce système est mieux adapté à la génération d'impulsions femtosecondes dont le spectre est plus large.

Chapitre III

DYNAMIQUE DE RELAXATION DE L'EXCITON :
MODELES, RESULTATS EXPERIMENTAUX, ANALYSES

Sommaire du chapitre III

I. Les deux configurations de contrôle cohérent	p 85
II. Rappel du principe de l'expérience de contrôle cohérent	p 87
III. Résultats expérimentaux et analyses	p 88
A. Excitation résonnante sur l'exciton à $\lambda_0 = 543$ nm	p 88
<i>a. Image de la luminescence de la raie D</i>	
<i>b. Le problème de la nature de l'émission D</i>	
<i>c. Expériences de contrôle cohérent : aspects temporels</i>	
<i>c1. Déclins de contraste de la luminescence de la raie D</i>	
<i>c2. Profils de la luminescence de la raie D</i>	
<i>c3. Modèle à quatre niveaux</i>	
<i>c4. Equations de Bloch optiques et résolution numérique</i>	
<i>d. Résultats et simulationss</i>	
<i>d1. Dynamique de la luminescence sous excitation impulsionnelle</i>	
<i>d2. La luminescence D comme sonde du contrôle</i>	
<i>d3. Simulations des dynamiques de contraste</i>	
<i>d4. Comparaison entre la valeur de T_2 mesurée en contrôle cohérent et la valeur extraite par la raie 0-phonon</i>	
<i>d5. Remarques, discussion</i>	
<i>e. Aspects spatiaux du contrôle cohérent</i>	
<i>f. Perspectives : contrôle cohérent en deux points</i>	
B. Excitation à $\lambda_T = 486$ nm : étude de la cohérence temporelle d'un état composite (exciton, phonon)	p 114
<i>a. Déclins de contraste expérimentaux</i>	
<i>b. Modèle à trois niveaux, discussion des résultats</i>	
<i>b1. Equations de Bloch optiques à trois niveaux</i>	
<i>b2. Résultats numériques :</i> <i>régime de couplage et temps de cohérence de l'état composite</i>	

ANNEXE : ETUDES COMPLEMENTAIRES LIEES AU CONTROLE COHERENT D'UN SYSTEME A DEUX NIVEAUX

- A. Dynamique temporelle
et contrôle cohérent d'un système à deux niveaux** p 123
- B. Influence du désaccord de fréquence sur le contrôle de l'état excité** p 136

Des études expérimentales de spectres d'absorption et d'émission de la chaîne de polydiacétylène ont été menées lors de travaux antérieurs sur des collections de chaînes [Lécuyer2002], [Blumer2006], ainsi que sur une chaîne unique [Dubin2004]. L'état fondamental électronique est constitué par les états de la bande de valence et de la bande de conduction d'un gaz d'électrons corrélés d'un semiconducteur unidimensionnel. Pour les états excités, les paires électron-trou en interaction coulombienne engendrent des états stationnaires de type exciton. La majorité des travaux présentés dans ce chapitre fait référence à l'exciton de plus basse énergie, dont la structure de bande a été décrite au chapitre I. D'autre part, du fait du caractère idéalement 1D et cristallin de la chaîne, il existe un grand nombre d'états de type phonon. Les phonons de la chaîne correspondent à des modes de vibrations des atomes de carbone de son squelette. Ils peuvent être associés soit à l'état fondamental électronique, soit à des états excités. Il est important de distinguer ces phonons 1D de la chaîne de ceux de la matrice de monomère environnante à 3D qui forment un bain macroscopique jouant le rôle d'un thermostat pour la chaîne. Au paragraphe III, nous discuterons du processus de diffusion de l'exciton, pendant son régime transitoire, par les phonons acoustiques de la matrice.

Dans une expérience de spectroscopie de la chaîne, le laser est accordé sur une transition entre l'état fondamental et un état excité dont on étudie la relaxation. La mesure d'un signal de luminescence du système, dans le domaine spatial et dans le domaine spectral, permet de remonter aux mécanismes de relaxation du système et aux temps mis en jeu. Les expériences réalisées avec un laser continu apportent des informations sur le système en régime stationnaire, à l'équilibre thermodynamique avec la matrice. La technique de contrôle cohérent employée représente un moyen efficace de sonder la dynamique du régime transitoire de l'état excité. Une première impulsion prépare le système dans une superposition cohérente entre l'état fondamental et l'exciton formé par absorption d'un photon. Après un délai pendant lequel le système relaxe, une deuxième impulsion interagit avec l'exciton. Le déphasage entre les deux impulsions est contrôlé. Il est alors possible de moduler la superposition cohérente si le délai est suffisamment court devant le temps de cohérence de l'excitation. Dans le cas contraire, le déphasage n'aura pas d'effet sur l'état du système. La signature d'éventuels effets de cohérence temporelle de l'excitation électronique sera recherchée uniquement à travers l'intensité de la luminescence. Elle peut être résolue aussi bien dans le domaine spectral que dans le domaine spatial : des précisions sur le fonctionnement du spectromètre imageur utilisé pour la détection ont été données au chapitre II.

Avec une telle technique de détection, l'information sur l'état quantique du système est lue de façon indirecte. Il est donc essentiel, dans tout modèle de régime transitoire, de pouvoir décrire l'émission de luminescence à partir de calculs mettant en jeu les états excités.

Le contrôle cohérent permet donc de mesurer un temps de déphasage intrinsèque à l'état photocréé. Le problème de la relation entre ce temps caractéristique et la structure électronique du fil constituent une des motivations principales de l'étude.

Le caractère original de l'étude relève de la nature unidimensionnelle du système. La fonction d'onde de l'exciton dépend de la coordonnée spatiale de la chaîne, ce qui offre la possibilité d'un contrôle cohérent en deux points. Le protocole de contrôle en deux points distants de $5 \mu\text{m}$ a été donné au chapitre II, et les premiers résultats expérimentaux sont présentés dans le présent chapitre, à la fin du paragraphe III.

I- Les deux configurations de contrôle cohérent

La première configuration de contrôle cohérent pour sonder la dynamique de relaxation intrinsèque de l'exciton permet le couplage résonnant entre le laser et l'exciton purement électronique de plus basse énergie (figure [III.1]). L'étude qui s'y rattache fait l'objet du III. La luminescence de l'exciton radiatif photocréé provient principalement de l'émission directe à même énergie que l'exciton, c'est-à-dire la raie 0-phonon. L'ordre de grandeur du temps de cohérence T_2 attendu pour l'exciton se situe dans la gamme picoseconde (chapitre I) [Dubin2004]. Les impulsions laser ont une largeur qui a été mesurée à 1 picoseconde (chapitre II, paragraphe II. A. b). La diffusion du laser, très intense, pose cependant le problème expérimental de la détection sur cette transition de bas de bande. On choisit donc d'exploiter un canal de relaxation secondaire, moins intense et d'énergie inférieure. La raie d'émission correspondante est assistée par un phonon LO de la chaîne : il s'agit de la raie D, dont la largeur à mi-hauteur Γ_D vaut de l'ordre du meV aux températures explorées (chapitre I). Dans cet intervalle d'énergie, on peut considérer avec une très bonne approximation que la dispersion de la branche du phonon optique est constante et on négligera sa dispersion dans l'étude.

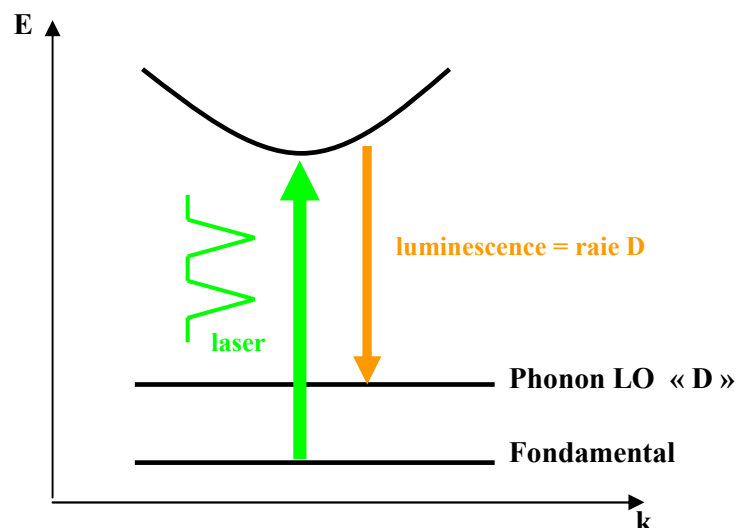


Figure [III.1]. Schéma du contrôle cohérent résonnant sur l'exciton purement électronique. La recombinaison de l'exciton conduit à l'émission d'un photon de luminescence ainsi que d'un phonon LO de la chaîne, appelé phonon D.

La deuxième configuration d'excitation étudiée correspond au couplage entre le laser et un état composite. L'état composite est constitué de l'exciton de la configuration précédente et d'un phonon LO de la chaîne. Son énergie est la somme de celle des deux quasi particules. La cascade rapide depuis l'état composite vers l'état exciton est de nature non radiative. Elle s'accompagne de l'émission du phonon dans l'état électronique correspondant à l'exciton. La luminescence de la raie 0-phonon sert cette fois de sonde à la dynamique de relaxation de l'état composite. La nature de cet état est mal connue, mais on s'attend à une dynamique rapide de transition vers l'exciton de l'ordre de la centaine de femtosecondes, d'après des travaux sur des transitions de ce type dans les polymères conjugués [Legrand2008], [Haacke1999]. Dans ce contexte le laser est utilisé en régime femtoseconde et délivre des impulsions dont la largeur en intensité a été mesurée à 140 fs (chapitre II, paragraphe I, A b.2). Le contrôle cohérent de l'état composite donne accès à sa dynamique femtoseconde et permettra d'extraire en particulier son temps de cohérence. La figure [III.2] montre le schéma de l'excitation et de la détection de la luminescence de la raie 0-phonon.

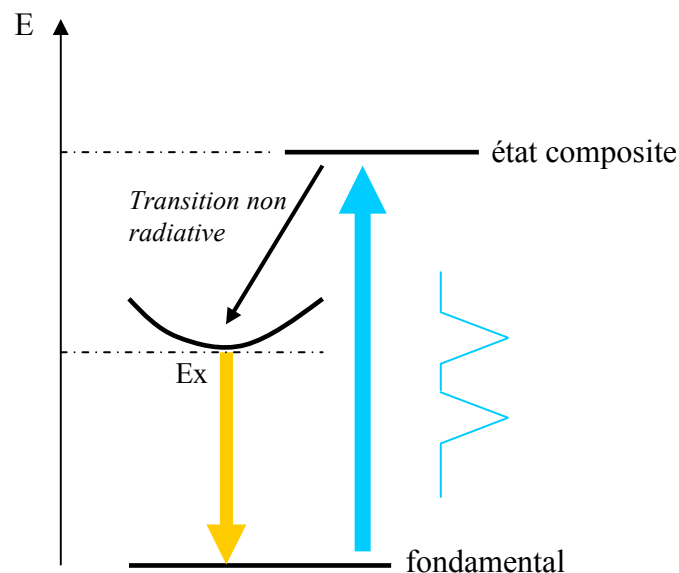


Figure [III.2]. Schéma d'excitation en résonance sur un état composite (exciton, phonon). La cascade rapide et non radiative vers l'exciton se produit dans une gamme de temps subpicoseconde et la luminescence de la raie 0-phonon est détectée.

II- Rappel du principe de l'expérience de contrôle cohérent

Deux impulsions laser sont utilisées pour sonder la dynamique temporelle du système. La première impulsion prépare le système dans une superposition cohérente. La deuxième impulsion interagit avec le système après un certain délai : elle a pour effet de moduler la population de l'état excité, donc l'intensité de la luminescence émise. On rappelle brièvement le protocole de contrôle cohérent : une présentation plus détaillée du principe et du dispositif de contrôle a été donnée au chapitre II, paragraphe III. A.

Les étapes successives de l'expérience de contrôle cohérent sont les suivantes :

- en premier lieu on cherche un signal de luminescence provenant d'une chaîne unique. Pour la configuration d'une excitation résonnante sur l'exciton purement électronique, on détecte la raie D, tandis que pour l'autre configuration la détection se fait par le spectre de la raie 0-phonon. On discrimine la raie homogène associée à un objet unique de celle, inhomogène, d'un ensemble de chaînes, par le profil du spectre de luminescence enregistré : on attend pour une chaîne unique un spectre lorentzien dont la largeur à mi-hauteur est bien déterminée à la température de l'expérience (chapitre I) ;
- le délai τ entre les deux impulsions est fixé au moyen de la ligne à retard de l'interféromètre stabilisé, dont le fonctionnement est expliqué au chapitre II ;
- on effectue l'acquisition d'une première série de spectres de luminescence en faisant varier le déphasage φ entre les deux impulsions ;
- pour une nouvelle valeur de τ on répète cette procédure, et on continue de la sorte jusqu'à ne plus pouvoir détecter de variation significative d'intensité de luminescence lorsque φ varie.

Dans une expérience de contrôle cohérent on dispose finalement d'une douzaine de spectres pour chaque délai τ : un spectre correspond alors à une valeur de la variable φ . On réalise en pratique ces acquisitions pour typiquement quatre ou cinq valeurs de τ .

De façon à synthétiser l'information contenue dans l'ensemble de ces mesures on peut associer un contraste défini par :

$$C(\tau) = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}},$$

où I_{\max} et I_{\min} désignent, à τ donné, les valeurs extrémales prises par l'intensité des spectres de la raie D, par exemple, lorsque l'on fait varier φ continûment. Le contraste ne représente pas une grandeur fondamentale de l'évolution du système. Il apparaît en revanche comme un indicateur expérimental du temps caractéristique de la relaxation, étroitement lié au temps de cohérence T_2 de l'état excité photocréé.

III- Résultats expérimentaux et analyses

La première étape de l'interaction entre la chaîne et les deux impulsions du laser correspond au couplage entre l'état fondamental et les états $k \sim 0$ de l'exciton capables d'absorber un photon. L'absorption d'un photon par la chaîne conduit à la formation du paquet d'onde excitonique composé des états à $k \sim 0$ couplés au champ du laser. On rappelle que l'intervalle d'énergie Δ_{rad} et le vecteur d'onde maximal k_{max} de ces états sont fixés par la géométrie de l'expérience de microphotoluminescence : l'estimation faite au chapitre I donne $\Delta_{rad} = 10 \mu\text{eV}$. Le couplage électromagnétique est ainsi défini par l'interaction entre le dipôle exciton et le champ du laser. Aux premiers instants de l'interaction le système évolue de façon cohérente avec l'excitation. La perte de cohérence temporelle opère après quelques fois le temps de cohérence T_2 de l'exciton ainsi photocréé dont on connaît au préalable l'ordre de grandeur : il vaut typiquement quelques picosecondes. Le mécanisme sous-jacent est attribué à la dynamique de thermalisation de l'exciton avec la matrice environnante engendrée par le couplage au réservoir de phonons acoustiques de la matrice (chapitre I), [Singh2000]. Le processus qui met en jeu la diffusion de l'exciton par les phonons acoustiques du réservoir est donc supposé incohérent.

Lors du contrôle cohérent de l'exciton, on considère l'état du système après le passage des deux impulsions. Pour des instants inférieurs au temps de vie effectif T_1 l'ensemble des états k de la bande évolue irréversiblement vers un équilibre thermodynamique, la matrice jouant le rôle de thermostat. Une fois cet équilibre pratiquement atteint, l'émission spontanée vers l'état D (le phonon optique émis dans l'état fondamental électronique) conduit au spectre de la raie D.

A. Excitation résonnante sur l'exciton à $\lambda_0 = 543 \text{ nm}$

a. Image de la luminescence de la raie D

Pour compléter les analyses de spectres, des images de la luminescence de la raie D ont été réalisées au moyen du spectromètre fonctionnant en mode imageur. La figure [III.3] indique un profil caractéristique d'une raie homogène à $T = 4 \text{ K}$. L'axe horizontal donne la lecture du spectre de la raie D semblable à ceux présentés au chapitre I et l'axe vertical correspond à l'axe z de la chaîne dans l'échantillon. Le profil de la raie est lorentzien et sa largeur à mi-hauteur de la raie vaut $0,4 \text{ nm}$ à 4 K ; il est d'autre part reproduit à l'identique quelque soit la valeur de z à laquelle l'émission a lieu. Ces faits attestent que la chaîne émettrice est unique.

Du point de vue spatial, le signal provient d'un segment d'une longueur d'environ $12 \mu\text{m}$. Connaissant la calibration d'un pixel (chapitre II, paragraphe II, C. b) on peut en extraire la longueur de la chaîne. Dans l'exemple de la figure [III.3] la chaîne a une longueur d'environ 10 à $12 \mu\text{m}$.

Sachant que l'émission D, en tant que canal de relaxation de l'exciton à $k \sim 0$, reflète la population de ce dernier, l'image rend compte de l'extension spatiale de la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton. Le centre de masse est étendu sur la quasi-totalité de la chaîne, avec un profil de courbe piquée en son centre. L'observation s'accorde avec l'interprétation de l'exciton en tant que quasi-particule unique réellement 1D et étendue [Dubin2006]. La fonction d'onde du centre de masse de l'exciton échappe ainsi à tout phénomène de piégeage, susceptible d'apparaître au voisinage d'un défaut ou de fluctuations du potentiel électrostatique $V(z)$ le long de la chaîne dues à la matrice environnante.

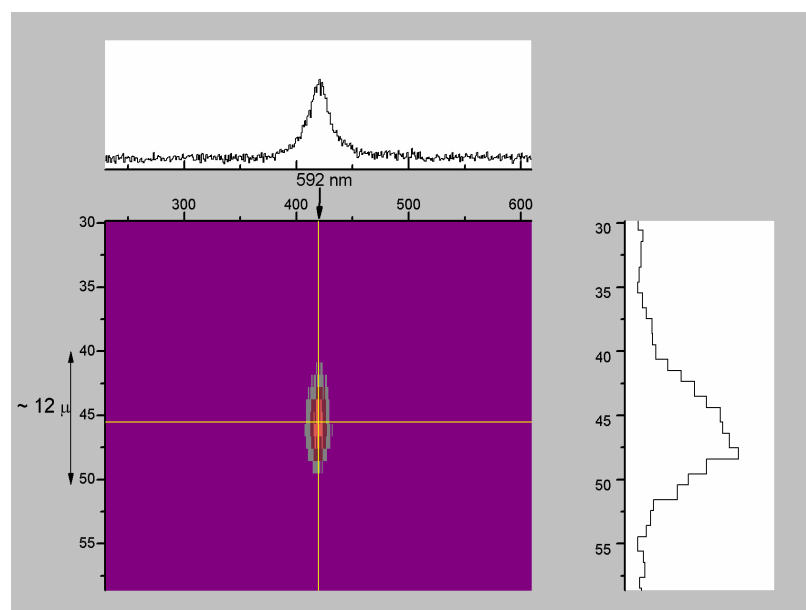


Figure [III.3]. Spectre (profil supérieur) et image (profil de droite) de la raie D de luminescence d'une chaîne unique à $T = 4 \text{ K}$. L'axe horizontal représente l'énergie E (ou la longueur d'onde) des photons émis et l'axe vertical celui de la chaîne. Le profil lorentzien du spectre et sa largeur à mi-hauteur de $0,4 \text{ nm}$ traduisent le caractère homogène de la raie D.

b. Le problème de la nature de l'émission D

Afin de pouvoir analyser les résultats du contrôle cohérent on se pose la question de l'origine de l'émission de la raie D qui sert de sonde. Tout d'abord, on rappelle un résultat fondamental donné au chapitre I concernant cette émission vibronique : la recombinaison est permise pour tous les états k de la bande d'exciton. Deux types de contributions à la luminescence de la raie D sont donc envisageables. En notant E_1 l'énergie de l'état $k = 0$, la première contribution correspond à l'émission depuis les états photocréés dans l'intervalle $[E_1, E_1 + \Delta_{rad}]$ et la seconde à l'émission depuis les états non couplés au laser dans l'intervalle $[E_1 + \Delta_{rad}, E_1 + \Delta_{rad} + \Delta_{D-rad}]$. Le schéma de la figure [III.4]

résume les différentes contributions à la luminescence de la bande de l'exciton, en particulier pour la raie D.

Pendant la durée du contrôle, il reste donc à déterminer quels sont les états k effectivement occupés dans la bande. Bien que non couplés à la lumière incidente en absorption d'après les règles de sélection en E et k certains états k sont peuplés durant la phase de la thermalisation de l'exciton avec la matrice. Le régime transitoire de l'exciton doit ainsi conduire à un équilibre dans lequel un certain nombre des états de la bande sont peuplés thermiquement de façon significative. La dynamique intrabande de l'exciton est un problème complexe à prendre en compte pour interpréter l'expérience de contrôle cohérent. On considère que la diffusion de l'exciton par les phonons acoustiques de la matrice joue un rôle déterminant dans la relaxation et une approche relativement simple du problème sera donnée dans le modèle à quatre niveaux présenté au paragraphe c3.

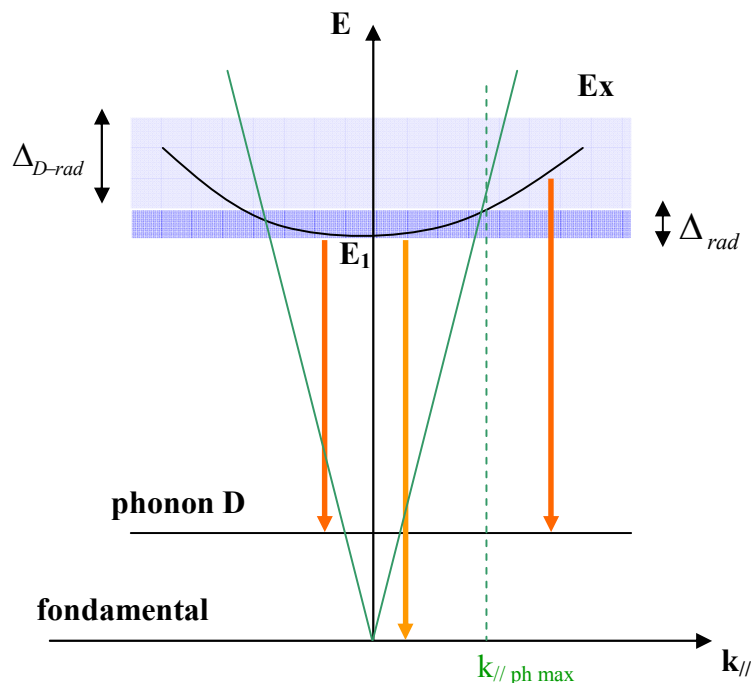


Figure [III.4]. Schéma des différentes contributions de la bande de l'exciton à la luminescence de la raie D. Les états de la bande couplés au rayonnement en absorption vérifient $k < k_{// \text{ ph max}}$ et sont compris dans un intervalle d'énergie de largeur $\Delta_{\text{rad}} = 10 \mu\text{eV}$. La luminescence de la raie D provient d'une portion plus importante d'états k associés à un intervalle d'énergie de largeur $\Delta_{\text{rad}} + \Delta_{\text{D-rad}}$.

La phase de thermalisation est associée à la perte de cohérence temporelle de l'exciton et elle a une durée de l'ordre de la picoseconde. Le système évolue ensuite, sur une échelle de temps plus longue, vers une recombinaison radiative de l'ensemble de ces états associée à l'émission de la raie D. L'efficacité ou la vitesse d'activation du canal de relaxation intrabande doit alors dépendre de la température et on cherchera à évaluer cette dépendance.

Le paragraphe c3 présente un modèle de dynamique qui tient compte d'une fuite depuis l'exciton photocréé à $k \sim 0$ vers les autres niveaux de la bande d'énergie supérieure, ainsi que de la fuite réciproque de ces derniers vers l'exciton à $k \sim 0$. Dans ce modèle, les taux de transfert choisis sont

compatibles avec la structure de bande 1D des états k et leur occupation à l'équilibre thermodynamique.

c. Expériences de contrôle cohérent : aspects temporels

c1. Déclins de contraste de la luminescence de la raie D

Le maximum de la luminescence de la raie D est obtenu lorsque les deux impulsions sont en phase ($\varphi = 0$) et le minimum lorsque les deux impulsions sont en opposition de phase ($\varphi = \pi$). Le contraste est déduit des extrema par :

$$C(\tau) = \frac{I_D(\tau;0) - I_D(\tau;\pi)}{I_D(\tau;0) + I_D(\tau;\pi)}$$

La figure [III.5] montre les déclins de ce contraste mesurés sur une même chaîne (carrés pleins) à $T = 4$ K et $T = 8$ K. Chaque déclin expérimental est superposé à un ajustement numérique (pointillés) issu d'un modèle développé au paragraphe c3. et la valeur de T_2 extraite dans le cadre du modèle est annoncée pour les deux déclins. Le signal de contraste résultant de l'interférence entre les deux impulsions laser est défini par :

$$C_{laser}(\tau) = \frac{I_{laser}(\tau;0) - I_{laser}(\tau;\pi)}{I_{laser}(\tau;0) + I_{laser}(\tau;\pi)}$$

où I_{laser} représente l'intensité du doublet d'impulsions : la courbe correspondante est ajoutée sur le graphe (carrés vides).

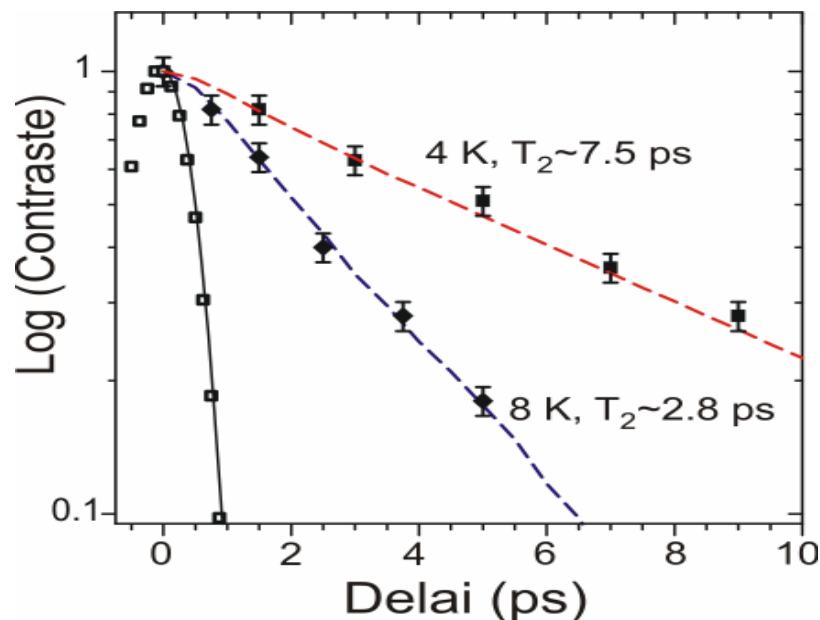


Figure [III.5]. Déclins de contraste obtenus sur une même chaîne à $T = 4$ K et $T = 8$ K. Les déclins expérimentaux (carrés pleins) sont superposés aux ajustements numériques du modèle du paragraphe c.3 (en pointillé), ainsi que le contraste de l'interférence entre les deux impulsions (carrés vides) [Holcman2011].

Le contraste d'intensité qui résulte de la superposition des deux impulsions laser (contraste C_{laser}) est très faible au-delà de $\tau = 1$ ps, lorsque le recouvrement entre les deux impulsions devient négligeable. Les mesures de déclin de la luminescence sont donc significatifs pour $\tau > 1$ ps et ne résultent pas de l'effet d'interférences modulant l'intensité de l'excitation dans le spot laser.

Les résultats montrent que le contrôle opère effectivement et les déclin font apparaître une évolution au profil exponentiel dont le temps caractéristique est relié à T_2 (modèle du paragraphe c.3). Comme attendu, le temps de déclin diminue avec la température, la diffusion avec le bain de phonons acoustiques de la matrice étant d'autant plus efficace que la température augmente.

c2. Profils de la luminescence de la raie D

Pour un délai donné entre les pulses, l'intensité intégrée dans le temps de la raie D est mesurée quand la phase relative est scannée entre 0 et 2π . Comme le montre la figure [III.6], l'intensité oscille en fonction du déphasage entre les deux impulsions.

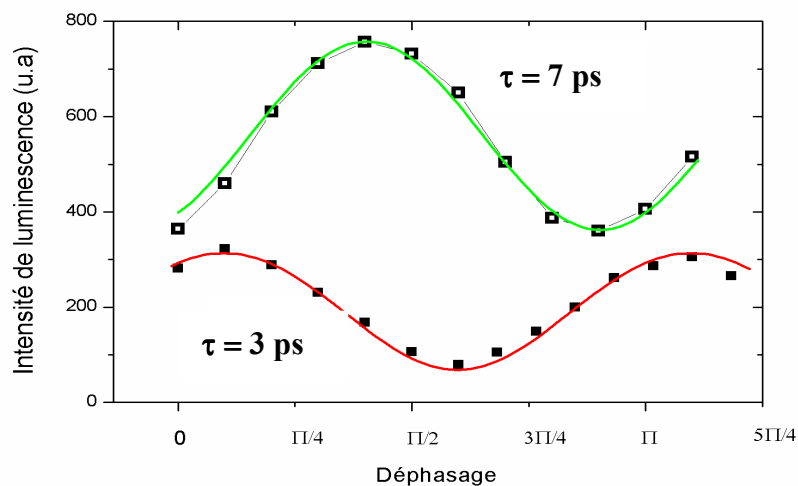


Figure [III.6]. Intensité de la luminescence de la raie D en fonction du déphasage entre les impulsions pour les deux délais $\tau = 3$ ps et $\tau = 7$ ps. Les intensités mesurées (carrés noirs) sont superposées aux résultats du modèle du paragraphe c3, lignes de couleur. La température est 4 K.

Il est toujours observé que la position des deux extrema consécutifs de l'intensité correspond à un déphasage de π . L'évolution de la luminescence est qualitativement de même nature que l'oscillation de Rabi pour le système à deux niveaux [CagnacFaroux], [AllenEberly], à la seule différence que l'amortissement dû à la valeur finie de T_2 entraîne une extinction partielle, et non totale, de la luminescence.

A partir des extrema de la courbe de la figure [III.6], le contraste est lisible directement. On trouve pour $\tau = 3$ ps un contraste $C(3 \text{ ps}) = 0,73$, et pour $\tau = 7$ ps $C(7 \text{ ps}) = 0,39$.

c3. Modèle à quatre niveaux

On commence par rappeler le schéma des différentes contributions de la bande d'exciton correspondant à l'émission de la raie D (retour à la figure III.4).

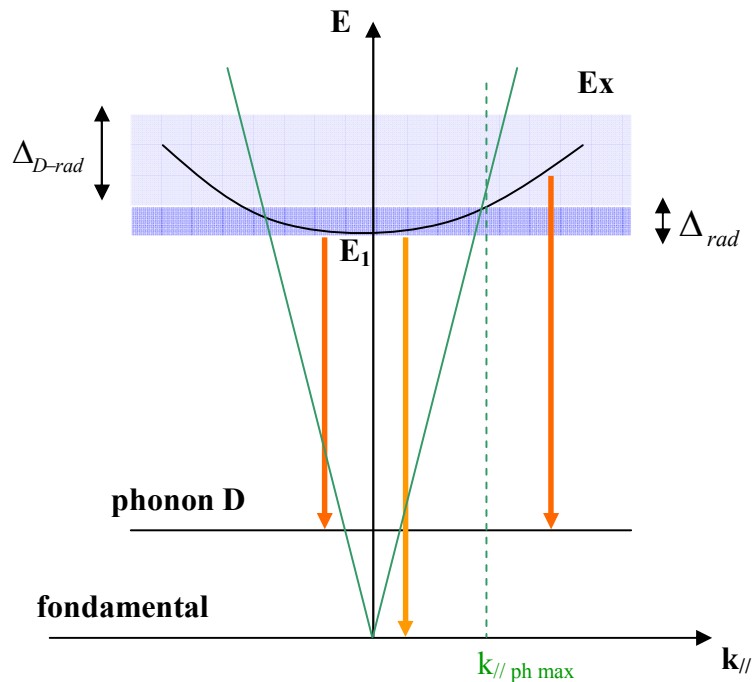


Figure [III.4]. Schéma représentant les différentes contributions de la bande de l'exciton à la luminescence de la raie D.

En vue d'interpréter les résultats des spectres de la raie D obtenus par le contrôle cohérent de l'exciton, on propose un modèle à quatre niveaux discrets permettant de distinguer les deux types d'états émetteurs de la bande de l'exciton. L'état $|1\rangle$ représente l'ensemble des états $k \sim 0$ contenus dans la bande d'énergie Δ_{rad} et couplés au rayonnement en absorption et donc initialement photocréés. L'état $|2\rangle$ représente quant à lui l'ensemble des autres états $k > k_{// \text{ ph max}}$ de la bande d'énergie Δ_{D-rad} , peuplés pendant la phase de thermalisation. Les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ contribuent tous deux à l'émission de la raie D. On modélise ici une fuite depuis l'état $|1\rangle$ vers l'état $|2\rangle$ par le taux de transfert $k_{up} = 1/T_{up}$. De façon réciproque, une fuite de la population de l'état $|2\rangle$ vers l'état $|1\rangle$ est prise en compte par $k_{down} = 1/T_{down}$. En parallèle du transfert d'énergie intrabande les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ se désexcitent tous deux vers l'état D correspondant à l'état final du système dans le mécanisme d'émission de la raie D. Ce modèle à quatre niveaux est schématisé sur la figure [III.7]

On spécifie les valeurs des paramètres utilisés dans le modèle. Le temps de vie effectif de l'exciton est fixé à $T_1 = 80$ ps. Le processus d'émission spontanée de l'exciton vers l'état fondamental est supposé indépendant de k , et on choisira donc la même valeur de T_1 pour les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Il est

effectivement observé expérimentalement que le temps caractéristique de déclin de la luminescence est le même tant pour la raie zéro-phonon que pour la raie D.

Les paramètres k_{up} et k_{down} désignent les probabilités par unité de temps de transfert de populations de $|1\rangle$ vers $|2\rangle$ et de $|2\rangle$ vers $|1\rangle$ respectivement. Par définition, les temps de relaxation associés à ces transferts sont donc : $T_{up} = 1/k_{up}$, $T_{down} = 1/k_{down}$. Nous supposons que $T_{up} \ll T_1$ et $T_{down} \ll T_1$. Cette hypothèse peut être justifiée dans un modèle d'interaction entre l'exciton et le bain de phonons acoustiques de la matrice, développé dans [Dubin2002]. Le modèle montre en effet que la dynamique de thermalisation est dans la gamme picoseconde, ce qui est compatible avec un couplage exciton-phonon mettant en jeu des potentiels de déformation de typiquement quelques eV.

De plus, à une température donnée, le rapport $r = k_{up}/k_{down}$ est supposé refléter celui des populations des états $|2\rangle$ et $|1\rangle$ à l'équilibre : en l'absence de relaxation via le canal de recombinaison radiative, le rapport des populations $\frac{\rho_{22}}{\rho_{11}}$ tend vers r à temps infini.

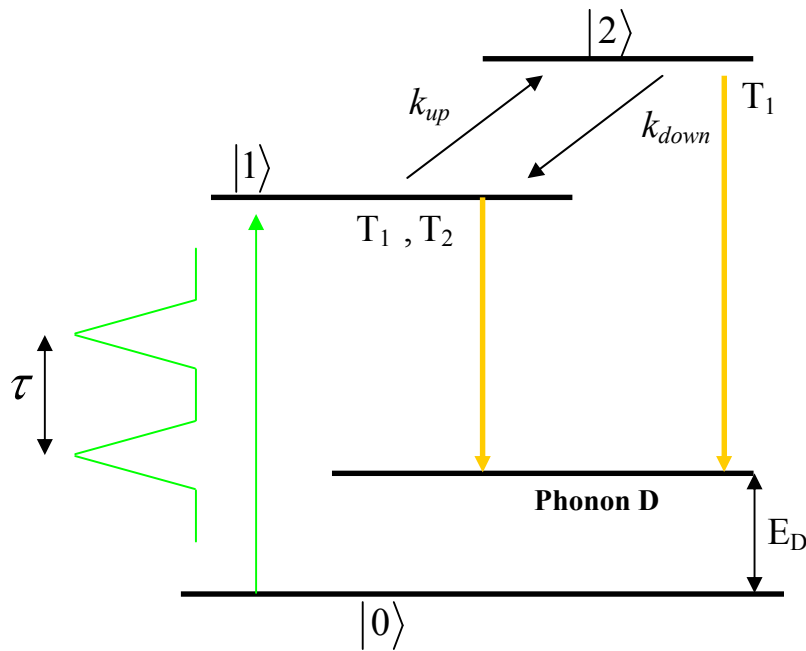


Figure [III.7]. Schéma du modèle à quatre niveaux. Les deux impulsions laser couplent l'état fondamental (état 0) aux états k de l'exciton capables d'absorber un photon (état $|1\rangle$ de temps de cohérence T_2). Un transfert d'énergie entre cet état et les autres états de la bande (état $|2\rangle$) est pris en compte par les constantes $k_{up} = 1/T_{up}$ et $k_{down} = 1/T_{down}$. Les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ participent à l'émission de la raie D avec le même temps de vie effectif T_1 .

L'égalité $r = k_{up}/k_{down} = \rho_{22,\infty}/\rho_{11,\infty}$ sera supposée vérifiée et on peut alors estimer la valeur de r à une température donnée. En considérant une distribution continue des états k pour un système parfaitement 1D, la densité d'état en énergie s'exprime, à une constante près, par $D(E) \propto 1/\sqrt{E - E_1}$, où E_1 désigne l'énergie de l'état $k = 0$ de l'exciton. En tant que bosons, la loi de distribution choisie

pour la probabilité d'occupation, $n(E)$, des états excitoniques à l'équilibre thermodynamique est celle de Maxwell-Boltzmann, déduite de celle de Bose-Einstein dans la limite des températures élevées où $(E - E_1)/k_B T$ est petit :

$$n(E) = \exp\left[-\left(\frac{E - E_1}{k_B T}\right)\right].$$

On peut alors exprimer le rapport $r(T)$ sous la forme :

$$r(T) = \frac{\int_{E_1 + \Delta_{rad}}^{\infty} D(E) \exp\left[-\left(\frac{E - E_1}{k_B T}\right)\right] dE}{\int_{E_1}^{E_1 + \Delta_{rad}} D(E) \exp\left[-\left(\frac{E - E_1}{k_B T}\right)\right] dE},$$

où le numérateur représente les états $|2\rangle$ peuplés à l'équilibre thermodynamique et le dénominateur, les états $|1\rangle$ couplés au laser. A une température donnée, le rapport des paramètres k_{up} et k_{down} est fixé par $r(T)$.

Avec une telle modélisation de la relaxation intrabande de l'exciton, on peut seulement garantir une valeur correcte du rapport $r(T)$ à temps long. En revanche la dynamique du système dans la gamme de temps $T_{up} = 1/k_{up}$ n'est pas rigoureusement représentative de la dynamique de thermalisation réelle. L'obtention de cette dernière nécessiterait l'emploi d'un modèle plus élaboré de couplage aux phonons acoustiques de la matrice, en utilisant par exemple les équations cinétiques de Boltzmann hors d'équilibre [Piermarocchi1996].

La plus grande difficulté est liée à la gestion du grand nombre de paramètres du modèle, et si possible sa réduction maximale en vue des simulations :

T_1 est bien connu dans le système car il a été mesuré pour un ensemble de chaînes isolées [Lécuyer 2002]. Par contre, dans ces travaux, la résolution des expériences est de plusieurs picosecondes et ne permet pas de mettre en évidence les dynamiques ultrarapides qui résultent de la thermalisation et qui seront discutées ci-après.

T_2 est un paramètre libre du modèle et représente le temps de cohérence de l'exciton.

Le rapport T_{up} / T_{down} est fixé à température donnée, donc T_{up} est aussi un paramètre indépendant du modèle.

La recombinaison radiative, caractérisée par T_1 , ainsi que la diffusion intrabande, constituent deux canaux parallèles qui tendent à faire disparaître l'état 1, donc qui limitent intrinsèquement sa cohérence temporelle, donc T_2 . Il est toujours possible de définir un temps T_1' selon :

$$T_1' = T_1 T_{up} / (T_1 + T_{up}).$$

Les processus de déphasage pur, n'impliquant pas de relaxation en énergie, doivent également être pris en compte et contribuent à déterminer T_2 selon : $1/T_2 = 1/2T_1' + 1/T_2^*$.

Dans le modèle présenté, seule la connaissance concomitante de T_2 et T_1' , donc de T_2 et de T_{up} (T_1 est connu), permet d'accéder à T_2^* . Les deux paramètres libres du modèle T_2 et T_{up} permettent de remonter à T_2^* par différence, pour tout couple (T_2, T_1') satisfaisant à l'ajustement des données expérimentales.

Dans la limite où $T_2^* \gg T_1'$, T_2 s'identifie à $2T_1'$ et il subsiste un unique paramètre ajustable T_{up} . Autrement dit, si les processus de déphasage purs impliquent des temps de relaxation longs, T_2 est simplement lié à la dynamique de thermalisation par la relation $T_2 \sim 2T_{up}$.

Certaines simulations seront conduites dans cette limite pour des raisons de simplification, bien qu'à l'heure actuelle aucune démonstration expérimentale ne vienne pour l'instant appuyer cette hypothèse. Les couples de valeurs (T_2, T_{up}) compatibles avec les mesures de contrastes seront discutés et le champ de valeurs acceptables encadré, eu égard aux propriétés du système.

c4. Equations de Bloch optiques et résolution numérique

Les équations de Bloch optiques constituent un outil adapté à l'étude d'un système quantique unique couplé à un environnement macroscopique et soumis à un grand nombre de mesures dans le temps. Tout d'abord, on fait l'hypothèse d'un laser idéalement résonnant sur la transition $|0\rangle - |1\rangle$ entre l'état fondamental et l'exciton. On pose donc $\hbar\omega_{01} = E_1 - E_0 = \hbar\omega$ où E_0, E_1 sont les énergies propres des états $|0\rangle$ et $|1\rangle$, et ω la pulsation du laser. L'effet d'un éventuel désaccord de pulsation est discuté dans l'annexe B pour le modèle à deux niveaux. Il ressort de l'étude que le désaccord de fréquence n'engendre pas de modification sur les mesures de la luminescence. Dans le modèle présent, bien que deux niveaux d'énergies distinctes E_1 et E_2 correspondent aux deux états excités $|1\rangle$ et $|2\rangle$, on considère ce résultat toujours valable. La justification repose sur la comparaison entre l'écart d'énergie $\delta E = E_2 - E_1$ des deux états excités et le désaccord de pulsation ou detuning δ . En effet, δE vaut typiquement 100 μeV (bien inférieur à 4 K à $k_B T = 345 \mu\text{eV}$). En comparaison, le désaccord de pulsation vaut typiquement 1 meV (les valeurs sont précisées dans l'annexe B), et on vérifie bien $\delta > \delta E$.

La dynamique du système est traitée avec le formalisme de l'opérateur densité, dont la définition générale et les propriétés sont données à l'annexe A, paragraphe b1. L'opérateur densité est hermitique et son développement sur les états $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ s'écrit :

$$\hat{\rho} = \rho_{00}|0\rangle\langle 0| + (\rho_{01}|0\rangle\langle 1| + c.c.) + (\rho_{02}|0\rangle\langle 2| + c.c.) + \rho_{11}|1\rangle\langle 1| + (\rho_{12}|1\rangle\langle 2| + c.c.) + \rho_{22}|2\rangle\langle 2|$$

On déduit l'équation pilote du système à partir de l'équation de Schrödinger. Sans terme de relaxation, l'équation pilote s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]}$$

Le hamiltonien \hat{H} du système est la somme du hamiltonien propre du système formé par les niveaux $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ et du hamiltonien d'interaction entre l'exciton 1 et le laser : $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$. Le hamiltonien propre du système est noté \hat{H}_0 , il vérifie :

$$\hat{H}_0|0\rangle = E_0|0\rangle, \quad \hat{H}_0|1\rangle = E_1|1\rangle, \quad \hat{H}_0|2\rangle = E_2|2\rangle,$$

avec E_0, E_1 et E_2 les énergies propres des états $|0\rangle, |1\rangle$ et $|2\rangle$.

On choisit une interaction dipolaire électrique : $\hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}(t)$ et on exprime donc le hamiltonien du système comme :

$$\hat{H} = E_0|0\rangle\langle 0| + E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2| - \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)|0\rangle\langle 1| - \vec{\mu} \cdot \vec{E}^*(t)|1\rangle\langle 0|,$$

où $\vec{\mu}$ a été pris réel, du fait de la polarisation rectiligne du laser. Le champ du doublet d'impulsions s'écrit $E(t) = E_0 \varepsilon(t) \cos \omega t + E_0 \varepsilon(t - \tau) \cos \omega(t - \tau + \varphi)$, où $\varepsilon(t) = \text{sech}(t/t_p)$, représente le champ électrique d'une impulsion laser dont l'enveloppe a une forme sécante hyperbolique ; t_p est choisi de sorte à obtenir un profil d'intensité ayant une largeur à mi-hauteur de ~ 1 ps.

En prenant comme origine des énergies l'énergie de l'état fondamental, le hamiltonien du système {exciton, rayonnement} s'exprime sous la forme matricielle suivante dans la base des états propres $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}} = \begin{pmatrix} 0 & -\mu E(t) & 0 \\ -\mu E^*(t) & E_1 & 0 \\ 0 & 0 & E_2 \end{pmatrix}.$$

Avec la prise en compte de l'opérateur de relaxation notés $\hat{\gamma}$ l'équation de la matrice densité devient :

$$\boxed{\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] - \hat{\gamma} \hat{\rho}}$$

On déduit les équations de Bloch optiques pour l'évolution des populations ρ_{00}, ρ_{11} et ρ_{22} , ainsi que celle de la cohérence ρ_{01} entre l'état fondamental et l'état de l'exciton couplé au laser en absorption :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{00}}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} (\mu \rho_{10} E(t) - \mu \rho_{01} E^*(t)) + \frac{1}{T_1} (\rho_{11} + \rho_{22}) \\ \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} (\mu \rho_{10} E(t) - \mu \rho_{01} E^*(t)) - \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{up}} \right) \rho_{11} + \frac{1}{T_{down}} \rho_{22} \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} &= \frac{1}{T_{up}} \rho_{11} - \frac{1}{T_1} \rho_{22} - \frac{1}{T_{down}} \rho_{22} \\ \frac{\partial \rho_{01}}{\partial t} &= (i\omega_{10} - \frac{1}{T_2}) \rho_{01} - \frac{i\mu_{01}}{\hbar} E(t) (\rho_{00} - \rho_{11}) \end{aligned}$$

La conservation de la population de l'exciton créé s'exprime par la condition :

$$\frac{\partial \rho_{00}}{\partial t} + \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} + \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = 0.$$

Afin de simplifier le système différentiel obtenu, on utilise l'approximation séculaire ou « RWA » (Rotating Wave Approximation). Le principe de la RWA, son application et sa

justification sont expliqués en détails dans l'annexe A, b6. pour le système à deux niveaux. Le traitement effectué ici est tout à fait similaire. Le système des équations de Bloch optiques montre que l'évolution libre du terme de cohérence $\rho_{01} = \rho_{10}^*$ est proportionnelle à $e^{i\omega_{10}t}$. D'autre part, en notation complexe, le champ des deux impulsions s'écrit :

$$E(t) = E_0 \varepsilon(t) \left(\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) + E_0 \varepsilon(t - \tau) \left(\frac{e^{i\omega(t-\tau)+\varphi} + e^{-i\omega(t-\tau)+\varphi}}{2} \right)$$

A la résonance, c'est-à-dire pour $\omega = \omega_{10}$, chaque équation différentielle contient deux termes qui varient à la pulsation 2ω , provenant des deux impulsions. Ces deux termes ont une contribution négligeable à la résonance (la justification de ce résultat est donné au paragraphe b6. de l'annexe A).

Le système obtenu après sélection des termes se réécrit en posant $\Omega_0 = \mu E_0 / \hbar$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{00}}{\partial t} &= \frac{i\Omega_0}{2} (\rho_{10} (\varepsilon(t) e^{i\omega t} + \varepsilon(t - \tau) e^{i\omega(t-\tau)} e^{i\varphi}) - c.c) + \frac{1}{T_1} (\rho_{11} + \rho_{22}) \\ \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} &= -\frac{i\Omega_0}{2} (\rho_{10} (\varepsilon(t) e^{i\omega t} + \varepsilon(t - \tau) e^{i\omega(t-\tau)} e^{i\varphi}) - c.c) - \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{up}} \right) \rho_{11} + \frac{1}{T_{down}} \rho_{22} \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} &= \frac{1}{T_{up}} \rho_{11} - \frac{1}{T_1} \rho_{22} - \frac{1}{T_{down}} \rho_{22} \\ \frac{\partial \rho_{10}}{\partial t} &= \left(-i\omega_{10} - \frac{1}{T_2} \right) \rho_{10} + \frac{i\Omega_0}{\hbar} (\varepsilon(t) e^{i\omega t} + \varepsilon(t - \tau) e^{i\omega(t-\tau)} e^{i\varphi}) (\rho_{00} - \rho_{11}) \end{aligned}$$

On souhaite transformer le système différentiel précédent en un nouveau système privé des termes oscillant « rapidement » à la pulsation ω du laser. On effectue ainsi un changement de variable analogue à celui utilisé pour le système à deux niveaux simple sans relaxation appelé parfois « passage dans la base tournante ». Le changement de variable concerne le terme de cohérence, et on pose : $\sigma_{10} = \rho_{10} e^{i\omega t}$. En se plaçant à la résonance pour $\omega = \omega_{10}$, on aboutit au système final à résoudre :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{00}}{\partial t} &= \frac{i\Omega_0}{2} (\sigma_{10} (\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau) e^{i\varphi}) - c.c) + \frac{1}{T_1} (\rho_{11} + \rho_{22}) \\ \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} &= -\frac{i\Omega_0}{2} (\sigma_{10} (\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau) e^{i\varphi}) - c.c) - \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{up}} \right) \rho_{11} + \frac{1}{T_{down}} \rho_{22} \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} &= \frac{1}{T_{up}} \rho_{11} - \frac{1}{T_1} \rho_{22} - \frac{1}{T_{down}} \rho_{22} \\ \frac{\partial \sigma_{10}}{\partial t} &= -\frac{1}{T_2} \sigma_{10} + \frac{i\Omega_0}{2} (\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau) e^{i\varphi}) (\rho_{00} - \rho_{11}) \end{aligned}$$

Le passage dans la base tournante présente l'intérêt que le nouveau système évolue de façon sensible uniquement sur des échelles de temps bien supérieures à $1/\omega$. Au cours de la résolution numérique,

on évite de devoir utiliser un pas d'intégration très réduit qui augmente le temps de calcul et qui peut rendre le résultat moins fiable.

Voici finalement la méthode adoptée pour la résolution numérique du modèle à quatre niveaux.

A température donnée, la luminescence est calculée à partir des populations des états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ pour chaque délai :

$$I_D \propto \int (\rho_{11} + \rho_{22}) dt$$

On en déduit le contraste en fonction du délai entre les impulsions :

$$C(\tau) = \frac{I_D(\tau;0) - I_D(\tau;\pi)}{I_D(\tau;0) + I_D(\tau;\pi)}$$

Afin de mieux appréhender la dynamique du système et le rôle des paramètres mis en jeu, nous entreprenons d'abord des simulations dans lesquelles l'excitation est constituée d'une unique impulsion et nous étudions la réponse « libre » du système en particulier le déclin de luminescence de résonance (celle des états couplés au rayonnement en bas de bande), et le déclin de la luminescence D (provenant de tous les états de la bande).

Dans un deuxième temps nous verrons pourquoi malgré le transfert ultra-rapide et incohérent correspondant à la thermalisation, l'expérience de contrôle cohérent qui utilise comme sonde la luminescence D permet de caractériser la dynamique de déphasage des états couplés au rayonnement. Les déclins de contraste expérimentaux seront ensuite ajustés dans des simulations à deux impulsions verrouillées en phase, et les jeux de paramètres compatibles avec les données expérimentales seront discutés.

d. Résultats des simulations

d1 Dynamique de la luminescence sous excitation impulsionnelle

Résultats analytiques

Nous examinons ici la dynamique de la réponse, en termes de populations, du système à quatre niveaux excité par une impulsion unique. Le système d'équations présenté page 98 peut dans un premier temps être modifié de façon à ne considérer que des transferts incohérents entre les états mis en jeu. On se ramène alors à un système de deux équations couplées pour les états 1 et 2 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} &= \left(-\frac{1}{T_{down}} - \frac{1}{T_1}\right) \rho_{22} + \frac{1}{T_{up}} \rho_{11} \\ \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} &= \frac{1}{T_{down}} \rho_{22} - \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{up}}\right) \rho_{11} \end{aligned}$$

ou

$$\begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix} = (M) \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix}$$

On peut alors vérifier que les deux valeurs propres du système associé à la matrice deux par deux du système sont :

$$\lambda_1 = -1/T_1 \quad \text{et} \quad \lambda_2 = -\left(\frac{T_1 + T_{up}}{T_1 T_{up}} + \frac{1}{T_{down}}\right) = -\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{down}}\right) = -\frac{1}{T_{eff}},$$

en posant $T_{eff} = \frac{T_1 T_{down}}{T_1 + T_{down}}$.

Les dynamiques résultantes pour les populations, et que nous retrouverons lorsque T_2 n'est plus nul, sont donc biexponentielles et mettent en jeu les constantes caractéristiques T_1 et T_{eff} .

On constate toujours que la population ρ_{11} décline d'abord avec T_{eff} dans un premier régime, puis avec T_1 aux temps plus longs. Le déclin rapide de ρ_{11} correspond à la montée du signal de ρ_{22} qui décline toujours selon T_1 (voir les illustrations ci-après).

Dans la limite où $T_1 \gg T_{up}$, alors $T_1' \sim T_{up}$ et $T_{eff} \sim (1/T_{up} + 1/T_{down})^{-1}$ soit, avec $r = k_{up} / k_{down} = T_{down} / T_{up}$, $T_{eff} = T_{up} \frac{r}{r+1}$.

Dans le cas général, la relation entre T_{eff} et T_{up} est moins directe d'après la relation donnée plus haut. Néanmoins la mesure de T_{eff} permet toujours, en connaissant T_1 , de remonter à la valeur de T_{up} .

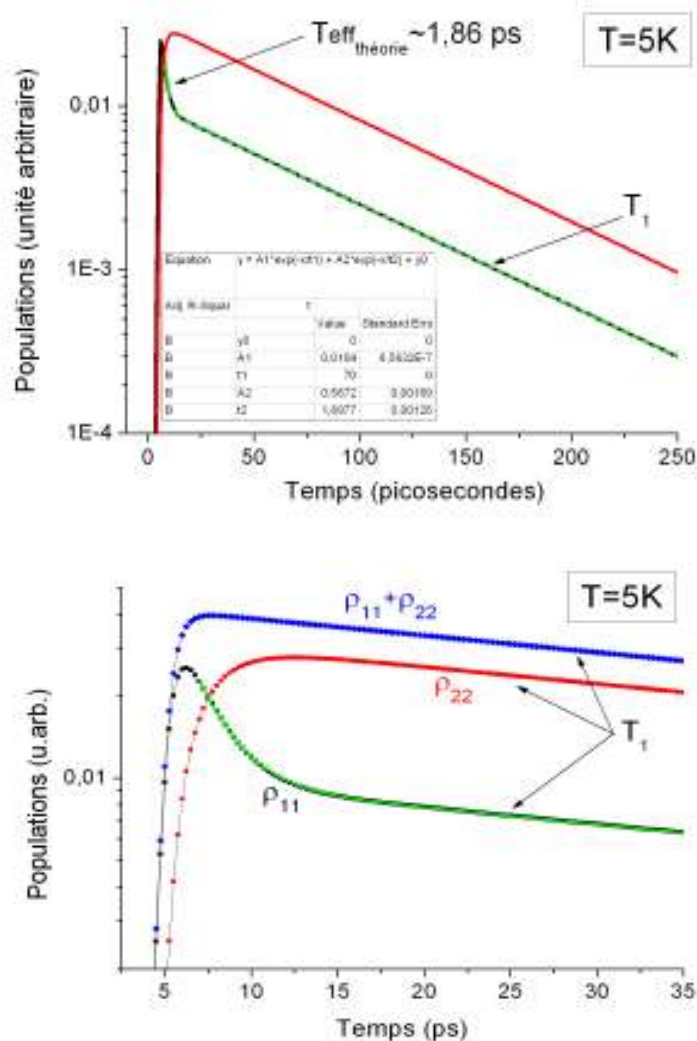
On peut déjà mentionner que T_{eff} est accessible idéalement dans des expériences de luminescence résolues en temps, où le système est excité en résonance à l'énergie $\hbar\omega_{10} = E_1$, et la luminescence détectée à la même longueur d'onde que l'excitation. Cette configuration est délicate car il faut être capable d'isoler les photons de luminescence de ceux issus de la diffusion de la pompe. Au paragraphe e., nous donnerons quelques pistes pour une expérience analogue permettant d'accéder à T_{eff} , donc à T_{up} .

D'autre part, les simulations qui vont suivre montrent que les temps mis en jeu sont de l'ordre de quelques ps, voire la ps, et la résolution procurée par une caméra à balayage de fente est malheureusement insuffisante pour obtenir des résultats fiables. Les expériences de luminescence visant à déterminer T_{eff} doivent donc faire appel à des techniques de type « conversion de fréquence » (« up-conversion »).

Finalement, on observe que la dynamique de luminescence D reste, dans ce modèle, monoexponentielle, en tant que grandeur proportionnelle à la somme $\rho_{11} + \rho_{22}$: c'est bien dans la luminescence de résonance 0-phonon, et non dans la luminescence D, que les effets de diffusion de l'exciton dans la bande peuvent être détectés.

Simulations (situation de couplage faible $\Omega_0 \ll 1 \text{ ps}^{-1}$)

La figure [III.8] montre les courbes de populations (ρ_{11} en vert, ρ_{22} en rouge) calculées à partir du système de la page 98, ainsi que l'ajustement de ρ_{11} par une somme de deux exponentielles décroissantes (courbe en pointillés). Les paramètres choisis sont typiques de ceux rencontrés dans l'expérience de contrôle cohérent à deux impulsions : $T = 5 \text{ K}$, $r = 3,3$, $T_1 = 70 \text{ ps}$, $T_2 = 5 \text{ ps}$, $T_{up} = 2,5 \text{ ps}$ (donc $T_2^* \gg T_{up}, T_2$). On suppose de plus une situation de couplage faible, avec $\Omega_0 \ll 1 \text{ ps}^{-1}$.



Figure[III.8]. Dynamique des populations des états 1 (en vert) et 2 (en rouge) calculées dans le cas d'un couplage incohérent entre les deux états, et ajustement de la population de l'état 1 par une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes. La figure du bas est un agrandissement de celle du haut, pendant les premières dizaines de ps.

La figure [III.9] présente les mêmes simulations mais lorsque l'on augmente T_{up} : les paramètres sont identiques à la situation précédente mais T_{up} est pris égal à 10 ps, ce qui revient à introduire une composante T_2^* participant aux mécanismes de déphasage.

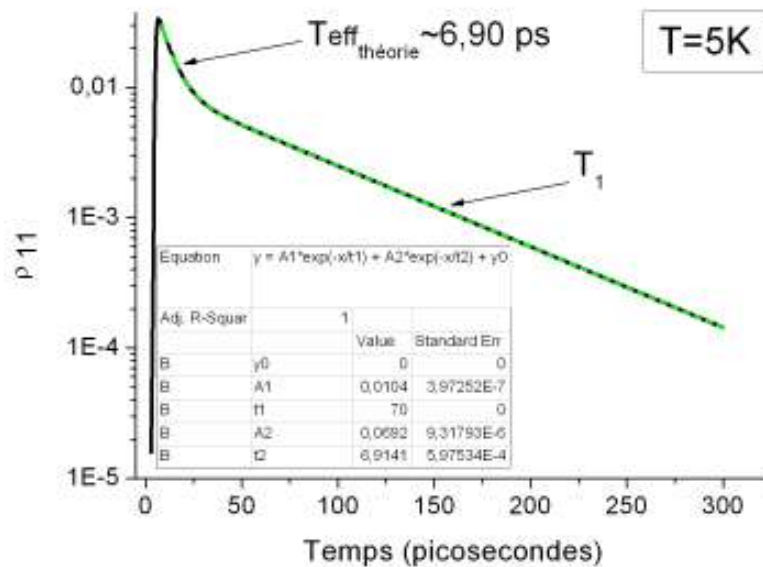


Figure III.9). Dynamique des populations de l'état 1 (en vert) calculée dans le cas d'un couplage incohérent entre les deux états avec T_{up} qui a été rallongé à 10 ps, et ajustement de la population de l'état 1 par une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes.

Sur chaque courbe simulée présentant ρ_{11} est superposé, en vert, un ajustement numérique. Les résultats de cet ajustement sont reportés sans modification dans le tableau inséré près de la courbe : ils sont conformes aux prédictions analytiques données plus haut. (le calcul du temps effectif « rapide » $T_{eff\ théorie} = (1/T'_1 + 1/T_{down})^{-1}$ est reporté à côté des courbes).

d2 La luminescence D comme sonde du contrôle

La problématique abordée ici concerne le mécanisme de diffusion des états préparés par la première impulsion (état 1), vers le haut de la bande. On peut se demander a priori pourquoi le contrôle cohérent, qui utilise toute la luminescence D comme sonde, reste opérant; alors qu'une grande fraction des états émetteurs (de type 2) ont perdu toute relation de phase avec le champ du laser.

Cette question n'est pas réellement pertinente dans le cadre du modèle, car une fois celui-ci posé, il est toujours possible de relier la dynamique de contraste expérimentale à celle déduite des simulations, pour, de toute façon, extraire finalement un temps T_2 des simulations. Ayant conscience de cette difficulté, l'objectif se restreint ici à comprendre pourquoi la dynamique de contraste expérimentale est quasiment toujours déterminée par T_2 .

Nous démarrons donc avec la situation la plus défavorable du point de vue du maintien de la cohérence, c'est-à-dire une fuite la plus rapide possible vers l'état 2. Cette fuite peut a priori se produire avant l'arrivée de la deuxième impulsion.

La situation envisagée correspond à k_{up} « grand », ou T_{up} « petit », elle se produit donc à la limite où

T_2^* devient infini. Alors, $T_{up} = T_{up,min} = T_2 / 2$.

La figure [III.10] présente le résultat numérique des dynamiques des populations à $T = 5$ K (soit $r = 3,3$ dans le modèle), et $\Omega_0 = 0,25 \text{ ps}^{-1}$, correspondant au régime de couplage faible. L'excitation est une paire d'impulsions verrouillées en phase avec une différence de phase $\varphi = 0$ ou $\varphi = \pi$. Les impulsions ont une durée en intensité de 1 ps. La luminescence D est prise comme proportionnelle à la somme $(\rho_{11} + \rho_{22})$.

$T_2 = 5 \text{ ps}$
Couplage $\Omega = 0.25 \text{ ps}^{-1}$

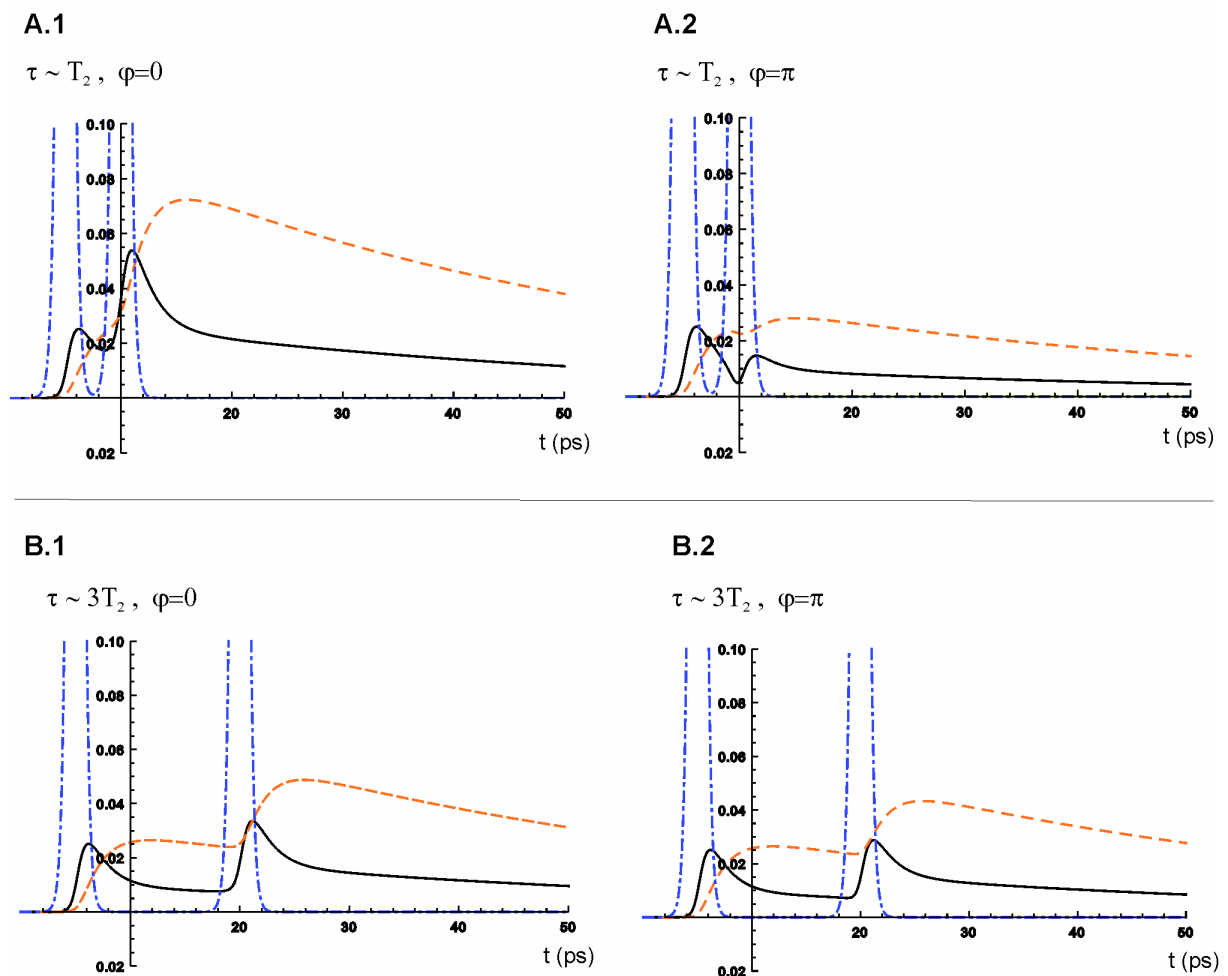


Figure [III.10]. Dynamique des populations des états 0, 1 et 2 dans le modèle à quatre niveaux. La courbe en noir continu représente la population de l'état 1, c'est-à-dire les états couplés au rayonnement. La courbe en orange en pointillés représente la population de l'état 2, ou populations des états "chauds" ayant subi au moins un événement qui affecte la phase. La courbe en bleu en trait mixte représente le profil en intensité des impulsions. Pour le panneau A : $\tau = T_2$. Pour le panneau B : $\tau = 3T_2$.

La simulation montre clairement que le transfert de populations reste fortement dépendant de la différence de phase entre les impulsions, et ce même aux temps courts, puisque T_{up} est contraint à rester proche de T_2 . Le contrôle opéré sur les états de type 1 couplés au rayonnement a une action sur

les états de type 2 : il module la population de ces états malgré l'absence de sensibilité de 2 à la phase de l'impulsion. L'état 1 est contrôlé, et en conséquence du transfert dans un temps comparable à T_2 , la population ρ_{22} reflète la population ρ_{11} .

Si T_{up} est rallongé par rapport à la situation précédente, avec T_2 maintenu, le transfert vers 2 est ralenti et le report de l'effet cohérent devient encore plus efficace.

Globalement, les simulations à deux impulsions du paragraphe suivant indiquent que la constante de déclin du contraste correspond à T_2 .

d3 Simulations des dynamiques de contraste

Nous étudions ici la réponse du système soumis à une double excitation selon que leur phase relative est 0 ou π .

La luminescence de la raie D (intensité I_D) et la dynamique du contraste en fonction de l'espace temporel inter-impulsion $C(\tau)$ sont calculées comme présenté en page 99.

La dynamique de déclin du contraste est représentée sur la figure [III.11], à une température de $T = 15$ K. Le modèle à quatre niveaux conduit dans cet exemple à une dynamique pratiquement monoexponentielle de constante 2 ps $\sim T_2$.

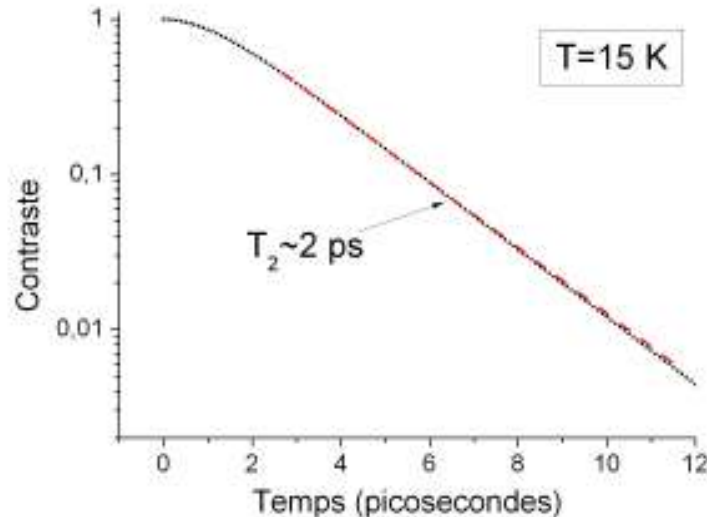


Figure [III.11]. Dynamique de contraste calculée à 15 K ($r \approx 4,3$), $T_1 \approx 95$ ps, $T_2 = T_{up\ min} = T_2/2$. Le calcul pour $T_{up} \approx 10$ ps ($T_2^* = 2,3$ ps) fournit une réponse similaire non superposée par souci de clarté. La courbe tiretée rouge est le meilleur ajustement exponentiel. La durée des impulsions est d'environ 1 ps.

Le résultat principal est le suivant : lorsque les paramètres connus r et T_1 sont fixés, la dynamique de contraste est bien déterminée par T_2 quelque soit la valeur du paramètre T_{up} . Le déclin de contraste est quasi-exponentiel en dehors de la durée de recouvrement des impulsions. Le modèle rend donc compte de la réalité expérimentale ; par contre, il subsiste une indétermination sur la valeur de T_{up} qui

ne peut pas être levée, étant données les informations expérimentales disponibles. Le paramètre T_2^* n'est donc pas accessible.

d4 Comparaison entre la valeur de T_2 mesurée en contrôle cohérent et la valeur extraite de la largeur 0-phonon

Un temps caractéristique τ_0 de relaxation de l'exciton peut être déduit des spectres de la luminescence 0-phonon à partir de la largeur à mi-hauteur Γ_0 extraite de l'ajustement des raies par une lorentzienne. On note ainsi $\tau_0 = \hbar / \Gamma_0$.

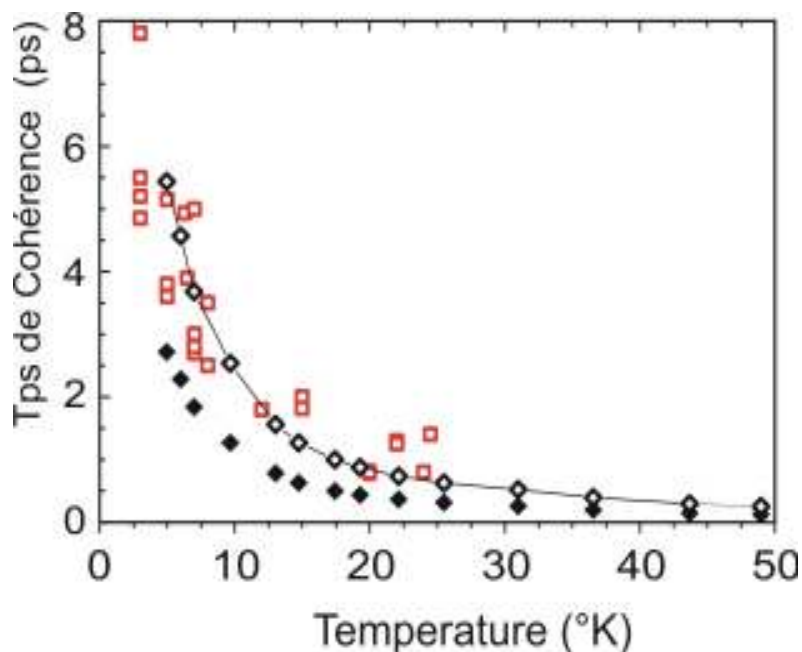


Figure [III.12]. Valeurs de T_2 données par le contrôle cohérent (carrés rouge vides), du temps τ_0 donné par la largeur 0-phonon (carrés noir pleins), et de $2\tau_0$ (carrés noirs vides), en fonction de la température.

En exploitant les spectres on trouve, pour des températures allant jusqu'à 50 K, des valeurs de τ_0 de l'ordre de la picoseconde. Ce temps caractéristique ne peut clairement pas être assimilé au canal radiatif de luminescence, puisque le temps de vie effectif associé, soit T_1 dans le modèle, évolue entre 70 ps et 110 ps entre $T = 5$ K et $T = 25$ K [Lécuyer2002]. La largeur homogène Γ_0 est donc attribuée aux mécanismes de déphasage de l'exciton, et dans ce cas les valeurs de T_2 extraites des expériences de contrôle cohérent doivent correspondre à $2\tau_0$. C'est bien ce qui est observé sur la figure [III.12] où sont représentées les évolutions de T_2 et τ_0 avec la température.

Il y a donc un bon accord entre les résultats obtenus dans les domaines spectral et temporel, compte tenu des incertitudes expérimentales.

On peut noter que l'évaluation des temps de cohérence à partir des déclin de contraste conduit à une incertitude relative de 5 % : dans ces conditions, les barres d'erreur n'ont pas été superposées sur la figure III.12. La dispersion plutôt modérée des valeurs de T_2 à une même température peut être attribuée à une relative homogénéité dans la nature et la force du couplage entre une chaîne donnée et la matrice.

d5 Remarques, discussion

Les expériences de contrôle cohérent rapportées se sont révélées concluantes et le protocole même de contrôle a pu être validé lorsque les deux impulsions sont focalisées en un même point sur la chaîne. Si l'accès au paramètre T_{up} n'est cependant pas possible dans le contexte décrit, on peut tout de même cerner sa valeur.

La dépendance en température de la raie homogène Γ_0 a pu être modélisée, avec un couplage entre l'exciton et les phonons LA de la matrice du cristal de monomère environnant [Dubin2002]. Dans ce travail, τ_0 est défini comme l'inverse d'un taux de transition W , pour une transition entre un état exciton de moment k_z (z désignant l'axe de la chaîne) et un état exciton dont le moment vaut $k_z + q_z$, où q_z est la composante suivant z du phonon LA 3D absorbé. Dans ce schéma, τ_0 s'identifie à T_{up} à une température donnée. Le couplage exciton-phonon est décrit dans le cadre de l'approximation du potentiel de déformation. Les potentiels qui ont conduit aux valeurs de $W = 1/\tau_0 = \Gamma_0/\hbar$, avec τ_0 dans la gamme ps, sont de l'ordre de quelques eV. En notant Dc et Dv les potentiels de déformation pour un électron dans la bande de conduction et pour un trou dans la bande de valence, on a $Dc + Dv = 6$ eV : il s'agit de valeurs raisonnables pour les polydiacétylènes. Ces valeurs permettent de situer T_{up} dans la gamme de temps définie par τ_0 .

L'accès à T_{up} ou à la dynamique rapide attendue aux temps courts peut être envisagée dans des expériences de luminescence résolues en temps. Ces dernières doivent être réalisées avec une résolution subpicoseconde, donc le protocole de conversion de la luminescence semble une technique appropriée. Le schéma naturel consiste en une excitation de la résonance 0-phonon, puis en une étude de la luminescence à la même énergie. Cette opération est difficilement envisageable qui plus est sur un objet unique où il faut être capable de séparer la contribution du signal de luminescence de la diffusion de la pompe. Ainsi, un protocole alternatif doit être envisagé.

Dans un schéma où la pompe est accordée sur une transition vibronique à plus haute énergie, l'état préparé par la lumière est un état composite (exciton, phonon) à l'énergie $E_1 + E_{ph}$.

Dans cette situation, une luminescence 0-phonon est émise. Le processus qui permet au système de passer de l'état préparé par la pompe à un état du bas de la bande (flèche (1) dans la figure III-13 ci-dessous) est rapide devant la dynamique de thermalisation et devant le temps de recombinaison radiative.

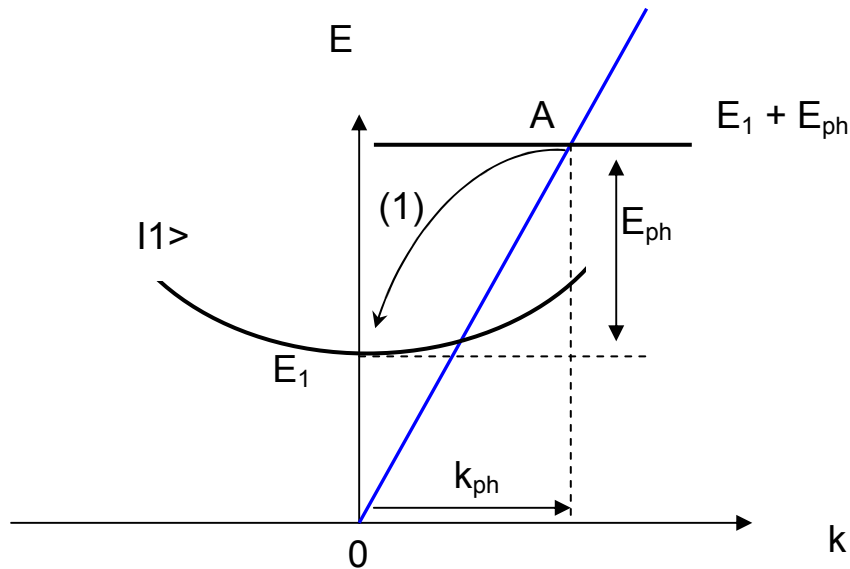


Figure [III.13]. Lors du passage de l'état mixte exciton-phonon (point A) au bas de bande, il y a création d'un phonon d'énergie E_{ph} , de moment k_{ph} et d'un exciton d'énergie E_1 et de $k \approx 0$.

Le temps caractéristique de la relaxation (1) est donné par la période du mode de vie du mode de vibration impliqué, donc au maximum quelques dizaines de fs. Cet ordre de grandeur a été confirmé dans des expériences de luminescence résolues en temps, réalisées sur des ensembles de chaînes, dont la structure électronique est voisine de celle des chaînes 3BCMU étudiées ici.

Le temps de montée de l'émission 0-phonon est clairement résolu, avec une excitation sur une transition à haute énergie, et il n'excède pas 40 fs [Haacke1999].

Il semble donc possible de générer une population d'excitons « froids » en bas de la bande, en des temps suffisamment courts, transitant par la formation d'un état mixte (exciton, phonon) à plus haute énergie. Dans cette situation, les photons diffusés par la pompe (accordée à $E_1 + E_{ph}$) peuvent être éliminés spectralement à l'aide d'un filtre coloré, et le protocole de conversion de fréquence est envisageable.

e. Aspects spatiaux du contrôle cohérent

Lors du contrôle cohérent, la détection de la raie D d'émission a pu être résolue spatialement au moyen du spectromètre imageur dont le fonctionnement a été donné au chapitre II. L'image de la luminescence reflète la densité de probabilité de l'exciton au délai choisi entre les deux impulsions. La figure [III.14(a)] illustre l'effet de la variation du déphasage entre les deux impulsions sur le profil de l'émission pour un délai $\tau = 2,5$ ps. On extrait également le contraste d'émission de la raie D résolu spatialement (figure [III.14(b)]).

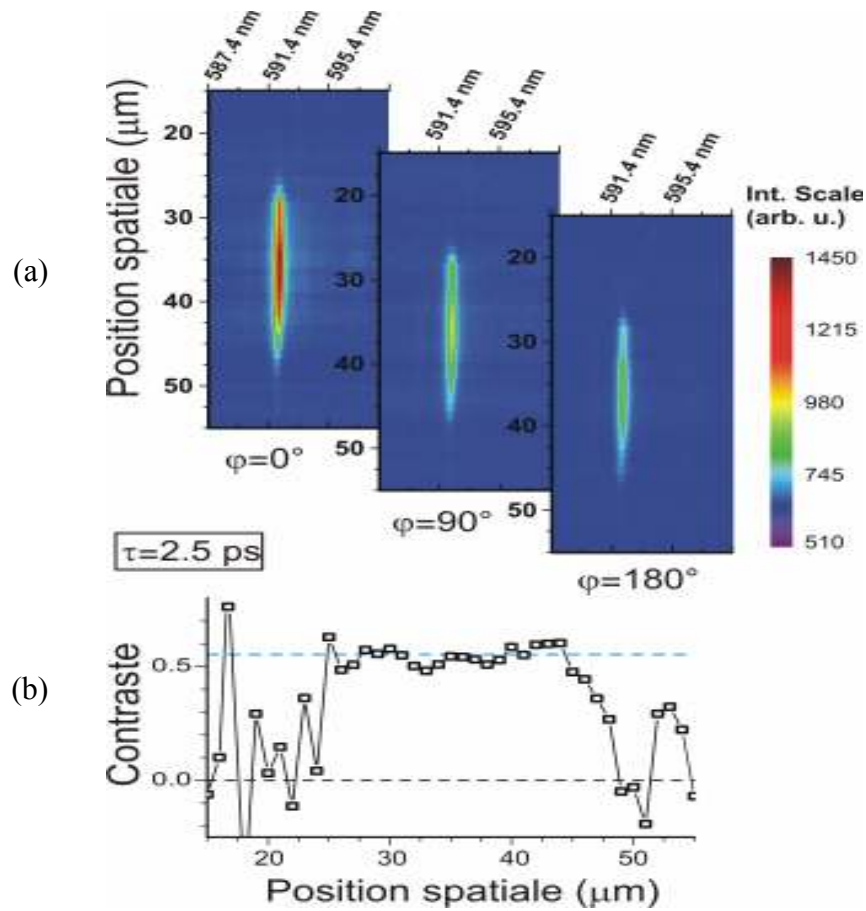


Figure [III.14]. Image de la luminescence D d'une chaîne unique pour $\varphi = 0$, $\varphi = \pi/2$, $\varphi = \pi$ (figure (a)) et son contraste résolu spatialement (figure (b)).

On constate une valeur quasiment uniforme du profil de contraste suivant l'axe de la chaîne sur toute sa longueur, ici $15 \mu\text{m}$ environ. Le comportement de l'image de la luminescence associée en fonction du déphasage est compatible avec l'extension spatiale de l'exciton déjà discutée dans le commentaire de la figure [III.3] : l'imagerie donne ici une preuve supplémentaire que le contrôle de la fonction d'onde est réalisé sur l'ensemble de la chaîne, bien que le laser soit focalisé sur une zone de l'ordre de $1 \mu\text{m}^2$.

Les informations apportées par le résultat de la figure [III.14] sont les suivantes :

- le profil de l'émission et son extension typique ($\sim 15 \mu\text{m}$) sont préservés quelque soit le déphasage entre les deux impulsions. Ils sont indépendants du régime transitoire ;
- le contraste d'émission est uniforme sur $15 \mu\text{m}$, soit l'extension totale de la chaîne ; ce fait démontre que l'ensemble des états k luminescents vers la raie D subit le contrôle cohérent.

f. Perspectives : contrôle cohérent en deux points

En préliminaire

Pour tenter d'observer la formation spatio-temporelle de l'état radiatif à la cohérence macroscopique, nous avons dans un premier temps mis au point une première expérience d'optique ultra-rapide. L'image agrandie de la luminescence d'une chaîne unique est formée le long de la fente d'entrée de la caméra à fente. La chaîne est alors excitée par une impulsion picoseconde dont la longueur d'onde est accordée sur l'absorption de la plus intense réplique vibronique à 501,7 nm (bande D correspondant à un mode d'élongation de la double liaison du squelette carboné de la chaîne) [Legrand2008].

L'évolution temporelle de la luminescence dans ce type d'expériences est montrée dans la partie supérieure de la figure [III.15bis]. L'axe horizontal est la position le long de la chaîne unique émettrice. L'émission de la raie zéro-phonon détectée ici n'est pas résolue spectralement, ce qui ne gêne pas car l'émission est hautement monochromatique. La partie inférieure de cette figure montre des coupes à différents temps repérés par rapport à une origine arbitraire. Les coupes les plus intenses sont des profils spatiaux normalisés pour les temps 0 et + 12 picosecondes. Le résultat le plus important est le suivant : à la résolution temporelle près de 4 à 5 ps des expériences, l'étalement de l'exciton radiatif le long de l'ensemble de la chaîne, après le régime transitoire, ne peut être résolu. Une interprétation raisonnable de cette limitation consiste à supposer que le temps de formation de l'état radiant macroscopiquement cohérent est plus rapide que typiquement 5 ps, qui représente une limite supérieure.

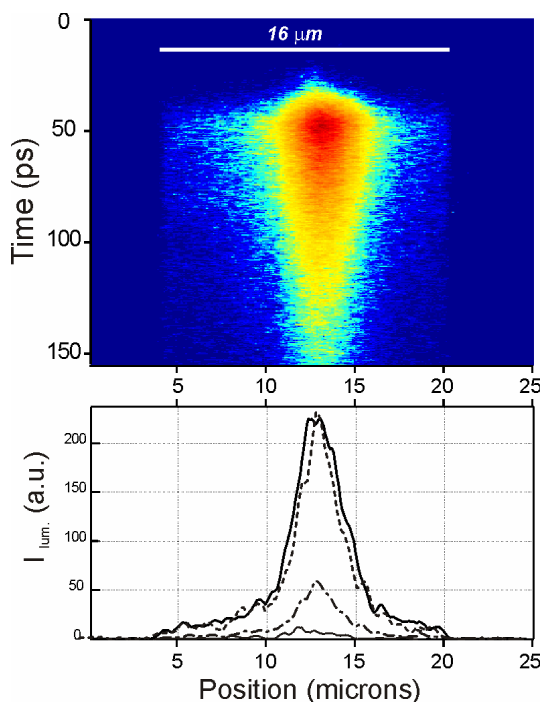


Figure [III.15bis]. Partie supérieure : Evolution temporelle de l'image agrandie de l'émission zéro-phonon d'une chaîne unique de longueur 16 μm . L'image est formée sur la fente d'entrée d'une caméra à fente. Partie inférieure : Profils spatiaux obtenus à partir de coupes dans l'image. La courbe en points-tirés correspond à une origine temporelle arbitraire ; le profil le moins intense correspond à un instant de - 4 picosecondes par rapport à cette origine ; les lignes en tiretés et en pointillés sont des profils spatiaux normalisés pour les instants 0 et + 12 picosecondes (ce dernier instant correspond au maximum de luminescence) respectivement.

Au-delà des ces études, le contrôle cohérent en deux points

Le contrôle cohérent en deux points distants de $5 \mu\text{m}$ sur la chaîne requiert des spécificités techniques qui ont été détaillées au chapitre II, paragraphe IV.

A la différence des expériences où l'excitation est focalisée en un seul point de la chaîne, des précautions particulières doivent être prises ici. L'excitation en deux points nécessite bien sûr une chaîne nettement plus longue que $5 \mu\text{m}$, mais de plus il est crucial de vérifier que chacun des deux faisceaux focalisés excite la même chaîne.

La résolution temporelle de l'expérience donne ici l'incertitude sur la détermination du délai nul : on rappelle qu'elle a été mesurée à 200 fs (chapitre II IV B b.). La puissance moyenne des impulsions, de $1 \mu\text{W}$, est la même que celle envoyée sur la chaîne pour le contrôle en un point : on suppose donc une situation de couplage faible entre l'exciton et le rayonnement.

La figure [III.16] montre les contrastes déduits de l'ensemble des mesures de spectres de la raie D d'une chaîne unique dans la configuration d'excitation en deux points, à une température $T = 4 \text{ K}$.

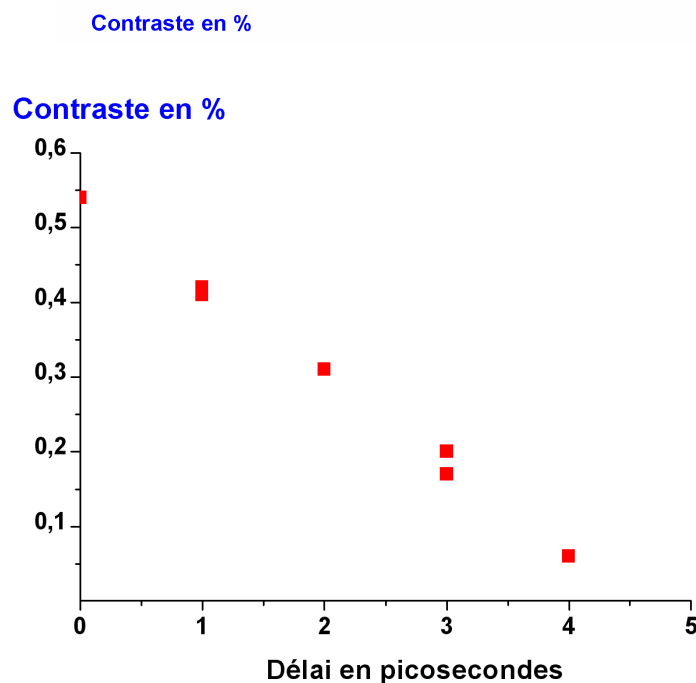


Figure [III.16]. Déclin de contraste de luminescence pour le contrôle cohérent en deux points distants de 5 microns. La température est de 4 K.

Le déclin montré sur la figure [III.16] met clairement en évidence le caractère partiellement cohérent des excitations pendant les premières ps, comme c'est le cas mais dans une moindre mesure pour le déclin qui a été obtenu en excitant en un même point. La valeur obtenue pour le contraste de luminescence reste supérieure à 0,2 pour un délai inférieur à 3 ps. Dans la nouvelle configuration

d'excitation en deux points, le temps caractéristique du déclin est de l'ordre de 3 ps à 4 K. Il reste donc du même ordre de grandeur que le temps de déclin mesuré par le contrôle en un point (dont la valeur est typiquement $T_2 = 5$ ps à 4 K). De plus, on constate que le maximum de contraste est encore obtenu pour un délai nul entre les deux impulsions.

Les valeurs obtenues montrent un niveau de cohérence temporelle relativement moins important dès le début du contrôle en comparaison à la situation d'excitation en un point. A titre d'exemple, pour un délai de 1 ps, le contraste a été mesuré à $C = 0,8$ dans l'expérience en un même point (figure [III.5]) tandis que

$C = 0,4$ sur le graphe de la figure [III.16]. Il faut rester prudent quant à une comparaison quantitative entre les contrastes obtenus dans les deux expériences. En particulier, une difficulté inhérente à l'expérience de contrôle cohérent en deux points est d'égaliser la puissance reçue par la chaîne par chacune des deux impulsions ; cet effet pourrait expliquer un contraste plus faible que celui qui serait intrinsèque à l'émission excitonique.

Quels sont les mécanismes à l'origine de l'étalement du centre de masse de l'exciton ?

Pour un système à deux niveaux excité à l'aide de deux impulsions en régime de couplage faible, on peut considérer que la réponse du système est obtenue en superposant les fonctions d'ondes de systèmes indépendants excités chacun par une des impulsions du doublet [Bonadeo1998, Bouchene1998]. Il semble raisonnable que ce résultat reste vrai dans une représentation « multi-niveaux ». Le contrôle cohérent en deux points peut être alors envisagé comme une première configuration expérimentale d'interférométrie de paquets d'ondes formés sur la chaîne par les deux impulsions et qui se superposent.

Dans la configuration à deux points, la signature d'effets de cohérence temporelle sur quelques ps dans le signal de luminescence interroge sur les mécanismes qui peuvent conduire à la délocalisation du centre de masse de l'exciton. On rappelle (chapitre I, paragraphe V B) que celui-ci est vu comme un paquet d'ondes excitonique sur la chaîne.

On considère ici le cas de deux impulsions infiniment brèves, préparant chacune un paquet d'onde à l'instant initial. Il est possible de formuler les hypothèses suivantes :

- dans l'hypothèse d'un étalement purement dispersif du paquet libre, le temps d'étalement peut être déduit directement de l'équation de Shrödinger. Le cas du paquet d'onde gaussien est particulièrement simple à calculer et conduit à une largeur $\Delta x(t)$, à l'instant t , donnée par $\Delta x(t) = (\Delta x_0^2 + (\frac{\Delta p_0 t}{\mu})^2)^{1/2}$. Dans cette expression μ est la masse effective de l'exciton, $\Delta x_0 = 1 \mu\text{m}$ est la largeur initiale du paquet dans l'espace réel, et $\Delta p_0 = \hbar \Delta k_0 = 2 \hbar k_{0//}$ sa largeur initiale dans l'espace réciproque, avec $k_{0//}$ le vecteur

d'onde maximal du paquet photocréé. On rappelle les valeurs de $k_{0//}$ et μ données au chapitre I : $k_{0//} = 7.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ et $\mu = 10^{-31} \text{ kg}$. Le temps t mis par le premier paquet d'onde pour se recouvrir avec le deuxième correspond à typiquement $\Delta x = 5 \text{ \mu m}$, et on trouve t de quelques nanosecondes alors que le temps de vie de l'exciton est d'environ 100 ps.

Le premier paquet d'ondes ne peut donc pas s'étaler à l'échelle de quelques ps. En considérant qu'après un délai de 1 ps à 5 ps la deuxième impulsion dépose un deuxième paquet d'onde localisé à 5 μm du premier, la luminescence des deux paquets indépendants ne pourrait pas être sensible au déphasage entre les impulsions. On mesurerait alors un contraste « classique » nul sur l'intervalle de délais explorés. Ce fait est contraire à l'observation de la figure [III.16].

- dans l'hypothèse d'un transport balistique du paquet libre, correspondant à une translation de son centre de masse suivant l'axe de la chaîne, son énergie cinétique est $E_{k_0} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu}$, où k_0 représente un éventuel moment initialement transféré à l'exciton. Dans une vision semi-classique où l'énergie cinétique de translation correspond à un déplacement d'ensemble du paquet d'onde, sa vitesse de groupe est donnée par $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_{k_0}}{dk_0}$. En choisissant une durée typique de 2 ps et un déplacement de 5 μm , on estime comme énergie cinétique correspondante $E_{k_0} \sim 2 \text{ eV}$, et $k_0 = 2,5.10^9 \text{ m}^{-1}$. Cette énergie de translation est extrêmement élevée comparée à $kT \sim 350 \text{ \mu eV}$ à 4 K, et une telle énergie ne peut pas être apportée par collision avec les phonons.

D'autre part le moment $k_{0 \text{ optique}}$ initialement transféré à l'exciton par l'impulsion peut être estimé à partir de l'angle β d'inclinaison entre le faisceau et l'axe optique avec typiquement $\beta \sim 2.10^{-4} \text{ rad}$ (la géométrie des faisceaux est décrite en détail au chapitre II). On trouve $k_{0 \text{ optique}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \beta \approx 3.10^{-7} \text{ \AA}^{-1}$, donc $k_{0 \text{ optique}} \ll k_0$. L'impulsion lumineuse est donc également incapable de provoquer un transport balistique de l'exciton.

Ainsi, l'hypothèse d'un étalement par déphasage entre les ondes planes, ou états k , formant le paquet d'ondes excitonique, est la plus vraisemblable pour expliquer un déclin de contraste à l'échelle de la picoseconde.

Eléments de discussion sur les déclins de contraste

La situation des expériences menées est complexe, et on ne peut se contenter de manière

générale de considérer la dynamique de paquets d'ondes ayant été créés par des impulsions infiniment courtes et évoluant en l'absence d'interaction avec le champ électromagnétique. Avec des temps de cohérence de quelques picosecondes, une partie de la dynamique s'effectue sous champ pendant la durée de l'impulsion.

Dynamique de contraste : supposons que l'une des deux impulsions ait préparé à l'instant initial un exciton à la position z_1 sur la chaîne, localisé sur une longueur typique $\Delta x_0 = 1 \mu\text{m}$ donnée par le diamètre du spot. Au même instant initial, l'autre impulsion est focalisée à la position z_2 . Dans ce cas, la deuxième impulsion ne peut pas interagir avec l'exciton formé par la première impulsion, et on observe un contraste « classique » nul.

Le fait que le contraste soit non nul à délai nul à la résolution temporelle des expériences près, semble montrer que le paquet d'ondes excitonique initialement formé par l'impulsion est déjà étendu sur une longueur typique du même ordre de grandeur que la distance de séparation $z_2 - z_1 = 5 \mu\text{m}$.

Les premiers résultats du contrôle en deux points motivent la construction d'un modèle qui prend en compte la variable spatiale dans le Hamiltonien d'interaction avec le laser. Il serait intéressant en particulier de voir dans quelle mesure la contribution temporelle à la variation des phases relatives est capable d'étaler le paquet photogénéré. Le couplage exciton rayonnement peut être perfectionné en exprimant de façon complète les modes spatiaux du laser au voisinage du point de focalisation [Novotny]. De la sorte, les états de la bande du dipôle exciton sont analogues à ceux d'un ion hydrogénoïde, qui présente un continuum d'états. Le couplage de ce dernier système avec un paquet d'ondes planes électromagnétiques a été étudié dans le domaine de la physique atomique [Grynberg1992] : il conduit à un système d'équations couplées dans l'espace réciproque (dans le cas de l'exciton, le vecteur d'onde de coupure $k_{0//}$ définit l'ensemble des états couplés au laser par absorption). En traduisant la focalisation en deux points dans l'expression de deux paquets d'ondes planes, cette approche permettrait d'amorcer l'étude de la dynamique d'étalement de l'exciton sur la chaîne.

D'autre part, des travaux théoriques récents permettent de traiter de façon rigoureuse l'interaction coulombienne entre N excitons, en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli pour les électrons et les trous à partir desquels sont construites les quasi-particules [CombescotBetbederDubin2008]. Dans le contexte de l'interprétation de la luminescence observée dans l'expérience de contrôle cohérent en deux points, on peut envisager dans cette approche le calcul la densité excitonique $\rho(z,N)$, proportionnelle à l'intensité de la luminescence détectée). Dans le cas du contrôle cohérent, il s'agirait alors de modéliser le régime transitoire des excitons et leur relaxation intrabande, par exemple en utilisant les équations de Bloch optiques. Une telle modélisation pourrait faire apparaître différents régimes suivant la valeur de N , et être confrontés à une des mesures de luminescence en fonction de la puissance dans des expériences de contrôle cohérent.

B. Excitation à $\lambda_T = 486 \text{ nm}$: étude de la cohérence temporelle d'un état composite (exciton, phonon)

On étudie dans cette section la dynamique de relaxation d'un état composite formé par l'exciton et un phonon optique de la chaîne appelé mode « T » car il correspond au mode d'étirement de la triple liaison CC du squelette.

L'état composite d'énergie 2,47 eV relaxe de façon non radiative vers l'état exciton d'énergie plus basse de 2,28 eV et la luminescence de la raie 0-phonon est alors détectée à cette énergie. On rappelle le schéma de la figure [III.2] de la configuration d'excitation sur l'état composite.

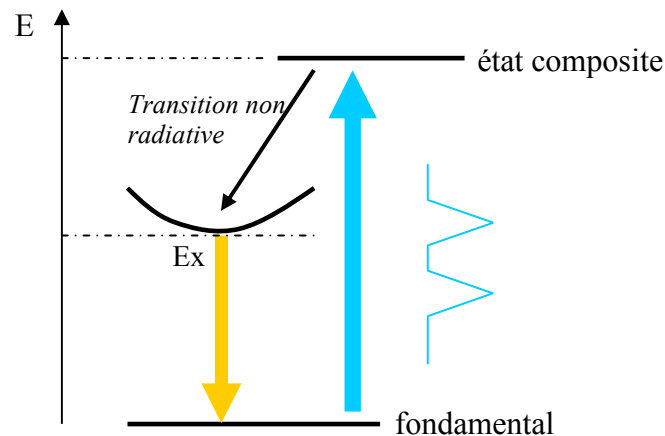


Figure [III.2]. Schéma d'excitation en résonance sur un état composite (exciton, phonon)

La largeur de la raie homogène d'absorption vers cet état composite, « raie T » a été mesurée à 5 meV [Blumer2006]. La dynamique de relaxation de l'état composite opère en conséquence sur une échelle de temps rapide, de l'ordre de la centaine de femtoseconde. Il est donc impératif d'exciter la chaîne avec des impulsions de largeur subpicoseconde. La largeur des impulsions utilisées pour ces expériences a été mesurée par la technique d'autocorrélation et vaut 140 fs (chapitre II, A.b). Le principe de la technique de contrôle ainsi que son protocole sont identiques à ceux décrits pour l'excitation à $\lambda_0 = 543 \text{ nm}$ sur l'exciton purement électronique, au paragraphe III. A.

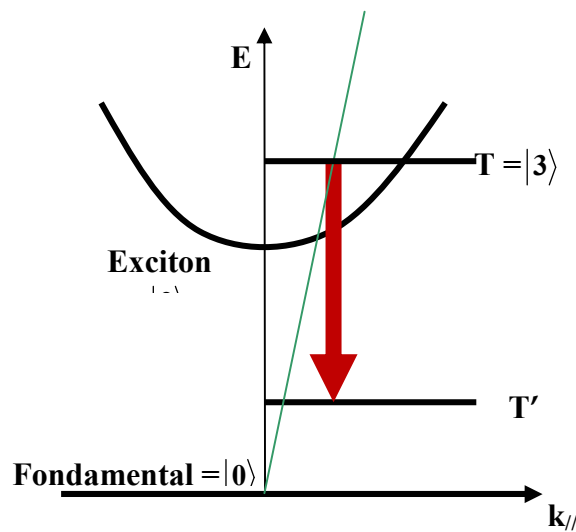


Figure [III.17]. Schéma du processus de désexcitation radiative de « luminescence chaude » $T \rightarrow T'$

Dans le mécanisme décrit par le schéma de la figure [III.2] on néglige un processus d'émission appelé « luminescence chaude » et susceptible de se produire dans les polymères conjugués. Le système émettrait de la luminescence par un canal différent de celui à l'origine de la raie zéro-phonon. L'émission d'un photon de luminescence s'accompagne alors de l'émission du phonon de l'état composite « T » dans l'état fondamental électronique, conduisant à l'état noté T' . Le schéma de la figure [III.17] illustre le processus de luminescence chaude.

Le temps caractéristique de ce processus se trouve être très long devant celui qui conditionne le transfert non radiatif de l'excitation en bas de bande (donc vers l'état exciton radiant à l'origine de la luminescence « zéro-phonon ») : de l'ordre de la nanoseconde contre quelques centaines de femtoseconde. Une détermination du temps de relaxation vers le bas de bande sera présentée dans ce chapitre. La recombinaison sous forme de luminescence chaude a donc une probabilité très faible et constitue un processus secondaire, négligeable devant la luminescence de résonance.

a. Déclins de contraste expérimentaux

La figure [III.18] montre la variation du contraste C en fonction du délai τ pour une chaîne unique aux températures de 9 K (carrés pleins), et 15 K (triangles). Le contraste du laser est aussi représenté (étoiles) ; il est défini comme le rapport :

$$\frac{P(\tau;0) - P(\tau;\pi)}{P(\tau;0) + P(\tau;\pi)}$$

où P est la puissance du faisceau laser mesurée en amont de l'échantillon.

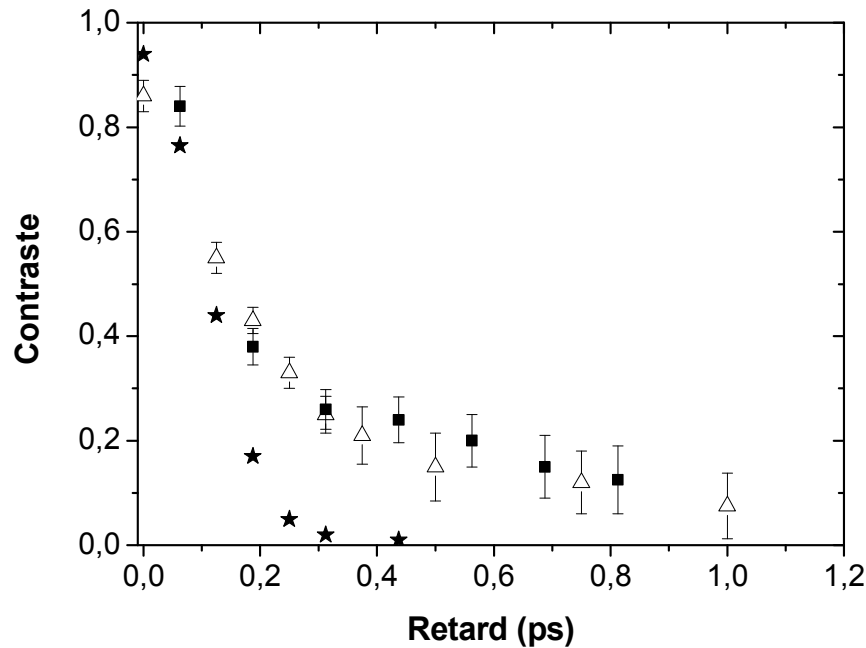


Figure [III.18]. Déclins de contraste expérimentaux de la luminescence 0-phonon d'une chaîne unique en fonction du retard à 9 K (triangles) et à 15 K (carrés), et contraste donné par le doublet d'impulsions laser (étoiles)

Les contrastes d'émission prennent des valeurs significativement différentes de celles du contraste du laser au-delà d'un retard de 0,1 - 0,2 ps. A partir de cette valeur du délai, les impulsions laser (ayant une largeur de 140 fs) sont suffisamment séparées en temps pour ne pas se recouvrir et interférer. Les mesures de déclin de contraste de l'émission sont alors représentatives de la dynamique du système.

D'autre part on constate que le contraste d'émission de la chaîne ne dépend pratiquement pas de la température entre 9 K et 15 K. Le contraste mesuré est de l'ordre de 20 %, mais un calcul d'incertitude montre que la valeur mesurée est significative de la réponse en luminescence propre au système.

L'incertitude absolue ΔC sur le contraste a pour expression :

$$\Delta C = \frac{2I(0)(\Delta I(0) + \Delta I(\pi))}{(I(0) + I(\pi))^2}.$$

b. Modèle à trois niveaux, discussion des résultats

La représentation des états mis en jeu par des niveaux sans dispersion est une approche qui permet de rendre compte de façon simple de la relaxation de l'état composite vers l'état exciton. On considère donc dans le modèle une base de trois états formée par l'état fondamental $|1\rangle$, l'exciton émetteur $|2\rangle$ et l'état composite $|3\rangle$ (figure [III.19]). Le couplage entre le laser et la chaîne met en jeu uniquement les états $|1\rangle$ et $|3\rangle$: la largeur spectrale n'excède pas 3 à 4 nm (c.f. spectres cannelés et calcul de la largeur spectrale du laser chapitre II, paragraphe III, B) d.). On néglige tout recouvrement avec les autres états excités de la chaîne. Pour traduire la relaxation de l'état $|3\rangle$ le modèle inclut son temps de vie T_3 qui correspond au transfert non radiatif vers l'état $|2\rangle$, et son temps de cohérence T_{31} lié à

l'amortissement de la superposition cohérente initiale avec l'état $|1\rangle$.

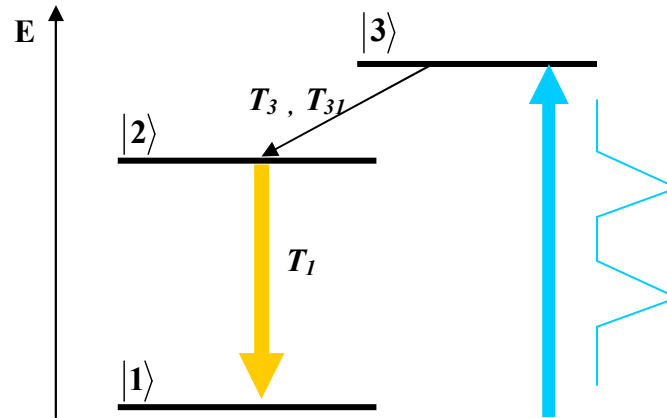


Figure [III.19]. Schéma du modèle à trois niveaux

b1. Equations de Bloch optiques à trois niveaux

Le point de départ du modèle est l'équation pilote de l'opérateur densité à trois niveaux :

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] - \hat{\gamma} \hat{\rho}$$

avec $\hat{\gamma}$ l'opérateur de relaxation. D'après le caractère hermitique de $\hat{\rho}$ on obtient six équations d'évolution couplées. Mais l'interaction de la chaîne avec les impulsions couple les états $|1\rangle$ et $|3\rangle$ uniquement, et la seule superposition cohérente établie par le laser concerne les $|1\rangle$ et $|3\rangle$. Seules les équations donnant l'évolution de ρ_{12} et ρ_{23} font donc apparaître un couplage mutuel. Puisque l'on suppose que $\rho_{12}(t=0) = \rho_{23}(t=0) = 0$, alors ρ_{12} et ρ_{23} restent nulles. Il reste donc un système de quatre équations couplées. Seul le terme de cohérence ρ_{13} apparaît explicitement. Dans la base $\{|1\rangle |2\rangle |3\rangle\}$ le hamiltonien se décompose comme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\mu E(t) \\ 0 & E_2 & 0 \\ -\mu E^*(t) & 0 & E_3 \end{pmatrix}$$

Le champ électrique s'écrit à nouveau comme la superposition des deux impulsions :

$E(t) = E_0 \varepsilon(t) \left(\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) + E_0 \varepsilon(t - \tau) \left(\frac{e^{i\omega(t-\tau)+\varphi} + e^{-i\omega(t-\tau)+\varphi}}{2} \right)$ avec $\varepsilon(t) = \text{sec} h\left(\frac{t}{t_p}\right)$ et $t_p = 140$ fs. On effectue ensuite l'approximation RWA à partir des équations de Bloch optiques des populations ρ_{11}, ρ_{33} et de la cohérence ρ_{31} . Après le changement de variable associé au passage dans la base tournante : $\sigma_{31} = \rho_{31} e^{i\omega t}$, on obtient le système d'équations à résoudre numériquement :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} &= \frac{i\mu}{2\hbar} (\sigma_{31} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau) e^{i\varphi}] - C.C) + \frac{\rho_{22}}{T_1} \\
 \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} &= \frac{\rho_{33}}{T_3} - \frac{\rho_{22}}{T_1} \\
 \frac{\partial \rho_{33}}{\partial t} &= \frac{-i\mu}{2\hbar} (\sigma_{31} [\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau) e^{i\varphi}] - C.C) - \frac{\rho_{33}}{T_3} \\
 \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial t} &= \frac{i\mu}{2\hbar} (\rho_{11} - \rho_{33}) (\varepsilon(t) + \varepsilon(t - \tau) e^{i\varphi}) + i(\omega - \omega_{13}) \sigma_{31} - \frac{\sigma_{31}}{T_{31}}
 \end{aligned}$$

La conservation globale des populations des états est donnée par $\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33}) = 0$.

b.2 Résultats numériques : régime de couplage et temps de cohérence de l'état composite

Les trois paramètres de simulation connus au préalable sont : le temps de vie effectif de l'exciton $|2\rangle$, la fréquence du laser et la largeur d'une impulsion :

- Le temps de vie effectif T_1 de l'état exciton $|2\rangle$ est choisi à la même valeur que dans le modèle du paragraphe A. c3, qui correspond à $T = 10$ K : soit $T_1 = 80$ ps. Ici encore sa valeur a peu d'influence car elle reste très supérieure aux autres temps caractéristiques intervenant dans la simulation.
- la fréquence de résonance : on suppose l'excitation idéalement résonnante sur l'état composite, et elle couple les états $|1\rangle$ et $|3\rangle$ uniquement à $\omega = \omega_{13} = 2\pi c/\lambda_T$, avec $\lambda_T = 486$ nm.
- la largeur d'une impulsion : $t_p \sim 140$ fs à 486 nm.

Il reste finalement trois paramètres à ajuster :

- le temps de vie de l'état composite T_3 : sur la base d'un travail antérieur réalisé sur une collection de chaînes isolées - de nature un peu différente - on estime que le temps de vie de l'état composite est de l'ordre de la centaine de femtoseconde [Blumer2006].
- le temps de cohérence T_{31} de l'état composite. Sa valeur reste limitée par le temps de vie de l'état et doit vérifier $T_{31} \leq 2T_3$. Les deux temps T_3 et T_{31} sont ajustés dans les simulations pour approcher au mieux la dynamique expérimentale du contraste. On prend $T_{31} = 2T_3$.
- la pulsation de Rabi $\Omega_0 = \mu\varepsilon_0/\hbar$, où ε_0 est l'amplitude de l'enveloppe du champ. La dynamique temporelle du système est pilotée par la pulsation instantanée $\Omega(t) = \mu\varepsilon(t)/\hbar$ et, en l'absence de relaxation, l'état du système à l'instant t après le premier pulse est alors la superposition cohérente suivante [AllenEberly] :

$$|\Psi(t)\rangle = \cos\frac{\Theta}{2}(t) |1\rangle + \sin\frac{\Theta}{2}(t) |3\rangle,$$

$$\text{avec } \Theta(t) = \int_{-\infty}^t \Omega(\tau) d\tau$$

L'analyse ultérieure ne nécessite donc pas de connaître précisément la valeur de $\Theta(t)$. Par contre il faut préciser la valeur supérieure de Ω_{0max} de la pulsation de Rabi qui délimite la région de couplage faible. Les simulations sont alors opérées à $\Omega_0 < \Omega_{0max}$. Une simulation dans laquelle le système est excité par une seule impulsion a été effectuée dans ce but. La luminescence intégrée en temps est extraite en fonction de Ω_0 à partir de la population de l'état exciton ρ_{22} . La figure [III.20] reporte le résultat numérique pour différentes valeurs des paramètres T_3 et T_{31} et on déduit l'ordre de grandeur de Ω_{0max} .

Une estimation à partir des valeurs typiques de T_3 et T_{31} données plus haut, fixe $\Omega_{0max} \sim 1/T_{31}$ typiquement 10 ps^{-1} .

D'autre part, il a été vérifié expérimentalement, pour des puissances moyennes qui varient entre $P = 100 \text{ nW}$ à $P = 5 \text{ } \mu\text{W}$ (les expériences de contrôle cohérent sont réalisées à typiquement $P = 1 \text{ } \mu\text{W}$), que l'intensité du pic du spectre de luminescence intégrée en temps est proportionnelle à la puissance. Aucune variation de la largeur à mi-hauteur de la raie 0-phonon ou de déformation de celle-ci n'ayant été observée, on en conclut que la quantité N_{lum} de photons de luminescence émis par la chaîne est, dans cette gamme de puissance, aussi proportionnelle à la puissance. Puisque $N_{lum} \propto \Omega^2_0$, on a finalement $P \propto \Omega^2_0$ dans les conditions du contrôle cohérent, et la condition $\Omega_0 < \Omega_{0max}$ de couplage faible est vérifiée.

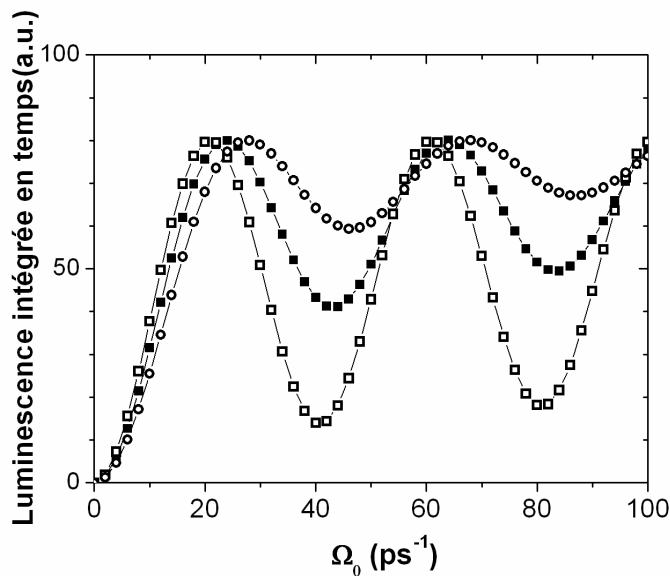


Figure [III.20]. Evolution avec T_{32} de la luminescence intégrée en temps avec la puissance de pompe en configuration de résonance avec l'état $|3\rangle$. Carrés vides : $T_3 \sim 520 \text{ fs}$; carrés pleins : $T_3 \sim 130 \text{ fs}$ et cercles : $T_3 \sim 65 \text{ fs}$. NB : T_{31} est fixée à sa valeur maximale soit $T_{31} \sim 2 T_3$; ce choix n'a pas d'incidence sur la délimitation de la zone de couplage faible représentative de l'expérience.

Le régime correspondant à la situation expérimentale est un régime de couplage faible ($\Theta < \pi/2$), ce qui se traduit par Ω_0 « petit ». En effet l'intensité de l'émission intégrée en temps varie linéairement avec la puissance de pompe et aucun comportement oscillatoire n'a encore été observé aux fortes puissances. Dans les situations ultérieures nous considérons une situation où Ω_0 varie entre $\Omega_0 \sim 2 \text{ ps}^{-1}$ et $\Omega_0 \sim \Omega_{0max} \sim 10 \text{ ps}^{-1}$, caractéristique du régime de couplage faible : le contraste de luminescence est alors indépendant de Ω_0 . Le régime oscillatoire apparaît clairement pour $\Omega_0 > 10 \text{ ps}^{-1}$ et dépend peu de T_3 ou T_{3l} qui de toute façon varient dans une gamme déjà connue et plutôt restreinte.

Dans le but d'ajuster les déclin de contrastes expérimentaux en régime de couplage faible, deux situations ont été explorées :

- dans la première situation T_{3l} est fixé à sa valeur maximale de $2T_3$ et il reste le paramètre libre T_3 ; la procédure d'ajustement est simplifiée.
- dans la seconde situation T_{3l} est laissé libre tel que, pour T_3 donné, $T_{3l} < 2 T_3$ et les deux paramètres doivent être testés. On montre dans la suite que le couple de valeurs (T_3, T_{3l}) n'est effectivement pas unique mais qu'il existe une gamme de valeurs assez restreinte où les ordres de grandeur ne sont pas modifiés et qu'il y a peu d'intérêt à cerner des valeurs très précises étant données les incertitudes expérimentales. Les figures [III.21] et [III.22] montrent le résultat de ces ajustements en régime de couplage faible pour deux valeurs de la pulsation de Rabi : $\Omega_0 = 2 \text{ ps}^{-1}$ et $\Omega_0 = 10 \text{ ps}^{-1}$. Le contraste des deux impulsions laser n'est pas représenté pour ne pas alourdir les figures.

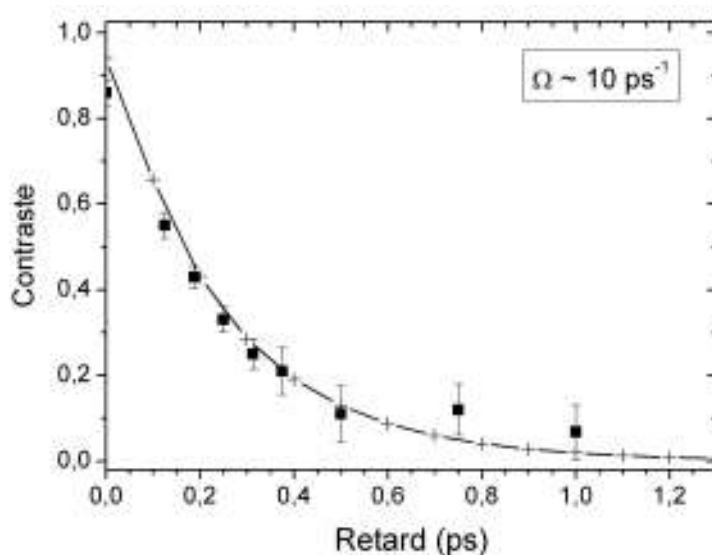


Figure [III.21]. Ajustement du contraste expérimental pour un régime à la limite supérieure du couplage faible.

Les carrés pleins représentent les points expérimentaux et les croix, l'ajustement pour des temps T_3 de $\sim 130 \text{ fs}$ et $T_{3l} \sim 260 \text{ fs}$.

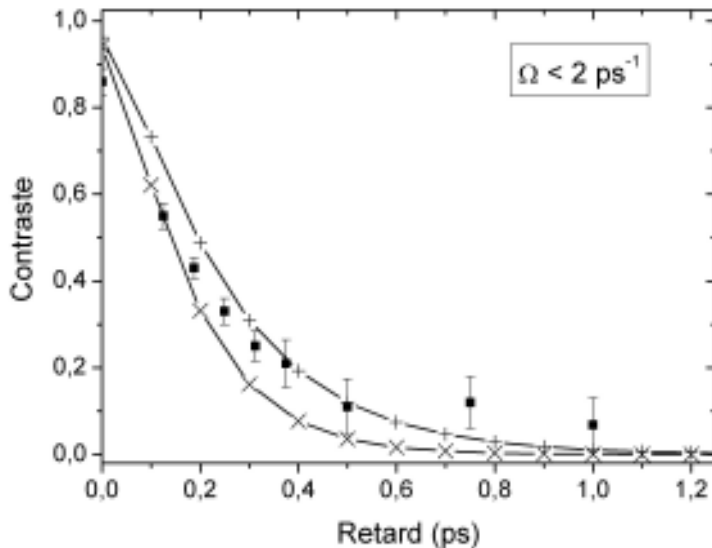


Figure [III.22]. Ajustement du contraste expérimental pour un régime de couplage faible.

Les carrés pleins représentent les points expérimentaux et les croix (+), l'ajustement pour des temps T_3 de ~ 105 fs et $T_{31} \sim 210$ fs. En diminuant T_3 , la courbe simulée (croix (x)) est une moins bonne représentation du déclin expérimental (dans ce dernier cas $T_3 \sim 65$ fs).

- Dans le cas où $T_{31} = 2T_3$ les résultats des deux figures [III.21] et [III.22] montrent qu'un bon ajustement est possible quel que soit Ω_0 . L'ajustement est cependant nettement plus précis lorsque Ω_0 s'approche de $\Omega_{0\max}$ (figure [III.21]) ce qui semble indiquer qu'on se rapproche, dans l'expérience, d'un régime de couplage fort.
- A la limite de la transition entre le couplage faible et le couplage fort, le couple $T_3 \sim 130$ fs et $T_{31} \sim 260$ fs est retenu.
- En régime de couplage faible, la dynamique du contraste est encore assez bien reproduite pour $T_3 \sim 105$ fs soit $T_{31} \sim 210$ fs. L'influence de Ω_0 est pratiquement nulle et les protocoles permettent un encadrement fiable des deux temps du modèle.

Dans le cas où on relâche la contrainte sur les temps de relaxation en supposant seulement l'inégalité $T_{31} < 2 T_3$, on cherche à évaluer, à T_3 donné, l'influence d'une variation libre de T_{31} . Ce cas traduit physiquement la prise en compte de la perte de cohérence de l'état composite due à l'environnement, et pas seulement au temps de transfert vers l'état exciton. Le temps de cohérence est donc raccourci par rapport à sa valeur « idéale » maximale $2 T_3$.

Le bilan est le suivant :

- tout abaissement de T_{31} conduit comme prévu à une accélération de la perte de contraste ;
- le jeu de couples (T_3, T_{31}) permettant d'ajuster la courbe expérimentale n'est pas si vaste qu'il est permis de le penser. En effet des diminutions significatives de T_{31} doivent être compensées par une augmentation forte de T_3 incompatible avec le fait que T_3 doit appartenir à la gamme de la centaine de femtoseconde [Blumer2006] ;
- il est encore possible d'ajuster la courbe pour T_3 appartenant à l'intervalle [150 fs, 200 fs]. Le temps T_3 en sort donc légèrement allongé, mais en utilisant des valeurs de T_{31} un peu inférieures à celles déterminées dans le cas précédent, en régime de couplage faible.

Finalement on retient que l'ajustement des déclins expérimentaux donne accès à une valeur typique du temps de vie de l'état composite comprise entre ~ 100 fs et ~ 150 fs, et une valeur maximale de son temps de cohérence de ~ 250 fs.

En conclusion de ces résultats sur le contrôle cohérent sur l'état vibronique, il est tout d'abord remarquable que la technique de contrôle cohérent donne accès à des dynamiques aussi brèves alors que les mesures de spectres sont intégrées en temps.

Ces travaux pionniers de contrôle d'un état vibronique de faible durée de vie, se recombinaient en un exciton et un phonon optique de la chaîne en une centaine de fs, ont tout d'abord permis de mesurer de façon directe un encadrement de son temps de vie, dont seul l'ordre de grandeur était connu, soit par des considérations de largeur de raie, soit par des mesures de temps de montée de la luminescence.

Le résultat pose les questions du mécanisme de dissociation de l'état vibronique, peu étudié à l'heure actuelle, ainsi que celle de la rapidité pour la cascade vers l'état exciton. Ces considérations sont probablement reliées l'une à l'autre. L'hypothèse d'une faible dépendance de la durée de vie de l'état avec la température en dessous de 20 K est raisonnable, à la vue des déclins de contraste présentés plus haut. Il semble donc légitime de supposer des mécanismes de relaxation différents de ceux agissant sur l'exciton, à savoir une diffusion des états k au sein d'un quasi-continuum.

Enfin, la technique de contrôle cohérent présente dans ce contexte une originalité certaine : en manipulant optiquement et de façon cohérente un état à la fois non luminescent et très instable, on module l'émission d'un état luminescent, en l'occurrence l'exciton. Cette possibilité est offerte par le canal de relaxation associé à l'émission d'un phonon optique, très caractéristique des polymères conjugués.

**ANNEXE : ETUDES COMPLEMENTAIRES LIEES
AU CONTROLE COHERENT D'UN SYSTEME A DEUX NIVEAUX**

Un modèle d'équations de Bloch optiques à quatre niveaux a été utilisé afin d'extraire un temps de cohérence T_2 pour l'exciton. Néanmoins, dans le souci de cerner certains comportements génériques de son évolution temporelle, l'exciton en interaction avec deux impulsions laser peut être décrit de façon plus simple, par un modèle à deux niveaux. On détaille dans cette partie le formalisme de l'équation d'évolution. Dans un deuxième temps, on s'intéresse dans à l'influence d'un désaccord de fréquence entre le laser et la transition entre les deux niveaux, pour discuter finalement les résultats numériques et les confronter à la réalité expérimentale.

A. Dynamique temporelle et contrôle cohérent d'un système à deux niveaux

a. Cas idéal d'un système à deux niveaux isolé

a1. Excitation par une onde continue

On commence par donner l'évolution de l'exciton dans le cas idéal où il ne serait soumis à aucune relaxation. Cela nous amènera à dégager l'idée essentielle du contrôle cohérent d'un système quantique et de retrouver le résultat donné chapitre II, paragraphe 4. D'autre part nous énonçons dès à présent un certain nombre d'hypothèses qui seront toujours valables pour le système réel soumis à la relaxation. L'évolution du système {exciton} en interaction avec le rayonnement est alors donnée par l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi\rangle.$$

On se place dans la base définie par les états propres $|0\rangle$ et $|1\rangle$, où $|0\rangle$ représente l'état fondamental et $|1\rangle$ l'état exciton. Les énergies respectives de ces deux états sont notées E_0 et E_1 .

L'état du système s'exprime comme une combinaison linéaire des deux états propres :

$$|\psi\rangle(t) = a(t)|0\rangle + b(t)|1\rangle.$$

Le hamiltonien total \hat{H} se décompose selon $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$. Dans cette décomposition \hat{H}_0 est le hamiltonien propre du système vérifiant donc $\hat{H}_0|0\rangle = E_0|0\rangle$ et $\hat{H}_0|1\rangle = E_1|1\rangle$.

On précise tout d'abord les notations utilisées pour traiter l'interaction entre le système (état fondamental, exciton) assimilé à un système à deux niveaux, et le rayonnement. Le paramètre $a_0 = z_e - z_h$ désigne le rayon de Bohr de l'exciton, avec z_e et z_h les coordonnées spatiales de

l'électron et du trou. La force d'oscillateur de la transition entre les deux niveaux est notée f . Elle dépend des interactions coulombiennes à N électrons dans la bande de valence, et elle est de ce fait inconnue *a priori*. On note le vecteur unitaire de l'axe de la chaîne par \vec{u}_z . Le couplage entre l'exciton et le rayonnement est déterminé par le moment dipolaire de la paire électron-trou $\mu = -ea_0 f$ et l'opérateur moment dipolaire s'écrit alors $\hat{\mu} = -ea_0 f (|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|)\vec{u}_z$.

Le hamiltonien d'interaction est écrit dans l'approximation dipolaire électrique et s'exprime comme $\hat{H}_{int} = -\hat{\mu} \cdot \vec{E}$, où \vec{E} désigne le champ électrique de l'onde lumineuse dans la région du dipôle.

On considère en premier lieu une onde plane, polarisée rectilignement avec \vec{u}_p colinéaire à $\vec{\mu}$, et parfaitement monochromatique à la pulsation ω . On exprime donc $\vec{E}(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t)\vec{u}_p$.

Cette description est susceptible de modéliser le rayonnement d'un laser continu. L'interaction dipolaire électrique s'écrit alors comme la superposition de contributions associées à l'absorption et à l'émission stimulée :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|) = -\mu\varepsilon_0 \cos(\omega t)(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|) \\ &= -\mu\varepsilon_0 \left(\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) (|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|) \end{aligned}$$

En projetant alors l'équation de Schrödinger sur les bras $\langle 0|$ et $\langle 1|$ on obtient le système d'équations différentielles couplées suivant, après avoir posé $\omega_0 = E_1 - E_0/\hbar$ et $\Omega_0 = \mu E_0/\hbar$:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= \frac{-iE_0 a(t)}{\hbar} + \frac{i\Omega_0 b(t)e^{i\omega t}}{2} (1 + e^{-2i\omega t}) \\ \frac{db}{dt} &= -i\left(\frac{E_1}{\hbar} + \omega_0\right)b(t) + \frac{i\Omega_0 a(t)e^{-i\omega t}}{2} (1 + e^{2i\omega t}) \end{aligned} \quad (s)$$

a2. Changement de représentation : passage dans la « base tournante »

La base naturellement choisie pour décrire le système à deux niveaux est celle des deux états propres $|0\rangle$ et $|1\rangle$. On définit une nouvelle base des états, par la transformation suivante :

$$\begin{aligned} |0\rangle' &= e^{-iE_0 t/\hbar} |0\rangle \\ |1\rangle' &= e^{-iE_1 t/\hbar} e^{-i\omega t} |1\rangle \end{aligned}$$

Cette nouvelle base est parfois appelée « base tournante ». L'équation de Schrödinger est projetée sur les vecteurs $|0\rangle'$ et $|1\rangle'$ de cette nouvelle base. On définit aussi les coefficients :

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= a(t)e^{iE_0 t/\hbar} \\ \beta(t) &= b(t)e^{iE_1 t/\hbar} e^{i\omega t} \end{aligned}$$

Le système (s) peut donc se réécrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{i\Omega_0\beta}{2}(1 + e^{-2i\omega t}) \\ \frac{d\beta}{dt} &= \frac{i\Omega_0\alpha}{2}(1 + e^{2i\omega t}) + i(\omega - \omega_0)\beta \end{aligned} \quad (S)$$

Le terme $\omega - \omega_0$ est le désaccord de pulsation entre l'onde du laser et celle de la transition entre les deux niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$, appelé en anglais « detuning ».

a3. Approximation de l'onde tournante (RWA) et résolution du système

On revient au système d'équations pour $(a(t), b(t))$, en supposant $\omega \approx \omega_0$. Les solutions libres sont obtenues pour $\Omega_0 = 0$:

$$a_{\text{libre}}(t) = a(0)e^{-iE_0t/\hbar} \quad \text{et} \quad b_{\text{libre}}(t) = b(0)e^{-iE_1t/\hbar} \approx b(0)e^{-iE_1t/\hbar} e^{-i\omega t}.$$

On attend donc, pour $\Omega_0 \neq 0$, que le système entre en résonance. La solution forcée pour une excitation laser de pulsation ω ne donnera dans ce cas une réponse significative seulement au voisinage de $\omega \approx \omega_0$. En conséquence, les termes $e^{-2i\omega t}$ et $e^{2i\omega t}$ qui apparaissent dans le système d'équations $(\alpha(t), \beta(t))$ oscillent à la pulsation 2ω et doivent donner une contribution négligeable à la dynamique du système. La résolution revient alors à rechercher des solutions $(\alpha(t), \beta(t))$ variant lentement dans le temps, en comparaison de l'échelle de temps donnée par la période du laser $T = 2\pi/\omega$. L'approximation consistant à négliger ces termes porte le nom d'approximation de l'onde tournante ou RWA (« Rotating Wave Approximation »).

On se ramène donc au système suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{i\Omega_0\beta}{2} \\ \frac{d\beta}{dt} &= \frac{i\Omega_0\alpha}{2} + i(\omega - \omega_0)\beta \end{aligned} \quad (S')$$

Ce système se résout aisément en dérivant par exemple la deuxième équation puis en lui substituant la première :

$$\frac{d^2\beta}{dt^2} - i(\omega - \omega_0)\frac{d\beta}{dt} + \frac{\Omega_0^2}{4}\beta = 0$$

On trouve comme solutions :

$$\beta(t) = e^{\frac{i(\omega-\omega_0)t}{2}} \left(A e^{\frac{i\Omega_0 t}{2}} + B e^{-\frac{i\Omega_0 t}{2}} \right)$$

$$\alpha(t) = e^{\frac{i(\omega-\omega_0)t}{2}} \left(A \left(1 - \frac{\omega - \omega_0}{\Omega_0}\right) e^{\frac{i\Omega_0 t}{2}} - B \left(1 + \frac{\omega - \omega_0}{\Omega_0}\right) e^{-\frac{i\Omega_0 t}{2}} \right)$$

L'expression de $\alpha(t)$ a été obtenue par substitution dans la deuxième équation différentielle du système (S'). Les constantes A et B sont déterminées par les conditions initiales et la condition de normalisation de la fonction d'onde : $\alpha\alpha^* + \beta\beta^* = 1$. Le système est pris à $t = 0$ dans l'état fondamental, on en déduit $A = -B = 1/2$.

On aboutit au système d'équations suivant :

$$\beta(t) = i e^{\frac{i(\omega-\omega_0)t}{2}} \sin\left(\frac{\Omega_0}{2}t\right)$$

$$\alpha(t) = e^{\frac{i(\omega-\omega_0)t}{2}} \left(\cos\left(\frac{\Omega_0}{2}t\right) - \frac{i(\omega - \omega_0)}{\Omega_0} \sin\left(\frac{\Omega_0}{2}t\right) \right)$$

En se plaçant à la résonance l'évolution de la probabilité de transition entre les deux niveaux se calcule par $\beta\beta^* = \sin^2(\Omega_0 t/2)$. Ce comportement oscillatoire de la probabilité de transition est appelé l'oscillation de Rabi [CagnacFaroux].

a4. Excitation par deux impulsions « créneau » et contrôle cohérent

On reprend ici l'étude du système à deux niveaux sans relaxation, en interaction avec un laser. Cette fois, la structure de l'enveloppe temporelle de l'onde est décrite comme la superposition de deux fonctions créneau décalées dans le temps d'un délai τ , avec un déphasage relatif de φ . On rappelle que cette dernière représente simplement un délai court, c'est-à-dire de durée inférieure à la période d'oscillation du champ. Cette description illustre la synthèse expérimentale d'un doublet d'impulsions par l'interféromètre de Michelson stabilisé (son fonctionnement a été étudié au chapitre II).

Le champ du laser s'écrit donc $E(t) = \Pi_T(t)E_0 \cos \omega t + \Pi_T(t - \tau)E_0 \cos(\omega t + \varphi)$.

$\Pi_T(t)$ désigne la fonction « porte » ou « créneau » qui vaut 0 partout sauf pour t compris entre 0 et T . $\Pi_T(t - \tau)$ désigne la même fonction retardée de τ : elle vaut 0 partout sauf pour t compris entre τ et $\tau + T$. On peut ainsi utiliser le résultat de l'étude précédente faite en régime continu pour le calcul de $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ pendant la première impulsion, avec l'approximation RWA. On suppose en outre la condition de résonance strictement réalisée $\omega \approx \omega_0$. La résolution de (S') avec les conditions initiales et $\beta(0) = 0$ a été donnée précédemment. Il vient alors juste après le passage de la première impulsion, à l'instant $t = T$:

$$\beta(T) = i \sin\left(\frac{\Omega_0}{2} T\right)$$

$$\alpha(T) = \cos\left(\frac{\Omega_0}{2} T\right)$$

Entre $t = T$ et $t = \tau$, le système évolue dans le noir. On a donc $\Omega_0 = 0$. D'après les équations d'évolution de (S') on a donc immédiatement $\alpha(t) = cte = \alpha(T)$ et $\beta(t) = cte = \beta(T)$. L'évolution serait différente en présence de mécanismes de relaxation (ceux-ci sont pris en compte dans le paragraphe suivant). Pour calculer l'état du système à la sortie de la deuxième impulsion, on se ramène donc à nouveau au système similaire à (S') avec les nouvelles conditions initiales $\alpha(T)$ et $\beta(T)$ exprimées plus haut, dont la solution générale est explicitement :

$$\beta(t) = A' e^{\frac{i\Omega_0 t}{2}} + B' e^{-\frac{i\Omega_0 t}{2}}$$

$$\alpha(t) = e^{i\varphi} \left(A' e^{\frac{i\Omega_0 t}{2}} - B' e^{-\frac{i\Omega_0 t}{2}} \right)$$

L'identification des deux expressions de $\alpha(T)$ et $\beta(T)$ donnent un système linéaire de rang 2 en A' et B' . Sa résolution conduit à :

$$A' = \frac{e^{-\frac{i\Omega_0 \tau}{2}}}{2} \left(i \sin\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) + e^{-i\varphi} \cos\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) \right)$$

$$B' = \frac{e^{\frac{i\Omega_0 \tau}{2}}}{2} \left(i \sin\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) - e^{-i\varphi} \cos\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) \right)$$

Après remplacement dans la solution générale, on obtient finalement à l'instant de sortie des deux impulsions à $t = T + \tau$, après simplification, le résultat annoncé au chapitre II, paragraphe III 1 (le terme de phase $e^{i\omega_0 \tau}$ est arbitraire et provient de la définition de β) :

$$\beta(T + \tau) = i \sin(\Omega_0 T) \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) e^{-\frac{i\varphi}{2}} e^{-i\omega_0(T+\tau)}$$

$$\alpha(T + \tau) = \cos^2\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{\Omega_0 T}{2}\right) e^{i\varphi}$$

b. Système à 2 niveaux réel : prise en compte de l'environnement et équations de Bloch optiques

b1 Opérateur de densité, opérateur de densité réduit, hypothèse ergodique

Bien qu'elle soit la seule équation exacte pour prévoir la dynamique d'un système quantique, l'équation de Schrödinger ne se prête pas au traitement de la relaxation, résultat de l'interaction entre

le système et un environnement macroscopique, appelé réservoir. Le système quantique est dit « ouvert » et le hamiltonien exact qui traduit l'interaction est en effet dans ce cas trop complexe pour être solvable. Il apparaît alors indispensable de pouvoir séparer dans le formalisme le système quantique du réservoir.

L'opérateur densité est un outil essentiel pour décrire le comportement quantique de systèmes à grand nombre de degrés de liberté. Il sert à calculer les valeurs moyennes des observables du système étudié. En physique statistique la définition appelle une loi de probabilité classique, à déterminer, concernant la distribution des états stationnaires du système :

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i p_i |\psi_i(t)\rangle\langle\psi_i(t)|$$

On se restreint ici à une définition plus simple et valable pour un objet quantique unique : $\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$. Le ket $|\psi(t)\rangle$ représente ici la fonction d'onde du système quantique, que l'on décompose sur les états propres de la base choisie. L'opérateur densité d'un système à deux niveaux peut donc s'écrire : $\hat{\rho} = \rho_{00}|0\rangle\langle 0| + \rho_{01}|0\rangle\langle 1| + \rho_{10}|1\rangle\langle 0| + \rho_{11}|1\rangle\langle 1|$ où les quatre coefficients ρ_{ij} ainsi définis sont complexes et $\hat{\rho}$ est hermitique. Ses termes diagonaux sont reliés à la valeur moyenne d'une observable lorsque le système est dans un état propre et appelés « populations ». Les termes non diagonaux permettent d'exprimer le couplage entre les deux états propres sous l'action d'un opérateur. Ils sont appelés « cohérences » [Boyd], [Cohen]. Pour un système isolé, soumis à aucun mécanisme de relaxation, les coefficients de la matrice densité portent strictement la même information que les coefficients complexes de la fonction d'onde $\alpha(t)$ et $\beta(t)$.

L'exciton est couplé simultanément à deux réservoirs : un réservoir de photons et un réservoir de phonons. Il est nécessaire d'utiliser un formalisme adapté à la prise en compte du couplage de l'exciton avec cet environnement. On définit un opérateur de densité réduit :

$$\tilde{\rho}(t) = Tr_R \hat{\rho} = \sum_{\mu} \langle 0, \mu | \hat{\rho} | 1, \mu \rangle.$$

La notation μ désigne un état propre du rayonnement ou un mode de phonon que l'on ne cherche pas à spécifier. On adopte un traitement dans lequel on ne s'intéresse qu'à la dynamique du « petit » système et on ne rend pas compte des corrélations entre ce dernier et le réservoir. La réaction du système sur le champ électromagnétique et sur l'ensemble des phonons auxquels il est couplé n'est pas prise en compte. La condition de validité requiert que le nombre de modes des deux réservoirs mis en jeu soit très supérieur à 1. Il n'est alors pas indispensable de quantifier les champs associés. Dans la suite du chapitre on conserve les notations de la matrice densité ρ_{ij} , sans oublier qu'il s'agit en toute rigueur des coefficients de l'opérateur de densité réduit $\tilde{\rho}_{ij}$.

Le formalisme de l'opérateur densité est habituellement utilisé pour des systèmes à grand nombre de particules, puisqu'il fournit les valeurs des observables moyennées sur l'ensemble des entités. Cependant, on justifie aussi son emploi dans l'étude de l'objet unique, lorsqu'on réalise un grand

nombre d'évènements de mesures dans le temps. Considérons par exemple un système à deux niveaux en interaction avec le rayonnement d'un laser, et choisissons comme évènement la mesure d'un photon émis par le système à un instant donné. Il existe deux moyennes envisageables. La première est la moyenne, au sens statistique, du nombre de photons émis, dans l'unité de temps, pour un ensemble de système à deux niveaux tous identiques. La seconde est la moyenne temporelle pour un système unique sur lequel on répète un très grand nombre de mesures de détection du photon émis dans l'unité de temps. On postule que les deux points de vue sont supposés conduire au même résultat de mesure, c'est-à-dire au même signal de luminescence. Cette affirmation porte le nom d'hypothèse ergodique.

b2. Equation pilote pour l'opérateur densité

On considère un système quantique couplé uniquement à un réservoir de photons, et on donne certaines hypothèses générales justifiant l'utilisation de l'opérateur de densité réduit. Les fluctuations du champ des photons sont décrites par les fonctions de corrélation temporelles. Le temps caractéristique correspondant τ_c est lié à la largeur spectrale $\delta\omega$ par $\tau_c = 1/\delta\omega$, et on démontre que ce temps est très court devant la période d'oscillation du laser : $\tau_c \ll 2\pi/\omega$ ([Cohen]). D'autre part, le temps caractéristique T_R pour lequel un processus d'absorption ou démission stimulée se produit est proportionnel à l'inverse de l'intensité. Pour une valeur suffisamment grande de $\delta\omega$ et une valeur suffisamment faible de l'intensité, ce qu'on admet dans la plupart des situations expérimentales, on suppose donc $\tau_c \ll T_R$. Finalement on se ramène à l'évolution temporelle du système quantique sur un pas de temps δt tel que $\tau_c \ll \delta t \ll T_R$ [Cohen].

On déduit l'équation pilote du système à partir de l'équation de Schrödinger, dans le formalisme de l'opérateur densité et on trouve pour l'équation pilote :

$$\boxed{\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]}$$

Le hamiltonien d'interaction entre le champ du rayonnement et le système à deux niveaux se superpose au hamiltonien propre du système. On choisit naturellement un couplage dipolaire électrique, le même que pour le système isolé du bain de phonon, dont le cas a été traité au paragraphe II. Dans le cas d'un système à deux niveaux on exprimerait donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} = E_0|0\rangle\langle 0| + E_1|0\rangle\langle 1| - \bar{\mu}\vec{E}(t)|0\rangle\langle 1| - \bar{\mu}\vec{E}^*(t)|1\rangle\langle 0|.$$

Dans cette expression, $E(t) = \varepsilon(t) \cos \omega t + \varepsilon(t - \tau) \cos \omega(t - \tau + \varphi)$ représente le champ électrique d'une impulsion laser d'enveloppe $\varepsilon(t) = E_0 \text{ sec } h(t/t_p)$. Le calcul mis en œuvre à partir de l'équation d'évolution de la matrice densité n'utilise pas la théorie des perturbations. Les équations déduites de l'équation pilote sont exactes, ce qui présente l'avantage de pouvoir étudier éventuellement la situation de « couplage fort » entre le la chaîne et rayonnement. Dans une expérience de contrôle cohérent, on ne détecte jamais un signal résolu en temps au sujet de la

relaxation du système : tous les spectres acquis sont au contraire intégrés dans le temps. Pour pouvoir finalement confronter les résultats numériques aux mesures on devra donc remonter à la luminescence intégrée en temps dans la résolution des équations du modèle.

b.3 Prise en compte de la relaxation. Equations de Bloch optiques

La résolution du problème mettant en jeu le hamiltonien exact d'interaction entre le système à deux niveaux et le champ du rayonnement d'une part, ainsi que le réservoir de phonons d'autre part, est impossible en pratique. On opte alors pour une prise en compte phénoménologique de la relaxation du système induite par son environnement. La prise en compte de la relaxation modifie l'équation pilote ; sous sa forme la plus générale elle s'écrit avec les notations d'opérateur :

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] - \hat{\gamma} \hat{\rho}$$

Sous forme développée on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} (\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho})_{nm} = \frac{-i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm} \rho_{nm} \quad (n \neq m) \\ \frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t} &= \frac{-i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nn} + \sum_{E_m > E_n} \Gamma_{nm} \rho_{nm} - \sum_{E_m < E_n} \Gamma_{mn} \rho_{mn} \quad (n = m) \end{aligned}$$

Les termes d'amortissement sont liés aux temps de vie et de cohérence par : $\gamma_{ii} = 1/T_i$, où T_i est le temps de vie de l'état i et $\gamma_{ij} = 1/T_{ij}$, où T_{ij} est le temps de cohérence du mécanisme de relaxation de l'état i vers l'état j .

Pour un système à deux niveaux le premier terme $\gamma_{11} = 1/T_1$ intervient dans l'équation de Bloch optique pour l'état excité, et correspond à l'émission spontanée. Le temps de vie T_1 de l'état excité traduit une probabilité de fuite de l'état excité vers l'état fondamental. Dans le cadre de la quantification du rayonnement, on montre qu'une prise en compte rigoureuse fait intervenir le couplage entre le système et les modes du champ électromagnétique. Les fluctuations de ce dernier sont responsables de l'émission spontanée par le système [Cohen]. Le deuxième terme $\gamma_{01} = 1/T_2$ est issu de deux contributions. La première correspond à l'existence d'un temps de vie, et on montre que, si le système est par ailleurs isolé le temps de cohérence intrinsèque T_2 doit vérifier $T_2 = 2T_1$ [Boyd]. La prise en compte de mécanismes de relaxation liée à un environnement conduit à poser :

$$\frac{1}{2T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2^*},$$

où T_2^* représente la contribution à la perte de cohérence due à l'environnement du système à deux niveaux. Pour l'exciton, il s'agit du bain de phonons acoustiques de la matrice. Dans une expérience

de contrôle cohérent, la grandeur accessible à la mesure est cependant T_2 . En pratique, la condition $T_1 \gg T_2$ conduit à confondre T_2 et T_2^* .

Une représentation possible de la perte de cohérence est de considérer que le système est perturbé par des fluctuations arbitraires de sa phase, qualifiées de « sauts quantiques ». L'approche par les sauts quantiques peut être rendue compatible avec les équations de Bloch optiques. Des travaux dans le domaine de l'optique quantique dans les années 1990 ont démontré que la définition de T_2 précédente par le terme d'amortissement $-\rho_{12}/T_2$ coïncide avec l'approche par les sauts quantiques : la méthode utilise pour cela l'algorithme de tirage Monte-Carlo quantique [PlenioKnight1998].

Pour donner une image simple, on envisage la représentation suivante. En supposant que l'on ait préparé à un instant initial le système dans une superposition cohérente des deux états, la fonction d'onde ne peut plus s'écrire de façon exacte mais ses coefficients sont affectés d'une variation aléatoire dans le temps. Le temps caractéristique de l'apparition de ces fluctuations correspond physiquement au temps de cohérence T_2 et il est pris en compte de façon phénoménologique dans les équations de Bloch, tout comme l'émission spontanée par l'amortissement $-\rho_{12}/T_2$. On peut démontrer alors que l'évolution libre de la valeur moyenne du dipôle $\hat{\mu}$, définie comme $\langle \hat{\mu} \rangle = \langle 0 | \hat{\mu} | 1 \rangle$, subit une décroissance en e^{-t/T_2} [Cohen].

A partir de l'équation pilote et en tenant compte de la relaxation on aboutit au système des quatre équations différentielles de la matrice densité, appelées équations de Bloch optiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = -i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{21} - \rho_{12}) + \frac{\rho_{22}}{T_1} \dots\dots\dots (1) \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{21} - \rho_{12}) - \frac{\rho_{22}}{T_1} \dots\dots\dots (2) \\ \frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = i \omega_0 \rho_{12} - i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{12}}{T_2} \dots\dots\dots (3) \\ \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} = -i \omega_0 \rho_{21} + i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{21}}{T_2} \dots\dots\dots (4) \end{array} \right.$$

Pour un système à deux niveaux unique, la somme des populations est constante, donc $\partial(\rho_{11} + \rho_{22})/\partial t = 0$. Il s'agit alors de résoudre ce système. La dynamique temporelle des populations et des cohérences apparaîtra alors, à condition d'avoir choisi convenablement les paramètres de calcul $\mu, E(t), T_1, T_2$. Ces paramètres doivent être compatibles avec les propriétés de l'exciton ainsi que la réalité expérimentale du contrôle cohérent réalisé.

b4. Approximation de l'« onde tournante » ou RWA (« Rotating Wave Approximation »)

La procédure est similaire à celle donnée au paragraphe II-A)-c. Elle concerne cette fois les coefficients de la matrice densité. Les conditions de validité sont les mêmes et on fait également l'hypothèse de quasi-résonance. On développe $E(t)$ en notation complexe : $E(t) = \varepsilon(t) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) / 2$, où $\varepsilon(t)$ représente l'enveloppe temporelle d'une impulsion. De la même façon que pour l'ajustement du spectre de l'impulsion présenté au chapitre II, paragraphe A) b.2, $\varepsilon(t)$ est choisie sous la forme $\varepsilon(t) \propto \text{sech}(t/t_p)$. Le paramètre t_p fixe la largeur à mi-hauteur de l'impulsion.

On applique la RWA en expliquant le principe sur un exemple de sélection des termes résonants et anti-résonants. La dynamique de ρ_{21} est donnée par la dernière équation : son évolution libre est gouvernée par le terme $e^{-i\omega_0 t}$. Donc dans le second membre de la première équation on oublie le terme oscillant à $-(\omega + \omega_0)$ qui vient du facteur $e^{-i\omega_0 t}$ pour garder uniquement le terme $e^{i\omega t}$ du développement de $E(t)$. La dynamique de ρ_{12} est quant à elle donnée par la 3^e équation. L'évolution libre est cette fois en $e^{+i\omega_0 t}$. Le même raisonnement conduit à garder, dans la première équation, uniquement le terme contenant $e^{-i\omega_0 t}$.

Afin de simplifier les deux premières équations on considère des évolutions libres de ρ_{12} et ρ_{21} données par les équations 3) et 4). On est alors conduit à remplacer respectivement :

$$\rho_{21} \cos \omega t \text{ par } \frac{\rho_{21} e^{i\omega t}}{2} \text{ et } \rho_{21} \cos \omega(t - \tau) \text{ par } \frac{\rho_{21} e^{i\omega(t-\tau)}}{2},$$

$$\rho_{12} \cos \omega t \text{ par } \frac{\rho_{12} e^{-i\omega t}}{2} \text{ et } \rho_{12} \cos \omega(t - \tau) \text{ par } \frac{\rho_{12} e^{-i\omega(t-\tau)}}{2}.$$

Dans la 3^e équation: ρ_{12} est résonant à $+\omega_0$ et $\rho_{22} - \rho_{11}$ est supposée avoir une évolution lente par rapport à ω , donc on conserve le terme en $e^{i\omega t}$. Le terme $(\rho_{22} - \rho_{11}) \cos \omega t$ est remplacé par $(\rho_{22} - \rho_{11}) e^{i\omega t} / 2$ et le terme $(\rho_{22} - \rho_{11}) \cos \omega(t - \tau)$ par $(\rho_{22} - \rho_{11}) e^{i\omega(t-\tau)} / 2$.

Dans la 4^e équation : le raisonnement est le même (ou équation complexe conjuguée de (3)) et on conserve le terme en $e^{-i\omega t}$. Le terme $(\rho_{22} - \rho_{11}) \cos \omega t$ est cette fois remplacé par $(\rho_{22} - \rho_{11}) e^{-i\omega t} / 2$ et $(\rho_{22} - \rho_{11}) \cos \omega(t - \tau)$ par $(\rho_{22} - \rho_{11}) e^{-i\omega(t-\tau)} / 2$.

b5. Passage dans la « base tournante »

On souhaite se ramener à un système différentiel privé des termes oscillant « rapidement » à la pulsation ω . L'astuce consiste à faire le changement de variables suivant, inspiré de celui formulé pour le système isolé (l'opérateur densité $\hat{\rho}$ étant hermitique on a $\rho_{12} = \rho_{21}^*$) :

$$\sigma_{12} = \rho_{12} e^{-i\omega t}$$

$$\sigma_{21} = \sigma_{12}^* = \rho_{21} e^{i\omega t}$$

En notant $\Omega(t) = \Omega_0 \varepsilon(t)$ on aboutit au système final à résoudre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = -i \frac{(\Omega(t) + \Omega(t - \tau))}{2} (\sigma_{21} - \sigma_{12}) + \frac{\rho_{22}}{T_1} \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = i \frac{(\Omega(t) + \Omega(t + \tau))}{2} (\sigma_{21} - \sigma_{12}) - \frac{\rho_{22}}{T_1} \\ \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial t} = i(\omega - \omega_0) \sigma_{12} - i \frac{(\Omega(t) + \Omega(t + \tau))}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{12}}{T_2} \\ \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial t} = -i(\omega - \omega_0) \rho_{21} + i \frac{(\Omega(t) + \Omega(t + \tau))}{\hbar} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\sigma_{21}}{T_2} \end{array} \right.$$

Au voisinage de la résonance, pour $\omega \approx \omega_0$, le système évolue ainsi de façon sensible seulement sur des échelles de temps bien supérieures à $1/\omega$. Au cours de la résolution numérique, on évite au cours de la résolution numérique de devoir utiliser un pas d'intégration très réduit qui augmenterait le temps de calcul et qui pourrait rendre le résultat moins fiable.

b6. Justifications de la RWA

On propose de justifier l'approximation de l'onde tournante de deux façons différentes. Bien que la première soit plus simple que la seconde, néanmoins plus complexe et plus générale, les arguments physiques y sont essentiellement les mêmes. La justification de la RWA repose sur la considération suivante. On suppose le laser exciteur est résonnant ou quasi-résonnant sur la transition. On s'attend alors que le système à deux niveaux ne présente une réponse en fréquence significative qu'au voisinage de sa fréquence propre. La validité de ce résultat nécessite toutefois certaines hypothèses qui sont précisées.

- Première justification

On suppose avoir trouvé une solution « lente » $\alpha(t)$. Ce résultat serait consistant avec une évolution de la variable $\alpha(t)$ essentiellement à la pulsation ω du laser, puisqu'on suppose ici une excitation quasi résonante avec $\omega \approx \omega_0$, c'est-à-dire $\omega - \omega_0 \ll \omega, \omega_0$.

On peut alors résoudre $\beta(t)$ par la deuxième équation du système (S) page 120 :

$$\frac{d\beta}{dt} - i(\omega - \omega_0)\beta = i\frac{\Omega_0}{2}\alpha(t)(1 + e^{2i\omega t}) \quad (S_2)$$

On résout cette équation différentielle en superposant la solution sans second membre à une solution particulière trouvée par la méthode de variation de la constante. L'équation sans second membre $d\beta/dt - i(\omega - \omega_0)\beta = 0$ admet pour solution $\beta(t) = Ce^{i(\omega - \omega_0)t}$. En cherchant une solution du type $\beta(t) = C(t)e^{i(\omega - \omega_0)t}$ et en remplaçant dans l'équation différentielle on obtient :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{i\Omega_0}{2}\alpha(t)(e^{-i(\omega - \omega_0)t} + e^{i(2\omega - (\omega - \omega_0))t}).$$

Comme $\alpha(t)$ est supposé varier lentement, aux temps suffisamment courts, on aura donc approximativement:

$$C(t) \approx i\frac{\Omega_0}{2}\alpha(0)\int_0^t dt (e^{-i(\omega - \omega_0)t} + e^{i(2\omega - (\omega - \omega_0))t})$$

$$C(t) \approx i\frac{\Omega_0}{2}\alpha(0)\left[\frac{e^{-i(\omega - \omega_0)t} - 1}{-i(\omega - \omega_0)} + \frac{e^{-i(2\omega - (\omega - \omega_0))t} - 1}{i(2\omega - (\omega - \omega_0))}\right]$$

Le terme de droite de la somme précédente est issu de la contribution du terme $e^{2i\omega t}$ oscillant à 2ω dans l'équation (S2). Dans l'hypothèse de quasi-résonance, l'amplitude de ce terme est inférieure à celle de l'autre terme dans un rapport très proche de $\omega - \omega_0 / 2\omega \ll 1$.

La RWA consiste à négliger le terme $e^{2i\omega t}$ dès l'expression de (S2). Elle apparaît donc compatible avec une évolution lente du système au regard du temps caractéristique $1/\omega$.

- Justification par un traitement perturbatif

Il existe une méthode plus générale et plus systématique pour la recherche de solution approchée d'un système d'équations différentielles sous la forme :

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \varepsilon \cdot f(t)$$

Dans ce formalisme on a posé $\vec{x} = (\alpha, \beta)$. La fonction $f(t)$ représente une fonction T -périodique et ε un paramètre suffisamment petit devant l'unité.

La méthode met en œuvre un traitement perturbatif de la solution, le terme de plus bas ordre étant la valeur moyenne temporelle des coefficients oscillants. Le développement en perturbation de la solution de chaque équation est effectué à l'ordre souhaité suivant le paramètre ε .

On rappelle le système de départ à résoudre :

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{i\Omega_0}{2}(1 + e^{-2i\omega t}) \\ \frac{d\beta}{dt} = \frac{i\Omega_0}{2}(1 + e^{2i\omega t}) + i(\omega - \omega_0)\beta \end{cases} \quad (S)$$

On démontre que (S) peut être exprimé sous la forme (*) [Rouchon2007], à condition de poser :

$$T = \frac{\pi}{\omega} \text{ et } \varepsilon = \frac{\Omega_0}{2\omega}.$$

Les traitements aux ordres les plus bas seront d'autant mieux adaptés que la condition $\varepsilon \ll 1$ est réalisée. Cette condition traduit physiquement que le couplage entre la lumière et le système à deux niveaux est « faible ». Dans le cas contraire, en régime de couplage « fort » il est nécessaire de traiter la perturbation à un ordre plus élevé.

- Traitement au 1^{er} ordre : approximation RWA

Hypothèses générales :

- Deux conditions liées au couplage entre le dipôle et le rayonnement. Le couplage doit être d'une part suffisamment faible et d'autre part varier suffisamment lentement par rapport à la pulsation du laser : $\Omega_0 \ll \omega$ ou $\varepsilon \ll 1$ et $d\Omega_0/dt \ll \omega$ (la vérification de cette dernière hypothèse est immédiate ici car Ω_0 est une constante) ;

- Hypothèse de quasi-résonance : $\omega - \omega_0 \ll \omega_0$.

La transformation du système (S) est alors directe : on remplace $f(t) = 1 + e^{-2i\omega t}$ à variation « rapide » par sa moyenne temporelle $\langle f(t) \rangle = 1$. On se ramène alors directement au système (S') à coefficients constants. Cette simplification traduit l'idée intuitive de vouloir suivre l'évolution de la trajectoire d'une particule soumise à une force de dérive relativement lente et une force excitatrice oscillant très rapidement. En première approximation, on peut alors se contenter d'en donner l'évolution moyennée à l'échelle des variations de la force excitatrice. Le paramètre $\varepsilon \ll 1$ d'après les hypothèses précédentes n'apparaît pas explicitement pour la résolution au 1^{er} ordre. En revanche, on peut montrer le résultat suivant : *au premier ordre en ε , la solution trouvée constitue une bonne approximation de la solution exacte sur une échelle de temps caractéristique $[0, \tilde{T}/\varepsilon]$.*

- Traitement au 2^{ème} ordre

Dans le cas où l'on s'écarte de la condition $\varepsilon \ll 1$, on décompose chaque variable suivant sa valeur moyenne et l'écart à sa valeur moyenne. En explicitant par exemple pour $\alpha(t)$:

$\alpha(t) = \langle \alpha(t) \rangle + \delta\alpha(t)$ avec $\langle \delta\alpha(t) \rangle = 0$. Dans tous les calculs, les termes contenant $\langle \alpha(t) \rangle \approx 1$ sont supposés évoluer lentement et ne pas osciller. En revanche, en posant $\delta\alpha(t) \approx \varepsilon$ et $d(\delta\alpha(t))/dt \approx \varepsilon$ ces deux derniers termes sont supposés oscillants et d'amplitude faible devant $\langle \alpha(t) \rangle$. On procède de même pour le développement de $\beta(t)$.

Les calculs consistent ensuite à identifier les termes variant à une vitesse du même ordre de grandeur. On peut montrer alors, toujours dans l'hypothèse de quasi-résonance (en réalité non indispensable pour la résolution) l'apparition du terme correctif $\Omega_0^2/8\omega$ dans la deuxième équation de (S).

Le domaine de validité de la solution approchée au deuxième ordre près en ε est étendu ici à une échelle d'intervalle $\sim \tilde{T}/\varepsilon^2$.

En résumé, on peut retenir que les deux résultats essentiels assurant la pertinence du traitement perturbatif sont :

- l'ordre de grandeur de l'écart à la solution exacte ;
- l'intervalle de temps de « contrôle » sur lequel l'approximation reste valable.

Une étude plus approfondie des arguments mathématiques exploités pour le traitement perturbatif est effectuée dans [Rouchon2007] ; les calculs au deuxième ordre y sont également présentés.

B. Influence du désaccord de pulsation δ sur le contrôle de l'état excité

On s'intéresse dans ce paragraphe à la réponse en luminescence d'une chaîne unique dont l'énergie de transition est légèrement décalée par rapport à celle de l'excitation.

La valeur expérimentale de δ peut être estimée par des considérations sur les énergies de l'état exciton et de la raie D du mode de vibration de la double liaison C = C de la chaîne. Pour que l'interaction entre le laser et l'exciton soit suffisamment efficace pour pouvoir détecter un signal de luminescence, la valeur $\delta\lambda$ associée à δ doit être comprise dans la largeur spectrale du laser.

La longueur d'onde λ_D est mesurée au spectromètre, ainsi que λ_{laser} . Des mesures de spectroscopie Raman ont fourni $E_{exciton} - E_{raieD} = 0,189$ eV (en fait, la précision est de l'ordre de 2 cm^{-1} et donc meilleure que 1 meV) : on en déduit $\delta E = E_{exciton} - E_{laser}$. En passant en longueur d'onde on aurait :

$$\delta E = hc\delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = hc\left(\frac{1}{\lambda_{exciton}} - \frac{1}{\lambda_{laser}}\right) \approx \frac{hc\delta\lambda}{(\lambda_{laser})^2}.$$

Dans les expériences réalisées, on trouve toujours δE compris entre $0,2 \text{ nm}$ et $0,3 \text{ nm}$, soit typiquement δ compris entre 1 ps^{-1} et 2 ps^{-1} , ou encore entre $800 \text{ } \mu\text{eV}$ et $1200 \text{ } \mu\text{eV}$.

On étudie numériquement l'influence de δ sur les profils de luminescence fonction du délai τ . Le déphasage est un paramètre que l'on fait varier à chaque délai. On a choisi ici $T_2 = 5 \text{ ps}$ et $\Omega = 1 \text{ ps}^{-1}$

a. Désaccord de fréquence nul

Le calcul est ici mené avec les mêmes hypothèses que celles utilisées au paragraphe II, puisqu'on a posé $\delta = 0$. La figure [A.1] montre le profil de luminescence (proportionnelle à la valeur de ρ_{22} à l'instant $t = t_s$ où la deuxième impulsion est terminée) en fonction du délai τ , pour différents déphasages.

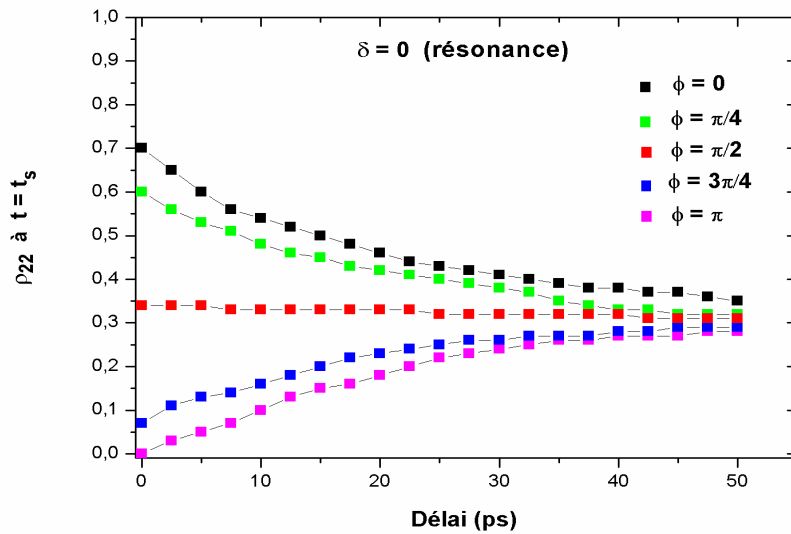


Figure [A.1]. Calcul du signal de luminescence obtenu pour une excitation résonnante en fonction du délai, pour différentes valeurs de ϕ

A délai infini, la valeur asymptotique de la luminescence est la même quelque soit ϕ , et vaut la moitié de la valeur maximale obtenue à délai nul. On caractérise la valeur de l'intensité simultanément sous l'effet des deux variables τ et ϕ . Les deux courbes enveloppes, en noir et en rose, correspondent respectivement aux valeurs de I_{\min} et I_{\max} du contrôle cohérent. On s'intéresse à présent à l'influence du paramètre delta sur le profil de réponse en luminescence du système.

b. Désaccord de fréquence non nul

On reprend la même démarche pour une valeur de δ non nulle. On garde les valeurs précédentes des paramètres de simulation : $T_2 = 5 \text{ ps}$, $\Omega_0 = 1 \text{ ps}^{-1}$. La figure [A.2] présente le résultat du calcul.

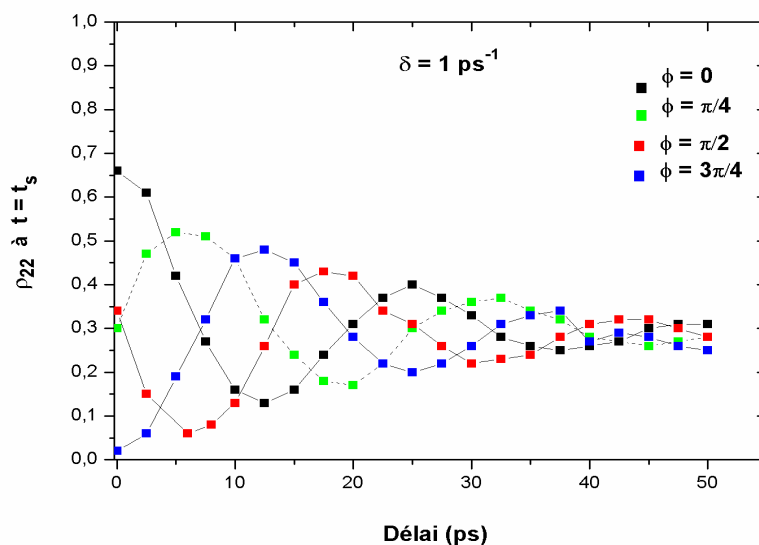


Figure [A.2]. Calcul du signal de luminescence obtenu pour $\delta = 1 \text{ ps}^{-1}$ en fonction du délai, pour différentes valeurs de ϕ

On observe que le paramètre δ a pour effet de translater le profil de la figure [A.1] tout en modulant l'amplitude entre les extrema. Dans le graphe en fuseau de la figure [A.1], tout se passe comme si chaque courbe subissait un déphasage à l'origine sous l'effet du désaccord de fréquence δ . Les deux paramètres indépendants δ et Ω_0 sont donc susceptibles de délimiter les mesures faites sur les profils de phase de la population de l'état excité. Enfin il est intéressant de remarquer que la différence de phase entre les valeurs extrémales ne dépend ni du délai τ ni de δ . Cette différence est toujours très proche de π .

Pour apporter une explication à ces observations on fixe la valeur de τ et on considère la modulation de la population ρ_{22} par rapport à φ . On peut supposer pour simplifier que T_2 est infini, car ceci n'affecte pas le raisonnement sur les valeurs extrémales de ρ_{22} à la sortie de la deuxième impulsion. On peut interpréter le désaccord δ comme une petite modification δT du paramètre τ . Dans ce cas, $\rho_{22}(t)$ apparaît comme la superposition de deux signaux, l'un à la fréquence du laser, et l'autre à la fréquence propre du dipôle constitué des deux états. Si δ est très inférieur aux deux fréquences, l'extinction de ρ_{22} est quasiment obtenue pour un demi cycle d'oscillation, c'est-à-dire $\varphi = \pi$.

En conclusion, la modulation de la période d'oscillation du signal sous l'effet de δ entraîne bien un décalage par rapport au signal idéalement résonnant, mais ce dernier reste complètement négligeable sur le plan expérimental, aux délais mis en jeu (< 10 ps).

Pour tenir compte de la confrontation avec l'expérience il est important de souligner que les profils calculés et montrés sur les figures [A.1] et [A.2] ne correspondent pas à ceux qu'on mesure par le contrôle cohérent. En effet, ils font apparaître, pour un déphasage donné, ce même déphasage à tout retard. Or dans l'expérience on fixe d'abord le délai. On sélectionne un déphasage entre impulsions dont la valeur est contrôlée et variée entre 0 et 2π . Mais ce déphasage n'est pas corrélé à celui qui a été sélectionné à un autre délai, car son verrouillage est perdu lorsque le moteur pas à pas effectue un déplacement.

Conclusions

Les expériences de contrôle cohérent présentées dans ce mémoire sont les premières qui ont été réalisées sur un polymère π -conjugué quasi-unidimensionnel, étendu et ordonné. La technique s'est révélée adaptée à la mesure du temps de cohérence des excitons à basse température, entre 4 K et 25 K. Avec l'appui d'un modèle issu des équations de Bloch optiques, les analyses des spectres de luminescence de la chaîne ont donné accès à une mesure du temps de cohérence de l'exciton purement électronique en accord avec l'estimation obtenue à partir de la largeur de la raie 0-phonon. Une telle mesure directe du temps de cohérence est un résultat nouveau dans le domaine de la photonique moléculaire et des polymères conjugués.

Le modèle à quatre niveaux utilisé n'a pas eu pour objectif de refléter la dynamique temporelle réelle de l'exciton aux premiers instants de sa formation. Cette dynamique intrabande excitonique obéit à un couplage avec les phonons acoustique de la matrice de monomère, et le problème est complexe de par la nature multi-niveaux du système. Cependant, le modèle permet d'interpréter les déclin de contraste de la luminescence en régime de couplage faible. De plus, il informe sur la nature de la relaxation de l'exciton et les mécanismes de déphasages en relation avec la dynamique intrabande d'échange d'énergie avec les phonons acoustiques.

Du point de vue spatial, la focalisation de l'excitation en deux points a été mise en oeuvre et elle est opérationnelle. Il est envisageable d'employer cette technique pour des expériences de spectroscopie de systèmes étendus autres que les chaînes de PDA, ou pour l'excitation simultanée de deux objets uniques spatialement séparés. Il est intéressant de remarquer que la technique est adaptée à la fois à des expériences en régime continu et impulsif. Un aspect à optimiser est celui de la stabilité mécanique et l'élimination des vibrations résiduelles, essentielle pour exercer un contrôle du déphasage optique.

Les acquisitions d'images montrent que le contrôle opère uniformément sur l'ensemble de la chaîne, ce qui confirme que l'exciton est une quasiparticule étendue sur la chaîne.

Au niveau de la modélisation du système, il se pose la question fondamentale du couplage lumière-matière entre le dipôle exciton et le champ du laser. La prise en compte d'un tel couplage pour un système étendu n'est pas évidente. Une analogie intéressante peut être faite avec un problème issu de la physique atomique [Grynberg1992] : le dipôle est alors un ion hydrogénoïde possédant un continuum d'états. La chaîne appartient à la zone de focalisation du laser par l'objectif de microphotoluminescence. La décomposition du laser en ondes planes au niveau de la chaîne donnerait accès à la distribution des états de bande de l'exciton initialement photocréés.

Un travail théorique intéressant pourrait consister, comme il a été fait à 2D [Piermarocchi1996], à calculer la dynamique spatio-temporelle complète du paquet d'onde. Un spectre de luminescence de l'exciton résolu en temps serait alors modélisé.

Au niveau expérimental, on peut s'intéresser à un contrôle cohérent à plus haute résolution temporelle, en régime femtoseconde pour la configuration d'excitation en résonance sur l'exciton. La dynamique de luminescence peut dans ce cas révéler éventuellement d'autres types de mécanismes que ceux de diffusion inélastique intrabande, mis en évidence en régime picoseconde. La seule façon d'allonger le temps de cohérence de l'exciton, induit par les phonons de la matrice, est de diminuer la température.

Un autre axe de travail concerne une étude au-delà du régime couplage faible, et la formation de plusieurs excitons sur la chaîne. S'il existe des effets dus à l'interaction entre plusieurs excitons présents simultanément, il peut être intéressant de réaliser des expériences à plus haute puissance d'excitation. De telles expériences sont néanmoins délicates car il n'est pas évident de pouvoir maintenir une température locale de la chaîne suffisamment basse.

Bibliographie

- [AlChoueiry2010] A. Al Choueiry, T. Barisien, J. Holcman, L. Legrand, G. Weiser, M. Schott, J. Deschamps, M. Balog, B. Boury, J.-S. Filhol, S. Dutremez. *A twisted polydiacetylene quantum wire : Influence of conformation on excitons in polymeric quasi-1D systems*. Phys. Rev. B 81, 125208, 2010.
- [AllenEberly] L. Allen, J.H Eberly. *Optical resonance of two level atoms*. Editions Dover, 1987.
- [Agranovitch] *Excitations in organic solids*. Oxford Science Publications, 2009
- [AshcroftMermin] N.W. Ashcroft, D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences.
- [Barisien2007] T. Barisien, L. Legrand, G. Weiser, J. Deschamps, M. Balog, B. Boury, S. Dutremez, M. Schott. *Exciton spectroscopy of red polydiacetylene chains in single crystals*. Chemical Physics Letters 444, 309-313, 2007.
- [Bingwei2010] X. Bingwei, Y. Coello, V.V. Lozovoy Vadim, et al.. Applied Optics 49 (32), 6348-6353, Nov 2010.
- [Berciaud2008] S. Berciaud, L. Cognet, B. Lounis. *Luminescence Decay and Absorption Cross Section of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Letters 101,077402, 2008.
- [Beljonne2009] D. Beljonne, C. Curutchet, G.D. Scholes, R. Silbey. *Beyond Forster Resonance Energy Transfer in Biological and Nanoscale Systems*. The Journal of Chemistry B, 113 (19), 2009.
- [Berger2007] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C.Delalande, P. Roussignol, X. Marie. *Temperature Dependence of Exciton Recombination in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes*. NanoLetters 7 (2), 398-402, 2007.
- [Blumer2006] C. Blumer. Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006.
- [Bonadeo1998] N.H. Bonadeo, et al. *Coherent Optical Control of the Quantum State of a Single Quantum Dot*. Science 282, 1473, 1998.
- [Bouchene1998] M. A/ Bouchene, V. Blanchet, C. Nicole, N. Melikechi, B. Girard, H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste, *Temporal coherent control induced by wave packet interferences in one and two atomic transitions*, Eur. Phys. J. 2, 131, 1998.
- [Boyd] R.W. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic Press, 1992.
- [CagnacFaroux] B. Cagnac, J.P. Faroux. *Lasers*. Editions du CNRS, 2002.
- [Citrin1992] D.S. Citrin. *Long Intrinsic Radiative Lifetimes of Excitons in Quantum Wires*. Phys. Rev. Letters 69, 23, 1992.
- [Cohen] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. Editions du CNRS, 1988.
- [Collini2009] E. Collini, G. Scholes. *Coherent Intrachain Energy Migration at Room Temperature*. Science 323, 369, 2009.

- [Combescot2002] M. Combescot, T. Guillet. *Exciton in quantum wires*. Eur. Phys. J. B, 34, 9-24, 2003.
- [Combescot2008] Combescot and W.V. Pogosov. *Microscopic derivation of Frenkel excitons in second quantization*. Phys. Rev. B 77, 085206, 2008.
- [CombescotBetbederDubin2008] M. Combescot, O. Betbeder-Matibet, F. Dubin. *The Many-Body Physics of Composite Bosons*. Physics Report 463, 215-320, 2008.
- [Dubin2002] F. Dubin, J. Berrehar, R. Grousson, T. Guillet, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott, V. Voliotis. *Optical evidence of a purely one-dimensional exciton density of states in a single conjugated polymer chain*. Phys. Rev. B 66, 113202, 2002.
- [Dubin2004] F. Dubin. Thèse de l'Université Paris VI, 2004.
- [Dubin2006] F. Dubin, R. Melet, T. Barisien, R. Grousson, L. Legrand, M. Schott, V. Voliotis. *Macroscopic coherence of a single exciton state in an organic quantum wire*. Nature Physics 2, 32-35, 2006.
- [Enderlin2009] A. Enderlin, M. Ravaro, V. Voliotis, R. Grousson, X Wang. *Coherent Control of a semiconductor qubit in the strong coupling regime : Impact of energy and phase relaxation mechanisms*. Phys. Rev. B. 80, 085301, 2009.
- [Frenkel1931] J. Frenkel. *On the Transformation of light into Heat in Solids*. Phys Rev 37, 17 et 1276, 1931.
- [GarciaParajo2005] M.F. Garcia-Parajo, J. Hernando, G.S. Mosteiro, J. P. Hoogenboom, E. M. H. P. van Dijk, N.F. van Hulst. *Energy transfer in Single-Molecule Photonic Wire*. Minireview, ChemPhysChem 2005, 6, 819-827, 2005.
- [Grynberg1992] G. Grynberg, J. Guo, P.R Berman, B. Dubetsky. *Recoil-induced resonances in nonlinear spectroscopy*, Phys. Rev. A 46, 1426–1437, 1992.
- [Goldoni1997] G. Goldoni, F. Rossi, E. Molinari. *Excitonic effects in quantum wires*. Phys. Stat. Sol (a) 164, 265, 1997.
- [Haacke1999] S. Haacke, J. Berréhar, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott. *Dynamics of singlet excitons in 1D conjugated polydiacetylene chains : a femtosecond fluorescence study*. Chem. Phys. Lett. 308, 363-368, 1999.
- [Hildner2010] R. Hildner, D. Brinks, N.F. van Hulst. *Femtosecond coherence and quantum control of single molecules at room temperature*. Nature Physics 7, 172-177, 2010.
- [Holcman2011] J. Holcman, A. Al Choueiry, A. Enderlin, S. Hameau, T. Barisien, L. Legrand. *Coherent control of the optical emission in a single organic quantum wire*. NanoLetters 11, 4496 (2011)
- [Horvath1996] A. Horvath, G. Weiser, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott, S. Spagnoli. *Wannier Excitons and Franz-Keldysh Effect of Polydiacetylene chains diluted in their single crystal monomer matrix*. Phys. Rev. B 53, 13507, 1996.
- [HsuSkinner1987] D. Hsu, J.L. Skinner. *Nonperturbative theory of temperature-dependant optical dephasing in crystals. IV. Microscopic model for pseudolocal phonons*. J. Chem. Phys. 87 (1), 1987.

- [Hwang2010] I. Hwang, G. Scholes. *Electronic Energy Transfer and Quantum Coherence in π -Conjugated Polymers*. Chem Mater. 23, 610-620, 2011.
- [Jang2007] S. Jang, M.D. Newton, R.J. Silbey, J. Phys. Chem. B 111, 6807, 2007.
- [Kalt1998] H. Kalt, M. Umlauff, J. Hoffmann, W. Langbein, J.M. Hvam, M. Scholl, J. Sollner, M. Heuken, B. Jobst, D. Hommel. *Thermalization of free excitons in ZnSe quantum wells*. Journal of Crystal Growth 184/185, 1998.
- [Kamada2002] H. Kamada, H. Gotoh, J. Temmyo, H. Ando, T. Takagahara. *Exciton Rabi Oscillation in Single Isolated Quantum Dot*. Phys. stat. sol. (a) 190 (2), 485-490, 2002.
- [Kang2010] C.K. Kang, A. Shaif-ul, P. Horak. *Excitation of individual Raman Stokes lines in the visible regime using rectangular-shaped nanosecond optical pulses at 530 nm*. Optics Letters 35, 2433-2435, 2010.
- [Knox] R. Knox. *Theory of Excitons*. Academic Press Inc, 1963.
- [Lambert2006] Lambert K. van Vugt, S. Rhle, D. Vanmaekelbergh. *Phase-Correlated Nondirectional Laser Emission from the End Facets of a ZnO Nanowire*. NanoLetters 6 (12), 2707-2711, 2006.
- [Lécuiller1998] R. Lécuiller, J. Berréhar, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott. *Dual resonance fluorescence of polydiacetylene chains isolated in their crystalline monomer matrix*. Phys. Rev. Lett. 80, 4068, 1998.
- [Lécuiller2000] R. Lécuiller. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2000.
- [Lécuiller2002] R. Lécuiller, J. Berréhar, J.D. Ganière, C. Lapersonne-Meyer, P. Lavallard, M. Schott. *Fluorescence yield and lifetime of isolated polydiacetylene chains: Evidence for a one-dimensional exciton band in a conjugated polymer*. Phys. Rev. B 66, 125205, 2002.
- [Lee2007] H. Lee et al. *Coherence Dynamics in Photosynthesis: Protein Protection of Excitonic Coherence*. Science 316, 1462, 2007.
- [Lefebvre2004] J. Lefebvre, J.M. Fraser, P. Finnie, Y. Homma. *Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube*. Phys Rev B 69, 075403, 2004.
- [Lefebvre2006] J. Lefebvre, D.G. Austing, J. Bond, P. Finnie. *Photoluminescence Imaging of Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nanoletters 6 (8), 1603-1608, 2006.
- [Lefebvre2008] J. Lefebvre, P. Finnie. *Excited Excitonic States in Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nanoletters 8 (7), 1890-1895, 2008.
- [Legrand2008] L. Legrand, A. Al Choueiry, J. Holcman, A. Enderlin, R. Melet, T. Barisien, V. Voliotis, R. Grousson, M. Schott. *Excitons in a perfect quasi-1D organic quantum wire, an isolated polydiacetylene chain*. Phys. stat. sol. b, 79858, 2008
- [Matsuda2005] K. Matsuda, Y. Kanemitsu. *Photoluminescence intermittency in an individual single-walled carbon nanotube at room temperature*. Applied Physics Letters 86, 123116, 2005.
- [Melet2008] R. Melet. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 2008.

- [Miyachi2009] Y. Miyachi, H. Hirori, K. Matsuda, Y. Kanemitsu. *Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes*. Phys. Rev. B 80, 081410(R), 2009.
- [Moret2008] N. Moret, D.Y. Oberli, B Dwir, A. Rudra, E. Kapon. *Diffusion of electron-hole pairs in disordered quantum wires*. Applied Physics Letters 3, 192101, 2008.
- [Mortimer2007] I.B. Mortimer, R.J Nicholas. *Role of Bright and Dark Excitons in the Temperature-Dependent Photoluminescence of Carbon-Nanotubes*. Phys. Rev. Letters 98, 027404, 2007.
- [Murakami2009] Y. Murakami, J. Kono. *Existence of an upper limit on the density of excitons in carbon nanotubes by diffusion-limited exciton-exciton annihilation: Experiment and theory*. Physical Review B 80, 035432, 2009.
- [Novotny] L. Novotny, B. Hecht. *Principles of Nano Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [Piermarocchi1996] C. Piermarocchi, F. Tassone, V. Savona, A. Quattropani. *Nonequilibrium dynamics of free quantum-well excitons in time-resolved photoluminescence*. Phys. Rev. B 53 (23), 1996.
- [PlenioKnight1998] M.B. Plenio, P.L. Knight. *Quantum jump approach to dissipative dynamics*. Rev. Mod. Phys., vol 70, N°1, 1998.
- [Prokof'ev2006] N.V. Prokof'ev, P.C.E Stamp. *Decoherence and quantum walks: Anomalous diffusion and ballistic tails*. Phys Rev A 74, 020102, 2006.
- [Ramsay2010] A.J. Ramsay, *Topical Review. A review of the coherent optical control of the exciton and spin states of semiconductor quantum dots*. Semicond. Sci.Technol. 25, 103001, 2010.
- [Rouchon2007] P. Rouchon. *Quantum Systems and control*. International Conference in Honor of Claude Lobry, Arima Vol 9, 2008.
- [Ruhle2007] S. Ruhle, Lambert K. van Vugt, H.Y Li, A. Keizer, L. Kuipers, D. Vanmaekelbergh. *Nature of Sub-Band Gap Luminescent Eigenmodes in a ZnO Nanowire*. NanoLetters 8 (1), 119-123, 2008.
- [Sala1980] K.L. Sala, G.A. Kenney-Wallace, and G.E. Hall. *CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses*. IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-16(9), p. 990, 1980.
- [Sarovar2010] M. Sarovar, A. Ishizaki, G.R Fleming, B. Whaley. *Quantum entanglement in photosynthetic light-harvest complexes*. Nature Physics 6, 462-467, 2010.
- [Scholes2002] G. Scholes. *Long-Range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems*. Annu. Rev Phys.Chem. 54, 57-87, 2002.
- [Schott2005] M. Scott, in : *Photophysics of Molecular Materials*. Edité par G. Lanzani (Wiley-VCH, Berlin), 49-15, 2005.
- [SchottWegner1987] M. Schott, G. Wegner. *Non Linear Optical Properties of Organic and Molecular Crystals*. Academic Press, 1987.
- [Seferyan2006] H.Y. Seferyan, M.B. Nasr, V. Senekerimyan, R. Zadoyan, P. Collins, V.A. Apkarian. *Transient Grating Measurements of Excitonic Dynamics in Single-Walled Carbon Nanotubes: The Dark Excitonic Bottleneck*. NanoLetters 6 (8), 1757-1760, 2006.

- [Singh2000] I.K. Oh, Jai Singh. *Excitonic relaxation through phonon interactions in quantum wells*. Journal of luminescence 85, 233-246, 2000.
- [Skinner1988] J.L. Skinner. *Theory of pure dephasing in crystals*. Ann. Rev. Chem. 39, 463-78, 1988.
- [Takagahara1999] T. Takagahara. *Theory of exciton dephasing in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. B, 60 (4), 2638-2652, 1999.
- [Wang2009] Z. Wang, E.J Heller. *Semiclassical investigation of the revival phenomena in a one-dimensional system*. J. Phys. A : Math. Theor. 42, 285304, 2009.
- [WangVoliotis2006] L. Wang, and V. Voliotis. *Epitaxial growth and optical properties of semiconductor quantum wires*. J. Appl. Phys. 99, 121301 (2006)
- [Wannier1937] G.H. Wannier. *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals*. Phys. Rev. 37, 191-197, 1937.
- [Wehner1997] M.U Wehner, M.H. Ulm, M. Wegener. *Scanning Interferometer stabilized by use of pancharatnam's phase*. Opt. Lett., 22 (19), 1455-1457, 1997.
- [Weiser2010] G. Weiser, T. Barisien, A. Al Choueiry, L. Legrand, S. Dutremez, M. Schott. *Stark effect and Franz-Keldysh effect of a quantum wire realized by conjugated polymer chains of a diacetylene 3NPh2*. Phys. Rev. B 81, 125209, 2010.
- [Wiersma1991] H. Fidder, J. Knoester, D.A. Wiersma. *Optical properties of disordered molecular aggregates- a numerical study*. J. Chem. Phys. 95, 7880, 1991.
- [Zalamai2009] V.V. Zalamai, V.V. Ursaki, C. Klingshirn, H. Kalt, G.A. Emelchenko, A.N. Redkin. *Lasing with guided modes in ZnO nanorods and nanowires*. Appl. Phys. B 97, 817-823, 2009.