



Manipulations optiques ultra-rapides de molécules organiques fluorescentes et étude de l'intrication moléculaire pour deux émetteurs quantiques couplés à températures cryogéniques

Quentin Deplano

► To cite this version:

Quentin Deplano. Manipulations optiques ultra-rapides de molécules organiques fluorescentes et étude de l'intrication moléculaire pour deux émetteurs quantiques couplés à températures cryogéniques. Optique [physics.optics]. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0127 . tel-04187126

HAL Id: tel-04187126

<https://theses.hal.science/tel-04187126>

Submitted on 24 Aug 2023

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE
L'INGÉNIEUR

LASERS, MATIERE, NANOSCIENCES

Par **Quentin DEPLANO**

**Manipulations optiques ultra-rapides de molécules
organiques fluorescentes et étude de l'intrication
moléculaire pour deux émetteurs quantiques couplés
à températures cryogéniques**

Sous la direction de : **Jean-Baptiste TREBBIA**

Soutenue le 30 mai 2023

Membres du jury :

Lionel CANIONI	Professeur des universités	Univ. Bordeaux	Président du jury
Isabelle BOUCHOULE	Directrice de Recherche	Univ. Paris-Saclay	Rapporteure
Christophe COUTEAU	Maître de conférences	U.T.T.	Rapporteur
Mathilde HUGBART	Directrice de Recherche	Univ. Côte d'Azur	Examinatrice
Philippe TAMARAT	Professeur des universités	Univ. Bordeaux	Membre invité
Jean-Baptiste TREBBIA	Chargé de Recherche	Univ. Bordeaux	Directeur de thèse

Résumé

Les réseaux d'émetteurs quantiques intriqués piégés en matière condensée sont des systèmes prometteurs pour étudier les processus quantiques collectifs et pour l'élaboration de technologies quantiques intégrées. Pour mettre au point ces réseaux, plusieurs types de systèmes peuvent être envisagés, comme par exemple les boîtes quantiques semi-conductrices, les centres colorés dans le diamant ou les molécules fluorescentes piégées dans une matrice. Parmi ces systèmes, les molécules insérées dans une matrice cristalline organique sont particulièrement attractives. Portées à température cryogénique, elles sont très bien modélisées par des systèmes à deux niveaux et présentent une transition limitée par la durée de vie. Dans ce travail, nous utilisons ces molécules fluorescentes comme banc de test pour démontrer la manipulation tout optique, cohérente et sub-nanoseconde d'un émetteur unique. De plus, nous rapportons l'observation de plus de dix paires de molécules intriquées, couplées par interaction dipôle-dipôle résonnante. Nous mesurons les durées de vie des états sub- et super-radiant émergeant du couplage en fonction du degré d'intrication et démontrons l'adressage sélectif de l'état subradiant, de longue durée de vie. Notre étude ouvre la voie vers le contrôle dynamique de qubits moléculaires intriqués ainsi qu'à la compréhension de la décohérence dans les ensembles délocalisés.

Abstract

Arrays of entangled delocalized emitters trapped in condensed matter such as quantum dots, colored defects in diamond or fluorescent molecules trapped in a matrix are promising systems to study quantum collective processes and enlighten some path towards scalable, integrated quantum technologies. Among those systems, molecules trapped in an organic crystalline matrix are particularly attractive. Brought to liquid helium temperatures, they are very well modeled by two-level systems and display a lifetime-limited transition. In this work, we are using such fluorescent molecules as a test bench to demonstrate full optical, coherent, sub-nanosecond manipulations of a single emitter. Moreover, we report the observation of more than ten pairs of entangled molecules coupled through the resonant dipole-dipole interaction. We measure the lifetimes of the sub- and super-radiant states emerging from the coupling as a function of the entanglement degree and show the selective addressing of the long-lived subradiant state. Our study paves the way to the dynamical control of entangled molecular qubits as well as the investigation of the decoherence in delocalized ensembles.

Remerciement et quelques mots

Je souhaite évidemment commencer par remercier Jean-Baptiste Trebbia qui a encadré cette thèse avec beaucoup d'expertise expérimentale et de rigueur scientifique et qui est un acteur majeur des résultats présentés dans ce manuscrit de thèse. Je remercie également Brahim Lounis et Philippe Tamarat pour les nombreux conseils que j'ai reçus de leur part sans lesquels mon séjour au LP2N n'aurait pas été aussi riche en termes de compréhension physique. Je suis très heureux d'avoir pu profiter des connaissances de ces trois incontestables experts de leur domaine.

Je remercie également toutes mes consœurs et confrères thésard.e.s avec qui j'ai partagé tant de moments agréables, à la fois au labo et en dehors. Sidd, Malo, Élise, Mathias, Célia, J-B, Luisa,... merci à tous pour votre bonne humeur et votre bienveillance.

Je remercie également Alexander Franzen pour avoir élaboré la bibliothèque de dessin en format vectoriel, que j'ai abondamment utilisé au cours de la rédaction de ce manuscrit afin de réaliser les schémas des montages optiques.

Enfin, pour le thésard ou thésarde qui reprendra le flambeau, voici une liste un peu désinvolte de quelques conseils faisant partie du folklore de la profession et dont j'ai constaté la pertinence au fur et à mesure de mon aventure :

1. Il faut changer un seul paramètre à la fois.
2. Si c'est pas cassé, on répare pas.
3. Si tu veux que rien ne marche, met du dérivateur.
4. C'est toujours la molécule qui a raison.
5. No APD, no PhD.
6. Les tâches de colorant ne partent pas au lavage.
7. Si ça marche il faut se méfier, c'est peut-être parce que conneries sur conneries elles s'annulent.
8. Tout se met toujours à fonctionner le vendredi soir.
9. http://www.mapageweb.umontreal.ca/leonelli/PHY3320/Document1_T1.pdf
10. http://www.mapageweb.umontreal.ca/leonelli/PHY3320/Document1_T2.pdf
11. http://www.mapageweb.umontreal.ca/leonelli/PHY3320/Document2_T1.pdf

12. http://www.mapageweb.umontreal.ca/leonelli/PHY3320/Document2_T2.pdf

C'est une aventure qui vaut le coup. Certes elle vient avec son lot de difficultés, de doutes et de détresse. Mais en la prenant à cœur, en la vivant (avec tout ce qu'il y a d'agréable et de difficile), elle fait toucher du doigt des concepts physiques envoutants qui sont autant une source de curiosités qu'un outil au travers duquel on s'autorise à penser et discuter l'altérité radicale face à laquelle les objets quantiques nous mettent.

Table des matières

Introduction	11
1 Molécules uniques à température cryogénique	15
Introduction	15
1.1 Transitions optiques	17
1.1.1 Diagramme de Jablonsky	17
1.1.2 Excitation des molécules	21
1.1.3 Collection de la fluorescence	22
1.2 Spectroscopie d'excitation de la fluorescence et équations de Bloch optiques	25
1.2.1 Spectre d'excitation	25
1.2.2 Modélisation des molécules avec les équations de Bloch optiques . .	26
1.3 Élargissement inhomogène	31
1.4 Effet Stark	32
Conclusion	35
2 Montage expérimental	37
Introduction	37
2.1 Montage optique	37
2.1.1 Laser à colorant accordable	37
2.1.1.1 Principe de fonctionnement du laser	37
2.1.1.2 Contrôle de la fréquence laser	39
2.1.1.3 Asservissement de la fréquence pour prévenir des dérives long terme	40
2.1.1.4 Asservissement de la puissance laser	40
2.1.2 Imagerie de molécules	41
2.1.2.1 Imagerie confocale	41
2.1.2.2 Imagerie en champ large	43
2.1.3 Vue d'ensemble du montage optique	44
2.1.4 Excitation en régime impulsif	44
2.2 Fabrication de l'échantillon	48
2.2.1 Électrodes	49
2.2.2 Cristallisation du naphthalène sur le substrat	51

2.3	Cryogénie	52
2.3.1	Cryostat à tube pulsé	52
2.3.2	Procédure de mise à froid	55
	Conclusion	58
3	Manipulation optique cohérente d'une molécule unique	59
	Introduction	59
3.1	Oscillations de Rabi ultra-rapides	60
3.1.1	Fréquence de Rabi	60
3.1.2	Simulation par résolution des équations de Bloch	61
3.1.2.1	Simulation dans le cas idéal	62
3.1.2.2	Simulation dans les conditions expérimentales	63
3.1.2.3	Nécessité d'augmenter le rapport signal sur fond	64
3.1.3	Optimisation du montage expérimental	65
3.1.3.1	Pulse picking avec un AOM	66
3.1.3.2	Compensation du signal optique	67
3.1.3.3	Compensation de la modulation de l'EOM	68
3.1.4	Résultats	70
3.1.4.1	Mesure brute	70
3.1.4.2	Prise en compte du jitter de l'APD	72
3.1.4.3	Réalisation d'impulsions $\pi/2$, π	75
3.2	Mesure du temps de cohérence	78
3.2.1	Représentation dans la sphère de Bloch	78
3.2.2	Méthode interférométrique de Ramsey - Franges de Ramsey	80
3.2.2.1	Introduction	80
3.2.2.2	Réalisation de franges de Ramsey	80
3.2.3	Séquence de Ramsey à résonance - Temps de cohérence	84
3.2.4	Temps de cohérence en fonction de la température	86
	Conclusion	88
4	Couplage dipôle-dipôle cohérent entre systèmes à deux niveaux	89
	Introduction	89
4.1	Hamiltonien du système	90
4.1.1	Système à 2×2 niveaux	90
4.1.2	Interaction dipôle-dipôle	91
4.1.3	Influence de l'orientation des molécules	94
4.2	États intriqués	96
4.2.1	Diagonalisation de l'hamiltonien	96
4.2.2	Équation maîtresse	99
4.2.3	Sub- et super- radiance des états intriqués	99
4.2.4	Prise en compte des états vibrationnels	101
4.3	Spectre d'excitation	102
4.3.1	Résonance des états symétrique et antisymétrique	104

4.3.2	Transition à deux photons	105
4.3.3	Discussion sur la validité du modèle	106
	Conclusion	108
5	Études expérimentales de molécules couplées	111
	Introduction	111
5.1	Caractérisation de paires couplées	113
5.1.1	Extraction de la constante de coulage	113
5.1.2	Corrélation de photons	114
5.1.2.1	Principe de la mesure	115
5.1.2.2	Corrélation de photons sur une paire de molécules couplées	116
5.1.3	Orientation des molécules dans le plan	117
5.2	Modification du degré d'intrication	122
5.3	Mesure de la sub- et super-radiance des états intriqués	123
5.3.1	Mesure des largeurs de raie	123
5.3.2	Mesure des durées de vie	125
5.4	Préparation sélective des états intriqués	127
5.4.1	Réalisation du donut	127
5.4.2	Mise en évidence expérimentale des règles de sélection	128
5.5	Décalage de la transition à deux photons	130
	Conclusion	132
	Conclusion et perspectives	135
A	Procédure de Spincoating	137
B	Calcul de la population de l'état excité à la fin de la séquence de Ramsey	139
C	Calcul de la période effective des franges de Ramsey	143
D	Résolution numérique de l'équation maîtresse	145

Introduction

En 1954, Dicke a prédit l'existence d'états possédant différents taux d'émission spontanée dans un gaz moléculaire [1]. Cette modification du taux de relaxation se produit du fait de l'interaction entre les dipôles associés à chaque molécule via le champ électromagnétique (interaction dipôle-dipôle résonante [2]), et donne lieu à des états brillants dont le taux d'émission est augmenté (superradiant) et des états sombres dont le taux d'émission est diminué (subradiant) [3].

La superradiance de Dicke a été observée expérimentalement dans la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. D'abord en 1973 [4], où les auteurs la mettent en évidence en observant de la superradiance dans une impulsion émise par un gaz de molécules ; puis par l'équipe de S. Haroche [5, 6, 7] avec des atomes de Rydberg piégés en cavité micro-onde résonante. Avec ce montage, les auteurs effectuent la première vérification quantitative des prédictions du modèle de Dicke concernant la superradiance. Néanmoins, durant cette période, aucune observation de la subradiance n'a été rapportée. Pour l'observer les dipôles doivent être préparés en opposition de phase les uns avec les autres, ce qui est difficilement réalisable avec les montages proposés par les auteurs mentionnés ci-dessus. D'autres parts, ces deux expériences ont été réalisées sur de grands ensembles d'émetteurs qu'il est impossible de résoudre optiquement et donc d'adresser sélectivement. Par ailleurs elles sont effectuées à température ambiante, si bien que les émetteurs sont animés d'un mouvement Brownien relativiste d'origine thermique, causant un élargissement des transitions par effet Doppler [8], ce qui ajoute de la décohérence dans le système, limite la sensibilité des expériences ainsi que les potentielles applications en informatique quantique.

Il a fallu attendre le développement des techniques de piégeage d'ions par la méthode de Paul [9] et de refroidissement par laser [10, 11, 12] pour qu'en 1996 DeVoe et Brewer rapportent l'observation de deux ions optiquement résolus et couplés par interaction dipôle-dipôle coulombienne. Les auteurs sont alors capables de mettre en évidence l'existence de sub- et de super-radiance dans un système bi-partie, ce qui constitue "l'exemple le plus élémentaire de la théorie de Dicke" [13].

Depuis les années 2000, la subradiance de Dicke a été expérimentalement étudiée sur des atomes ultra-froids dans un piège magnéto-optique [14, 15], principalement par l'équipe de R. Kaiser [16, 17] qui a observé un allongement de la durée de vie des états

subradiants d'un facteur 20 comparé à la durée de vie des états atomiques indépendants, sur un nuage composé de 200 atomes [18]. De par leur longue durée de vie, les états subradiants peuvent-être utilisés pour des applications de mémoire quantique [19, 20]. Par ailleurs, un des résultats surprenant obtenu par les auteurs montre que la durée de vie des états subradiants correspond à une largeur spectrale plus fine que l'élargissement Doppler. Cette observation montre la remarquable résistance de la subradiance de Dicke contre la décohérence d'origine thermique [21].

Au delà de la modification des propriétés radiatives, l'interaction dipôle-dipôle donne lieu à des états intriqués trouvant un intérêt dans le traitement de l'information quantique [2]. C'est encore une fois dans le domaine des atomes froids que l'usage du couplage dipôle-dipôle à cette fin est à l'état le plus avancé. En 2016, les auteurs de la référence [22] démontrent la manipulation d'une paire d'atomes de Rydberg couplés, modélisés par des systèmes à deux niveaux. Ils effectuent un contrôle complet du système avec possibilité de l'intriquer ou le "désintriquer", et de l'initialiser dans n'importe quel état ou superposition d'états désirée. Parallèlement, la même équipe a développé une méthode d'assemblage de réseaux atomiques, atome par atome, à l'aide de pinces optiques [23, 24]. Grâce à cet outil, il est possible de fabriquer des réseaux quantiques de plusieurs centaines d'atomes en interaction cohérente les uns avec les autres où chaque atome représente un qubit [25, 26].

Malgré les qualités évidentes des atomes refroidis, que nous venons d'énoncer, ils souffrent néanmoins de quelques défauts. Par exemple, il n'est pas possible de les exciter avec une intensité arbitrairement élevée étant donné que celle-ci produira un chauffage des atomes susceptible de les faire sortir de leur piège. D'autre part il est très difficile d'intégrer ces émetteurs en phase gazeuse dans des dispositifs photoniques [27], ce qui rend complexe leur mise en œuvre expérimentale. Pour s'affranchir de ces limitations, les émetteurs quantiques piégés en matière condensée telles que les boîtes quantiques semi-conductrices (Q.D.) [28], les centres colorés dans le diamant [29] ou les molécules fluorescentes piégées en matrices organiques [30, 31] sont des objets de choix. Parmi ces systèmes, une interaction dipôle-dipôle cohérente entre deux émetteurs reste néanmoins difficile à observer. En effet, la force de couplage doit être comparable au taux d'émission spontanée du système, ce qui requiert une distance nanométrique entre émetteurs. De plus l'élargissement inhomogène des fréquences de transition, inhérent à la matrice hôte, complique l'observation d'une interaction résonante.

Au début des années 2000, des auteurs ont rapporté l'observation de deux Q.D. semi-conducteurs séparés d'une dizaine de nanomètres, couplés via l'interaction coulombienne entre l'électron d'un Q.D. et le trou de l'autre, résultant en l'apparition d'états intriqués [32, 33]. Puis très récemment en 2023, une équipe a couplé plusieurs Q.D. séparés par plusieurs microns via le mode d'un guide optique, et rapportent la mesure directe de la sub- et de la super-radiance des états intriqués émanant du couplage [34]. Cependant, en plus de leur complexité et coût de fabrication, ces émetteurs souffrent d'un grave inconvénient inhérent à leur procédure de croissance par auto-assemblage : le mauvais

contrôle de la taille, de la contrainte locale et de la composition des Q.D. entraînent un désaccord important de leur fréquence de résonance. Les défauts colorés dans le diamant ont montré des propriétés très prometteuses en terme de manipulation optique cohérente pour la réalisation de portes logiques quantiques [35, 36], pour la distribution de clé quantique à température ambiante [37, 38] ou pour l'élaboration de répéteurs quantiques [39]. Cependant un couplage fort cohérent entre ces types d'émetteurs n'a quasiment jamais été rapporté dans la littérature [40, 41]. Par ailleurs, l'étude des centres colorés comme celle des Q.D. à température cryogénique est fortement polluée par la présence de diffusion spectrale [42, 40].

Les molécules hydrocarbures polycycliques fluorescentes piégées en matière condensée à température cryogénique se sont avérées être de très bonnes candidates pour des expériences d'optique quantique [43, 44]. Insérées dans des matrices solides adéquatement choisies, elles sont très bien modélisées par des systèmes à deux niveaux [45], montrent peu de diffusion spectrale et sont intrinsèquement identiques les unes aux autres. Bien que prometteuses, la production d'états électroniques moléculaires intriqués pour les technologies quantiques reste endiguée du fait de leur répartition spatiale aléatoire dans un échantillon rendant improbable l'observation de molécules couplées par interaction dipôle-dipôle. Jusqu'en 2022, seulement une observation de paires de molécules couplées a été rapportée, en 2002 [46]. Les auteurs ont pu observer des signatures du couplage dans le spectre d'excitation de la paire de molécules : deux pics de largeurs différentes, attribués aux états sub- et super-radiant ainsi que l'apparition d'une transition à deux photons au centre, induite par le couplage et dont l'amplitude évolue avec le carré de l'intensité d'excitation [47] (voir figure 1 ci-dessous).

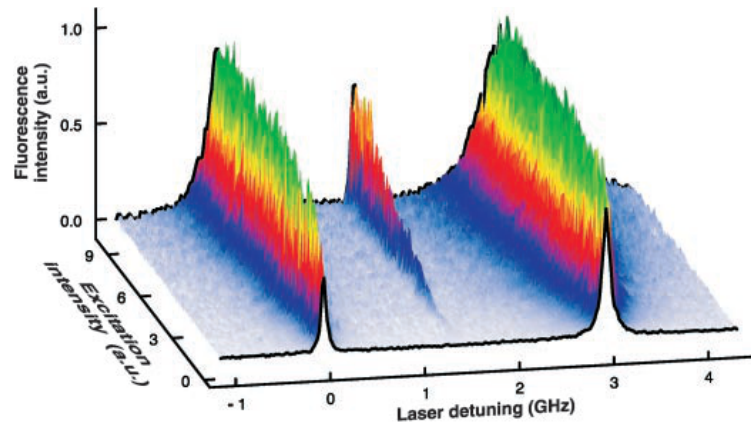


FIGURE 1 – Série de spectres d'excitation d'une paire de molécules de terrylène piégées dans une matrice de p-terphenyl, couplées par interaction dipôle-dipôle résonante, à différentes intensités d'excitation laser (extrait de [46]).

Pour trouver cette paire de molécules, les auteurs ont utilisé une méthode de détection en champ proche, très lourde à implémenter expérimentalement et vraisemblablement peu répétable, étant donné que l'observation d'une seule paire de molécules couplées a été

rapportée.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la suite de ces travaux. Nous souhaitons reproduire l'observation de paires de molécules couplées ainsi que de développer l'utilisation des molécules dans des applications en informatique quantique. Tout au long de ce manuscrit, nous verrons donc comment manipuler de manière cohérente une molécule individuelle piégée dans une matrice cristalline et comment robustement observer des paires de molécules couplées par interaction dipôle-dipôle résonante et étudier la sub- et la super-radiance dans ces paires.

Plan de la thèse

Le chapitre 1 présente les concepts physiques et expérimentaux de base associés à la spectroscopie de molécules uniques à température cryogénique. Le chapitre 2 discutera du montage expérimental utilisé tout au long de ce manuscrit. Nous aborderons en chapitre 3 la manipulation cohérente tout optique d'une molécule unique. Le chapitre 4 traite des aspects théoriques relatifs au couplage dipôle-dipôle résonant entre molécules et enfin, en chapitre 5, nous étudierons expérimentalement plusieurs paires de molécules couplées et mettrons en évidence la sub- et la super-radiance dans le système.

Chapitre 1

Molécules uniques à température cryogénique

Introduction

La détection optique de molécules individuelles a été rapportée pour la première fois par Kador et Moerner en 1989 [48], à température cryogénique. Peu de temps après, en 1990, l'équipe de Michel Orrit a développé une méthode de détection par spectroscopie d'excitation de la fluorescence dans laquelle un laser accordable en fréquence est balayé autour de la fréquence de résonance des molécules en collectant ses photons de fluorescence. Cette méthode s'est rapidement imposée comme un standard pour la détection de molécules uniques, pour sa facilité d'implémentation expérimentale et son rapport signal sur bruit élevé [49], même à faible intensité d'excitation ($\approx 1 \text{ W.cm}^{-2}$) de par l'importante section efficace des molécules à température cryogénique.

Portées à une température d'environ 2 K, les molécules organiques fluorescentes sont bien modélisées par des systèmes à deux niveaux. Elles dispensent des photons uniques [50] et indiscernables [51, 45] qui peuvent être distribués à la demande [43, 52, 53]. Cela en fait de bonnes candidates pour l'élaboration de circuits quantiques photoniques [54], la molécule étant le qubit ; ou pour la réalisation de protocoles de cryptographie quantique utilisant des paires de photons intriqués en polarisation [55, 56, 57] et permettant de sécuriser la transmission d'une information de manière fondamentalement inviolable [58, 59].

Leur interaction non-linéaire avec la lumière permet d'amplifier ou d'atténuer un faisceau laser et rend possible leur utilisation comme transistors optiques [44] ouvrant la voie à des possibilités de traitement optique de l'information. Il est possible d'amplifier ces non-linéarités en plaçant les molécules au sein d'une cavité optique [60, 61]. Lorsque la cavité est résonante avec la molécule, la densité de modes peuplés du champ électromagnétique augmente, rendant l'interaction plus efficace. Le taux d'émission spontanée est accru

par effet Purcell et conduit à un accroissement du taux d'absorption [62]. Les propriétés d'émission peuvent être mise à profit en les plaçant dans le champ proche d'une structure plasmonique comme proposé par les références [63, 64, 65], une réalisation expérimentale de ce type de système a été réalisée à température ambiante [66] et une exacerbation du taux de fluorescence a été observée.

Les molécules sont des sondes locales très sensibles pour une multitude de grandeurs physiques scalaires ou vectorielles [67, 68]. Elle peuvent servir de sonde du champ électrique grâce à l'effet Stark [69], pour détecter des contraintes/déformations dans leur nano-environnement en mesurant le décalage de la fréquence de transition induite par la contrainte [70], comme sonde de la pression hydrostatique induite par la matrice hôte [71, 72], ou pour sonder la densité locale de sources de déphasage par mesure de la cohérence du dipôle optique [73, 74]. Pour finir, elles peuvent être utilisées pour pointer des fonctions spécifiques dans les systèmes biologiques avec une précision de l'ordre de l'angström [75] notamment pour effectuer des mesures de distance de haute précision dans les systèmes biologiques.

Il existe de nombreux couples molécule/matrice pouvant être utilisés pour ces expériences. La plupart sont des hydrocarbures polycycliques organiques choisis pour leur rendement quantique de fluorescence proche de l'unité et leur temps de cohérence donné par la durée de vie de l'état excité [30, 31]. On peut trouver ci-dessous en figure 1.1, une liste de quelques exemples de molécules et de matrices fréquemment utilisées.

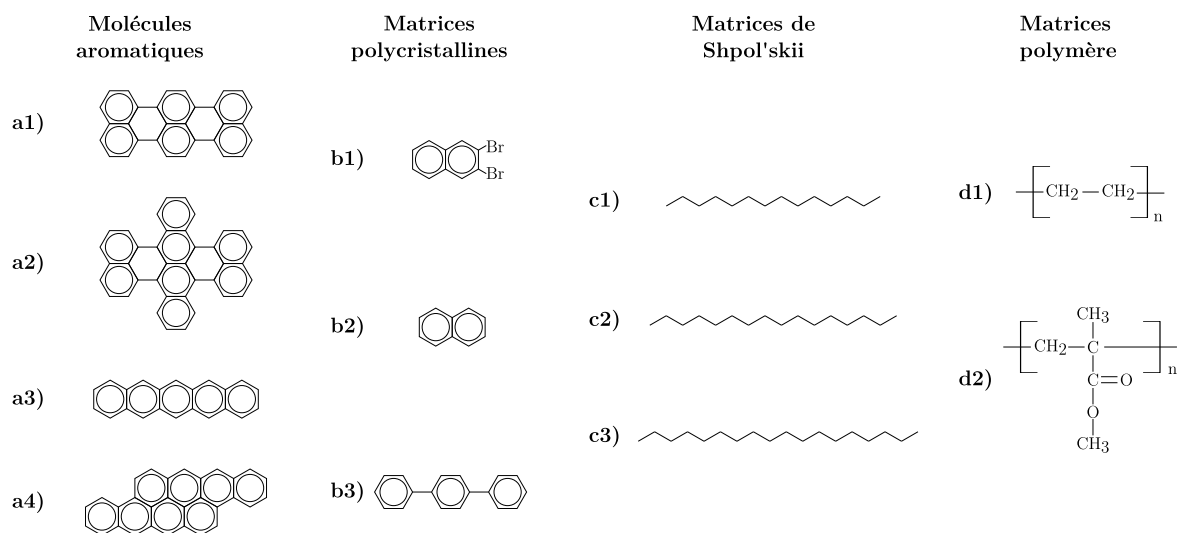


FIGURE 1.1 – Représentation topologique de quelques molécules aromatiques et matrices hôte pouvant être utilisées dans des expériences de molécules uniques. Figure adaptée de [30]. **a1)** Terrylène [76, 77]; **a2)** Dibenzo-terrylène (DBT) [78, 79]; **a3)** pentacène [48, 49, 80]; **a4)** dibenzanthanthrène (DBATT) [81, 82]; **b1)** 2,3-dibromonaphtalène (2,3-DBN) [79]; **b2)** naphtalène [81, 82]; **b3)** p-terphénil [48, 49, 80]; **c1)** tétradécane [83]; **c2)** hexadécane [84, 85]; **c3)** octadécane; **d1)** poly-éthylène (PE) [86, 87, 77]; **d2)** Poly(méthyl métacrylate) [88]

Chaque couple matrice/molécule possède des propriétés qui lui sont propres en terme d'insertion dans la matrice hôte [82, 89, 79, 76], de fréquence de résonance (généralement comprise entre l'orange 575 nm et le proche infrarouge 780 nm en fonction du système considéré) et de largeur de raie (entre 10 et 100 MHz). Le choix d'un couple matrice/molécule dépend donc de l'application considérée. Dans ce travail de thèse, notre objectif est de manipuler optiquement l'état d'une molécule unique ainsi que d'étudier le couplage dipôle-dipôle cohérent entre deux molécules. La manipulation optique d'une molécule requiert une stabilité spectrale qui perdure même sous forte excitation laser, et un temps de cohérence le plus long possible (typiquement 10 – 20 ns). Par ailleurs, pour modifier les propriétés des paires couplées, nous devons modifier le désaccord relatif entre les deux molécules individuelles, ce qui peut se faire par effet Stark. De plus la méthode de super-résolution utilisée pour les imager est plus efficace lorsque la longueur d'onde d'excitation est courte. Ces contraintes ont guidé notre choix vers les molécules de DBATT piégées dans une matrice de naphthalène [81, 82].

Nous discuterons dans ce chapitre des propriétés physiques générales et de la détection des molécules uniques piégées en matière condensée à température cryogénique. La section 1.1 aborde les diverses transitions optiques pouvant se produire dans une molécule à basse température et nous y discuterons de l'excitation des molécules et de la collection de la fluorescence émise. La section 1.2 traite, d'un point de vue théorique puis expérimental, de la spectroscopie d'excitation de molécules uniques. Nous discuterons du phénomène d'élargissement inhomogène dans la section 1.3, et du décalage des fréquences de transition par effet Stark dans la section 1.4.

1.1 Transitions optiques

1.1.1 Diagramme de Jablonsky

Les transitions optiques d'une molécule peuvent se représenter sur un digramme de Jablonsky ci-dessous en figure 1.2 a).

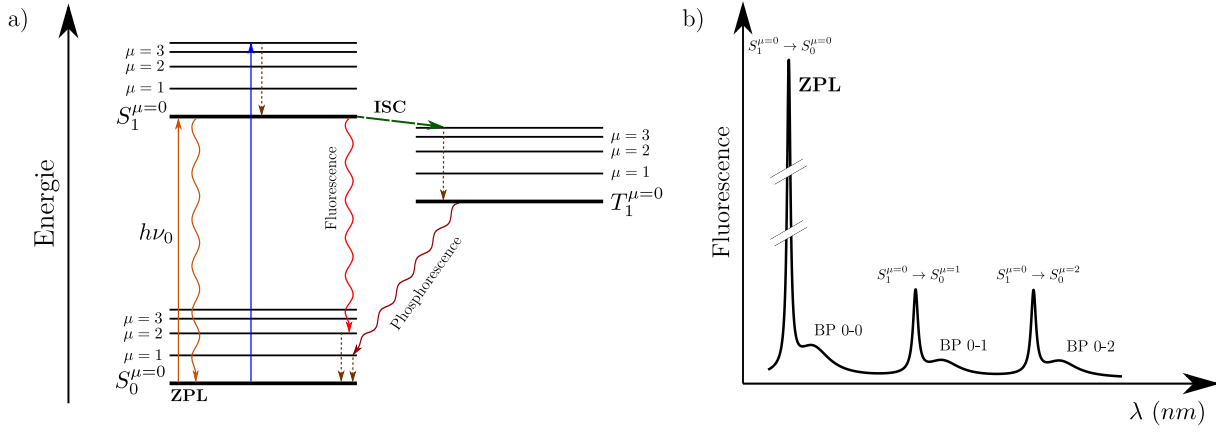


FIGURE 1.2 – Diagramme de Jablonsky d’une molécule individuelle piégée dans une matrice à température cryogénique. a) Les niveaux d’énergie électroniques sont représentés en traits horizontaux noirs épais. Les traits continus plus fins correspondent aux vibrations de chaque état électronique. Les flèches verticales rectilignes en trait plein représentent une transition par absorption d’un photon. Les flèches ondulées signifient une relaxation radiative et les flèches en pointillés fins correspondent aux relaxations non-radiatives ; b) Schéma du spectre d’émission d’une molécule à température cryogénique. Seule la ZPL et deux transitions vibrationnelles sont représentées. L’annotation BP désigne la bande de phonon associée à chaque transition.

Il s’agit d’un diagramme d’énergie où la molécule est modélisée par un système à trois états électroniques, notés S_0 et S_1 pour les états singulets et T_1 pour l’état triplet, représentés en trait épais sur le diagramme. Chacun des ces états est habillé par des états vibrationnels ($\mu \neq 0$) représentés en traits horizontaux fins. Les transitions (absorptions de photons) sont représentées par des flèches droites orientées. La transition entre les deux états électroniques purs $S_0^{\mu=0} \leftrightarrow S_1^{\mu=0}$ est appelé “raie sans phonon” (ou ZPL pour Zero Phonon Line). Cette transition peut être excitée par absorption d’un photon de fréquence ν_0 . Après excitation, le niveau $S_1^{\mu=0}$ possède une durée de vie $\tau \approx 10$ ns. L’absorption peut également se faire vers un niveau vibronique (flèche bleue). Il existe plusieurs scénarios de relaxation possibles depuis l’état $S_1^{\mu=0}$. La relaxation radiative peut se produire directement vers l’état fondamental ($S_0^{\mu=0}$) avec ou sans phonon, ou vers un état vibrationnel de la molécule ($S_0^{\mu \neq 0}$) qui à son tour se relaxe vers l’état fondamental de manière non-radiative en un temps très court devant τ , de l’ordre de 10 à 100 ps. Parmi les photons émis on distingue la fluorescence résonante (en orange sur la figure 1.2 a)) à la fréquence d’excitation, et la fluorescence décalée vers le rouge (en rouge sur la figure 1.2 a)). Ces différentes relaxations apparaissent sur le schéma de spectre d’émission présenté en figure 1.2 b). Le pic le plus intense est attribué à la transition purement électronique, c’est à dire à la ZPL. Sa forme est une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est de l’ordre de la dizaine de MHz pour les molécules aromatiques. A son pied, se trouve une bande de phonon, notée BP 0-0, qui résulte d’un couplage électrons-phonons. Sa largeur est de l’ordre de ≈ 3 THz. La proportion de photons émis via la ZPL comparativement à la bande de phonon BP 0-0

correspond au facteur de Debye-Waller, noté α_{DW} , défini par

$$\alpha_{DW} = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{BP\ 0-0}} \quad (1.1)$$

où I_{ZPL} représente l'intensité intégrée de la ZPL et $I_{BP\ 0-0}$ l'intensité intégrée de la bande de phonons qui lui est associée. α_{DW} décroît exponentiellement avec la température [90]. Pour la plupart des molécules, la valeur de α_{DW} est maximale à 2 K, et est de l'ordre de 0.1 – 0.5 en fonction du couple matrice/molécule considéré [91, 92, 68].

Sur la droite, on peut voir deux pics attribués aux relaxations de l'état électronique $S_1^{\mu=0}$ vers des niveaux vibrationnels $S_0^{\mu \neq 0}$. Ces derniers traduisent le couplage électrons-vibrations (vibronique) qui a lieu du fait du mouvement relatif entre les noyaux atomiques et qui correspond l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde des différents états. A la base de chacun des pics vibrationnels, on observe une réplique de la bande de phonon résultant du couplage entre les phonons de la matrice et les vibrations propres de la molécule.

La description faite ci-dessus ne reste valide que si l'on néglige la relaxation via l'état triplet T_1 . Cette dernière peut survenir par processus de croisement inter-système (ISC pour "InterSystem Crosssing") représenté par la flèche verte dans la figure 1.2 a). Cette transition est accompagnée par un changement de spin normalement interdit dans l'approximation dipolaire électrique. Cependant, il y a toujours une faible interaction entre les fonctions d'onde de différentes multiplicité de spin, rendant possible la transition $S_1 \rightarrow T_1$. Cet effet, appelé *couplage spin-orbite* est faible chez les molécules hydrocarbures, le taux de transition étant de l'ordre du kHz. La relaxation radiative depuis l'état triplet vers l'état S_0 (phosphorescence) est également faiblement permise, si bien que la molécule devient "sombre" lorsqu'elle se trouve dans l'état triplet. Pour la spectroscopie de molécule unique, les candidats les plus souhaitables doivent posséder un taux de relaxation $S_1 \rightarrow T_1$ faible devant le taux de fluorescence. Pour les molécules de DBATT piégées dans une matrice de naphthalène, le taux de fluorescence est 6 ordres de grandeur supérieur au taux de croisement intersystème [81]. Nous négligerons donc ce phénomène dans le reste de ce manuscrit.

A l'aide du montage optique montré en figure 1.3 a) ci-dessous, nous avons mesuré expérimentalement le spectre d'émission d'une molécule de DBATT piégée dans du naphthalène à une température de 3 K.

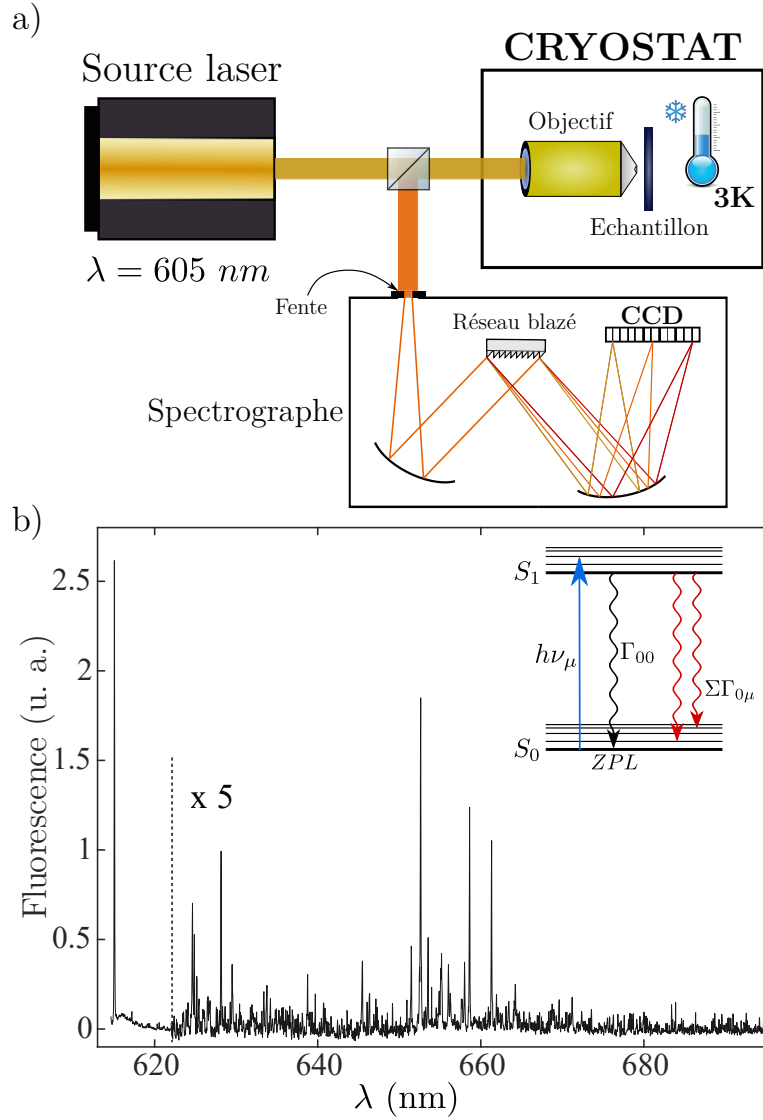


FIGURE 1.3 – **Mesure du spectre d’excitation.** **a)** Montage expérimental utilisé pour la mesure du spectre d’excitation. Le réseau utilisé est blazé à 635 nm et a une fréquence spatiale de 1200 mm^{-1} . Le filtre d’excitation est un short pass 633 nm ; **b)** Spectre d’émission d’une molécule de DBATT insérée dans du naphthalène à 3 K. La mesure a été faite en excitant la molécule de l’état fondamental vers un état vibrationnel $S_1^{\mu \neq 0}$ (transition bleue sur dans l’insert) et en mesurant la fréquence des photons émis à l’aide d’un spectrographe. La résolution du spectrographe est de 30 GHz, et le temps d’exposition de 60s.

On se place dans le régime de molécule unique (échantillon peu dense). On choisit une molécule que l’on excite à une longueur d’onde $\lambda = 605 \text{ nm}$ (excitation vers un niveau vibrationnel représenté par la flèche bleue dans l’insert de la figure 1.3 **b)**). La fluorescence de la molécule est injectée dans un spectrographe.

La figure 1.3 **b)** montre le spectre d’émission d’une molécule unique. On distingue la ZPL à 615 nm ainsi que la bande de phonon 0 – 0 à son pied. Entre 620 et 680 nm on peut voir des pics attribués aux photons de fluorescence décalée vers le rouge, issus des relaxations vers des états vibrationnels $S_0^{\mu \neq 0}$. Leur bande de phonon respective est de trop

faible amplitude pour que l'on puisse les distinguer sur la figure. Le signal de fond associé à l'échantillon est compensé en effectuant une mesure dans une zone sans molécule, et est soustrait au spectre brut. Nous pouvons ainsi évaluer le facteur de Debye-Waller à 0.47. Le facteur combiné de Debye-Waller/Franck-Condon est donné par

$$\alpha_{DW/FC} = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{BP} + I_V} = \frac{\Gamma_{00}}{\Gamma_{00} + \Sigma \Gamma_{0\mu}} \approx 0.3 \quad (1.2)$$

où I_V représente l'intensité intégrée des pics attribués aux vibrations propres de la molécule. Cela signifie qu'environ 30% des photons émis par une molécule se relaxent via la ZPL, et le reste, environ 70%, proviennent d'une relaxation vers des niveaux vibrationnels ou de phonons et sont décalés vers le rouge par rapport à la ZPL. En excitant la molécule avec un laser résonant avec la ZPL, il est alors possible de collecter la fluorescence décalée vers le rouge en discriminant les photons laser par filtrage spectral, ce qui facilite la détection de molécules uniques à basse température. Différents montages expérimentaux utilisés pour exciter les molécules et collecter la fluorescence seront présentés dans le paragraphe 1.1.3 ci-après.

1.1.2 Excitation des molécules

Dans ce paragraphe nous allons discuter de l'excitation optique des molécules uniques et aborderons la notion de *section efficace d'absorption* associée à la ZPL.

La section efficace d'absorption est définie comme la surface équivalente que devrait avoir un faisceau d'excitation homogène dont la totalité des photons seraient absorbés par la molécule. Elle détermine donc l'intensité laser nécessaire pour exciter la ZPL. Une grande section efficace est donc avantageuse car cela permet d'exciter les molécules avec un minimum d'intensité, ce qui réduit les risques de chauffage de l'échantillon induit par le laser. Par ailleurs, une forte excitation laser cause également une augmentation du signal de fond associé à la matrice hôte, dû notamment à de la diffusion Raman, réduisant le rapport signal sur fond de la fluorescence.

Pour un taux d'excitation faible devant le taux de relaxation, la section efficace d'absorption associée à la ZPL est donnée par l'équation 1.3 ci-dessous [93, 94, p.8-10].

$$\sigma_{ZPL_0} = \alpha_{DW/FC} \frac{3\lambda^2}{2\pi} \frac{T_2}{2T_1} \cos^2(\theta) \quad (1.3)$$

λ représente la longueur d'onde de la transition et θ l'angle relatif entre l'orientation du moment dipolaire de transition de la molécule et la polarisation du faisceau d'excitation incident, supposée linéaire. T_1 correspond à la durée de vie radiative de l'état excité. Bien que nous l'ayons écrite τ dans la sous-section précédente afin d'éviter toute confusion avec l'état triplet, nous utiliserons ici l'appellation conventionnelle T_1 . T_2 réfère au temps

de déphasage du dipôle et peut s'exprimer par

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (1.4)$$

où $2T_1$ correspond au déphasage pur induit par l'émission spontanée et T_2^* correspond au déphasage induit par des collisions avec des phonons de la matrice. T_2 augmente avec la température suivant une loi d'Arrhenius [81], de type

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*(\infty)} e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad [94] \quad (1.5)$$

Il s'agit d'une loi empirique qui décrit l'évolution de la dynamique des réactions chimiques en fonction de la température et qui peut s'appliquer dans notre cas. T réfère à la température de la matrice en Kelvin et $T_2^*(\infty)$ au temps de déphasage additionnel du dipôle optique pour une température tendant vers l'infini. E_a représente l'énergie d'activation, qui correspond à l'énergie que les phonons doivent posséder pour exciter les modes vibrationnels de la molécule. Plus elle est élevée moins la température a d'effet sur T_2^* . Enfin k_B correspond à la constante de Boltzmann. Pour $T = 0$ K, en l'absence de phonons, $T_2^* \rightarrow \infty$ et $T_2 \rightarrow 2T_1$. La section efficace d'absorption est donc maximale en l'absence de déphasage.

Pour une molécule de DBATT piégée dans un cristal naphthalène, T_2 tend vers $2T_1$ même pour une température non-nulle (3 K) [30]. Si l'on prend une longueur d'onde d'excitation de $\lambda = 617$ nm, $\alpha_{DW/FC} = 0.3$, en supposant $\cos^2(\theta) = 1$, on aboutit à une section efficace d'absorption de $\sigma_{ZPL_0} = 3.10^{-10}$ cm², soit un rayon équivalent d'environ 100 nm si on la projette dans le plan perpendiculaire à l'axe optique. Notons que cette valeur est deux ordres de grandeur supérieure à la taille réelle de la molécule. En comparaison, à température ambiante la section efficace d'absorption d'une même molécule est 10⁶ fois plus faible.

Leur importante section efficace d'absorption, fait de ces molécules des objets aisément détectables pour les expériences de spectroscopie à température cryogénique.

1.1.3 Collection de la fluorescence

Nous allons maintenant aborder les aspects expérimentaux relatifs à la collection de la fluorescence émise par des molécules uniques. Nous allons présenter trois types de montages optiques qui permettent d'exciter une molécule avec un faisceau focalisé tout en collectant les photons émis par cette dernière.

Historiquement, la première détection de molécule unique par spectroscopie d'excitation [49] à été réalisée en déposant un cristal de p-terphenil dopé en molécules de pentacène sur l'extrémité d'une fibre optique monomode, comme on peut le voir sur la figure 1.4 a).

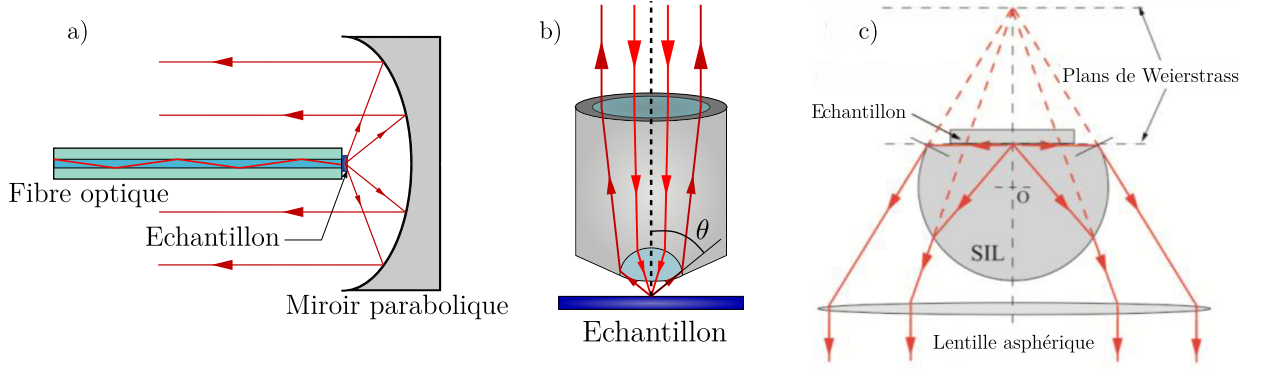


FIGURE 1.4 – Exemples de montages pouvant être utilisés pour exciter les molécules et collecter la fluorescence. **a)** Excitation par fibre optique et collection à l’aide d’un miroir parabolique. L’échantillon se situe au foyer du miroir et l’ouverture numérique de la collection est proche de 1 ; **b)** Excitation des molécules et collection de la fluorescence via un objectif de microscope ; **c)** Collection de la fluorescence à l’aide d’une lentille à immersion solide super hémisphérique en configuration de Weierstrass, adaptée de [95].

Le spot d’excitation correspond au mode de la fibre et a une taille typique de environ 5 μm pour une fibre monomode à $\lambda \approx 615 \text{ nm}$ [49]. La fluorescence émanant de l’échantillon est collectée à l’aide d’un miroir parabolique qui la dirige vers un détecteur de photons uniques tel qu’un photomultiplicateur [49] ou, dans les expériences plus récentes, une photodiode à avalanche. L’extrémité de la fibre sur laquelle est déposée le cristal, ainsi que le miroir parabolique sont tous deux situés à l’intérieur du cryostat. Ce montage a l’avantage d’être mécaniquement stable, notamment pour les études en fonction de la température puisque aucun réalignement du faisceau d’excitation n’est à prévoir des suites des dilatations thermiques. En revanche il est difficile d’exciter les molécules avec une polarisation bien définie, à cause des contraintes mécaniques et thermiques qui s’appliquent sur la fibre. De plus ce montage ne permet pas de déplacer librement le spot d’excitation, et confine donc l’expérience à un endroit précis de l’échantillon. Par ailleurs la grande taille du spot d’excitation rend difficile la sélection spatiale des molécules à l’excitation et pour finir, ce montage ne permet pas de faire de l’imagerie. Il reste cependant très performant en termes d’efficacité de collection.

Afin de s’affranchir des problèmes posés par ce montage il est possible d’exciter les molécules et de collecter la fluorescence à l’aide d’un objectif de microscope comme on peut le voir sur la figure 1.4 **b)**. Il s’agit de la solution la plus commune pour la microscopie et la spectroscopie, à température ambiante. Les objectifs sont composés de plusieurs lentilles qui permettent de compenser les aberrations géométriques et de focaliser le faisceau d’excitation dans un spot limité par la diffraction correspondant à une tache d’Airy [96, chap. 8] dont la largeur à mi-hauteur est donnée par

$$d_{diff} = \frac{1.22\lambda}{2N.A.}, \quad (1.6)$$

où $N.A.$ correspond à l'ouverture numérique valant $N.A. = n \cdot \sin(\theta)$ avec θ l'angle de demi-ouverture et n l'indice optique du milieu environnant de l'objectif. Dans l'air ($n = 1$) l'ouverture numérique est limitée à $N.A. = 1$ et contrairement au cas à température ambiante, ne peut pas être augmentée par immersion dans une huile à température cryogénique. Par ailleurs, la rétraction thermique des matériaux peut causer un désalignement des lentilles à l'intérieur de l'objectif menant à l'apparition d'aberrations optiques. Néanmoins, il existe des objectifs conçus pour être utilisés à basse température et qui restent proche de la limite de diffraction à 2 K (Attocube, Montana). Pour une ouverture numérique de 0.95 et une longueur d'onde d'excitation de 618 nm, la taille typique du spot d'excitation est de 400 nm, ce qui permet de sélectionner spatialement la zone excitée bien plus efficacement que dans le montage en figure 1.4 a). De plus l'objectif n'étant pas en contact avec l'échantillon, ce dernier peut être déplacé librement, par exemple avec des cales piézoélectriques, afin de choisir la zone d'étude sur l'échantillon. Il est également possible d'imager une large zone de l'échantillon en enregistrant la fluorescence pour chaque position, comme montré dans la figure 1.5 ci-dessous.

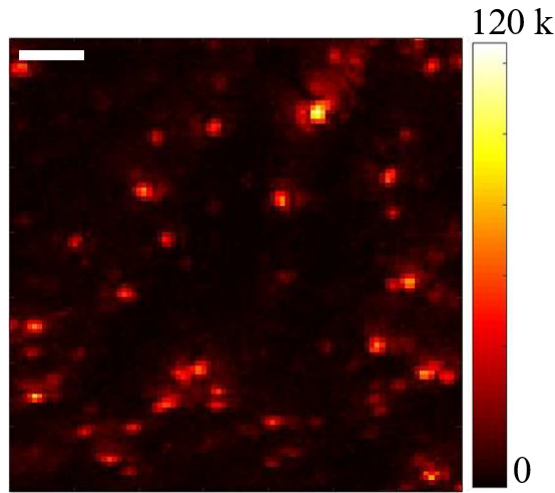


FIGURE 1.5 – **Image de microscopie confocale de molécules de DBATT piégées dans une matrice d'octadécane.** La barre d'échelle correspond à $2\mu\text{m}$ et l'intensité d'excitation est de $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Figure extraite de [97].

Il est possible d'accroître d'avantage l'ouverture numérique de collection à l'aide d'une lentille à immersion solide (SIL, pour Solid Immersion Lens). Il s'agit d'une lentille en forme de portion de sphère de petite taille ($\approx 1 \text{ mm}$ de diamètre) dont la partie plane est posée directement en contact avec l'échantillon comme on peut le voir sur la figure 1.4 c). Le matériau de la lentille procure un indice optique plus élevé que celui du milieu environnant permettant d'augmenter l'ouverture numérique. Il est préférable d'utiliser une SIL de même indice optique que l'échantillon, afin de minimiser la réfraction de la fluorescence par l'interface entre ces deux derniers. Deux types de SIL sont généralement utilisées : les SILs hémisphériques dont la résolution est limitée par $\frac{1.22\lambda}{2n_{\text{SIL}}N.A._{\text{lentille}}}$, et

les SILs super hémisphériques en configuration de Weierstrass (montré sur la figure 1.4 c)) où la résolution est limitée par $\frac{1.22\lambda}{2n_{SIL}^2 N.A._{lentille}}$ ($N.A._{lentille}$ correspond à l'ouverture numérique de la lentille asphérique servant à collimater la fluorescence) [98]. Dans le cas de la référence [95], l'indice optique de la SIL utilisée est d'environ $n_{SIL} = 1.8$ à $\lambda = 785$ nm, ce qui permet d'atteindre une largeur à mi-hauteur du spot d'excitation de $d_{diff} \approx 270$ nm, comparable à la section efficace σ_{ZPL_0} . Les SILs sont donc utilisées dans les expériences où l'efficacité d'excitation est déterminante comme par exemple en spectroscopie d'extinction [99, 44]. D'autre part, en configuration de Weierstrass, si $N.A._{lentille} \geq 1/n_{SIL}$, l'angle solide de collection effectif devient proche de 2π sr pour une molécule localisée dans le plan de Weierstrass objet. Cela procure une efficacité de collection optimale puisque l'entièreté des photons émis dans un demi-espace est recueillie [100], ce qui est d'un intérêt particulier pour les expériences où le nombre de photons collectés est primordial [95, 45], ou pour réduire le temps d'acquisition [101, 74].

Néanmoins, dans les expériences présentées dans ce manuscrit, nous avons besoin d'explorer un grand nombre de zones différentes dans un échantillon. Nous utilisons un objectif de microscope fonctionnant à température cryogénique, d'ouverture numérique $N.A. = 0.95$.

1.2 Spectroscopie d'excitation de la fluorescence et équations de Bloch optiques

Dans cette section, nous aborderons dans un premier temps le montage expérimental de base permettant de réaliser un spectre d'excitation. Afin de comprendre la forme du spectre, nous verrons ensuite théoriquement le comportement d'une molécule sous excitation laser via les équations de Bloch optiques, à partir desquelles nous déterminerons la forme et l'évolution du spectre d'excitation en fonction de l'intensité laser. Enfin, à partir de l'étude expérimentale de ces spectres nous déterminerons les caractéristiques des molécules de DBATT piégées dans du naphthalène.

1.2.1 Spectre d'excitation

Un spectre d'excitation d'une molécule unique peut se réaliser expérimentalement à l'aide d'un montage dont le principe est montré ci-dessous en figure 1.6 a).

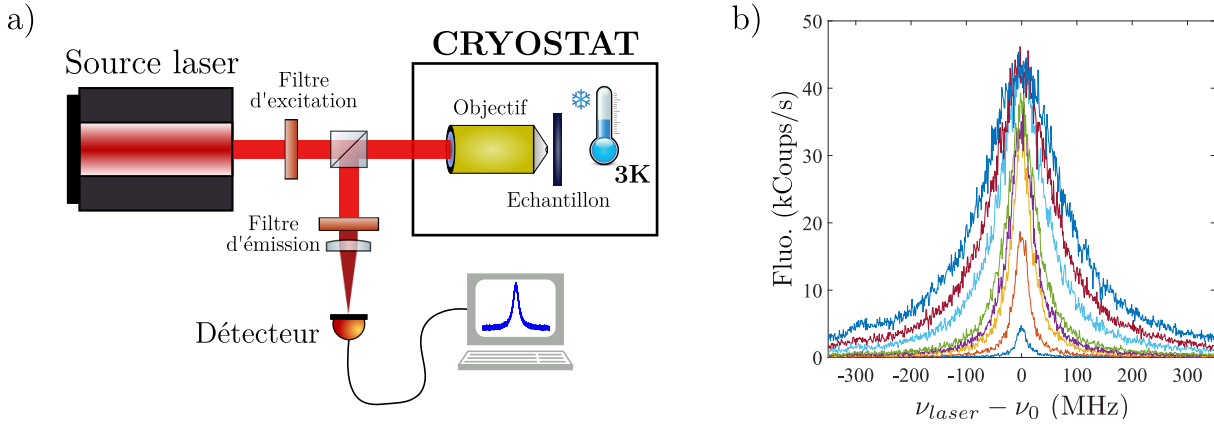


FIGURE 1.6 – **Spectroscopie d'excitation d'une molécule unique.** a) Schéma d'un montage expérimental pour la spectroscopie d'excitation ; b) Spectres d'excitation d'une molécule individuelle pour différentes puissances d'excitation, allant de 0.2 à 200 nW. Le bin des spectres est de 1 MHz et le temps d'intégration par point de 25 ms.

Un laser monomode accordable en fréquence, focalisée sur l'échantillon à l'aide de l'objectif, est utilisé pour exciter une molécule à résonance et sert également à collecter les photons émis par la molécule. Ils sont alors envoyés sur le détecteur. Un filtre d'émission permet de discriminer les photons venant du laser et de détecter ceux provenant des relaxations décalées vers le rouge de la molécule. Le spectre d'excitation est alors obtenu en mesurant le nombre de photons détectés en fonction de la fréquence laser. La figure 1.6 b) montre une série de spectres d'excitation mesurés à différentes intensités laser. On peut voir que les spectres gagnent en amplitude lorsque l'intensité laser augmente, jusqu'à saturer, tout en s'élargissant spectralement. Nous verrons, au paragraphe suivant, comment interpréter ces résultats à l'aide des équations de Bloch optiques.

1.2.2 Modélisation des molécules avec les équations de Bloch optiques

Les équations de Bloch optiques constituent un système d'équations différentielles linéaires couplées qui rendent compte de l'évolution de l'opérateur densité d'un système à deux niveaux excité par une onde électromagnétique sinusoïdale dans l'approximation des ondes tournantes [102, chap.1-2],[94, p.40],[103, p.149-166] et [104, chap. 5]. Elles s'obtiennent en traitant l'interaction molécule-laser de manière semi-classique dans laquelle les grandeurs physiques associées à la molécule sont représentées par des opérateurs quantiques et où le laser est décrit par un champ classique. Cette approche échoue néanmoins à décrire certains phénomènes ayant lieu à l'échelle du photon unique comme l'émission spontanée, qui résulte d'une interaction entre le dipôle et le vide électromagnétique. C'est pourquoi nous intégrerons ce phénomène de manière phénoménologique.

Considérons un système à deux niveaux dotés de deux états propres $|e\rangle$ et $|g\rangle$ (excité

et fondamental). Dans la base $\{|e\rangle, |g\rangle\}$, l'opérateur densité s'exprime

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = \begin{bmatrix} \rho_{ee}(t) & \rho_{eg}(t) \\ \rho_{ge}(t) & \rho_{gg}(t) \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

Les termes diagonaux $\rho_{ee}(t)$ et $\rho_{gg}(t)$ sont appelés les “populations” et correspondent à la probabilité de trouver le système dans l'état excité ou fondamental. Les termes anti-diagonaux sont nommés “cohérences”. Les équations de Bloch s'obtiennent par résolution directe de l'équation de Liouville :

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] \quad (1.8)$$

où l'hamiltonien s'écrit

$$H = H_0 + H_{int} \quad (1.9)$$

avec H_0 qui représente l'hamiltonien de la molécule seule, donné par

$$H_0 = \hbar \begin{bmatrix} \omega_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

avec $\hbar\omega_0$ l'énergie de l'état excité.

H_{int} correspond à l'interaction dipolaire électrique entre la molécule et le laser en jauge de Göppert-Mayer [103, 105] dont les éléments de matrice non-diagonaux sont donnés par $-\langle e | \hat{D} \cdot \vec{E}_L(t) | g \rangle = \hbar\Omega_L \cos(\omega_L t)$ [106], ce qui aboutit à

$$H = \hbar \begin{bmatrix} \omega_0 & \Omega_L \cos(\omega_L t) \\ \Omega_L \cos(\omega_L t) & 0 \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

$\hat{D}$ correspond à l'opérateur moment dipolaire, $\vec{E}_L(t)$ au champ électrique du laser de fréquence ω_L . Ω_L est choisi positif en choisissant correctement les termes de phase de $|e\rangle$ et $|g\rangle$. La résolution de l'équation 1.8 donne :

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{ee} &= i\Omega_L \cos(\omega_L t)(\rho_{eg} - \rho_{ge}) \\ \dot{\rho}_{ge} &= i\omega_0 \rho_{eg} - i\Omega_L \cos(\omega_L t)(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \\ \rho_{eg} &= \rho_{ge}^* \\ \dot{\rho}_{gg} &= -i\Omega_L \cos(\omega_L t)(\rho_{eg} - \rho_{ge}) \end{cases} \quad (1.12)$$

où le point représente la dérivée par rapport au temps. Les termes dépendant du temps, oscillant à la fréquence ω_L peuvent être supprimés à l'aide du changement de variable

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{eg} &= \rho_{eg} e^{-i\omega_L t} \\ \tilde{\rho}_{ge} &= \rho_{ge} e^{i\omega_L t} \end{aligned} \quad (1.13)$$

Ce qui correspond à un passage dans la base tournante. Le nouveau système d'équations

s'écrit alors

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{ee} &= \frac{i}{2}\Omega_L(\tilde{\rho}_{eg} - \tilde{\rho}_{ge}) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ge} &= -i\Delta_\omega\tilde{\rho}_{ge} - \frac{i}{2}\Omega_L(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \\ \tilde{\rho}_{eg} &= \tilde{\rho}_{ge}^* \\ \dot{\rho}_{gg} &= -\frac{i}{2}\Omega_L(\tilde{\rho}_{eg} - \tilde{\rho}_{ge}) \end{cases} \quad (1.14)$$

avec $\Delta_\omega = \omega_L - \omega_0$. Dans la suite, nous omettrons le symbole “ $\sim$ ” afin de simplifier la notation. De manière phénoménologique, nous ajoutons au système d'équations 1.14 les dissipations induites par l'émission spontanée comme montré ci-dessous dans le système 1.15

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{ee} &= \frac{i}{2}\Omega_L(\rho_{eg} - \rho_{ge}) - \Gamma\rho_{ee} \\ \dot{\rho}_{ge} &= -i\Delta_\omega\rho_{ge} - \frac{i}{2}\Omega_L(\rho_{ee} - \rho_{gg}) - \gamma\rho_{ge} \\ \rho_{eg} &= \rho_{ge}^* \\ \dot{\rho}_{gg} &= -\frac{i}{2}\Omega_L(\rho_{eg} - \rho_{ge}) + \Gamma\rho_{ee} \end{cases} \quad (1.15)$$

Γ correspond au taux d'émission spontanée et $\gamma = \frac{1}{T_2}$ représente le taux de décroissance des cohérences tel que

$$\gamma = \frac{\Gamma}{2} + \gamma_{deph}. \quad (1.16)$$

où $\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{2T_1}$ et $\gamma_{deph} = \frac{1}{T_2^*}$ correspondant aux pertes de cohérence induite par toute source de déphasage. L'intégration de ce système donne accès aux populations et aux cohérences à tout instant à partir d'un état initial ρ_0 connu. Ces équations admettent qu'il n'existe pas de transfert d'énergie du bain vers le système en des temps comparables à $1/\Gamma$ (hypothèse Markovienne).

L'état d'une molécule au cours de l'acquisition d'un spectre d'excitation peut alors s'obtenir en considérant l'excitation Ω_L constante et en faisant varier le désaccord laser Δ_ω . En considérant que le temps d'intégration de chaque point du spectre est grand devant $\frac{1}{\Gamma}$, on peut négliger le régime transitoire d'un pas de fréquence à l'autre. L'opérateur densité s'obtient donc en calculant la solution stationnaire $\dot{\rho} = 0$. Avec la condition de normalisation $Trace(\rho) = 1$, les termes de la matrice densité en régime permanent peuvent s'écrire

$$\begin{cases} \rho_{ee} &= \frac{1}{2} \frac{\Omega_L^2 \frac{\gamma}{\Gamma}}{\Delta_\omega^2 + \gamma^2 + \Omega_L^2 \frac{\gamma}{\Gamma}} \\ \rho_{ge} &= \frac{i}{2} \Omega_L \frac{\gamma - i\Delta_\omega}{\Delta_\omega^2 + \gamma^2 + \Omega_L^2 \frac{\gamma}{\Gamma}} \\ \rho_{eg} &= \rho_{ge}^* \\ \rho_{gg} &= 1 - \rho_{ee} \end{cases} \quad (1.17)$$

En définissant le paramètre de saturation

$$s = \frac{\Omega_L^2 \gamma}{\Delta_\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.18)$$

on obtient

$$\rho_{ee} = \frac{1}{2} \frac{s}{1 + s} \quad (1.19)$$

Comme seul l'état $|e\rangle$ est radiatif, l'intensité de la fluorescence est proportionnelle à ρ_{ee} . L'équation 1.17 montre que $\rho_{ee}(\Delta_\omega)$, *i.e.* la spectre d'excitation, possède une forme lorentzienne.

On remarque que, à résonance, ρ_{ee} tend vers $\frac{1}{2}$ lorsque Ω_L tend vers l'infini. Cela traduit un phénomène de saturation de la fluorescence comme vu sur la figure 1.6. On pose alors

$$s_0 = s(\Delta_\omega = 0) = \frac{I}{I_{sat}}, \quad (1.20)$$

où I_{sat} correspond à l'intensité de saturation qui vaut [97, 94]

$$I_{sat} = \frac{\hbar\omega_0}{2\sigma_0 T_1} \quad (1.21)$$

Pour des molécules de DBATT insérées dans du naphthalène, en négligeant les états vibrationnels de très faible durée de vie, cette expression est valide en remplaçant σ_0 par σ_{ZPL_0} . Avec $\lambda = 618$ nm et $T_1 = 8$ ns, on trouve $I_{sat} \approx 1$ W.cm⁻². En injectant 1.20 dans 1.19, on peut exprimer le signal de fluorescence à résonance $R(I)$ par

$$R(I) = R_\infty \frac{I/I_{sat}}{1 + I/I_{sat}} \quad (1.22)$$

R_∞ représente l'amplitude du signal de fluorescence maximal pour une intensité d'excitation tendant vers l'infini.

La largeur à mi-hauteur du spectre d'excitation, notée Γ_{hom} , peut quant à elle s'obtenir en résolvant

$$\rho_{ee}(\Delta_\omega = \Gamma_{hom}/2) = \frac{1}{2} \rho_{ee}(\Delta_\omega = 0) \quad (1.23)$$

ce qui mène à

$$\Gamma_{hom}(I) = 2\gamma \sqrt{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \quad (1.24)$$

avec $\Gamma_{hom}(I)$ la largeur de raie dépendante de l'intensité d'excitation et 2γ correspond donc à la largeur de raie intrinsèque à la molécule, pour une intensité d'excitation supposée nulle. L'équation 1.24 montre un élargissement du spectre d'excitation en fonction de l'intensité laser. On qualifie ce phénomène d'*élargissement homogène* de la raie d'excitation. Notons qu'ici la largeur de raie est exprimée en pulsation. Sa valeur en fréquence vaut

donc $\Delta\nu_{hom} = \frac{\Gamma_{hom}}{2\pi}$.

Nous pouvons alors comparer les mesures expérimentales de largeur et d'amplitude du spectre d'excitation, au modèle théorique. La figure 1.7 **a)** et **b)** ci-dessous montre quantitativement l'évolution de l'amplitude et de la largeur de raie en fonction de l'intensité d'excitation.

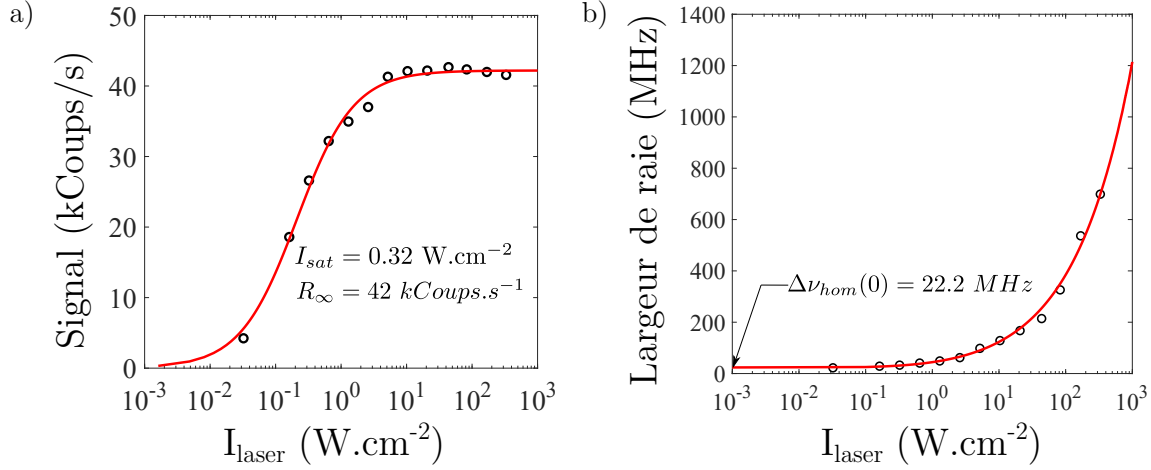


FIGURE 1.7 – **Largeur et amplitude de raie d'une molécule de DBATT insérée dans du naphthalène.** **a)** Amplitude du pic d'excitation en fonction de l'intensité laser. L'équation 1.22 a été ajustée sur les données ; **b)** Largeur de raie du spectre d'excitation en fonction l'intensité laser. L'équation 1.24 a été ajustée sur les données.

Ces deux mesures ont été effectuées sur la même molécule. La valeur de l'intensité de saturation est dépendante de l'orientation relative entre la polarisation du faisceau d'excitation incident et le dipôle de la molécule. Celle étudiée dans cette figure possède une orientation quasiment parallèle à l'excitation et on mesure une intensité de saturation de 0.32 W.cm⁻². Sa largeur homogène initiale est évaluée à $\Delta\nu_{hom}(0) = 22.2 \text{ MHz}$, compatible avec la dispersion généralement observée, comprise entre 18 MHz et 27 MHz à 2 K [81]. Les auteurs de la référence [107] montrent que ces valeurs sont tributaires de l'épaisseur du cristal dans lequel la molécule est insérée. Pour une profondeur > 400 nm, la majeure partite des molécules ($\approx 60\%$) ont une largeur d'environ 20 MHz, limitée par $\frac{1}{2\pi T_1}$ et s'élargissent jusqu'à une moyenne de $\approx 40 \text{ MHz}$ pour une profondeur inférieure à 100 nm. Les auteurs suggèrent que cet élargissement est dû à l'augmentation de la densité de défauts cristallographiques dans les cristaux très fins. Nous voyons également dans la figure 1.7 **b)** que les données expérimentales ne montrent pas de dérive par rapport au modèle théorique, montrant qu'aucun déphasage additionnel n'est induit par un chauffage causé par le laser.

Nous avons donc vu comment la spectroscopie d'excitation pouvait nous permettre de caractériser la largeur de raie et l'intensité de saturation d'une molécule unique, et que la forme de leur spectre d'excitation est en très bon accord avec les équations de Bloch

optiques. Dans la section suivante nous allons discuter de la répartition spectrale de la fréquence de résonance des molécules dans une matrice cristalline. Nous aborderons le phénomène d'*élargissement inhomogène* et verrons comment cela permet de sélectionner spectralement les molécules.

1.3 Élargissement inhomogène

Dans le cristal, les molécules s'insèrent dans des sites dits "spectroscopiques" ou "d'insertion". Ces sites correspondent aux différentes manières pour les molécules de s'intégrer dans la matrice. Il peut exister plusieurs types de sites pour un seul couple molécule/matrice, comme c'est le cas par exemple des molécules de terrylène piégées dans du p-terphenil [108, 109] qui montrent 4 sites d'insertion. La conformation de la molécule n'étant pas identique d'un site à l'autre, sa fréquence de transition et son moment dipolaire permanent sont dépendant du site d'insertion. Dans un cristal réel la présence de défauts cristallins modifie l'environnement local de la molécule et décale aléatoirement sa transition optique vers le rouge ou vers le bleu par rapport au cas idéal. Le spectre de l'ensemble des molécules piégées est alors élargi comme schématisé ci-dessous en figure 1.8 a). On qualifie cet élargissement d'"inhomogène" car il ne résulte pas d'une propriété commune à toutes les molécules.

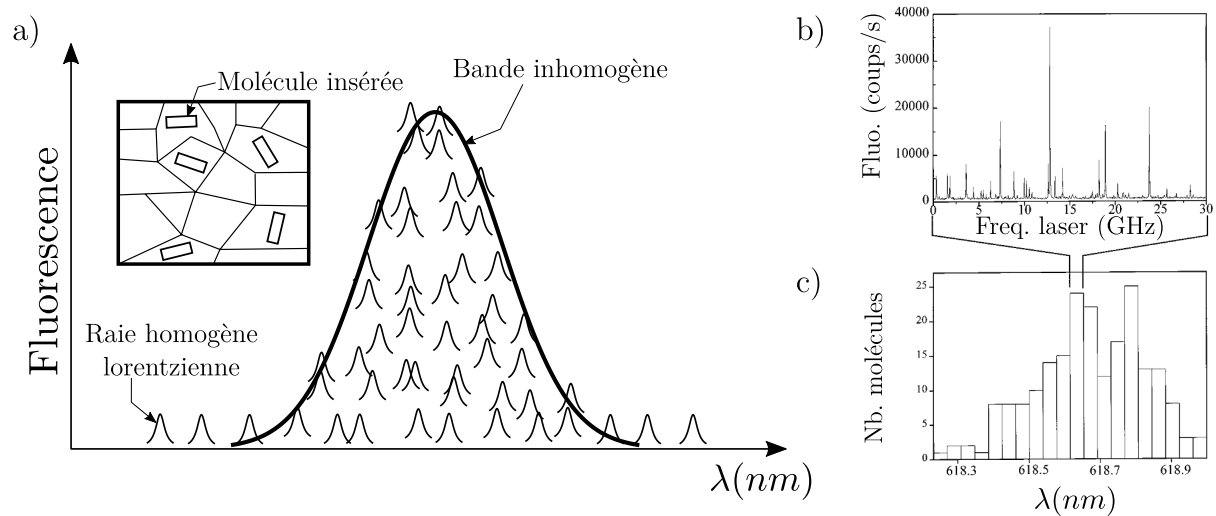


FIGURE 1.8 – Élargissement inhomogène d'un ensemble de molécules piégées dans une matrice. **a)** Schéma représentant la répartition spectrale des molécules lorsqu'elles sont piégées dans une matrice. L'enveloppe de la distribution des fréquences correspond à une gaussienne. L'insert représente les variations d'environnement local vues par chaque molécule insérée dans la matrice (adapté de [94, p.6]) ; **b)** spectre d'excitation mesuré au centre de la bande, sur une plage fréquentielle de 30 GHz, adapté à partir de [30] ; **c)** histogramme de la répartition fréquentielle de molécules de DBATT dans du naphthalène.

La figure 1.8 **b)** montre une mesure expérimentale de ce phénomène pour des molécules de DBATT piégées dans une matrice de naphthalène. Le panneau **c)** donne la répartition

des molécules détectées par spectroscopie d’excitation, dans la bande inhomogène. Celle-ci suit une répartition proche d’une gaussienne d’une largeur d’environ 0.4 nm.

Étant donné que chaque molécule subit un décalage en fréquence, un laser spectralement fin devant γ peut exciter sélectivement un nombre restreint de molécules dans le volume d’excitation ($\approx 1 \mu\text{m}^3$ en excitation focalisée), facilitant la détection des molécules à l’échelle individuelle.

La fréquence d’excitation à laquelle se trouve le plus grand nombre de molécules est communément appelé “centre de la bande” et correspond à l’environnement vu par la molécule le plus probable. La fréquence du centre de la bande est dépendante de l’épaisseur du cristal et varie de 615.5 nm pour un cristal d’épaisseur de 63 nm à 618.5 nm pour un cristal de 730 nm d’épaisseur [107]. Ces variations peuvent s’expliquer par les contraintes mécaniques résiduelles dans le cristal menant à un décalage vers le rouge de la fréquence des molécules, proportionnel à la contrainte [110].

1.4 Effet Stark

La contrainte mécanique n’est cependant pas la seule source possible de décalage de la fréquence de transition des molécules. Celle-ci peut également être modifiée par effet Stark. Il s’agit d’un déplacement des niveaux d’énergie des états d’un dipôle électrique lorsque celui-ci est en présence d’un champ électrique externe. Nous allons voir dans cette section que l’effet Stark perçu par les molécules est dépendant du système matrice/molécule étudié. De même, nous verrons que pour un même système, il existe un décalage différentiel des fréquences de transition entre chaque molécule, ce qui permet d’ajuster leur désaccord relatif. Nous commencerons par décrire l’effet Stark de manière théorique puis discuterons des mesures d’effet Stark dans différents systèmes issus de la littérature. Enfin nous caractériserons expérimentalement l’effet Stark présent dans nos échantillons de naphthalène dopés en DBATT.

L’hamiltonien du système dans un champ électrique statique s’écrit

$$H = H_0 + H_{Stark} \quad (1.25)$$

où H_0 est l’Hamiltonien de la molécule et H_{Stark} l’hamiltonien d’interaction tel que

$$H_{Stark} = -\hat{D} \cdot \vec{\mathcal{E}} \quad (1.26)$$

avec $\hat{D}(t)$ l’opérateur moment dipolaire et $\vec{\mathcal{E}}$ le champ électrique statique vu par la molécule. Par une approche perturbative à l’ordre 2 sur le champ (valide pour un champ électrique homogène sur l’extension spatiale de la molécule), l’effet Stark d’un état peut se modéliser

à l'aide de l'équation 1.27 ci-dessous.

$$E(\vec{\mathcal{E}}) = E_0 - \vec{d}_{perm} \cdot \vec{\mathcal{E}} - \frac{1}{2} \alpha_0 |\vec{\mathcal{E}}|^2 \quad (1.27)$$

$E(\vec{\mathcal{E}})$ correspond à l'énergie de l'état perturbé par le champ électrique, E_0 représente son énergie initiale (sans champ électrique), $\vec{d}_{perm}$ est le moment dipolaire permanent, et α_0 correspond au tenseur de polarisabilité de la molécule qui peut-être considéré comme scalaire. Dans les systèmes centro-symétriques le nuage électronique se répartit symétriquement de part et d'autre de son barycentre. En conséquence le moment dipolaire permanent est nul. Chacun des niveaux d'énergie de $|g\rangle$ et $|e\rangle$ peut s'écrire sous la forme

$$E_{e,g}(\vec{\mathcal{E}}) = E_{e,g_0} - \frac{1}{2} \alpha_0 |\vec{\mathcal{E}}|^2. \quad (1.28)$$

Dans la majeure partie des cas, pour les molécules, la fonction d'onde d'un état excité s'étend plus dans l'espace que celle d'un état fondamental. Les états de haute énergie sont ainsi les plus polarisables. Un décalage quadratique vers le rouge de l'énergie de chaque état est donc attendu, comme illustré ci-dessous en figure 1.9.

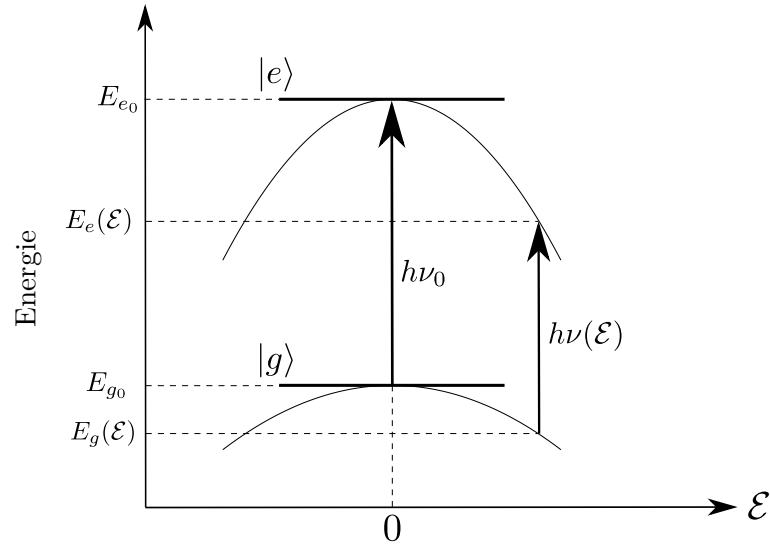


FIGURE 1.9 – Schéma du décalage des niveaux d'énergie par effet Stark pour un dipôle possédant un niveau fondamental $|g\rangle$ et un niveau excité $|e\rangle$. La molécule est supposée centro-symétrique de telle sorte que seule la dépendance quadratique avec le champ est visible. ν_0 représente la fréquence de transition du système non perturbé, et $\nu(\mathcal{E})$ celle du dipôle en présence d'un champ électrique.

L'état fondamental et l'état excité subissent un décalage différentiel de leur énergie, ce qui mène à une modification de la fréquence de transition pouvant s'exprimer par

$$h\nu(\mathcal{E}) = h\nu_0 - \frac{1}{2} \Delta\alpha |\vec{\mathcal{E}}|^2 \quad (1.29)$$

où $\Delta\alpha$ représente la différence de polarisabilité entre $|e\rangle$ et $|g\rangle$.

Dans les cas où les molécules sont distordues dans leur site d'insertion, apparaît un effet Stark linéaire qui vient s'ajouter à la partie quadratique, comme cela a été observé par exemple dans les couples Terrylène/Poly-Ethylène [86] ou terrylène/p-terphenil [76].

Les coefficients linéaire et quadratique varient d'un couple de matrice/molécule à l'autre. A titre d'exemple, on peut voir sur la figure 1.10 ci-dessous deux mesures expérimentales du décalage de la fréquence de transition pour deux systèmes différents (DBATT/hexadécane et DBT/2,3-DBN [82, 79]). Pour le premier, en figure 1.10 a), nous observons principalement un décalage parabolique de la transition avec une légère composante linéaire qui permet d'accorder les émetteurs sur quelques centaines de MHz pour des champs de l'ordre de la dizaine de MV/m.

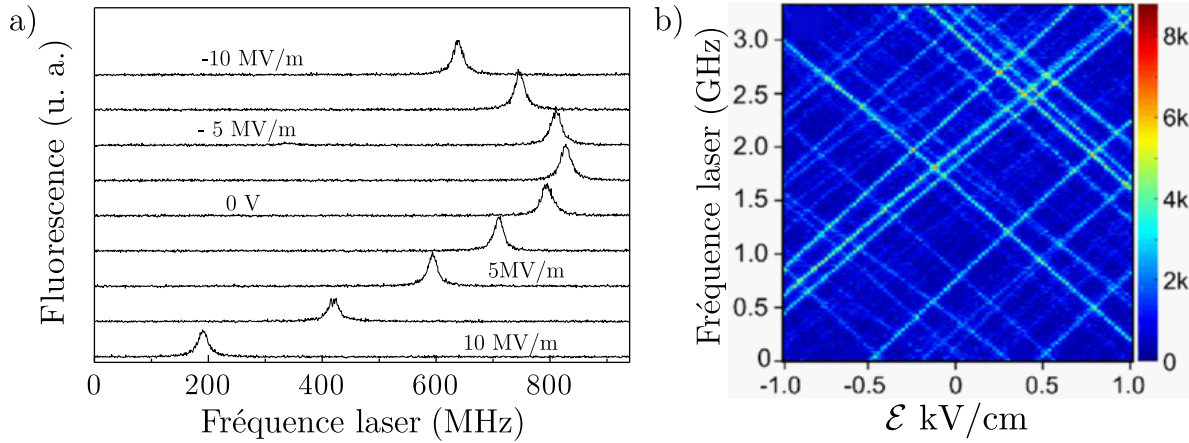


FIGURE 1.10 – Série de spectres d'excitation de molécules insérées dans différentes matrices, pour des champs électriques externes de différentes intensités. a) molécule de DBATT dans une matrice d'hexadécane. Adapté de [82] ; b) molécules de dibenzoterrylène dans une matrice de 2,3-dibromonaphtalène. Un effet Stark linéaire est observé, la molécule présente un dipôle permanent. Adapté de [79].

Pour exacerber l'effet Stark linéaire, il est possible de polariser la molécule avec une matrice de 2,3-DBN où deux atomes de brome de forte électronégativité induisent une brisure de symétrie [79] comme montré dans la figure 1.10 b). On peut voir que l'ensemble des molécules présentent un effet Stark linéaire dont la pente est de 10 GHz/(MV/m), correspondant à une différence de moments dipolaires permanent $\Delta d_{perm} \approx 2.1 D$ (avec $1 D = 3.33 564 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$). Notons que celles se décalant vers le bleu sont orientées de manière anti-parallèle à celles se décalant vers le rouge. Ce décalage de forte amplitude pourrait-être utilisé pour sonder finement des champs électriques locaux ou pour créer des sources de photons uniques dont l'émission de la ZPL est accordable sur une grande plage de fréquences.

Dans le cas des molécules de DBATT dans le naphtalène nous montrons dans la

figure 1.11 a) ci-dessous, que dans nos échantillons, la majeure partie des molécules sont insérées sans ou presque sans distortion, ce qui conduit à un effet Stark principalement quadratique en accord avec la référence [82].

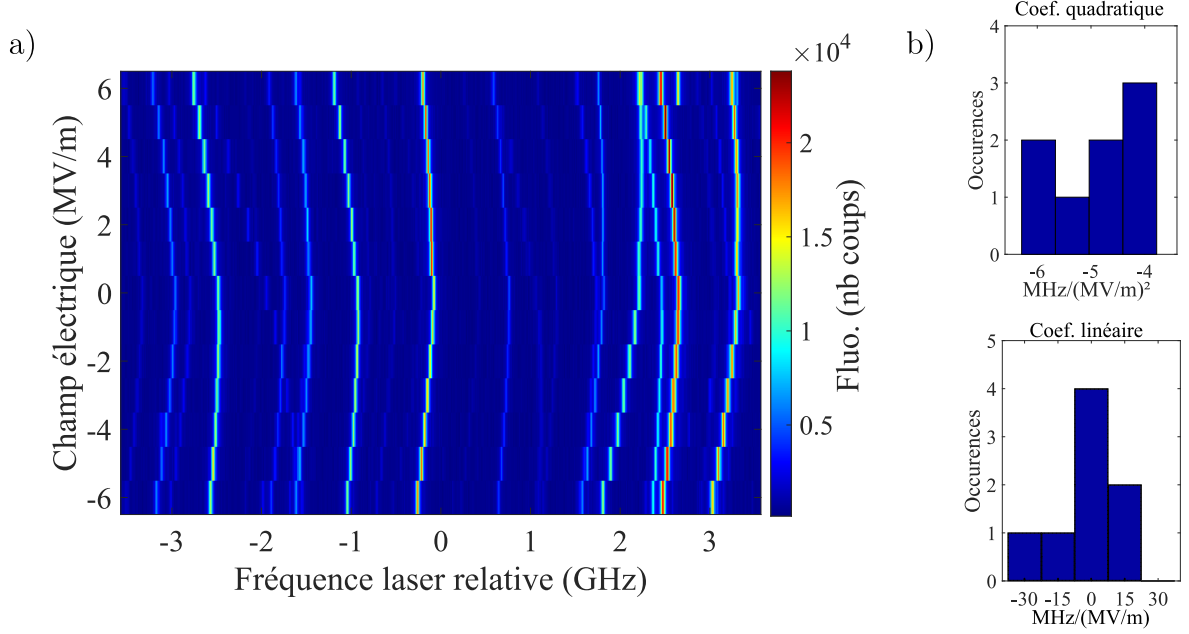


FIGURE 1.11 – Mesure de l’effet Stark sur des molécules de DBATT insérées dans une matrice de naphtalène. a) Série de spectres d’excitation de molécules de DBATT dans une matrice de naphtalène, pour des champs électriques externes de différentes intensités. Moyenne sur 5 spectres, temps d’intégration de 10 ms par spectre; b) Histogramme des coefficients quadratique et linéaire de l’effet Stark sur 8 molécules.

Nous avons mesuré les coefficients linéaire et quadratique d’une dizaine de molécules, dont les distributions sont données en figure 1.11 b). Le coefficient quadratique est compris entre -3.8 et $-6.5 \text{ MHz}/(\text{MV/m})^2$ alors que le coefficient linéaire est systématiquement inférieur à $30 \text{ MHz}/(\text{MV/m})$ en valeur absolue, du même ordre de grandeur que dans la référence [82]. Cette dispersion des coefficients linéaire et quadratique rend possible la mise à- et hors- résonance de deux molécules. Ce cas de figure se produit à plusieurs endroits sur la figure 1.11 a).

Conclusion

Les molécules aromatiques fluorescentes piégées en matière condensée sont très bien modélisées par des systèmes à deux niveaux étant donné que le couplage entre les états singulets et triplets est quasi inexistant et que la durée de vie des états vibrationnels est courte devant celle des niveaux électroniques. Par ailleurs la modélisation par les équations de Bloch optiques rend parfaitement compte de leur évolution. De plus, elles disposent d’une section efficace de $\approx 3 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$, 10^6 fois plus importante qu’à température ambiante,

ce qui permet de les exciter efficacement à l'aide d'un laser, et sélectivement en tirant parti de l'élargissement inhomogène, ce dernier agissant comme un filtre spectral à l'excitation.

Dans le cas des molécules de DBATT insérées dans le naphthalène, système d'intérêt pour ce manuscrit, le facteur combiné de Debye-Waller/Franck-Condon, qui représente la proportion de relaxations radiatives purement électroniques, vaut $\alpha_{DW/FC} \approx 0.3$, une des plus grande valeur rapportée dans la littérature. La largeur non-saturée de la raie d'excitation est comprise entre 18 – 27 MHz et est dépendante de l'épaisseur du cristal [107]. En l'absence de déphasage, cela correspond à une durée de vie $T_1 \approx 8$ ns, un temps de cohérence $T_2 \approx 16$ ns et un facteur de qualité de $\approx 10^8$ à 3 K. Il s'agit d'un système extrêmement stable spectralement, pouvant être excité à des intensités $I_{laser} > 10^3 I_{sat}$ pendant plusieurs semaines sans causer de hole burning et sans déphasage additionnel induit par l'excitation. De plus, ce système possède un effet Stark principalement quadratique pour lequel la dispersion de la différence de polarisabilité entre l'état fondamental et excité est comprise entre -7 et -2 MHz/(MV/m)² et la différence de moment dipolaire permanent entre -30 et 15 MHz/(MV/m). Ces disparités sont suffisantes pour permettre la mise à- et hors-résonance de deux molécules individuelles. Ces propriétés font du DBATT dans le naphthalène un système souhaitable pour effectuer des manipulations optiques cohérentes d'un état moléculaire, qui requièrent un T_2 le plus long possible ainsi qu'une forte intensité d'excitation comme nous le verrons dans le chapitre 3. Par ailleurs, la stabilité spectrale de ce système le rend idéal pour trouver des paires de molécules couplées par interaction dipôle-dipôle.

Chapitre 2

Montage expérimental

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les équipements et méthodes expérimentales employés dans ce travail de thèse. Nous allons commencer par discuter le montage optique en section 2.1. Celui-ci doit permettre de réaliser des spectres d'excitation de molécules et de les exciter en régime impulsionnel. La section 2.2 aborde la fabrication des échantillons contenant les molécules de DBATT. Enfin, la section 2.3 décrit notre montage cryogénique utilisé pour porter les molécules à 3 K et détaille notre procédure de mise à froid.

2.1 Montage optique

2.1.1 Laser à colorant accordable

2.1.1.1 Principe de fonctionnement du laser

La source laser utilisée pour nos expériences est un laser à colorant Coherent 699 (largeur spectrale 1 MHz), continu et monomode (longitudinal), pompé par un laser à état solide Verdi V10 à 532 nm (largeur spectrale 5 MHz) à une puissance de 4 W. Le milieu amplificateur est un colorant constitué d'une solution de rodamine 6G dissoute dans de l'éthylène-glycol, permettant de bénéficier d'un effet laser sur une plage de 580 à 630 nm à une puissance maximale d'environ 350 mW. Le schéma en figure 2.1 ci-dessous montre le fonctionnement du laser. Dans le peigne de fréquence associé à la cavité, la fréquence laser est sélectionnée grossièrement à l'aide d'un filtre biréfringent (BRF pour *birefringent filter*). Ce dernier est constitué d'une lame de quartz positionnée de telle sorte que l'angle d'incidence du faisceau corresponde à l'angle de Brewster θ_b qui dépend de l'indice optique n du quartz, lui-même dépendant de la longueur d'onde λ du faisceau. Le la polarisation du faisceau étant en incidence transverse magnétique, les pertes par réflexions sont minimisées pour la fréquence telle que $\theta_b(n(\lambda))$ soit égal à l'angle de Brewster. En conséquence, seules

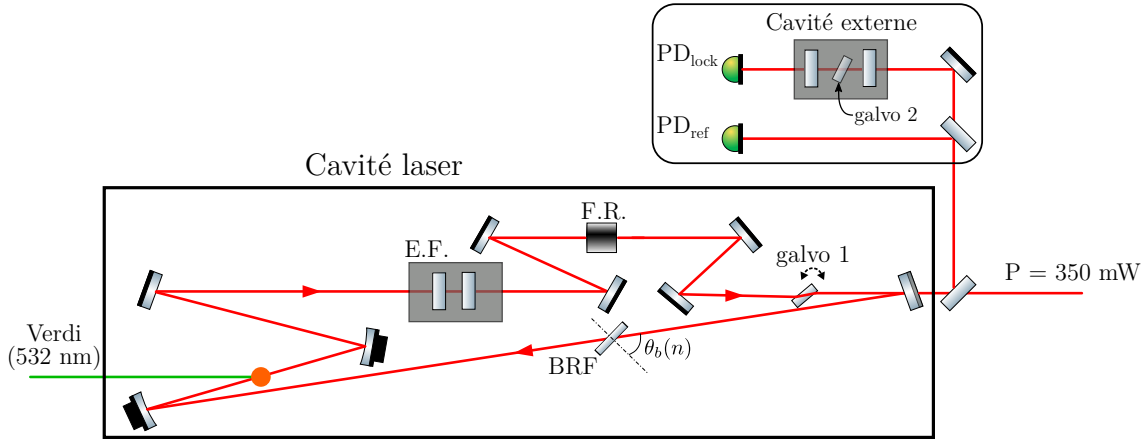


FIGURE 2.1 – Schéma de principe du fonctionnement de notre laser à colorant. Les flèches rouges indiquent le sens de propagation de la lumière dans la cavité. Ce sens sera qualifié de *propagatif*, à opposer au sens *contrapropagatif* (voir texte).

cette longueur d'onde et celles autour, pour lesquelles le gain de la cavité est supérieur aux pertes par réflexions, bénéficient d'un effet laser. Cela correspond à une plage de ± 100 GHz autour de la fréquence centrale. Comme le quartz est un matériau biréfringent, on peut ajuster cette fréquence en faisant tourner le BRF autour de sa normale. Pour affiner encore la bande spectrale du laser, un étalon fin (EF) constitué d'un interféromètre de Fabry-Pérot, permet de sélectionner une bande de ≈ 1 MHz de large. Enfin, les modes contrapropagatifs sont supprimés à l'aide d'un rotateur de Faraday (FR pour *Faraday Rotator*).

La fréquence est stabilisée à l'aide d'une cavité Fabry-Pérot externe ultra-stable thermalisée. La puissance laser en sortie de celle-ci (mesurée par la photodiode PD_{lock}) est comparée à celle mesurée par la photodiode de référence PD_{ref} et un asservissement les maintient égales en ré-ajustant en permanence et simultanément l'orientation de la lame galvanométrique (galvo 1) et la longueur de la cavité de l'EF. La rotation de la galvo modifie le chemin optique de la cavité laser décalant ainsi la fréquence de ses modes, tandis que l'ajustement de la longueur de la cavité de l'EF permet de maintenir son pic de transmission à la fréquence centrale d'un mode de la cavité laser. En conséquence, la fréquence laser se retrouve asservie sur la cavité externe. Sa longueur peut d'ailleurs être contrôlée avec une autre lame galvo (galvo 2), pilotée à l'aide d'un contrôleur dont la tension de commande est comprise entre -5 et 5 V, ce qui permet d'accorder finement et de manière continue la fréquence du laser sur une plage pouvant aller de 10 MHz à 30 GHz en fonction du calibre du choisi sur le boîtier de contrôle du laser¹. Enfin, il est possible de déplacer cette plage en modifiant l'orientation des lames semi-réfléchissantes de l'EF, ce qui permet de la décaler par sauts de 10 GHz, dans la bande du filtre biréfringent. Notre laser permet ainsi d'atteindre n'importe quelle fréquence entre 580 et 630 nm, en régime monomode avec la possibilité d'effectuer un scan de la fréquence sur une plage

1. Calibration réalisée en usine par le fabricant

allant jusqu'à 30 GHz glissante par sauts de 10 GHz.

2.1.1.2 Contrôle de la fréquence laser

Pour calibrer finement ces plages de fréquences, nous avons utilisé un lambdamètre High Fines WS7-60 (précision absolue 60 MHz, sensibilité 1 MHz), en scannant la fréquence du laser entre ses deux valeurs maximales et en mesurant la longueur d'onde en même temps. Sur la figure 2.2 nous avons mesuré la fréquence du laser au cours d'un scan pour différents calibres de fréquence. L'amplitude des scans est mesurée en pointant la valeur maximale et minimale de chaque scan.

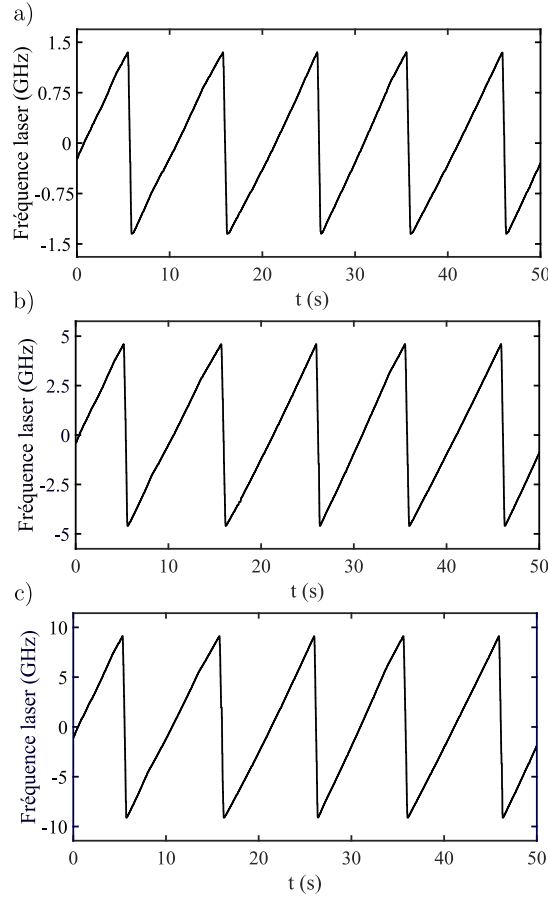


FIGURE 2.2 – **Fréquence mesurée au cours d'un scan du laser.** Le calibre utilisé est de **a)** 3 GHz ; **b)** 10 GHz ; **c)** 20 GHz. Le balayage de la fréquence (pente montante) est réalisé en 1000 pas de fréquence, chacun d'une durée de 10 ms. Le temps d'exposition du lambdamètre est de 10 ms, valeur typique que nous utilisons pour effectuer les spectres d'excitation.

On note que, pour chaque calibre, l'étendue de la fréquence effectivement balayée est plus faible d'un facteur 0.9. Dans la suite, ce facteur sera utilisé pour corriger tous les spectres.

2.1.1.3 Asservissement de la fréquence pour prévenir des dérives long terme

La fréquence du laser a une dérive à long terme d'environ 200 MHz/heure. Pour prévenir cette dérive, lorsque la fréquence doit être maintenue constante, elle est asservie à l'aide du lambdamètre. La figure 2.3 montre une mesure expérimentale de la fréquence asservie en fonction du temps. L'asservissement est réalisé à l'aide d'une carte National Instrument (PCI-6229), avec un correcteur PI (Proportionnel Intégral) numérique, appartenant à la bibliothèque de fonction du logiciel LabView et piloté depuis ce dernier. On mesure un écart-type statistique de $\sigma \approx 1$ MHz, ce qui correspond à la sensibilité

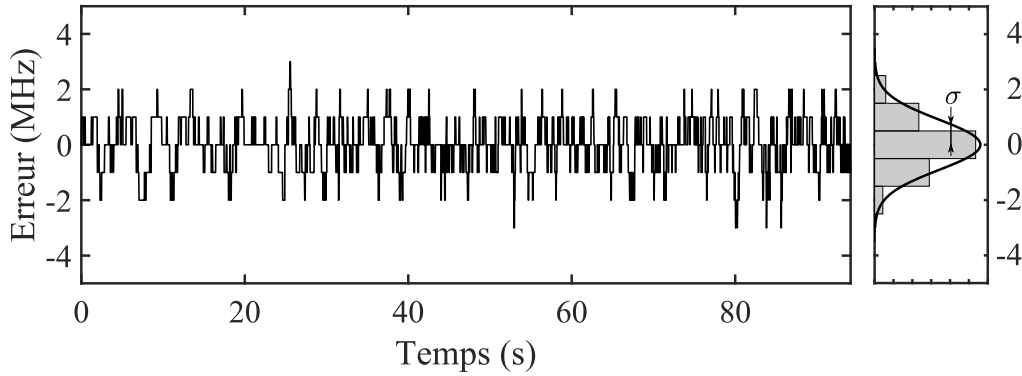


FIGURE 2.3 – **Trace temporelle de la fréquence laser asservie..** La partie droite de la figure représente l'histogramme de l'erreur sur la durée de la mesure ainsi qu'une gaussienne d'écart-type σ . L'erreur correspond à la différence entre la consigne de fréquence et la mesure. Le temps d'intégration du lambdamètre est de 100 ms par point, valeur à laquelle nous mesurons la plus petite valeur de σ , avec comme paramètre de l'asservissement : $P = 2000$ pour le proportionnel, $I = 10000$ pour l'intégral.

du lambdamètre spécifiée par le fabricant. et nous avons vérifié que lorsque le laser est asservi la fluorescence de la molécule excitée ne change pas, montrant que le lambdamètre ne dérive pas.

2.1.1.4 Asservissement de la puissance laser

Les lasers à colorant sont soumis à des variations de puissance dans le temps, dont les fréquences sont < 10 kHz et qui sont provoquées principalement par des fluctuations du jet de colorant. Dans notre cas, elles sont typiquement inférieure au kHz. Pour prévenir de ces variations, un modulateur acousto-optique fibré (AA MT80, AOM1 dans la figure 2.4 a)) fonctionnant sur son premier ordre, permet d'asservir la puissance en sortie du laser. Le PID numérique dédié à cet asservissement est réalisé à l'aide d'une carte d'acquisition Red Pitaya STEMlab 125-14 pilotée avec le logiciel open source PyRpl développé par les auteurs de la référence [111]. Cette interface combine un proportionnel et un intégrateur utilisés avec un filtre passe-bas de valeur 38.89 kHz. Un schéma détaillé de l'asservissement est montré en figure 2.4 a). La mesure de la puissance laser est effectuée par la photodiode PD1 (Newport Model 1807) de bande passante 100 MHz. L'AOM1 est piloté par une source radiofréquence (Isomet 250 Series) à 80 MHz, équipé d'un amplificateur intégré, ajustable en puissance, permettant de contrôler la transmission de l'AOM1. Ce dernier est

asservi sur son ordre 1 afin de maximiser le taux d’extinction de la puissance transmise. La figure 2.4 b) ci-dessous montre une comparaison du spectre du signal de sortie, avec et sans asservissement. Jusqu’à 30 dB sont gagnés sur le signal, sur une bande de 600

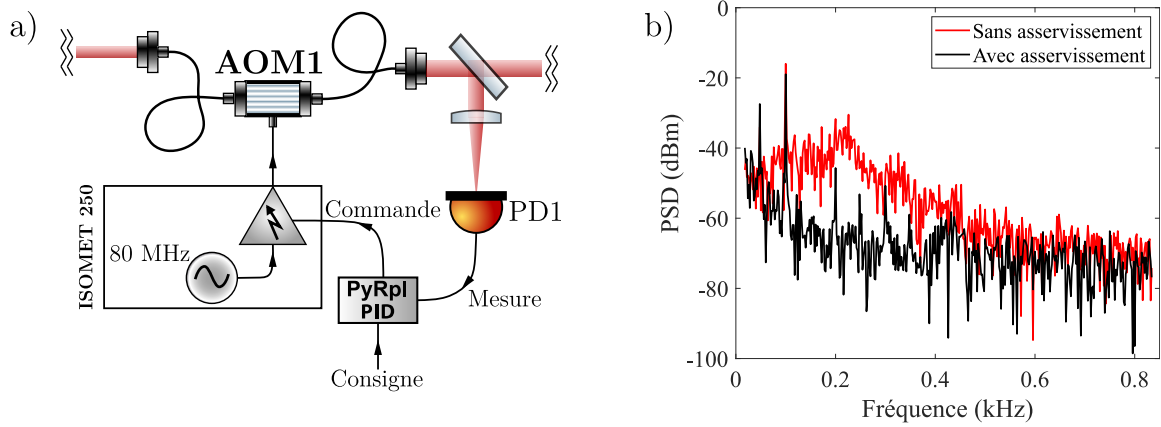


FIGURE 2.4 – **Asservissement de la puissance laser.** a) Schéma de fonctionnement de l’asservissement de la puissance du laser ; b) Comparaison de la densité spectrale de puissance (PSD) du laser avec et sans asservissement, mesurée avec une photodiode NewFocus 1607-AC-FS (bande passante 600 MHz) et un oscilloscope Teledyne LeCroy Wavesurfer10 (bande passante 1 GHz).

Hz. Par ailleurs, au cours d’un scan de la fréquence du laser, l’alignement de cavité est légèrement modifié, ce qui cause des déviations du faisceau. L’utilisation d’un AOM fibré permet alors de prévenir des fluctuations spatiales du spot d’excitation sur l’échantillon.

2.1.2 Imagerie de molécules

2.1.2.1 Imagerie confocale

L’imagerie confocale se réalise en plaçant l’échantillon dans le plan focal en illuminant une molécule avec faisceau gaussien focalisé. La molécule est déplacée spatialement par rapport au faisceau d’excitation, et on enregistre l’intensité de fluorescence pour chaque position à l’aide d’un détecteur type photodiode à avalanche. Si la molécule est excitée en régime non-saturé, alors l’image formée donne la forme du spot (ou PSF pour Point Spread Function) d’excitation. Cela permet alors de déduire l’intensité d’excitation pour une puissance laser connue.

Pour réaliser des images confocales, nous utilisons le montage présenté ci-dessous en figure 2.5 a). L’image obtenue est montrée en figure 2.5 b). La largeur à mi-hauteur théorique limitée par la diffraction vaut $d_{diff} = 397 \text{ nm}$. La figure 2.5 c) montre un ajustement gaussien de la PSF (la gaussienne étant une bonne approximation de la tâche d’Airy [112]). On trouve une largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width Half Maximum) de $450 \pm 5 \text{ nm}$, environ 12% supérieur à la limite de diffraction.

En se servant de ce résultat, on peut, à partir d’un modèle gaussien en deux dimensions

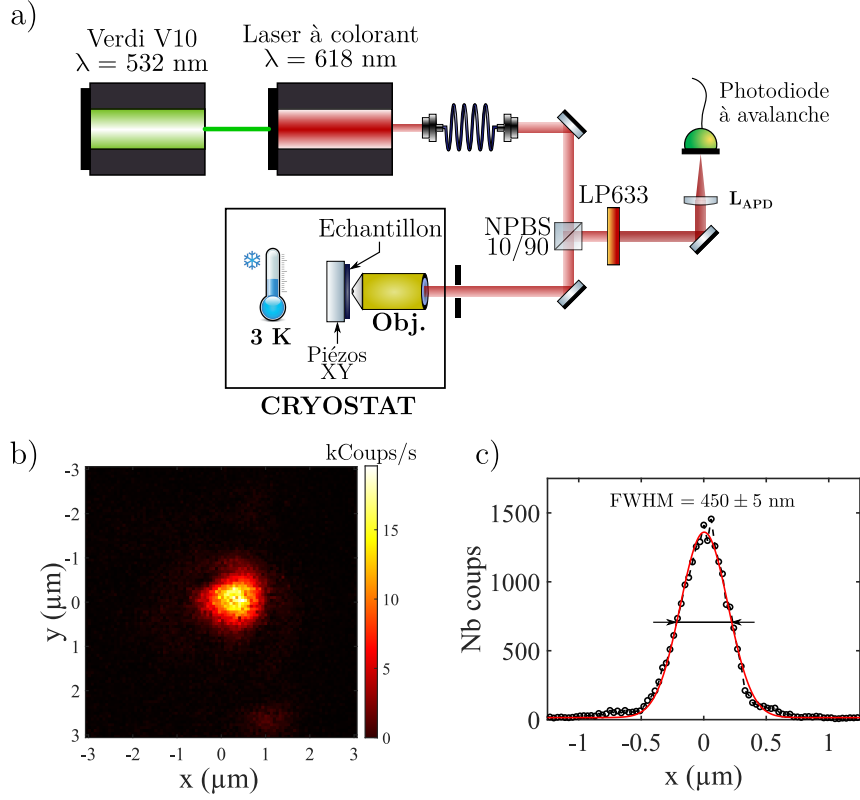


FIGURE 2.5 – **Imagerie confocale d’une molécule unique à température cryogénique.** **a)** Montage optique pour l’imagerie confocale. Les molécules sont excitées sur leur ZPL à environ 618 nm. Le faisceau est focalisé avec l’objectif (N.A = 0.95, $f = 3$ mm) situé dans le cryostat. Des cales piézoélectriques (Attocube ANS51xy) permettent de déplacer l’échantillon avec une résolution allant jusqu’à 1 nm. La fluorescence est collectée par l’objectif et envoyée vers la partie détection via le cube séparateur (10% transmission/ 90% réflexion). Le filtre long pass 633 nm élimine les photons laser. La détection des photons est réalisée avec une photodiode à avalanche (APD), modèle Excelitas SPCM-AQRH-W4 (taille du capteur 180 μm). La lentille L_{APD} , qui sert à focaliser la fluorescence collectée sur l’APD, a une focale de 150 mm ; **b)** Image confocale d’une molécule de DBATT piégée dans un cristal de naphthalène. Le temps d’intégration par pixel est de 10 ms et la puissance d’excitation est de 6 nW, ce qui correspond à environ $\frac{1}{2}I_{sat}$ pour cette molécule ; **c)** Ajustement gaussien de la PSF suivant l’axe x , barre d’erreur statistique à 66%.

d’équation

$$G(x, y) = e^{\frac{-4 \ln(2)(x^2 + y^2)}{FWHM^2}}, \quad (2.1)$$

évaluer l’intensité au centre de la PSF en fonction de la puissance laser, donnée par

$$I_{Laser} \approx \frac{\eta P_{Laser}}{\iint G(x, y) dx dy} \quad (2.2)$$

où $\eta = 0.8$ correspond au coefficient de transmission de l’objectif. Pour $P_{laser} = 1$ nW, cela correspond à $I_{laser} = 0.25$ W.cm $^{-2}$ si l’on suppose que la molécule est parfaitement centrée sur le spot d’excitation.

2.1.2.2 Imagerie en champ large

Il est également possible d'imager de grandes zones de l'échantillon en simultané par une excitation en champ large dans une configuration d'épifluorescence comme montré dans la figure 2.6 a) ci-dessous.

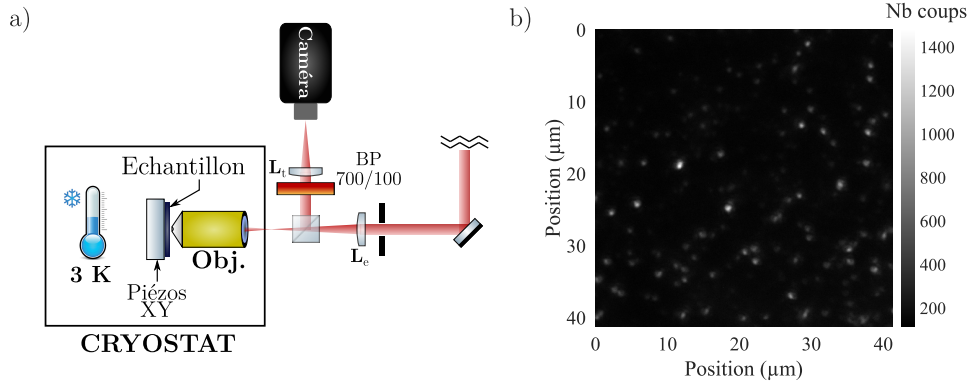


FIGURE 2.6 – Imagerie en champ large de molécules    température cryogénique. a) Montage expérimental d'imagerie en configuration d'épifluorescence. La lentille L_e sert à focaliser le faisceau au niveau du plan focal arrière de l'objectif. En sortie de l'objectif le faisceau est donc en principe collimaté et excite l'échantillon en champ large. Sa focale est de $f_e = 150$ mm, de sorte que la taille du champ excité soit d'environ $70 \times 70 \mu\text{m}$. La fluorescence, collectée par le même objectif, est r  fl  ch  e par un cube séparateur 50/50 et est conjuguée au capteur d'une caméra par une lentille dite "tube" L_t de focale $f_t = 400$ mm. La fluorescence est filtrée spectralement par un filtre bandpass centré sur 700 nm avec une fenêtre passante large de 100 nm afin de se débarrasser de l'intensité du laser r  fl  ch  e par l'échantillon ; b) Image d'épifluorescence en champ large ($P_{laser} = 2$ mW). L'excitation est résonante avec la ZPL et le temps d'intégration vaut 1 s.

La figure 2.6 b) montre une image en champ large d'un échantillon à 3 K. L'image est réalisée avec une caméra CMOS de la marque Teledyne, modèle Kuro, possédant une taille de pixel de $11 \times 11 \mu\text{m}$ et un rendement de détection de 90% aux longueurs d'onde d'émission des molécules. Chaque spot correspond à la PSF d'émission d'une molécule individuelle de DBATT. En l'absence d'aberrations optiques leur largeur à mi-hauteur est limitée par la diffraction et vaut $d_{diff} = \frac{1.22\lambda_{em}}{2N.A.}$ où λ_{em} représente la longueur d'onde d'émission des molécules, soit en moyenne environ 670 nm, ce qui mène à $d_{diff} \approx 440$ nm. En ajustant 20 PSFs parmi les plus brillantes de l'image avec une fonction gaussienne, on mesure des largeurs allant de 525    740 nm, avec une moyenne de 606 nm. Cette largeur au-dessus de la limite de diffraction témoigne de la présence d'aberrations optiques. Celle-ci sont induites par une couche protectrice de polyvinyl alcool (PVOH) que nous déposons sur l'échantillon (voir section 2.2) dont les inhomog  nit  s en termes d'épaisseur causent des disparités dans la largeur mesurée des différentes PSFs. La focale de la lentille L_t est choisie de sorte que la taille d'un pixel de la caméra soit de 83 nm dans le plan objet.

2.1.3 Vue d'ensemble du montage optique

Le montage optique utilisé pour nos expériences est explicité ci-dessous en figure 2.7.

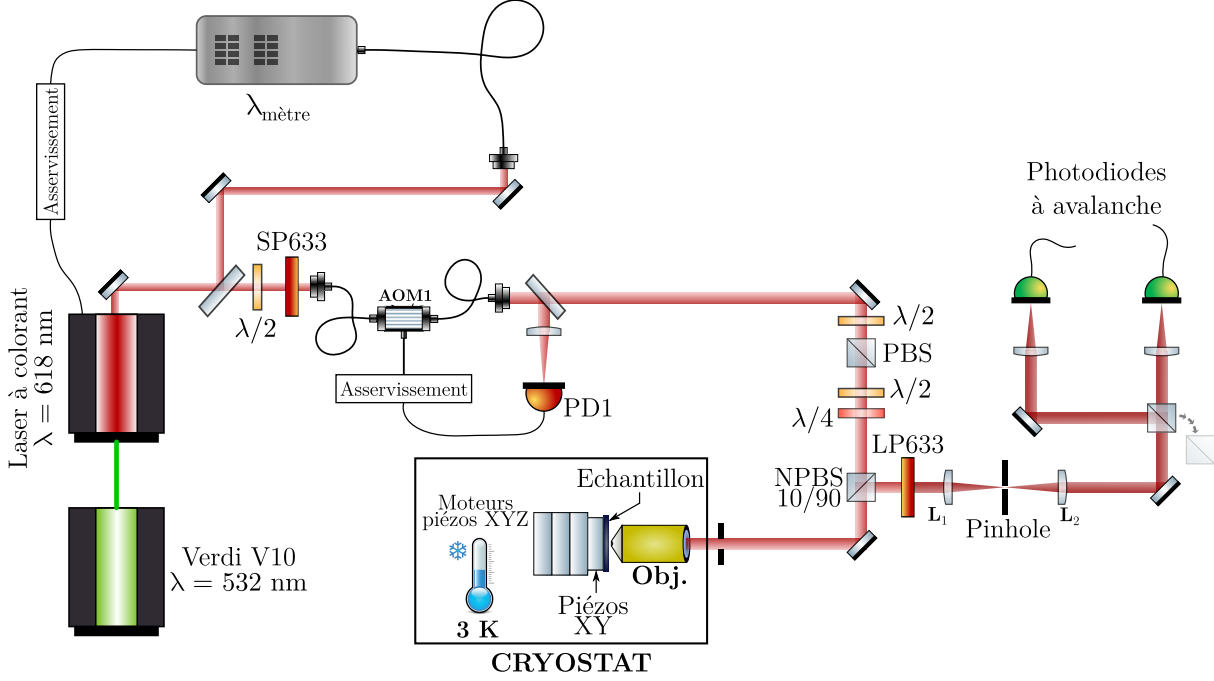


FIGURE 2.7 – Schéma explicatif du montage optique de base utilisé pour les expériences présentées dans ce manuscrit.

On y voit le lambdamètre utilisé pour asservir la fréquence du laser ainsi que l'AOM1 servant à asservir sa puissance. Additionnellement, la puissance d'excitation peut être manuellement ajustée à l'aide de la lame $\lambda/2$ associée au cube séparateur polarisant (PBS). Les lames d'onde $\lambda/2$ et $\lambda/4$ qui suivent permettent de contrôler la polarisation de l'excitation. L'échantillon et les cales piézoélectriques XY, sont montés dans le cryostat sur une pile de moteurs piézoélectriques (Attocube ANP50) qui permettent un débattement 5 mm dans les 3 directions de l'espace. Du côté de la détection, la fluorescence est filtrée spatialement à l'aide d'un pinhole (de taille 300 nm dans le plan objet). Les lentilles L_1 et L_2 possèdent des focales de 150 mm et 100 mm respectivement. Au niveau des photodiodes à avalanche, un cube séparateur rétractable peut être placé sur le chemin optique pour envoyer la fluorescence sur les deux APDs simultanément, ce qui permet de faire des mesures de corrélation entre les photons émis par l'échantillon.

2.1.4 Excitation en régime impulsionnel

Afin d'étudier la dynamique temporelle des molécules et de les exciter en régime pulsé, nous utilisons un modulateur électrooptique fibré (Jenoptik, modèle AM635b). Le schéma de principe de son fonctionnement est montré en figure 2.8 a).

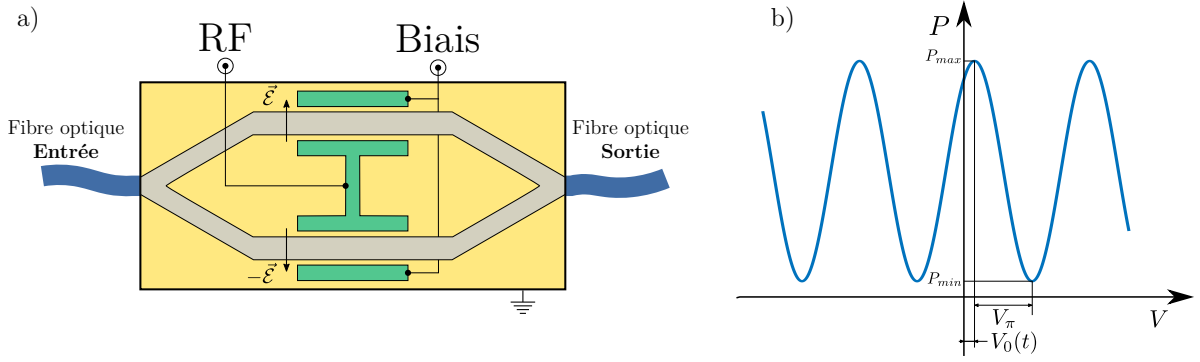


FIGURE 2.8 – **Modulateur électrooptique.** a) Schéma de fonctionnement du modulateur d'intensité électro-optique (EOM) ; b) Fonction de transfert de l'EOM, P désigne la puissance laser en sortie de ce dernier.

Sur chaque branche un champ électrique peut être appliqué à l'aide d'électrodes, en pastel sur la figure 2.8 a). Les bras de l'interféromètre sont en niobate de lithium (LiNbO₃) qui est un matériau dont l'indice varie linéairement avec le champ électrique (effet Pockels). Comme montré dans le schéma ci-dessus, le champ électrique $\vec{E}$ appliqué par les électrodes est orienté dans la même direction mais de sens opposé sur chacune des branches. Après recombinaison, les deux chemins interfèrent et on peut obtenir des interférences soit constructives soit destructives en fonction de la valeur du champ $\vec{E}$. A ce champ, correspond une différence de potentielle V entre l'entrée RF et l'entrée biais. L'entrée RF est utilisée pour créer les impulsions optiques, et l'entrée biais permet l'application d'une tension d'offset. La puissance en sortie de l'EOM est donnée par sa fonction de transfert :

$$P = P_{min} + \frac{1}{2}(P_{max} - P_{min}) \left[\cos \left(\pi \frac{V - V_0(t)}{V_\pi} \right) + 1 \right] \quad [113] \quad (2.3)$$

visible en figure 2.8 b). V_π est la tension telle qu'on obtient une différence de phase de π entre les deux branches. Dans l'équation 2.3 $V_0(t)$, est une tension variable au cours du temps induite par le déplacement des charges électriques au sein du matériau électro-optique et qui ajoute une phase relative entre les deux branches de l'interféromètre. La tension biais peut alors être utilisée pour compenser les effets de charges. Celle-ci doit être ré-ajustée en permanence afin maintenir constante et maximale l'amplitude des impulsions laser. Pour cela un asservissement PID, dont le schéma est montré ci dessous en figure 2.9 a), est effectué sur la tension biais.

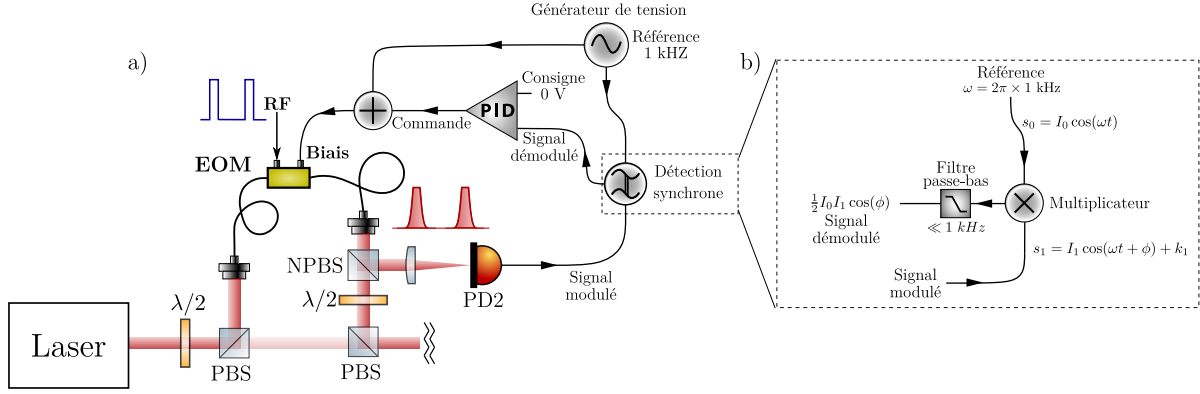


FIGURE 2.9 – **Asservissement de l'EOM.** **a)** Schéma du montage et de l'asservissement de l'EOM. Un chemin passant par l'EOM est ajouté sur le montage optique de sorte qu'il soit possible choisir entre une excitation pulsée ou continue via la lame $\lambda/2$ et le PBS à gauche. Une partie de la puissance laser en sortie de l'EOM est mesurée par la photodiode PD2. Afin que la modification de la polarisation du laser dans la fibre de l'EOM ne cause pas d'instabilité de la puissance mesurée, le faisceau est scindé par un cube non polarisant (NPBS). La lame $\lambda/2$ et le PBS à droite permettent de modifier l'intensité des impulsions laser envoyées sur l'échantillon. L'asservissement est réalisé avec un PID analogique fait maison (voir texte pour son fonctionnement détaillé); **b)** Fonctionnement de la détection synchrone du signal modulé. s_0 représente le signal de référence de la détection synchrone, d'amplitude $I_0 = 0.3 \text{ mV}$ et de pulsation $\omega = 2\pi \times 1 \text{ kHz}$. s_1 représente le signal de la photodiode PD2, d'amplitude I_1 et possédant un offset k_1 . ϕ représente la différence de phase par rapport au signal de référence.

Le laser est couplé dans l'entrée fibrée de l'EOM. Nous ajoutons à la tension biais une faible modulation à une fréquence de référence de 1 kHz. Cela crée des oscillations de la puissance laser en sortie de l'EOM mesurée par la photodiode PD2. Le signal modulé de la photodiode PD2 est détecté de manière synchrone à l'aide du montage montré dans la figure 2.9 b). Le signal modulé (s_1) est multiplié, à l'aide d'un mixeur, au signal de référence (s_0) résultant en un signal $s = s_0 s_1 = \frac{1}{2} I_0 I_1 \left[\cos(2\omega t + \phi) + \frac{2k_1}{I_1} \cos(\omega t) + \cos(\phi) \right]$ en sortie du mixeur. ϕ représente la phase relative entre les signaux s_0 et s_1 . Un filtre passe-bas permet alors d'éliminer les composantes de s oscillant à ω et 2ω . Sa fréquence de coupure est de l'ordre du Hertz, choisie pour être rapide devant le temps typique de migration des charges (de l'ordre de la minute). Le signal démodulé est donc proportionnel à $I_0 I_1 \cos(\phi)$. Ce montage va permettre, à l'aide du PID, d'asservir l'EOM sur un extremum local de sa fonction de transfert, comme expliqué ci-dessous dans la figure 2.10.

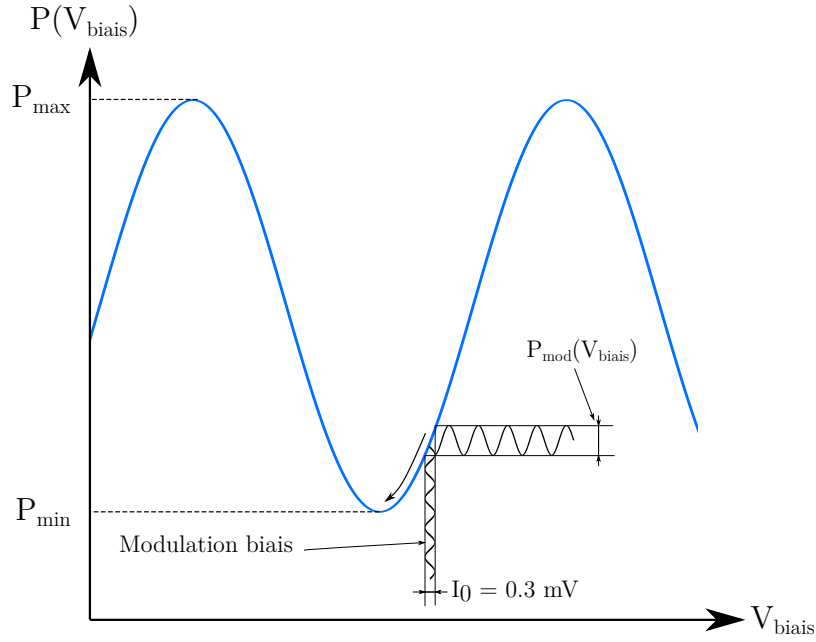


FIGURE 2.10 – **Effet de la modulation de la tension biais sur la puissance laser en sortie de l'EOM.** L'amplitude de modulation laser P_{mod} est dépendante la tension biais V_{biais} et est minimale au niveau des extréma locaux de la fonction de transfert.

On peut voir que l'amplitude P_{mod} de la modulation de la puissance laser en sortie de l'EOM est dépendante de V_{biais} . P_{mod} étant proportionnel à I_1 , minimiser I_1 à l'aide du PID, revient à maintenir la puissance laser en sortie de l'EOM soit à P_{min} soit à P_{max} . En choisissant, au moment d'asservir, une tension biais telle que P est proche de P_{min} , l'EOM peut être asservi sur sa frange sombre. En fonction du côté où l'on se trouve par rapport au minimum local, la phase ϕ vaut soit 0 (à droite) soit π (à gauche).². L'asservissement fera alors converger l'EOM sur sa frange sombre, quelque soit le côté auquel on se trouve par rapport au minimum local.

Une fois l'EOM asservi, des impulsions laser peuvent être créées en appliquant des impulsions RF d'amplitude V_π , sur l'entrée RF de l'EOM. Afin de connaître la valeur de V_π à notre longueur d'onde de travail, on applique sur l'EOM des impulsions RF d'amplitude variable de durée 100 ns et nous regardons la transmission de l'EOM à l'aide d'une photodiode de grande bande passante sur un oscilloscope. V_π est donné par l'amplitude des impulsions RF telle que le signal détecté par la photodiode est carré et d'amplitude maximale. Nous trouvons $V_\pi = 1.23 \pm 0.1 \text{ V}$. Comme nous le verrons au chapitre 3, de manière à être limité par le temps de montée de l'EOM, nous allons créer les impulsions avec un générateur de signaux arbitraires (AWG)³ de temps de montée 340 ps et qui permet de modifier à convenance la forme du signal. Cependant son amplitude est limitée à 1V, ce qui correspond à une intensité des impulsions laser 15% inférieure à la valeur

2. On considère que les délais optiques et électroniques sont faibles comparés à la période du signal de référence.

3. Tektronix AWG7122C, fréquence d'échantillonnage de 24 GHz.

maximale mais qui resterons carré. Les impulsions RF ne perturbent pas l'asservissement puisque la photodiode PD2 possède une bande passante de quelques kHz. Elle est donc aveugle aux impulsions RF (dont la durée typique de l'ordre de la dizaine de nanosecondes) et ne voit qu'une valeur moyenne du signal généré par les impulsions optiques.

La figure 2.11 a) ci-dessous montre une impulsion optique (durée 30 ns) en sortie de l'EOM et mesurée avec un système START/STOP composé d'une APD et d'une carte d'acquisition de délais. Cette détection est synchronisée avec l'AWG. L'impulsion RF générée par l'AWG est mesurée à l'oscilloscope et apparaît en bleu sur la figure. La figure 2.11 b) montre un zoom sur la partie montante de l'impulsion laser. On mesure un temps de montée de 750 ps (10%/90%), avec une résolution temporelle donnée par le jitter de l'APD (50ps)⁴.

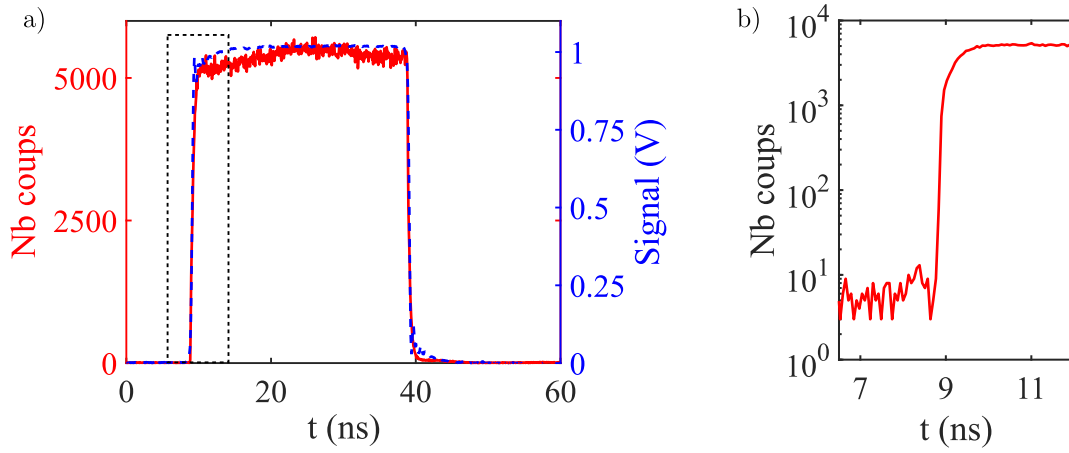


FIGURE 2.11 – **Mesure de l'impulsion laser.** a) Impulsion optique et RF superposées ; b) Zoom sur la partie montante de l'impulsion optique encadrée du panneau a).

On peut également mesurer le taux d'extinction de l'impulsion laser qui vaut $\kappa = \frac{P_{max}}{P_{min}} = 1000$, conforme à ce qui est spécifié par le fabricant de l'EOM [113].

2.2 Fabrication de l'échantillon

Dans nos échantillons, les molécules de DBATT sont piégées dans une matrice de naphthalène qui a été préalablement purifiée à l'aide d'un four à fusion de zone [114] (150 passages) et dopée en DBATT avec une concentration de $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, soit environ 100 molécules par μm^3 . Nous allons ici discuter du substrat sur lequel le naphthalène est cristallisé puis nous verrons le procédé employé pour la cristallisation.

4. Pour les mesures finement résolues en temps, nous utilisons une APD PicoQuant de jitter 50 ps

2.2.1 Électrodes

Nous avons vu dans le chapitre 1, section 1.4, que nous avons besoin pour nos expériences, d'appliquer un champ électrique sur les molécules. Pour ce faire, le substrat sur lequel est cristallisé le naphthalène, est une lamelle de silice sur laquelle est déposé un peigne d'électrodes interdigité en or dont un schéma est montré dans la figure 2.12 ci-dessous. L'or est déposé sur un substrat en silice par PVD (Physical Vapor deposition),

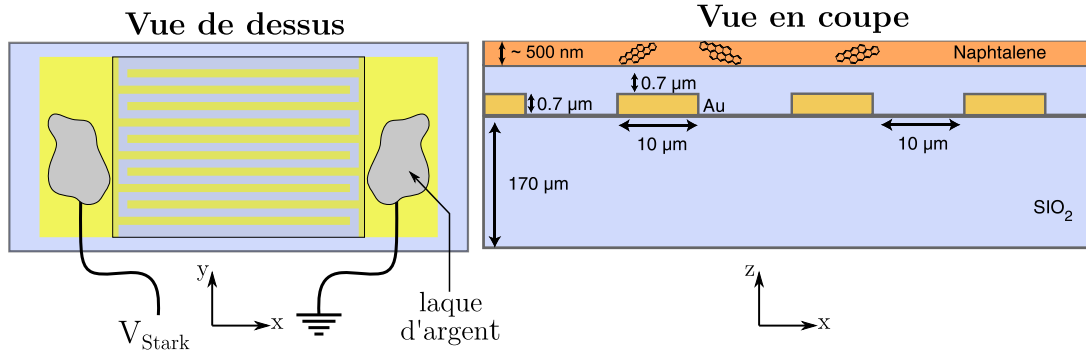


FIGURE 2.12 – Schéma du peigne d'électrodes interdigitées en vue de dessus et en vue en coupe transversale. Les fils permettant d'appliquer la tension aux bornes des électrodes sont collés avec une laque d'argent conductrice. V_{stark} est compris entre -150 et 150 Volt.

où a été préalablement déposée une couche d'accroche en chrome d'une épaisseur de $50 \text{ \AA}$. Les dents du peigne mesurent $10 \mu\text{m}$ de large chacune pour 700 nm d'épaisseur et sont espacées de $10 \mu\text{m}$ les unes des autres. Une couche de silice est déposée par CVD (Chemical Vapor Deposition) par dessus le peigne d'électrodes afin de protéger ce dernier, notamment pour permettre son nettoyage et pour éviter de contacter les dents entre elles. Le champ électrique généré par les électrodes peut être calculé à l'aide du potentiel électrostatique V déterminé par l'équation de Poisson

$$\Delta V = 0 \quad (2.4)$$

où Δ représente ici le laplacien et on considère que la charge est nulle dans la silice et dans le naphthalène. En figure 2.13, on a résolu cette équation en considérant une différence de potentiel de 150 Volt entre deux dents voisines du peigne. Cette valeur correspond à la tension maximale que nous pouvons appliquer avant d'atteindre la tension de claquage de la silice [115]. La figure 2.13 a) ci-dessous montre les équipotentielles associées au champ généré par les électrodes. Entre deux dents du peigne, les équipotentielles sont verticales, indiquant que le champ électrique est orienté horizontalement, tandis qu'il est dirigé verticalement au dessus des électrodes. La champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ peut se calculer à l'aide de l'équation 2.5 ci-dessous

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}) \quad (2.5)$$

dont le résultat est montré en figure 2.13 b) et c). A cause de la présence d'effets de bord proche de la surface des électrodes, nous avons saturé l'échelle de couleur à 30 MV/m .

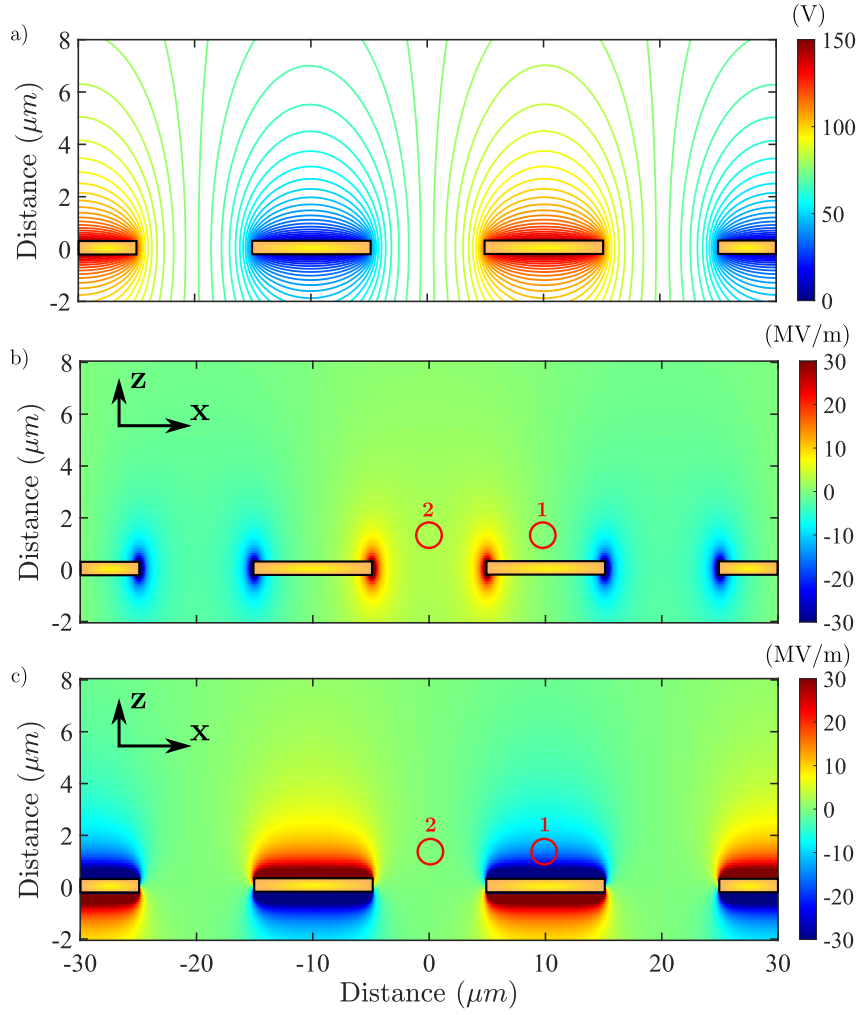


FIGURE 2.13 – **Analyse du champ généré par les électrodes.** a) Calcul du potentiel électrique généré par les électrodes pour l'application d'une tension de $V_{Stark} = 150$ Volt. Les électrodes sont représentées par les rectangles dorés ; b) Champ électrique suivant l'axe x ; c) Champ électrique suivant l'axe z.

Nous allons maintenant discuter de comment ce champ nous permet d'anticiper le décalage par effet Stark perçu par les molécules en fonction de leur position par rapport aux électrodes. Pour ce faire nous allons analyser les zones 1 et 2 qui sont situées $1\ \mu\text{m}$, au-dessus, là où se trouvent typiquement les molécules de DBATT. Dans la zone 1, située directement au dessus des électrodes, le champ est orienté verticalement. L'effet Stark perçu par les molécules situées dans cette zone sera donc d'autant plus important que la projection du dipôle moléculaire sur l'axe z sera élevée. Les molécules dont les fréquences se décaleront le plus seront donc celles qui seront orientées hors plan focal de l'objectif, et donc orthogonales à la polarisation d'excitation, qui peut être soit linéaire soit circulaire. Dans cette zone les molécules facilement excitées sont donc précisément celles dont les fréquences seront peu décalées par effet Stark. Dans la zone 2, entre deux électrodes, le champ est exclusivement orienté horizontalement avec une amplitude de $3.5\ \text{MV/m}$. Les molécules bénéficiant de l'effet Stark le plus proéminent seront donc également les plus

visibles. La zone 2 est donc à privilégier pour observer des molécules avec un fort effet Stark.

2.2.2 Cristallisation du naphthalène sur le substrat

La méthode de fabrication d'échantillons fins et spectralement stables a été une étape itérative, basée sur de l'essai/erreur. La méthode retenue consiste à faire fondre du naphthalène dopé en molécules de DBATT sur un substrat, puis à le cristalliser hors équilibre par un refroidissement brutal, tout en le compressant à l'aide d'une lame de verre (voir figure 2.14). La photo ci-dessous (figure 2.15) montre une observation du cristal

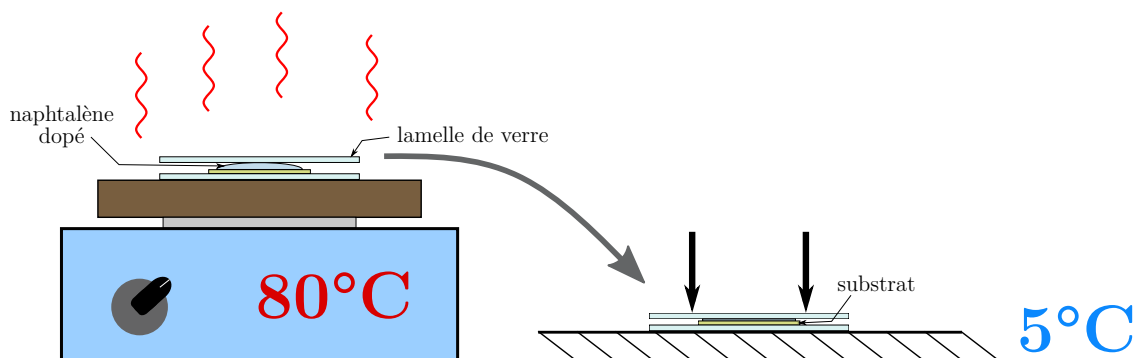


FIGURE 2.14 – **Schéma de la fabrication des échantillons.** La plaque chauffante permet de porter le naphthalène à sa température de fusion. Les flèches noires indiquent que la lame de verre est compressée pendant la cristallisation du naphthalène.

au microscope en lumière blanche. L'échantillon est ici cristallisé sur les électrodes. La cristallisation du naphthalène doit se faire rapidement sur l'échantillon (< 1 seconde) car si le front de cristallisation est trop lent, les molécules sont expulsées vers les craquelures, formant de gros agrégats dans lesquels elles ne sont pas discernables à l'échelle individuelle, à basse température. Il est possible de déduire l'épaisseur du cristal à partir des teintes de Newton. Sur la photo ci-dessus, ces teintes vont du vert pâle à l'indigo en passant par le jaune clair, ce qui correspond à une différence de marche δ comprise entre 1200 et 1500 nm [116]. Celle-ci s'exprimant par $\delta = 2en$, avec e l'épaisseur de naphthalène et $n = 1.58$ son indice optique, on peut alors évaluer l'épaisseur du cristal entre 400 et 500 nm.

Enfin, pour empêcher son évaporation, une couche de polymère dilué dans une solution est déposée sur le cristal par spincoating. Le polymère est choisi de sorte que son solvant ne dissolve pas le naphthalène. Pour cette raison nous déposons une couche de PolyVinyl Alcohol (PVOH ou PVA), qui est soluble dans l'eau. La concentration de la solution est de 5% en masse et le procédé de spincoating est détaillé en annexe A.

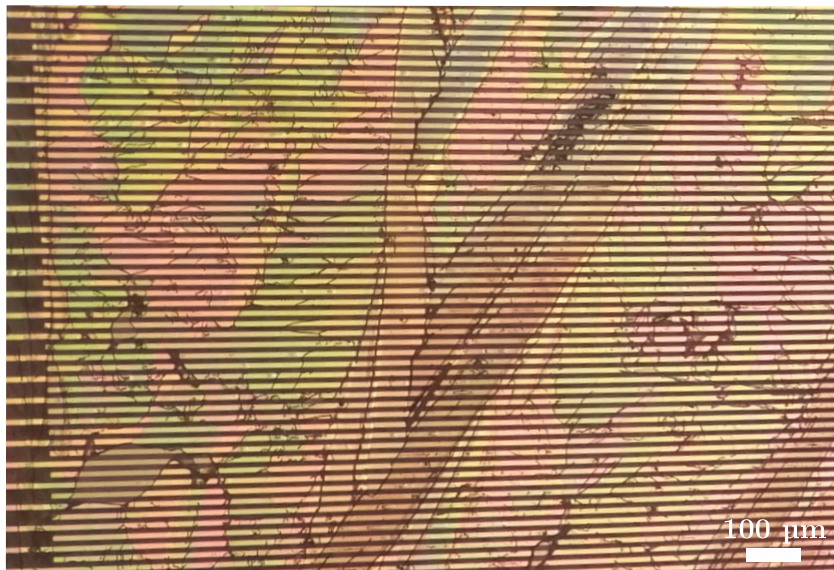


FIGURE 2.15 – Photographie de l'échantillon, observé au microscope en lumière blanche en réflexion. Les lignes noires parallèles correspondent aux régions interdigitales séparant les dents du peigne. Les dents du peignes en elle même correspondent aux lignes parallèles de couleur doré. Les lignes foncées fines et erratiques correspondent aux craquelures qui se forment lors de la cristallisation au moment du choc thermique.

2.3 Cryogénie

Pour refroidir l'échantillon, nous utilisons un cryostat à tube à gaz pulsé [117, 118, chap. 5] à deux étages, de la marque MyCryoFirm.

2.3.1 Cryostat à tube pulsé

Un schéma de fonctionnement de notre cryostat est montré en figure 2.16 ci-dessous. Le refroidissement se fait par détentes successives d'hélium 4. Un compresseur est utilisé pour porter le gaz à une pression de ≈ 20 bars. L'hélium pressurisé est acheminé jusqu'à une vanne tournante, commutant entre deux positions, créant des ondes de pressions dans le tube pulsé. Pendant le cycle de compression, l'hélium traverse le tube pulsé et passe par un régénérateur auquel il cède une partie de sa chaleur de compression. L'onde arrive ensuite au tube à piston gazeux au niveau de l'échangeur froid. A cet instant, la vanne tournante commute ce qui inverse le flux d'hélium. La détente occasionnée crée un effet frigorifique au niveau de l'échangeur de chaleur froid. Le gaz retransverse alors le régénérateur et récupère la chaleur qu'il lui avait précédemment cédé. Une partie de cette chaleur est dissipée via l'échangeur de chaleur chaud et l'hélium retourne au compresseur avec une pression de ≈ 7 bars, où il est refroidi par un flux d'eau. A l'extrémité chaude du tube à piston gazeux se trouve un volume tampon et un capillaire qui servent à ajuster la phase entre le débit et l'onde de pression d'hélium dans le circuit, de sorte à maximiser le gradient de température entre la partie chaude et froide du tube à piston gazeux. Cela

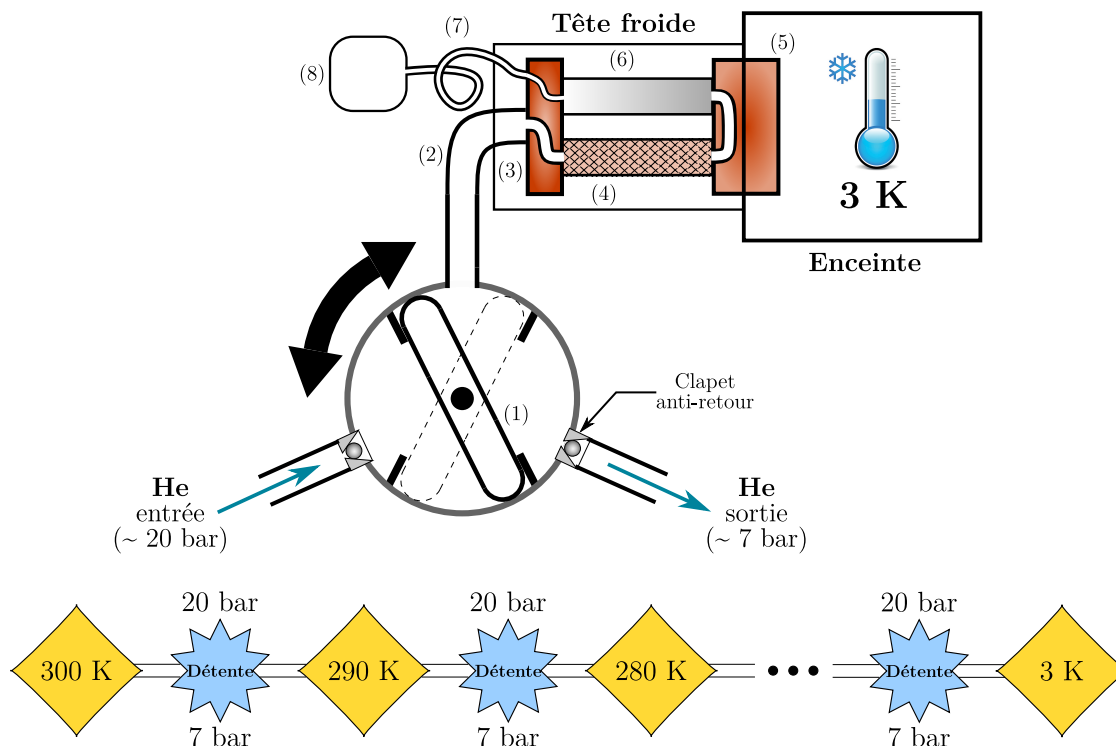


FIGURE 2.16 – Schéma de principe du fonctionnement d'un cryostat à tube à gaz pulsé. (1) Vanne tournante (en position de détente sur le schéma, les traits en pointillés correspondent à la position de compression); (2) Tube pulsé; (3) échangeur de chaleur chaud; (4) éponge thermique ou régénérateur; (5) échangeur de chaleur froid; (6) tube à piston gazeux; (7) capillaire; (8) volume tampon. Figure inspirée de [117].

permet le refroidissement, cycles après cycles, de l'enceinte du cryostat. La fréquence de répétition des cycles compression/détente est généralement comprise entre 1 et 2 Hz.

A l'intérieur du cryostat, sur la platine optique froide, sont montés les moteurs piézoélectriques, l'échantillon et l'objectif de microscope comme on peut le voir sur le dessin ci-dessous en figure 2.17 a). Dans cette configuration, l'axe optique est à l'horizontal. Les fils de thermalisation sont composés d'aluminium pur à 99.999%, vissés sur l'équerre d'un côté et à la platine de l'autre. Autour de la platine, doit être placé un écran thermique constitué d'une tôle métallique repliée en cylindre sur laquelle est déposé une couche mince d'or (figure 2.17 b)). Cet écran a pour but de protéger la platine contre le rayonnement thermique à 300 K de l'environnement extérieur. Lorsque le cryostat est en fonctionnement, la température stationnaire de l'écran thermique est d'environ 40 K. Cependant, le rayonnement thermique propre à ce dernier (rayonnement à 40 K) est réfléchi par ses parois internes, si bien que, de par la forme cylindrique de l'écran, ce rayonnement est concentré au centre de la platine, là où se situe l'échantillon. Cela a pour conséquence de le réchauffer si la thermalisation n'est pas optimale. Dans notre cas, l'échantillon est monté sur une pile de moteurs piézos X,Y,Z et sur des cales piézos X,Y, dont les armatures sont en titane, un très mauvais conducteur thermique. Pour une meilleure protection thermique, un écran additionnel, composé de feuilles d'aluminium alimentaire, peut être placé directement

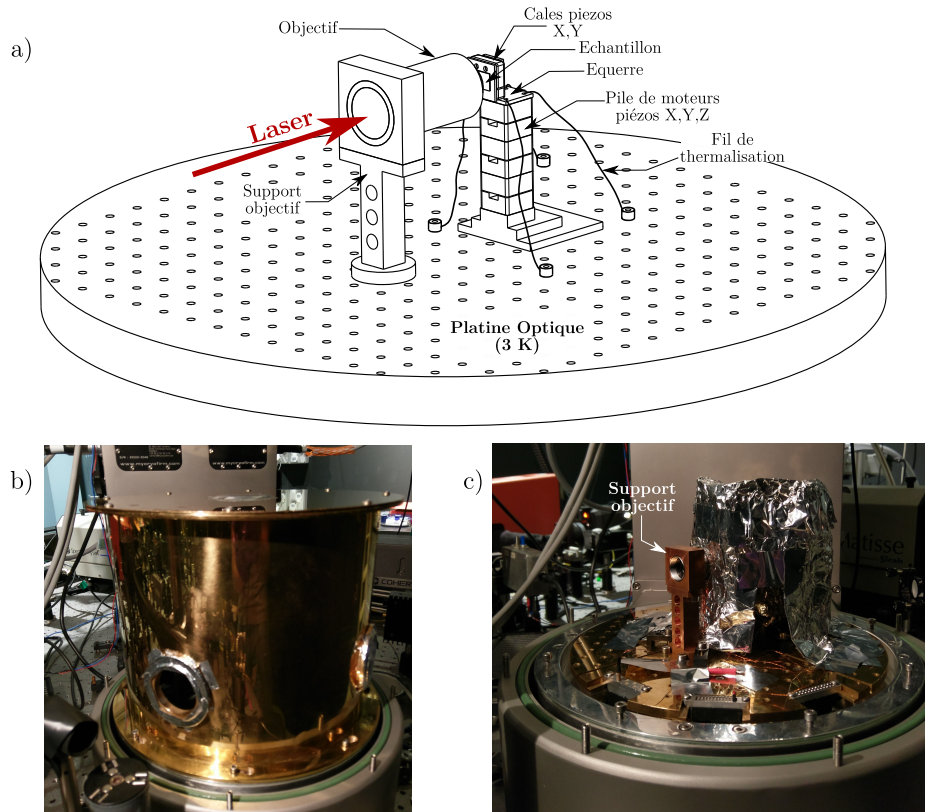


FIGURE 2.17 – **Montage cryogénique.** **a)** Schéma du montage de l'échantillon et de l'objectif sur la platine optique du cryostat ; **b)** Photographie de la platine optique avec l'écran thermique principal ; **c)** Avec l'écran thermique additionnel.

autour de l'échantillon comme on peut le voir en figure 2.17 c). Cela permet à l'échantillon d'atteindre une température stationnaire quasi-identique à celle de la platine. Les courbes de descente en température des différents éléments à l'intérieur du cryostat sont montrées ci-dessous en figure 2.18. Le cryostat est mis sous-vide ($\approx 10^{-5}$ mbar) au début de la mise à froid afin de minimiser la conduction thermique avec l'environnement extérieur et d'éviter la condensation ou le gel de vapeur d'eau ou de tout autre gaz. Lorsque la température de l'enceinte du cryostat avoisine 100 K, le gaz résiduel dans l'enceinte est adsorbé par les surfaces internes du cryostat créant un effet de pompe cryogénique. A la fin de la mise à froid, la pression dans le cryostat est de l'ordre de 10^{-10} mbar. Après l'allumage du compresseur, il faut environ 8h pour atteindre la température stationnaire de la platine et de l'échantillon.

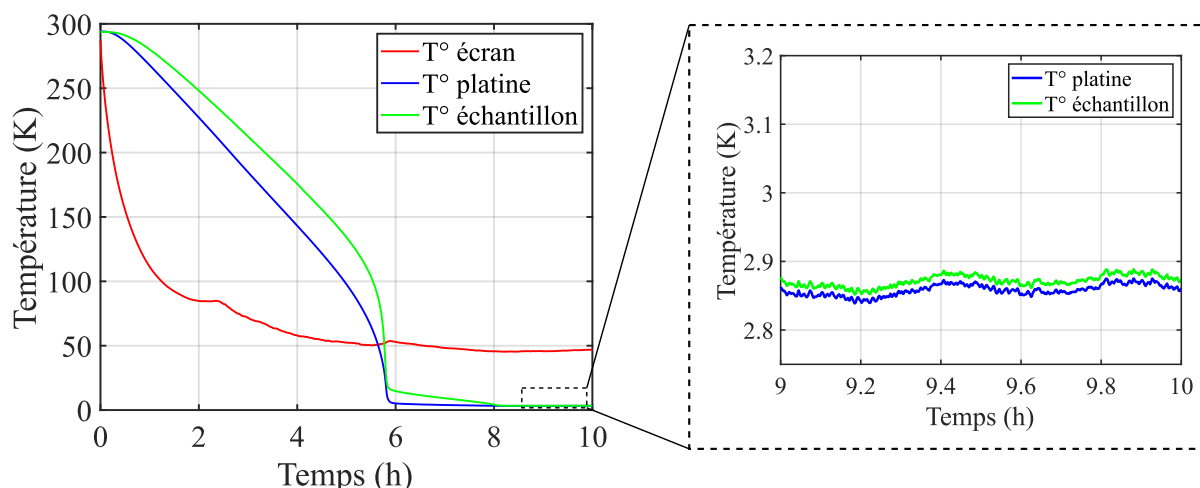


FIGURE 2.18 – Évolution de la température de l'écran froid, de la platine optique et de l'échantillon pendant la mise à froid. La température est mesurée à l'aide de trois thermistances. Le temps $t = 0$ correspond à l'instant où le compresseur est mis en route. L'encadré correspond au zoom sur les températures de la platine et de l'échantillon, entre 9 et 10 h après le début de la mise à froid.

2.3.2 Procédure de mise à froid

Depuis que nous avons changé notre cryostat à bain d'hélium pour un cryostat à tube pulsé, nous avons remarqué que les échantillons fabriqués par notre méthode avaient une propension à être instables. Environ 50% des molécules blanchissent ou changent spontanément de configuration spectrale dès lors qu'elles sont excitées par le laser. Nous avons donc pensé que cette instabilité spectrale des molécules provenait de notre méthode de mise à froid.

En effet, nous avons observé que certaines zones du substrat étaient couvertes de naphthalène au moment de la fabrication de l'échantillon puis vierges une fois à froid. On peut donc supposer que l'échantillon se sublime au cours du refroidissement de notre cryostat, ce qui conduit à une mauvaise insertion des molécules. La principale différence entre une mise à froid sur un cryostat à bain d'hélium et sur un cryostat à tube pulsé est le temps que passe l'échantillon sous vide avant de refroidir. Dans le cas du bain d'hélium, l'échantillon est inséré dans un cryostat pré-refroidi qui permet de thermaliser l'échantillon à 250 K en quelques minutes. Pour un cryostat à tube pulsé, l'échantillon est mis sous vide au début du refroidissement et met environ deux heures pour descendre à cette température (voir figure 2.18). Nous avons donc supposé que l'évaporation du naphthalène était attribuée au fait que, sous vide, la couche protectrice de PVOH ne suffit plus à pour limiter la sublimation du naphthalène. Pour endiguer l'évaporation de l'échantillon, nous avons alors choisi de le maintenir sous une atmosphère d'argon, en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique, puis de le refroidir jusqu'à 230 K à cette pression. En effet la pression de vapeur saturante du naphthalène (*i.e.* son taux de sublimation) décroît exponentiellement avec la température [119], si bien qu'elle est plus de 100 fois plus faible à 230 K qu'à 300 K[120, 121]. Le vide est fait dans le cryostat seulement après

que l'échantillon ait atteint cette température.

La figure 2.19 ci-dessous, montre la descente en température des différents éléments dans le cryostat avec cette nouvelle procédure de mise à froid. Au début de la mise à

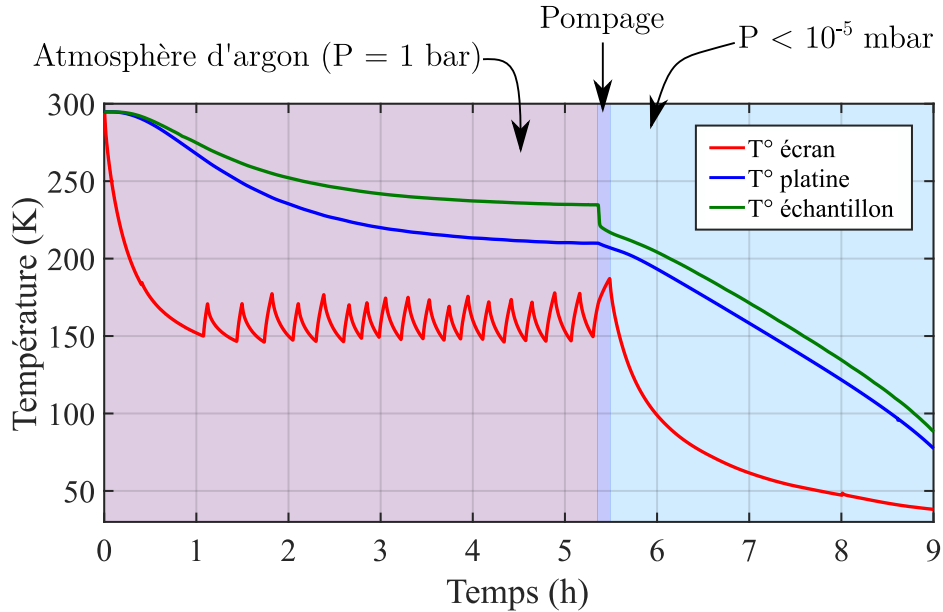


FIGURE 2.19 – Courbes de descente en température au cours des différentes phases de la mise à froid assistée par atmosphère d'argon.

froid, l'air présent dans le cryostat à pression atmosphérique est graduellement remplacé par de l'argon pur à 99.9999%. Celui-ci est injecté avec un flux constant dans l'enceinte du cryostat. Une valve, disposée sur la partie haute de l'enceinte, est maintenue ouverte. Celle-ci permet d'évacuer l'air, chassé de par l'argon de par sa densité plus élevée. Cette procédure permet de ne jamais avoir à mettre l'échantillon sous vide avant de commencer à le refroidir. Une fois l'air remplacé par l'argon, on démarre le compresseur pour baisser la température de la platine *i.e.* de l'échantillon. L'utilisation d'argon permet d'éviter que l'humidité ne condense et ne gèle dans le cryostat pendant le refroidissement. On arrête le compresseur après 1h, lorsque l'écran froid (partie la plus froide du cryostat à ce stade) atteint 150 K, afin d'éviter tout risque d'adsorption de l'argon par les surfaces froides. Puis, entre 1h et 5h30 après le début de la procédure, on allume et éteint successivement le compresseur pour maintenir l'écran autour de cette température en attendant que la platine optique et l'échantillon refroidissent à leur tour. Comme la température du cryostat diminue, et avec elle la pression, il est important de ravitailler le cryostat en argon de manière récurrente pendant cette première phase afin de maintenir la pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Lorsque l'on atteint une température d'environ 230 K sur l'échantillon, on pompe l'argon jusqu'à une pression de 10^{-6} mbar. La dépression cause une baisse de température généralisée dans le cryostat particulièrement visible sur l'échantillon. Enfin on laisse le cryostat, mis sous vide, refroidir jusqu'à sa température finale, comme dans une mise à froid standard. La température finale du cryostat n'est pas impactée par cette procédure.

Afin d'évaluer la performance de cette procédure nous avons besoin d'un critère qui nous permettrait de comparer la stabilité des molécules avec et sans procédure spéciale de mise à froid. On peut, pour cela, utiliser le taux de blanchiment d'un ensemble de molécules individuelles illuminées de manière homogène sur un laps de temps défini. Afin d'observer un grand nombre de molécules en même temps, nous utilisons une configuration en champ large comme montrée en figure 2.6. Les molécules sont excitées à une puissance de $P_{laser} = 2$ mW, ce qui équivaut à $I_{laser} \approx 5 I_{sat}$. Nous avons choisi cette puissance car elle correspond à l'intensité d'excitation minimale nécessaire pour révéler la signature spectrale de paires de molécules intriquées comme nous le verrons au chapitre 4 et 5. Afin de quantifier la stabilité des molécules on enregistre plusieurs images sur une durée de 100 s au cours desquelles les molécules sont excitées en permanence à une fréquence laser fixe. On compte alors la proportion de molécules qui blanchissent dans ce laps de temps pour une mise à froid standard, et pour une mise à froid assistée par atmosphère d'argon. La trace temporelle du signal de fluorescence de l'ensemble des molécules d'une image sur une durée de 100 s est montrée ci-dessous en figure 2.20.

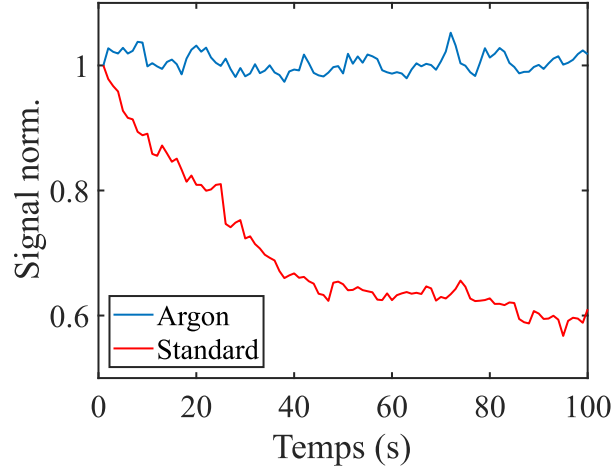


FIGURE 2.20 – Trace temporelle de la fluorescence intégrée sur une image de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ avec la procédure standard de mise à froid et notre procédure spéciale utilisant une atmosphère d'argon. Temps d'intégration par image de 1 seconde.

Pour chaque image, le signal de fluorescence de l'ensemble des molécules est intégré sur la totalité de l'image. Les coups de fond associés à la matrice et au capteur CMOS ont été retirés en mesurant la moyenne du signal sur une zone de $20 \times 20 \text{ pixel}^2$ sur laquelle ne se trouvent aucune molécule et en soustrayant cette moyenne à l'image. Le signal de fluorescence est ensuite normalisé par rapport au signal en début de mesure. Nous avons pris soin, dans les deux cas (argon et standard) d'exciter l'échantillon dans les mêmes conditions en termes de puissance d'excitation et de zone du champ observée. Dans le cas de la mise à froid standard, on voit qu'en l'espace de 100 secondes d'excitation, environ 40% des molécules présentes sur l'image ont blanchi. A l'inverse dans la procédure de mise à froid assistée par atmosphère d'argon, le signal reste constant et ne montre aucun signe de décroissance. Cette mesure a été répétée à plusieurs reprises pour différentes mises à

froid, dans les deux conditions, pour s'assurer de la robustesse de ce résultat. Grâce à cette procédure, nous pouvons étudier des molécules qui restent spectralement stables pendant plusieurs semaines, même sous forte excitation laser ($I_{laser} = 10^4 I_{sat}$).

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté du montage expérimental utilisé dans le cadre de ce travail de thèse. Le montage optique dispose d'un laser à colorant accordable en fréquence, ce qui permet de réaliser des spectres d'excitation des molécules n'importe où dans la bande inhomogène. Les dérives de la puissance laser sont corrigées par un asservissement de cette dernière effectué à l'aide d'un AOM. Lorsque la fréquence doit être maintenue constante, par exemple pour rester à résonance sur une molécule, les dérives à long terme de la fréquence d'excitation sont évitées par un asservissement sur un lamdamètre commercial. Ce montage nous permet d'assurer la stabilité des conditions d'excitation sur de longues périodes, et ainsi d'étudier robustement une molécule unique ou une paire de molécules couplées pendant plusieurs semaines. Un modulateur d'intensité électrooptique nous permet de passer d'une excitation laser continue vers une excitation en régime impulsionnel. Les temps de montée et de descente des impulsions est de 750 ps 10%/90%, soit 1 ordre de grandeur en dessous du taux de relaxation des molécules de DBATT piégées dans une matrice de naphthalène. Cela nous permet, comme nous le verrons dans le chapitre 3, d'effectuer des mesures de durée de vie et de manipuler optiquement et de manière cohérente l'état d'une molécule.

Chapitre 3

Manipulation optique cohérente d'une molécule unique

Introduction

La réalisation de portes logiques quantiques a déjà été abondamment rapportée dans la littérature, utilisant des systèmes comme les circuits supraconducteurs [122] basés sur les jonctions de Josephson [123] et qui permettent de manipuler jusqu'à 50 qubits intriqués en un temps de l'ordre de la dizaine de nanoseconde [124] avec une fidélité $>90\%$ [125] ; ou encore avec les réseaux atomiques ultra-froids [25, 26, 23] piégés dans des réseaux optiques, composés de plusieurs centaines d'atomes interagissant entre eux, sélectivement adressables optiquement et permettant l'initialisation de l'état d'un qubit avec une fidélité de 95% en un temps de l'ordre de la centaine de nanoseconde [126, 127, 22]. On pourra également mentionner les ions piégés [128] pour lesquels la préparation d'état peut être réalisée en des temps de 50 ps. Ces deux derniers types de système souffrent néanmoins d'une sérieuse limitation dans la mesure où ils ne peuvent être adressés en régime fortement saturé, de crainte de les déloger de leur piège optique.

Contrairement aux réseaux de qubits en phase gazeuse, les émetteurs quantiques piégés en matière condensée ne souffrent pas de cette lacune. Par ailleurs ils sont beaucoup plus facilement intégrables dans des dispositifs photoniques. Dans ce domaine, on peut citer les centres colorés dans le diamant pour lesquels une manipulation optique cohérente peut être effectuée en des temps de l'ordre de 5 ns dans le domaine micro-onde avec une fidélité de préparation $\approx 95\%$ [35] et, dans les fréquences optiques, un temps typique ≈ 500 ps [36] et une fidélité non mentionnée par les auteurs, que l'on peut évaluer à $\approx 75\%$. On peut également mentionner les boîtes quantiques semi-conductrices (QDs) [129, 130, 131] où il est montré une manipulation optique cohérente en un temps de 1 ps [132].

Un gros inconvénient de ces systèmes à l'état solide est qu'ils présentent de la diffusion

spectrale, notamment pour les QDs et les centres NV (Nitrogen Vacancy) dans le diamant [133, 42]. Bien que, comme nous l'avons vu, les molécules fluorescentes à température cryogénique sont des systèmes quasi-idéaux, la manipulation cohérente de ces dernières reste un sujet peu étudié dans la littérature comparé aux objets précédemment évoqués. Gherardt et. al. ont, de manière pionnière, reporté une étude sur la préparation cohérente de l'état d'une molécule [134] par des impulsions optiques en 2009. Cependant, dans leur montage, la manipulation s'effectue en un temps comparable à la durée de vie radiative T_1 de l'état excité, si bien que, pendant la durée de l'impulsion, la cohérence dans le système a le temps de se dissiper. Cela se traduit par la perte des propriétés quantiques du système limitant les possibilités d'utilisation des molécules comme qubits. D'autres part, deux études plus récentes [101, 74] reportent des résultats préliminaires sur la manipulation optique cohérente de molécules. Les auteurs y démontrent la réalisation d'oscillations de Rabi (fréquence de 150 MHz et fidélité de 75%) de même que la mesure du temps de cohérence d'une molécule à 1.4 K par interférométrie de Ramsey.

Ce chapitre s'inscrit pleinement dans cette lignée. Il traite à la fois de la manipulation optique cohérente de l'état d'une molécule et de l'étude de la décohérence dans ce système. Nous pousserons les études mentionnées ci-dessus, une étape plus loin en utilisant une molécule unique comme banc de test pour effectuer des oscillations de Rabi ultra-rapides et de haute fidélité. Dans un second temps nous discutons de la méthode interférométrique de Ramsey et effectuerons une mesure directe du temps de cohérence d'une molécule en fonction de la température de son environnement.

3.1 Oscillations de Rabi ultra-rapides

Dans cette section nous commençons par définir succinctement les oscillations de Rabi. Nous simulerons ensuite ces oscillations en tenant compte de la caractéristique non-idéale de notre EOM. Puis, nous verrons comment, en lui adjoignant un AOM, nous pouvons réaliser des oscillations à une fréquence sub-nanoseconde et une fidélité de préparation de l'état excité proche de l'unité.

3.1.1 Fréquence de Rabi

Nous avons vu au chapitre 1 que l'hamiltonien d'une molécule sous excitation laser s'écrit

$$H = \hbar \begin{bmatrix} \omega_0 & \Omega_L \cos(\omega_L t) \\ \Omega_L \cos(\omega_L t) & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.1)$$

On peut calculer de manière non-perturbative la probabilité de transition de l'état fondamental vers l'état excité via la résolution analytique de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = H |\psi(t)\rangle. \quad (3.2)$$

Avec la condition initiale $|\psi(t=0)\rangle = |g\rangle$ et en négligeant l'émission spontanée, la probabilité de transition vers l'état excité $\mathcal{P}_{|g\rangle \rightarrow |e\rangle}(t) = \langle e | \psi(t) | g \rangle$, s'exprime [135, chap. 13]

$$\mathcal{P}_{|g\rangle \rightarrow |e\rangle}(t) = \frac{|\Omega_L|^2}{|\Omega_L|^2 + \Delta_\omega^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{|\Omega_L|^2 + \Delta_\omega^2} t \right). \quad (3.3)$$

Où nous rappelons que $\Delta_\omega = \omega_L - \omega_0$. Cette expression est valide dans l'approximation séculaire, lorsque $\frac{\Delta_\omega}{\omega_0} \ll 1$. La probabilité varie sinusoidalement entre l'état fondamental est excité ce qui correspond aux oscillations de Rabi. La figure 3.1 ci-dessous montre des oscillations de Rabi pour différents désaccords.

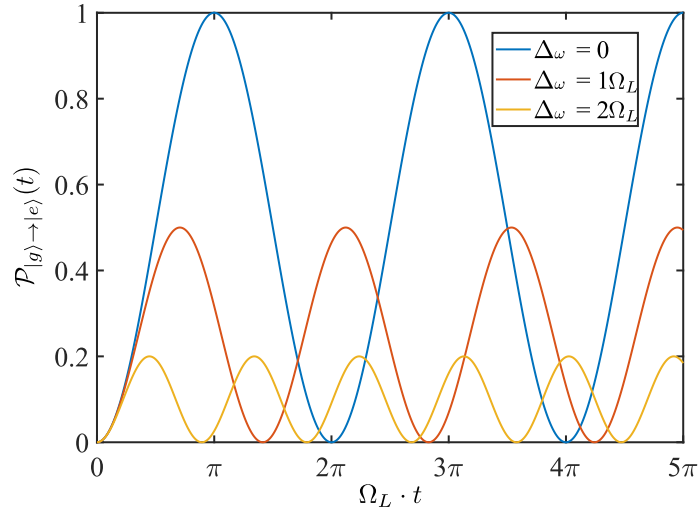


FIGURE 3.1 – Oscillations de Rabi simulées pour différents désaccords.

Lorsque le système est excité à résonance, son état oscille entre $|g\rangle$ et $|e\rangle$ à une fréquence de Ω_L (proportionnelle au champ d'excitation). Ω_L est généralement désigné comme la *pulsation de Rabi*. Hors résonance, l'amplitude des oscillations diminue et la fréquence d'oscillation correspond à la pulsation de Rabi généralisée $\Omega = \sqrt{\Omega_L^2 + \Delta_\omega^2}$. En contrôlant la durée d'interaction entre le laser et la molécule, par exemple avec une excitation pulsée, on peut créer n'importe quelle superposition d'états $\alpha |g\rangle + \beta |e\rangle$. En définissant l'aire de l'impulsion $\mathcal{A} = \int \Omega_L dt$, une impulsion résonante d'aire $\pi/2$ prépare le système dans l'état $\frac{1}{\sqrt{2}} |g\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |e\rangle$ et une impulsion d'aire π prépare le système dans l'état $|e\rangle$.

3.1.2 Simulation par résolution des équations de Bloch

Dans cette sous-section nous allons simuler les oscillations de Rabi produites par une excitation pulsée, en intégrant numériquement les équations de Bloch optiques qui tiennent compte de l'émission spontanée. Nous considérons dans un premier temps le cas idéal où l'impulsion optique est modélisée avec une impulsion en créneau de taux d'extinction

infini et un temps de montée et de descente infiniment court. Dans un second temps, nous tiendrons compte du taux d'extinction κ (voir section 2.1) fini et du temps de montée de notre EOM pour analyser l'impact de ces facteurs sur la préparation de l'état $|e\rangle$.

3.1.2.1 Simulation dans le cas idéal

La figure 3.2 **a)** ci-dessous montre le modèle d'impulsion que nous utilisons pour les simulations dans le cas idéal. Les panneaux **b)**, **c)** et **d)** montrent des oscillations de Rabi simulées pour différentes intensités d'excitation, à résonance.

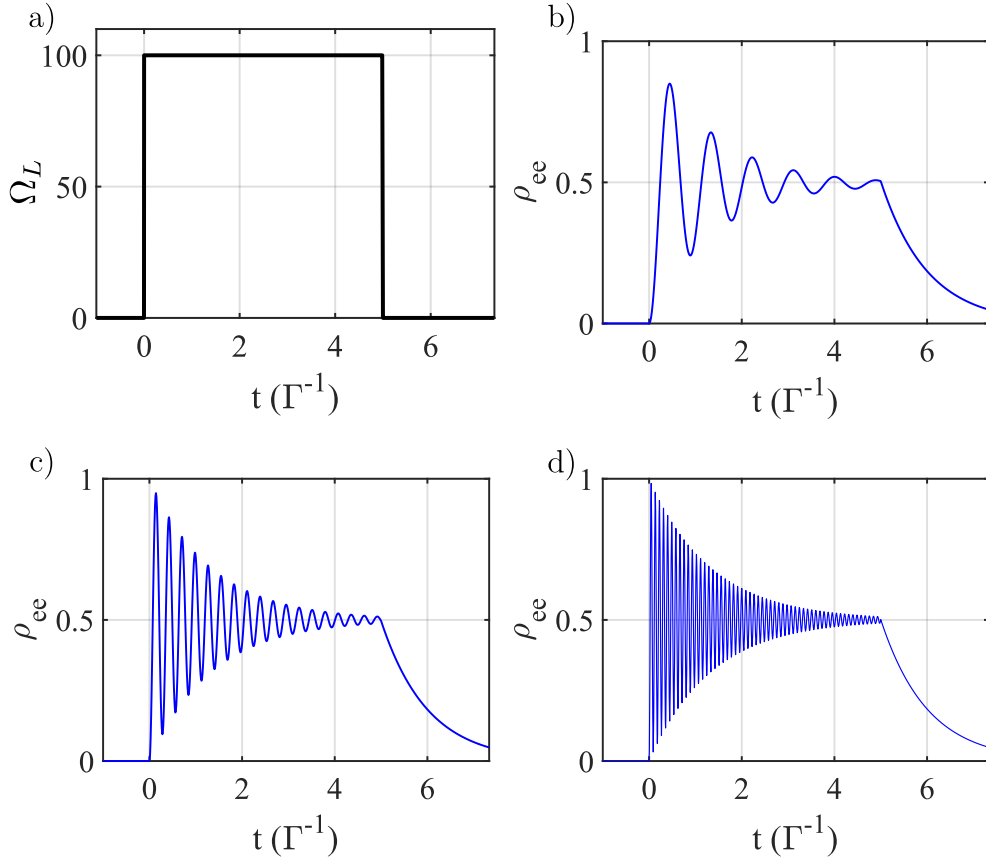


FIGURE 3.2 – **Simulation de l'évolution de la population de l'état excité en régime impulsif à résonance.** **a)** Modèle d'impulsion laser idéale, taux d'extinction infini, temps de montée et de descente infiniment courts. Sa durée équivaut ici à 4 durée de vie de l'état excité ; **b)** $I = 100 I_{sat}$; **c)** $I = 1000 I_{sat}$; **d)** $I = 10000 I_{sat}$.

A $t = 0$, le système se trouve dans l'état fondamental $|g\rangle$ et pendant l'impulsion, ρ_{ee} oscille à la fréquence de Rabi. La population de l'état excité au cours de l'impulsion peut s'écrire analytiquement sous la forme [136, 137, 99, 101] :

$$\rho_{ee}(t) = 1 - \left(\cos(\Omega_d \cdot t) + \frac{\Gamma + \gamma}{2\Omega_d} \sin(\Omega_d \cdot t) \right) e^{-\frac{1}{2}(\Gamma + \gamma)t} \quad (3.4)$$

valable uniquement à résonance, avec $\Omega_d = \sqrt{\Omega_L^2 - (\Gamma - \gamma)^2}/4$. L'enveloppe du signal est une exponentielle décroissante de taux $\frac{1}{2}(\Gamma + \gamma)$, soit $\frac{3}{4}\Gamma$ en l'absence de déphasage, ne correspondant pas à l'intuition que l'on pourrait avoir qu'elle soit donnée uniquement par le temps de cohérence T_2 .

A la fin de l'impulsion optique, le système ne voit plus de laser et la population décroît exponentiellement avec un temps caractéristique donné par T_1 . Nous nous servons de cette décroissance pour déterminer expérimentalement la durée de vie de l'état excité. Pour la plus faible intensité d'excitation (figure 3.2 b)), le taux d'émission spontanée est important comparé à la fréquence des oscillations de Rabi. Comme montré sur la figure ci-dessus, il est nécessaire d'avoir une fréquence de Rabi importante par rapport au taux de relaxation pour obtenir des oscillations de haute fidélité (valeur de la population de $|e\rangle$ au sommet de la première oscillation). Par exemple, il faut $\frac{\Omega_L}{\Gamma} = 70$ pour avoir une fidélité de 98.5% (figure 3.2 d)).

3.1.2.2 Simulation dans les conditions expérimentales

Comme nous venons de le voir, pour maximiser la fidélité des oscillations, il convient d'augmenter l'intensité laser. Néanmoins si l'on tient compte du taux d'extinction fini de l'EOM, le système ne part plus de l'état fondamental. Dans la figure 3.3 a) et b) nous avons modélisé l'évolution de la population ρ_{ee} en prenant comme état initial, l'état stationnaire simplement en présence du fond. Pour $I = 6100 I_{sat}$ (il s'agit de l'intensité que nous utiliserons expérimentalement par la suite) nous voyons effectivement des oscillations ultra rapide, à la pulsation $\Omega_L = 55 \Gamma$, néanmoins l'amplitude des oscillations est fortement atténuée, montrant que le système ne peut pas être pompé dans l'état $|e\rangle$. Il sera donc crucial de compenser ce fond. A la fin du pulse, le système n'est pas en évolution libre et

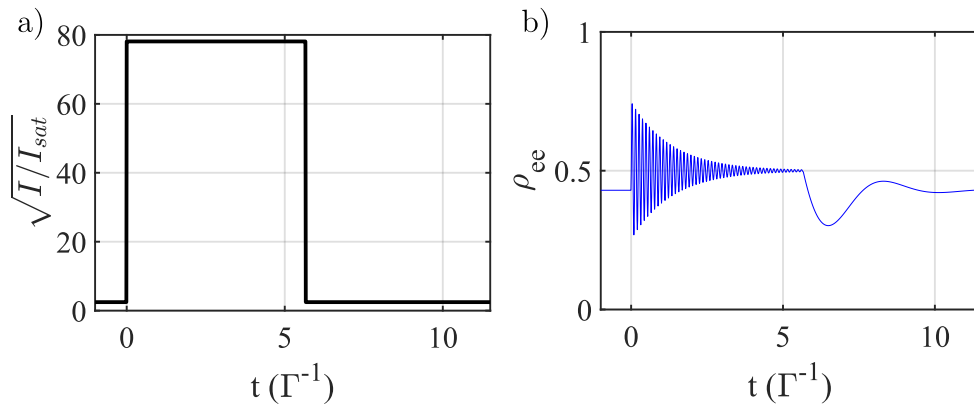


FIGURE 3.3 – **Prise en compte du taux d'extinction fini de l'EOM.** a) Modèle d'impulsion avec un taux d'extinction $\kappa = 1000$, pour une intensité d'excitation de $I_{laser} = 6100 I_{Sat}$; b) Simulation de l'évolution de la fluorescence associée à l'impulsion en panneau a).

ρ_{ee} oscille lentement jusqu'à atteindre son état stationnaire.

Pour voir si le temps de montée est un critère important pour notre expérience, nous

le modélisons par une augmentation linéaire de la fréquence de Rabi (figure 3.4 a)). La pente de la droite est ajustée de sorte que le temps de montée en intensité soit de 750 ps (10%/90%).

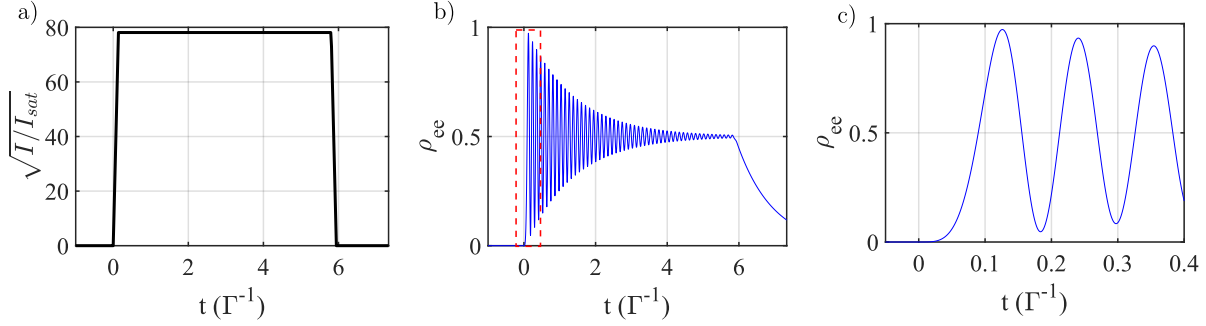


FIGURE 3.4 – **Oscillations de Rabi tenant compte du temps de montée de 750 ps de l'EOM.** L'échelle des temps est normalisée avec $\Gamma = 2\pi \times 22.2$ MHz (valeur moyenne de la largeur spectrale des molécules étudiées). **a)** Impulsion tenant compte du temps de montée de l'EOM ($I_{laser} = 6100 I_{sat}$); **b)** Simulation de la fluorescence associée à l'impulsion en panneau **a)**; **c)** Zoom sur la partie encadrée du panneau **b)**.

La figure 3.4 b) montre l'évolution de ρ_{ee} associée à l'impulsion en panneau a). On observe que la fréquence au début de la première oscillation est plus lente, au cause du temps de montée de l'EOM (voir zoom en panneau c)). La fidélité de la préparation de l'état $|e\rangle$ vaut 97.3%. Ces simulations montrent que l'impact d'un temps de montée de 750 ps sur la fidélité des oscillations est très faible comparé à celui du taux d'extinction.

3.1.2.3 Nécessité d'augmenter le rapport signal sur fond

Compte tenu de la très forte dépendance de la fidélité avec κ , il est intéressant de tracer son évolution avec la puissance optique utilisée pour exciter la molécule, (voir figure 3.5 ci-dessous). On voit que dans les conditions expérimentales, la fidélité maximale atteignable vaut environ 0.9 et est obtenue pour $I \approx 500 I_{sat}$, alors que pour une impulsion idéale elle tend vers 1 lorsque l'intensité augmente.

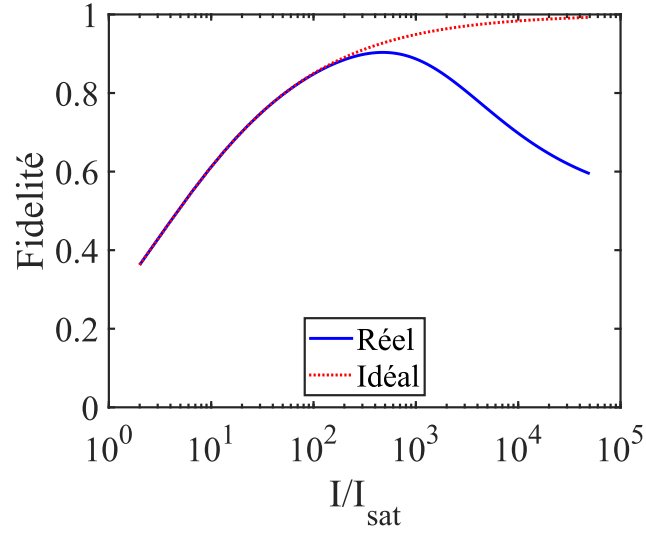


FIGURE 3.5 – Simulation de la fidélité des oscillations de Rabi en fonction du rapport de saturation dans le cas idéal et réel (pour le cas réel, $\kappa = 1000$, temps de montée des impulsions de 750 ps).

Dans sa configuration actuelle, notre montage expérimental ne permet donc pas de préparer un état moléculaire avec une fidélité supérieure à 0.9. Nous allons donc, dans la sous-section suivante, voir comment optimiser notre montage optique afin d'augmenter le taux d'extinction des impulsions dans le but d'obtenir une fidélité plus proche de 1.

3.1.3 Optimisation du montage expérimental

Dans la référence [134] les auteurs utilisent deux AOMs en cascade pour générer des impulsions possédant un taux d'extinction de 10^6 mais avec un temps de montée de l'ordre de 2 ns, non souhaitable pour notre application. Pour gagner en temps de montée, nous avons fait le choix de remplacer l'un des deux AOM par notre EOM. L'AOM est placé en amont de l'EOM et permet d'appliquer une porte autour de chaque impulsion de l'EOM afin d'augmenter le taux d'extinction des impulsions. Cela permet de faire en sorte que la molécule soit dans son état fondamental au début de l'impulsion optique. Cette technique nous permet de créer des impulsions optiques allant de la nanoseconde à la dizaine/centaine de nanoseconde avec un taux d'extinction exacerbé par rapport à l'EOM seul. Le montage employé à cette fin est montré ci dessous en figure 3.6.

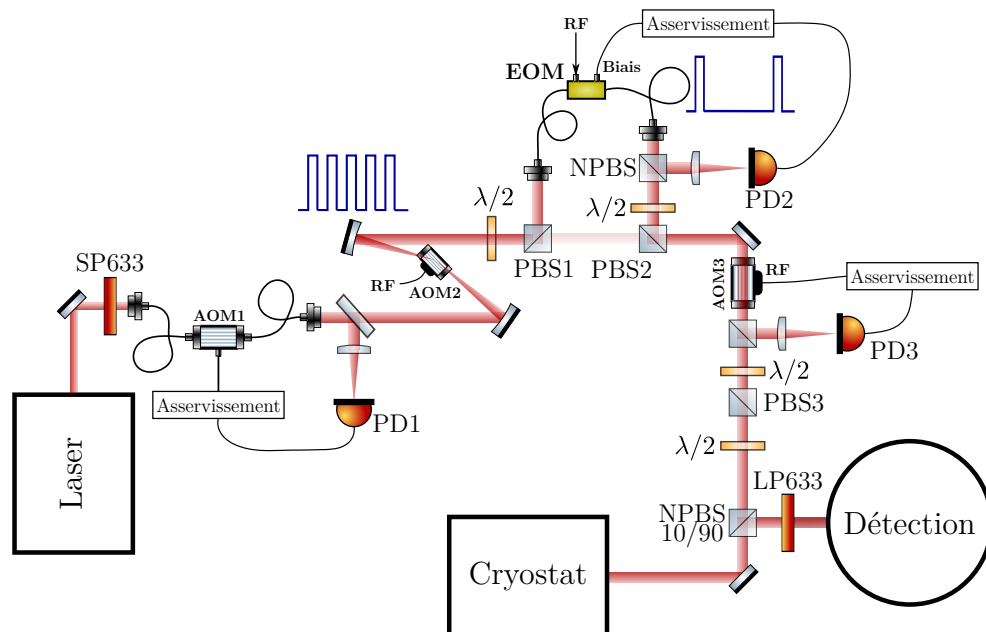


FIGURE 3.6 – Montage optique optimisé pour augmenter le taux d’extinction des impulsions laser.

Seule la partie excitation est représentée. Le laser, le cryostat et la partie détection restent inchangés par rapport à la figure 2.7 du chapitre 2. Les paragraphes suivants décrivent en détail les améliorations apportées au montage.

3.1.3.1 Pulse picking avec un AOM

L'AOM2 est situé directement après la sortie fibrée de l'AOM1 et son ordre 1 est couplé dans l'entrée fibrée de l'EOM. Afin de minimiser le temps de montée et de descente des pulses créés par L'AOM2, celui-ci fonctionne à une fréquence élevée (400 MHz). La durée de l'impulsion de l'EOM est de 30 ns (suffisant pour observer le déclin des oscillations de Rabi) et celle de l'AOM2 de 37 ns à mi-hauteur, ce qui permet d'englober celle de l'EOM. Le signal résultant correspond au produit des signaux optiques AOM2 et EOM, i.e. l'EOM vient découper dans le signal de l'AOM2.

Les signaux de commande de l'AOM2 et de l'EOM sont fournis par deux sorties synchronisées de l'AWG et sont montrés ci-dessous en figure 3.7 **a**). Entre deux impulsions de l'EOM, trois impulsions de l'AOM2 sont ajoutées pour produire un signal moyen sur la photodiode PD2 afin d'asservir l'EOM sur sa frange sombre. Une synchronisation grossière entre les deux signaux (EOM et AOM2) est réalisée avec un oscilloscope et une photodiode rapide de bande passante 600 MHz. Pour la synchronisation fine, une mesure résolue en temps est réalisée (figure 3.7 **b**) et **c**)) avec une APD et un montage START/STOP similaire à celui que nous avons utilisé pour obtenir la figure 2.11. La courbe bleue représente la porte de l'AOM2. La courbe rouge correspond à l'impulsion de l'EOM seul (identique à la figure 2.11 du chapitre 2). Le signal obtenu avec l'EOM

et l'AOM2 est montré dans la figure 3.7 c). Il correspond au produit des deux signaux précédent en figure 3.7 b). La forme du sommet de l'impulsion est arrondie et varie de plus de 10% sur tout le plateau du pulse. Cela aura pour conséquence de modifier la fréquence de Rabi au cours de l'impulsion, ce qui n'est pas souhaitable.

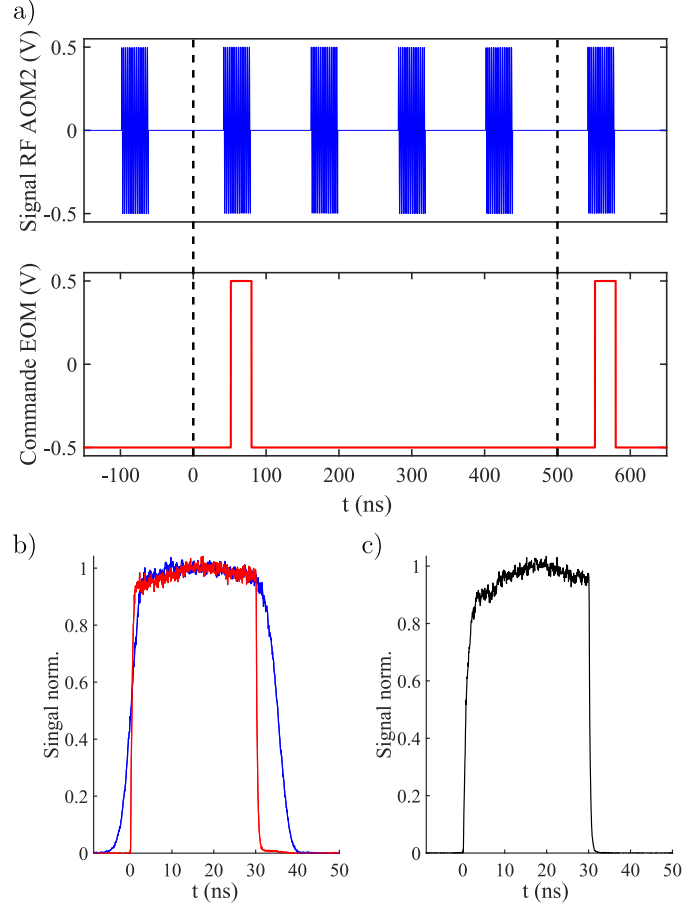


FIGURE 3.7 – **Signaux AOM2 et EOM.** **a)** Signaux de commande de l'AOM 2 et de l'EOM (résolution 100 ps). La séquence démarre à $t = 0$ et dure 500 ns. Les traits en pointillés indiquent le début et la fin de la séquence d'impulsions, qui est répétée périodiquement ; **b)** Signal du laser en sortie de l'EOM pendant que l'AOM2 est en régime constant (rouge). La courbe bleue représente signal en sortie de l'AOM2 pendant que l'EOM est en régime constant (bleu). Le temps de montée et de descente de l'AOM2 est de 4.8 ns (10%/90%) et son taux d'extinction est de $\kappa_{AOM2} = 300$. L'intensité est normalisée à 1 pour les deux signaux. La résolution est de 50 ps ; **c)** Signal résultant lorsque l'AOM2 et l'EOM opèrent tous deux en régime impulsionnel. La forme de signal correspond au produit entre les deux signaux en panneaux b).

3.1.3.2 Compensation du signal optique

Afin s'affranchir de cette imperfection et de réaliser une impulsion la plus carrée possible, nous modifions le signal de commande de l'EOM de façon à la compenser. Il faut donc prendre en compte la fonction de réponse de l'EOM présentée en figure 3.8 a). Pour la mesurer, nous envoyons une rampe linéaire de tension sur l'entrée RF de l'EOM et l'asservissons sur sa frange sombre. Nous mesurons alors le signal optique à sa sortie,

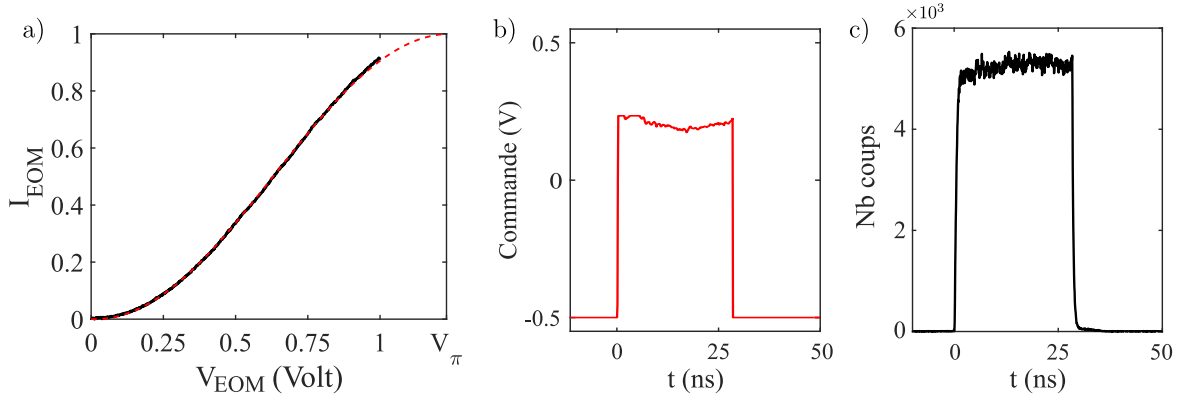


FIGURE 3.8 – **Compensation du signal RF de l'EOM.** **a)** Mesure de la fonction de réponse de l'EOM lorsqu'il est asservi sur sa frange sombre (en noir). Celle-ci est très bien modélisée par une fonction sinusoïdale (en rouge). I_{EOM} est ici normalisé 1 afin de rendre la mesure indépendante de la photodiode utilisée pour la détection ; **b)** Signal de commande de l'EOM après correction. L'AWG fournit un signal entre -0.5 et 0.5 V. Par la suite, l'asservissement de l'EOM permet compenser l'offset. **c)** Signal résultant corrigé lorsque l'AOM2 et l'EOM opèrent tous deux en régime impulsif.

illustré en noir sur la figure 3.8 **a)**, à l'aide d'une photodiode. La fonction de réponse théorique de l'EOM asservi peut s'écrire sous la forme

$$I_{EOM} = \mathcal{R}(V_{EOM}) = \sin^2 \left(\frac{\pi V_{EOM}}{2V_\pi} \right) \quad (3.5)$$

I_{EOM} correspond à l'intensité normalisée en sortie de l'EOM et est montrée en pointillés rouges sur la figure 3.8 **a)**. Le signal de commande corrigé à envoyer à l'EOM s'écrit sous la forme $V_{creneau}(t) + \Delta V_{corr}(t)$ avec

$$\Delta V_{corr}(t) = \mathcal{R}^{-1}(I_{EOM_{idéal}}(t)) - \mathcal{R}^{-1}(I_{EOM_{réel}}(t)) \quad (3.6)$$

où $V_{creneau}(t)$ correspond à une impulsion RF en créneau, $I_{EOM_{idéal}}$ représente le profil d'intensité souhaité de l'impulsion optique résultante (un créneau), et $I_{EOM_{réel}}$ celui de l'impulsion résultante mesurée (figure 3.7 **c)**). La figure 3.8 **b)** montre le signal de commande corrigé, envoyé dans l'EOM. L'EOM est actionné lorsque l'AOM2 est à 80% de son amplitude maximale (environ 8 ns après le début du pulse de l'AOM2). Pour prendre en compte les endroits où il faut ajouter de la tension sur l'EOM, l'amplitude pic de V_{EOM} est fixée à 65% de sa valeur maximale. L'impulsion optique résultante corrigée est montrée en figure 3.8 **c)**. Son temps de montée est de 750 ps et son taux d'extinction peut être évalué à $\kappa = 3 \cdot 10^5$. En son sommet l'impulsion est plus plane qu'en l'absence de correction (figure 3.7 **c)**).

3.1.3.3 Compensation de la modulation de l'EOM

La modulation résiduelle de l'intensité laser à 1 kHz pour asservir l'EOM va également induire une dégradation de l'enveloppe des oscillations de Rabi. En effet, au cours du temps d'acquisition, la molécule verra des fréquences de Rabi différentes qui vont se moyennner au

cours de la construction de la courbe finale. Pour montrer cet effet, on peut voir sur la figure 3.9, des simulations réalisées en résolvant les équations de Bloch et en calculant l'évolution de fluorescence pour $I/I_{sat} = 500$ et $I/I_{sat} = 5000$ avec une modulation sinusoïdale de la fréquence de Rabi de 1‰ (panneaux **b**) et **e**) et 1% (panneaux **c**) et **f**). Un temps de décroissance effectif plus faible est observé, ainsi qu'une résurgence des oscillations. La variation réelles est difficile à estimer mais nous avons observé un comportement similaire à celui montre en figure 3.9 **f**), sur des données expérimentales.

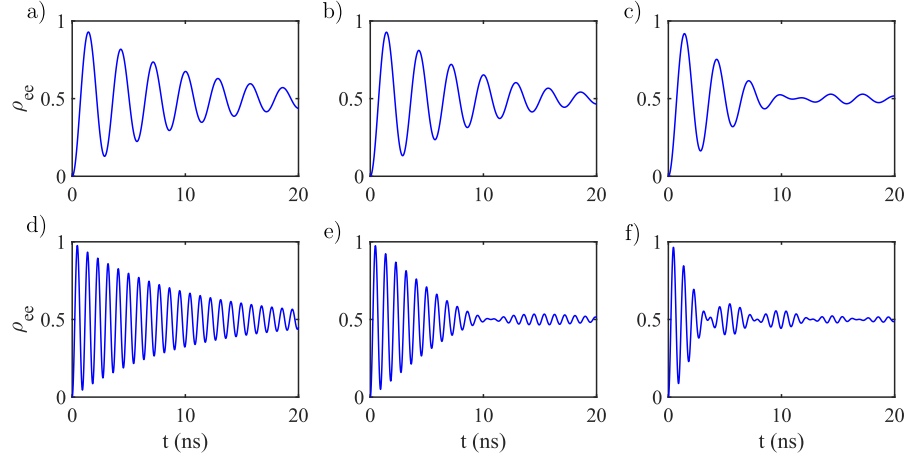


FIGURE 3.9 – Effet de la modulation de la tension biais de l'EOM sur les oscillations de Rabi. **a)** Simulation d'oscillations de Rabi à résonance pour $I/I_{sat} = 500$ sans modulation de l'intensité d'excitation ; **b)** $I/I_{sat} = 500$ avec modulation de l'intensité de 1‰ ; **c)** $I/I_{sat} = 500$ avec modulation de l'intensité de 1% ; **d)** Simulation d'oscillations de Rabi à résonance pour $I/I_{sat} = 5000$ sans modulation de l'intensité d'excitation ; **e)** $I/I_{sat} = 5000$ avec modulation de l'intensité de 1‰ ; **f)** $I/I_{sat} = 5000$ avec modulation de l'intensité de 1%.

Pour que cet effet devienne négligeable à $I/I_{sat} = 5000$, il faut que l'amplitude de modulation soit inférieure à $1/20\,000$. Pour se rapprocher le plus possible de cette situation, les oscillations à 1 kHz sont compensées à l'aide d'un troisième modulateur acousto-optique AA-MTS-110 fonctionnant sur son ordre 0 (AOM3 sur la figure 3.6) qui asservit la puissance d'excitation. Le signal d'erreur est fourni grâce à la photodiode PD3 (bande passante ≈ 10 kHz) et le montage de l'asservissement est identique à celui montré en figure 2.4 **a**) au chapitre 2. La figure 3.10 ci-dessous montre la densité spectrale de puissance laser en régime continu avec et sans asservissement. La composante à environ 1 kHz voit son l'amplitude réduite de 25 dB. Par ailleurs, cet asservissement permet de compenser la modulation à 850 Hz, induite par l'alimentation à découpage, utilisée pour L'AOM1.

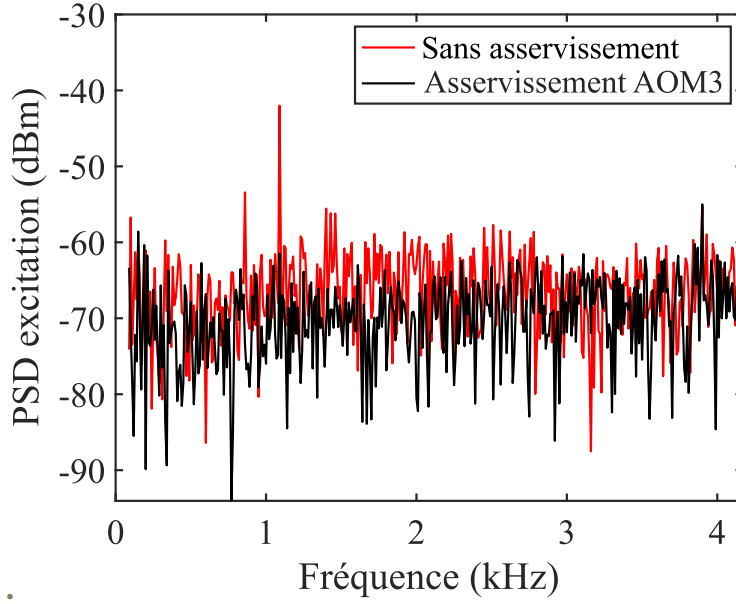


FIGURE 3.10 – PSD de l'excitation laser lorsque l'EOM est en régime continu. Les pics autour de 1 kHz sont compensés par l'action de l'AOM3 (résolution du spectre 10 Hz).

3.1.4 Résultats

3.1.4.1 Mesure brute

La figure 3.11 **a)**, **d)** et **h)** montre 3 mesures résolues en temps de l'évolution temporelle du signal de fluorescence d'une molécule lorsqu'elle est excitée à résonance par le pulse corrigé, pour 3 intensités pic différentes. Nous voyons des oscillations de Rabi avec des fréquences respectives de 0.37 GHz, 0.71 GHz et 1.22 GHz. On voit que lorsque la puissance laser moyenne devient élevée, l'évolution temporelle a une forme différente de celle de la simulation en figure 3.3. En effet, on voit apparaître un signal de fond qui est associé à des molécules hors plan focal, qui ne sont excitées qu'à forte puissance. Il est possible de mesurer ce fond (figure 3.11 **b)**, **e)** et **h)**) en se désaccordant par rapport à la molécule (10 GHz) et en acquérant le signal pendant la même durée que les mesures brutes. On voit que le fond est presque imperceptible à $I_{max} = 200 \text{ W.cm}^{-2}$ mais constitue une partie non-négligeable du signal à $I_{max} = 2100 \text{ W.cm}^{-2}$ ¹. En supposant le fond homogène en fonction de la fréquence d'excitation, on peut alors le soustraire aux données brutes comme montré en figure 3.11 **c)**, **f)** et **i)**. On retrouve ainsi une oscillation symétrique par rapport à l'état stationnaire, comme attendu. Dans le panneau **i)**, on remarque un début d'oscillation lente à l'amorce de la montée de la fluorescence. En effet, pendant quelques nanosecondes avant que l'EOM soit actionné, l'AOM2 est déjà actif et la molécule est graduellement excitée à cause du taux d'extinction fini de l'EOM.

On observe que la fidélité mesurée diminue quand on augmente l'intensité d'excitation,

1. Le temps de montée du fond est lent comparé à la fréquence de Rabi, il reste donc négligeable au niveau de la première oscillation.

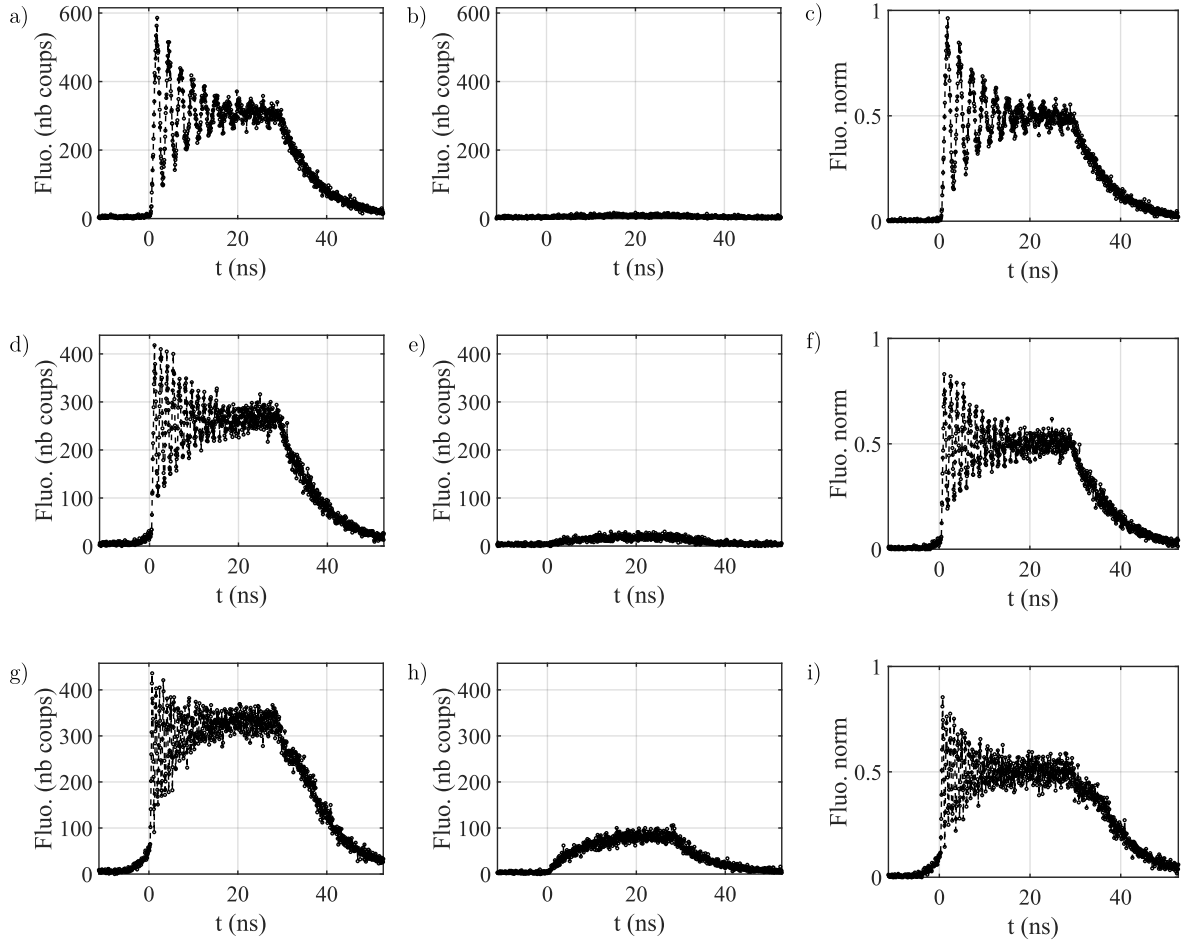


FIGURE 3.11 – Mesures expérimentales d’oscillations de Rabi. Le temps d’intégration est de 1200 s, la résolution temporelle est de 64 ps et l’excitation est résonante (fréquence laser asservie avec le lambdamètre). L’origine des temps correspond au début de l’impulsion EOM. **a)** Mesure brute des oscillations de Rabi ; **b)** Fond associé à l’échantillon, enregistré 10 GHz hors résonance ; **c)** Oscillations du panneau **a)** corrigée du fond en panneau **b)**. Pour **a)**, **b)** et **c)** L’intensité moyenne d’excitation vaut $I_{max} = 200 \text{ W.cm}^{-2}$ Même principe pour **d)**, **e)** et **f)** avec $I_{max} = 680 \text{ W.cm}^{-2}$ et idem pour **g)**, **h)** et **i)** avec $I_{max} = 2000 \text{ W.cm}^{-2}$. Pour les panneaux **c)**, **f)** et **i)**, l’axe des ordonnées est normalisé en fixant l’état stationnaire à 0.5 de sorte que cela corresponde à une population de l’état excité $\rho_{ee} = 0.5$. Cette normalisation est vraisemblable puisque nous excitons ici en régime très fortement saturé. En effet, nous avons mesuré une intensité de saturation $I_{sat} = 0.32 \text{ W.cm}^{-2}$ pour cette molécule. Par conséquent, pour les trois intensités d’excitation ci-dessus, on a, à l’état stationnaire $\rho_{ee} > 0.499$.

ce qui correspond à l’inverse de ce qui est attendu, comme le montre la figure 3.12 où on peut voir un zoom sur la partie oscillante de la figure 3.11 **c)**, **f)** et **i)**. On peut évaluer la fidélité de la préparation de l’état $|e\rangle$ à environ 90% pour la figure 3.11 **c)** contre environ 85% pour la figure 3.11 **i)**. Ce phénomène n’est pas dû au taux d’extinction fini des impulsions, mais est attribué au jitter de l’APD, comme nous allons voir dans le paragraphe suivant.

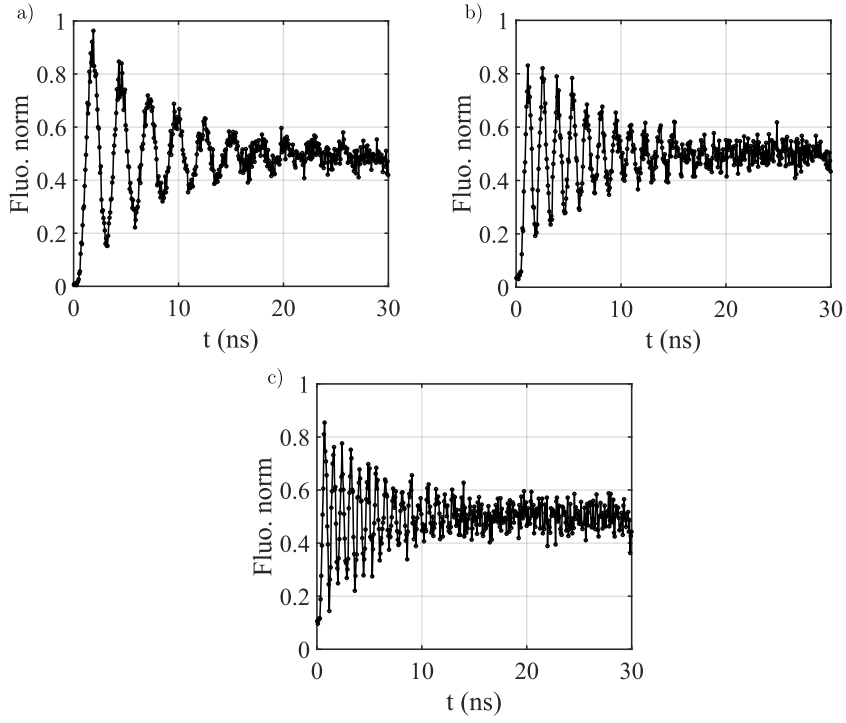


FIGURE 3.12 – Zoom sur la partie oscillante des oscillations corrigées du fond a) $I_{max} = 200 \text{ W.cm}^{-2}$; b) $I_{max} = 683 \text{ W.cm}^{-2}$; c) avec $I_{max} = 2100 \text{ W.cm}^{-2}$.

3.1.4.2 Prise en compte du jitter de l'APD

Le jitter associé au détecteur ajoute un délai aléatoire à chaque évènement de détection, ce qui moyenne les oscillations. Il en résulte, après acquisition du signal, une amplitude amoindrie. La fonction de distribution de ce délai est donnée par la fonction de réponse instrumentale (IRF) de l'APD, montrée ci-dessous dans la figure 3.13 a). Bien que sa largeur à mi-hauteur soit de 50 ps, plus d'un ordre de grandeur inférieur à la fréquence des oscillations, la trainée apparaissant entre 0.15 et 2 ns ne peut pas être négligée pour des fréquences de Rabi approchant 1 GHz. Le signal de fluorescence mesuré I_{mes} correspond alors à la convolution entre le signal réel I_{fluo} et l'IRF de l'APD, qui s'exprime par

$$I_{mes}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} IRF(t - t_0) \cdot I_{fluo}(t_0) dt_0 \quad (3.7)$$

Pour retrouver le signal original, nous effectuons une déconvolution à l'aide d'un filtre de Wiener [138]. Comme nous savons que ρ_{ee} est très proche de 0.5 à l'état stationnaire, on choisit les paramètres du filtre de sorte que cette condition soit satisfaite pour les données déconvoluées. Celles-ci sont montrées en figure 3.13 b) ci-dessous. Nous avons ajusté la solution des équations de Bloch sur ces données en utilisant le modèle d'impulsion en figure 3.13 c).

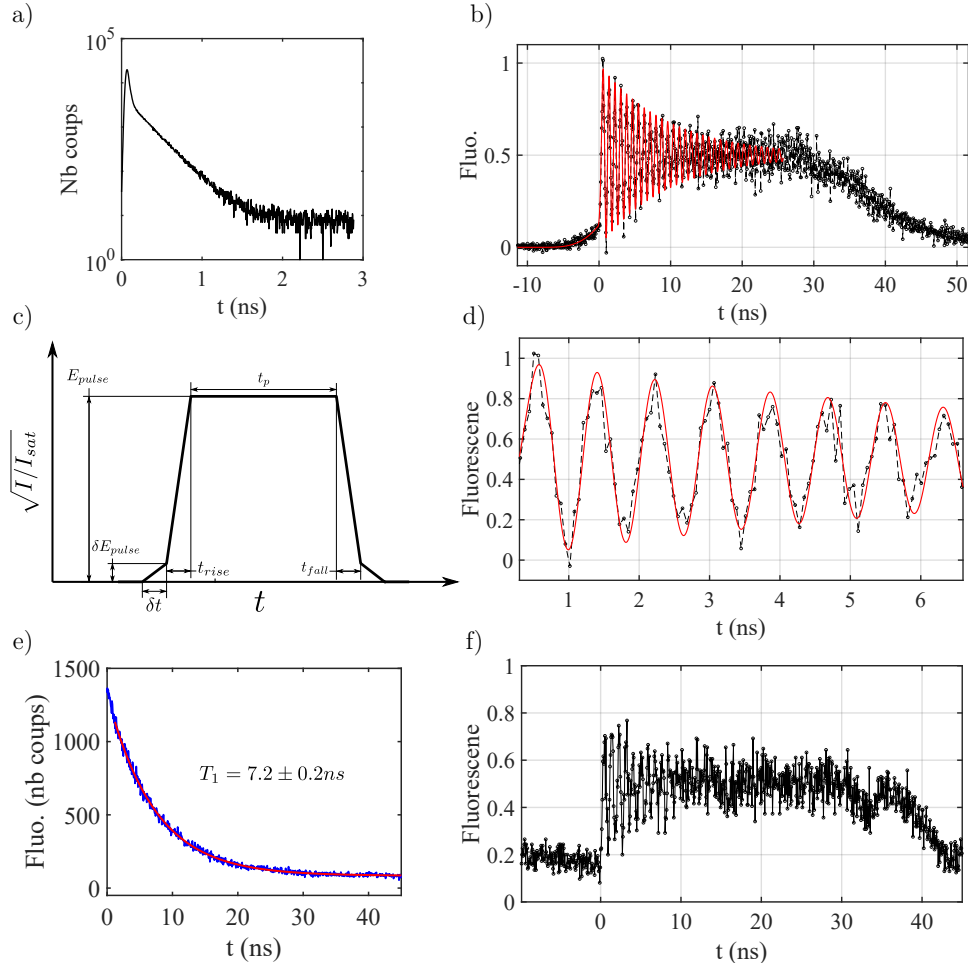


FIGURE 3.13 – Oscillations de Rabi sub-nanoseconde. **a)** Mesure de l'IRF de l'APD avec un montage START/STOP mesurée à $\lambda = 561 \text{ nm}$, avec un laser femtoseconde. Le signal de START est donné par une photodiode ; **b)** Données de la figure 3.11 **i)** déconvoluées par l'IRF de l'APD en panneau **a)** de cette figure, et ajustées à l'aide des équations de Bloch ; **c)** Impulsion utilisée pour modéliser l'impulsion optique. Le champ d'excitation est exprimé en $\sqrt{I/I_{sat}}$. t_p représente la durée de l'impulsion, t_{rise} et t_{fall} sont choisis de sorte à correspondre à ses temps de montée et de descente (750 ps 10%/90%). La durée δt correspond au temps pendant lequel seul L'AOM2 est actionné et sa montée est supposée quadratique en intensité, *i.e.* linéaire en champ. E_{pulse} correspond à l'amplitude de l'impulsion et δE_{pulse} l'amplitude de l'AOM2 au moment où démarre l'impulsion EOM ; **d)** Zoom sur les premières oscillations du panneau **b)** ; **e)** Mesure de durée de vie de l'état excité. Cette mesure est faite en régime pulsé (durée de pulse 30 ns) sans l'AOM2 afin que le système reste en évolution libre pendant le déclin. L'ajustement avec une décroissance exponentielle est fait plusieurs nanosecondes après le début du déclin afin de ne pas convoluer la durée de vie avec le temps de descente de l'EOM. L'intensité pic d'excitation correspond à $I \approx 20 I_{sat}$ et le signal est intégré pendant 4h ; **f)** Oscillations de Rabi ($I_{max} = 2100 \text{ W.cm}^{-2}$) réalisées avec l'EOM uniquement, pendant que l'AOM2 est en régime permanent. La valeur stationnaire de la fluorescence avant le début du pulse indique un taux d'extinction de l'EOM de $\kappa = 8000$.

L'ajustement est réalisé sur l'intervalle entre -11 et 25 ns. Les paramètres libres sont E_{pulse} , δt et δE_{pulse} . L'ajustement retourne $E_{pulse} = \sqrt{6104}$ ($I = 6104 I_{sat}$), $\delta t = 8.26 \pm 0.03 \text{ ns}$ et $\frac{E_{pulse}}{\delta E_{pulse}} = 40 \pm 2$. Les valeurs de δt et E_{pulse} sont proches de celles attendues et la valeur de $\frac{E_{pulse}}{\delta E_{pulse}}$ suggère un taux d'extinction de l'EOM d'environ 1600, voisin de la

valeur mesurée en figure 2.11 au chapitre 2. On voit que l'ajustement prend très bien en compte l'amorce d'oscillation lente au début de l'impulsion. Le déclin de la fluorescence en fin de pulse n'est pas inclus dans l'ajustement afin de ne pas adjoindre de paramètres libres supplémentaires.

La figure 3.13 **d)** montre un zoom sur la partie oscillante du panneau **b)**. Le taux de décroissance de la courbe rouge est ici fixé à $\frac{4}{3}T_1$ (pas de déphasage), où l'on a $T_1 = 7.2 \pm 0.2$ ns, comme le montre la mesure de durée de vie en figure 3.13 **e)**. Ce choix est supporté par la mesure de largeur homogène du chapitre 1 (figure 1.7 **a)**) qui montre qu'en régime d'excitation continu, aucun déphasage additionnel n'apparaît pour une intensité d'excitation de $10^4 I_{sat}$. On voit que l'ajustement des oscillations est en très bon accord avec les données expérimentales en terme d'amplitude et de décroissance, et renvoie une fidélité de 0.97 ± 0.03 . Cette mesure montre les très bonnes propriétés optiques de ce système.

A titre comparatif, nous avons réalisé une mesure d'oscillations de Rabi uniquement avec l'EOM (figure 3.13 **f)**) à la même intensité d'excitation que dans la figure 3.13 **b)**. Avant le début de l'impulsion, on voit que la molécule ne part pas de son état fondamental. La population stationnaire de l'état excité est de $\rho_{ee} = 0.2$, ce qui a pour conséquence de réduire l'amplitude des oscillations de Rabi. On note cependant que cette valeur de ρ_{ee} correspond à un taux d'extinction de l'EOM de $\kappa = 8000$, 8 fois plus élevé que ce que nous avons mesuré en figure 2.11, au chapitre 2. On pourrait expliquer cet écart drastique par des coups de fond induits par une source non-identifiée, survenus pendant la mesure de l'IRF, et que nous n'avons pas été en mesure de soustraire. Notons néanmoins qu'avec un tel taux d'extinction, on s'attendrait à trouver dans la figure 3.13 **b)**, $\frac{E_{pulse}}{\delta E_{pulse}} \approx 90$. La valeur de 40 que nous trouvons peut alors s'expliquer par le fait que, à cause de l'action de l'AOM2, le signal d'erreur de l'asservissement de l'EOM est diminué par rapport à lorsque l'EOM est utilisé seul, ce qui peut dégrader son taux d'extinction. En dépit de cette perte, une comparaison entre les figures 3.13 **b)** et **f)** montre que le taux d'extinction des impulsions produites lorsque l'AOM2 et l'EOM opèrent ensemble reste considérablement plus élevé qu'avec l'EOM seul.

On peut observer dans la figure 3.14 ci-dessous, l'évolution de la fréquence de Rabi en fonction de l'intensité d'excitation. Les panneaux **a)** et **b)** montrent les données de la figure 3.11 **c)** et **f)** déconvoluées. Les ajustements ont été réalisés avec E_{pulse} comme seul paramètre libre, les autres restent inchangés par rapport à la figure 3.13 **b)**. Encore une fois, l'ajustement s'accorde très bien avec les données expérimentales. Le panneau **c)** de la figure 3.14 montre l'évolution de la pulsation de Rabi en fonction de la racine du rapport de saturation. Les points sont ajustés avec une droite passant par l'origine et montrent une tendance linéaire, conforme à $\Omega = \sqrt{\Omega_L^2 + \Delta_\omega^2}$.

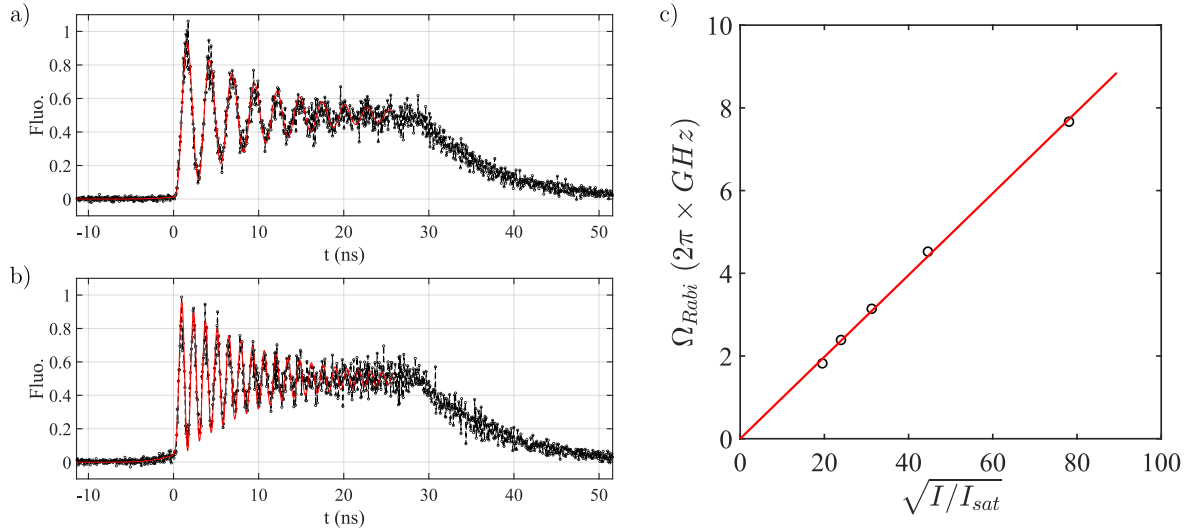


FIGURE 3.14 – **Fréquence de Rabi en fonction de l'intensité laser.** a) Signal de fluorescence déconvolué $I_{max} = 200 \text{ W.cm}^{-2}$; b) $I_{max} = 680 \text{ W.cm}^{-2}$; c) Évolution de la fréquence de Rabi en fonction de la racine du rapport de saturation.

3.1.4.3 Réalisation d'impulsions $\pi/2$, π

Dans le paragraphe précédent nous avons montré qu'il est possible de manipuler de manière cohérente une molécule en effectuant des oscillations de Rabi de haute fidélité (97%) à une fréquence supérieure à 1 GHz, un ordre de grandeur supérieur à ce qui est fait dans la littérature. Cependant nous ne montrons pas de préparation de l'état de la molécule. Une telle démonstration peut se faire avec une impulsion dont l'aire est contrôlée.

Expérimentalement, nous nous servons de l'EOM pour envoyer sur la molécule une chaîne d'impulsions de durée constante mais d'intensité variable (figure 3.15 a)). Les impulsions qui apparaissent en bleu sont celles qui sont destinées à exciter la molécule. La tension de contrôle de l'EOM évolue linéairement, ce qui, en tenant compte de la fonction de réponse de l'EOM, conduit à une intensité laser évoluant quasiment de manière quadratique i.e. avec une évolution linéaire de la fréquence de Rabi.

La durée des impulsions est fixées à 1 ns comme montré dans la figure 3.15 b)). A la suite de chaque impulsion bleue, on intègre l'intensité de fluorescence détectée, correspondant à la zone grisée dans la figure. Pour prévenir du fond associé au taux d'extinction l'EOM, l'AOM2 est utilisé pour former des portes autour de chaque impulsion (en vert sur la figure 3.15 b)). A titre informatif le signal de fluorescence associé à une impulsion π , 2π et 3π est montré dans la figure 3.15 c), d) et e).

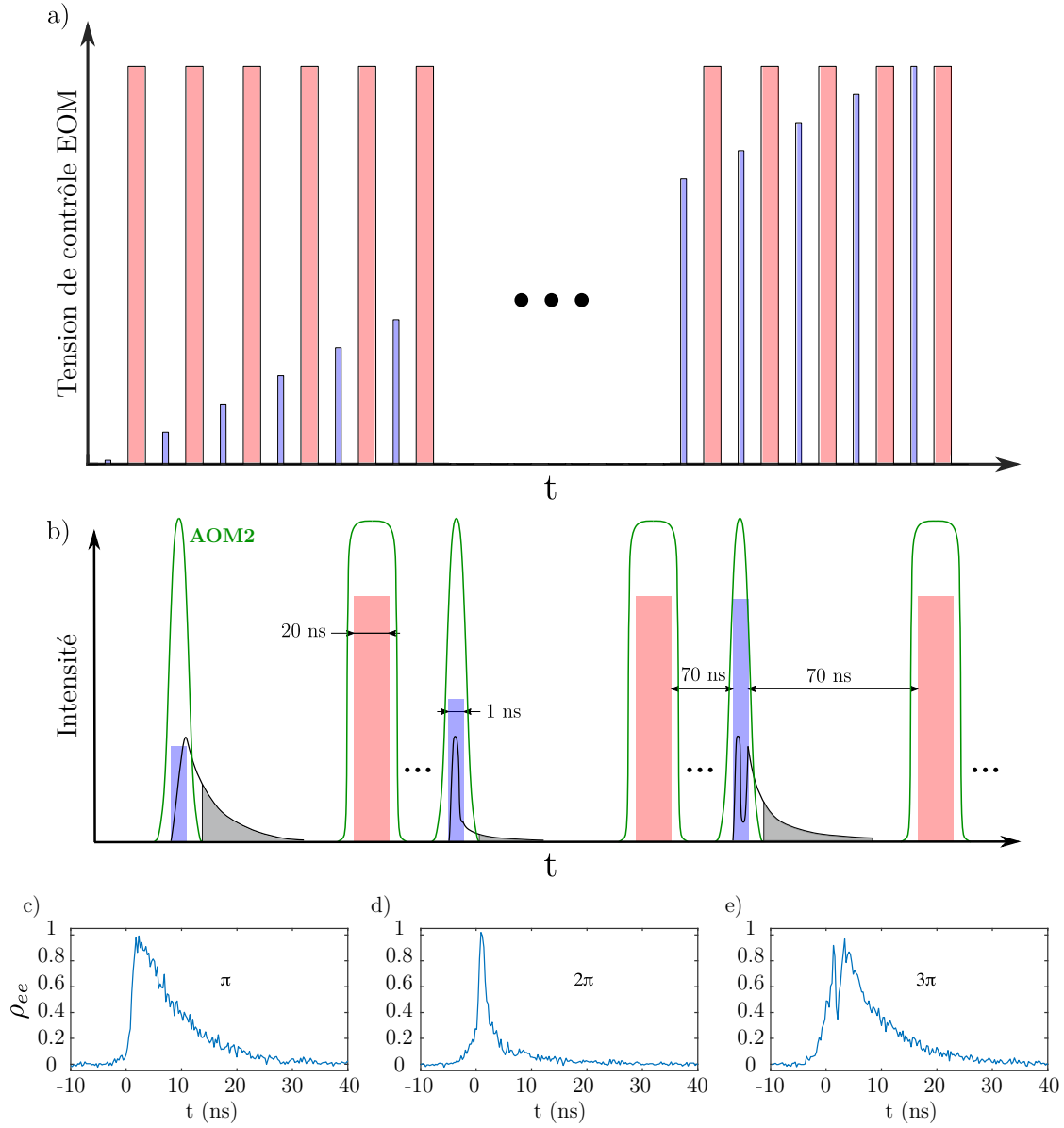


FIGURE 3.15 – **Contrôle de l'aire des impulsions.** a) Schéma de la séquence d'impulsions utilisée pour la manipulation optique contrôlée de la molécule. Les rectangles de couleur bleue représentent les impulsions laser à la suite desquelles on intègre le signal de fluorescence. Ceux de couleur rouge permettent de créer le signal d'erreur de l'EOM. La séquence comporte en tout 85 impulsions bleues et le même nombre d'impulsions rouges ; b) Schématisation de la réponse optique des molécules pour les impulsions bleues. La ligne noire représente la population de l'état excité et l'aire grisée indique l'intensité de fluorescence qui est intégrée pour rendre compte de l'état dans lequel se trouve la molécule à la fin de l'excitation. Seule la fluorescence induite par les impulsions bleues sont ici représentées. Les impulsions vertes représentent la porte optique de l'AOM2 ; c) Fluorescence de la molécule pour une impulsion π ; d) pour une impulsion 2π ; e) pour une impulsion 3π .

Entre chaque impulsion bleue, est insérée une autre impulsion qui apparaît en rouge sur la figure 3.15, d'une durée de 20 ns, longues devant les impulsions bleues et générant de fait $\approx 95\%$ du signal d'erreur nécessaire pour asservir l'EOM. De la sorte, la correction

apportée par le PID reste constante tout au long de la séquence et le signal d'erreur est suffisamment élevé pour maintenir l'EOM sur sa frange sombre. Chaque impulsion de la séquence, est séparée de la suivante de 70 ns afin que le système ait le temps retourner dans son état fondamental avant d'être de nouveau excité. L'intensité de fluorescence après chaque impulsion "bleue" de la séquence en fonction de leur l'aire est montrée dans la figure 3.16 ci-dessous.

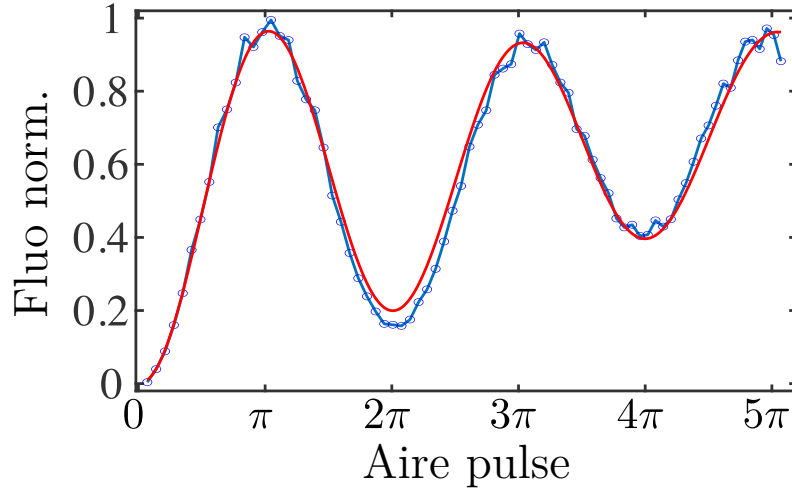


FIGURE 3.16 – **Manipulation optique contrôlée.** Fluorescence intégrée à la suite de chaque impulsion "bleue" et normalisée par rapport à la fluorescence intégrée après une impulsion "rouge". Le temps d'intégration du signal est de 700 s, la résolution de 256 ps et le fond, mesuré 10 GHz hors résonance, a été soustrait. L'aire des impulsions est obtenue en ajustant sur les données, un modèle empirique de sinusoïde amortie porté sur un fond linéaire (ligne rouge) [131].

On voit une oscillation du signal de fluorescence en fonction de l'aire du pulse, correspondant aux oscillations de Rabi. Le signal de fluorescence normalisé présenté figure 3.16 est obtenu à partir du ratio entre l'intégral de la fluorescence mesurée à la fin du pulse considéré et l'intégrale de la fluorescence intégrée en fin d'impulsion "rouge" (voir 3.15 b)). Pour cette impulsion, la molécule est excitée en régime fortement saturé, et en fin de pulse, la molécule se trouve dans un état proche de son état stationnaire $\rho_{ee} = 1/2$.

A mesure que l'amplitude de l'impulsion augmente, on constate que la frange inférieure est de plus en plus haute tandis que la hauteur de la frange supérieure reste constante. On peut attribuer ce phénomène à l'intensité d'excitation résiduelle pendant l'instant où seul l'AOM2 est actionné, en fin de pulse. En effet, celle-ci aura tendance à augmenter la population de l'état excité, de manière particulièrement visible lorsque la population en fin de pulse EOM est basse (impulsion bleue centrale dans la figure 3.15 b)). La fidélité de préparation de l'état $|e\rangle$ est donnée par l'amplitude de la première oscillation et vaut 97%.

3.2 Mesure du temps de cohérence

Afin de statuer sur la possible utilisation des molécules pour des applications en informatique quantique, il est nécessaire de mesurer leur temps de cohérence optique. Cette section traite de l'utilisation de la spectroscopie dite "de Ramsey" pour le mesurer. Pour ce faire nous commencerons par discuter de la représentation de l'état d'une molécule dans la sphère de Bloch. Nous aborderons ensuite la réalisation de franges de Ramsey, puis nous verrons comment nous servir de la méthode de Ramsey pour mesurer le temps de cohérence d'une molécule à différentes températures.

3.2.1 Représentation dans la sphère de Bloch

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une reformulation des équations de Bloch sous un format vectoriel. Cette forme est particulièrement efficace pour représenter visuellement l'état d'un système à deux niveaux et son évolution. Cette formulation s'obtient en remarquant que le système 1.14 est équivalent à un produit vectoriel entre deux vecteurs $\vec{\Omega}_{rot}$ et $\vec{\sigma}$ tel que

$$\vec{\Omega}_{rot} = \begin{bmatrix} \Omega_L \\ 0 \\ -\Delta_\omega \end{bmatrix} \text{ et } \vec{\sigma} = \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2Re(\rho_{eg}) \\ 2Im(\rho_{eg}) \\ \rho_{ee} - \rho_{gg} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

$\vec{\sigma}$ est appelé *vecteur de Bloch*. En y adjoignant le vecteur dissipation

$$\vec{\gamma} = \begin{bmatrix} -\gamma u \\ -\gamma v \\ -\Gamma(w + 1) \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

on obtient les équations de Bloch synthétisées sous forme vectorielle

$$\dot{\vec{\sigma}} = \vec{\Omega}_{rot} \times \vec{\sigma} + \vec{\gamma} \quad (3.10)$$

Sous cette forme, il devient évident que l'évolution du système correspond à une rotation de $\vec{\sigma}$ autour de $\vec{\Omega}_{rot}$. Il est donc naturel de représenter l'état du système sur une sphère, dans la base $\{u, v, w\}$, comme montré ci-dessous dans la figure 3.17 **a**).

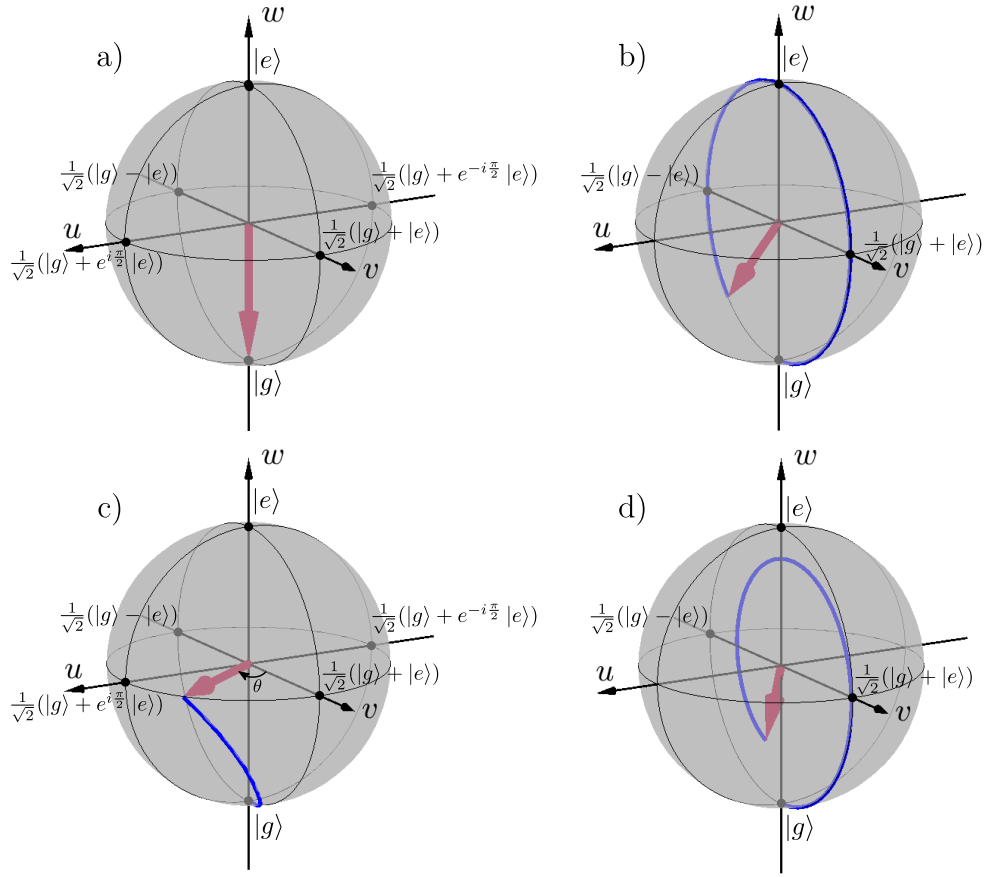


FIGURE 3.17 – **Représentation de l'état d'une molécule dans la sphère de Bloch.** La flèche représente le vecteur de Bloch. **a)** Représentation de l'état fondamental ; **b)** Évolution du vecteur de Bloch dans le cas d'une excitation résonante en l'absence de dissipations ; **c)** Évolution du vecteur de Bloch dans le cas d'une excitation désaccordée en l'absence de dissipations ; **d)** Évolution du vecteur de Bloch dans le cas d'une excitation résonante en prenant en compte les dissipations.

Dans cette représentation le système est dans l'état fondamental lorsque $w = -1$ et dans l'état excité lorsque $w = 1$ et l'angle dans le plan équatorial représente la phase entre $|g\rangle$ et $|e\rangle$. Dans le cas d'une excitation résonante (figure 3.17 **b**)), le vecteur $\vec{\Omega}_{rot}$ n'a qu'une composante suivant u . L'évolution du système se traduit donc par une rotation du vecteur de Bloch autour de l'axe u , ce qui correspond à une oscillation de Rabi à résonance comme on a pu le voir en figure 3.1. Si maintenant on excite la molécule hors résonance (figure 3.17 **c**)), $\vec{\Omega}_{rot}$ possède désormais des composantes non-nulles suivant les axes u et w , ce qui signifie que la rotation du vecteur de Bloch se fait autour d'un axe ayant des composantes sur u et w . En conséquence, une phase θ est accumulée entre $|g\rangle$ et $|e\rangle$. Enfin, si on prend en compte l'émission spontanée (figure 3.17 **d**)), le vecteur rentre à l'intérieur de la sphère, ce qui correspond à alors des oscillations de Rabi amorties comme vues dans la section précédente.

Nous allons, dans le paragraphe qui suit, aborder la notion de franges de Ramsey, pour laquelle la vision dans la sphère de Bloch est très utile.

3.2.2 Méthode interférométrique de Ramsey - Franges de Ramsey

3.2.2.1 Introduction

Les franges de Ramsey ont été introduites théoriquement par N. Ramsey en 1950 [139] pour décrire l'évolution de la probabilité de transition entre deux états moléculaires d'un jet de molécules traversant deux champs magnétiques oscillants, spatialement séparés par un champ homogène. En fonction de la fréquence des champs oscillants, on obtient une oscillation de la probabilité de transition qui permet de pointer avec précision les fréquences de résonance magnétique de ces molécules. L'application la plus connue des franges de Ramsey concerne la réalisation d'horloges atomiques [140], où ces franges permettent de calibrer une fréquence sur celle d'une transition atomique par interférométrie de Ramsey-Bordé [141]. Ce procédé procure un étalon de fréquence et donc un étalon de temps permettant de fabriquer des horloges qui ont une incertitude de 10^{-16} [142].

Dans le domaine de la spectroscopie d'émetteurs quantiques piégés en matière condensée, les franges de Ramsey sont obtenues, non pas en déplaçant un émetteur entre deux zones d'interaction (les émetteurs sont fixes dans leur matrice), mais en les adressant avec deux impulsions optiques séparées par un intervalle de temps. Les franges de Ramsey sont généralement employées pour démontrer les propriétés cohérentes de ces systèmes, comme cela a été fait pour les boîtes quantiques semi-conductrices [143, 131] où les auteurs montrent une manipulation cohérente du système en un temps de l'ordre de la picoseconde ; ou alors pour effectuer des mesures de temps de cohérence comme montré sur des défauts colorés dans le diamant [144, 36].

3.2.2.2 Réalisation de franges de Ramsey

Comme nous l'avons dit, les franges de Ramsey sont observables lorsqu'un système à deux niveaux est excité par une série de deux impulsions $\pi/2$ séparées par une durée τ et en enregistrant le signal de fluorescence à la fin de la seconde impulsion, en fonction du désaccords laser. La première impulsion est généralement qualifiée de "pompe" et la seconde de "sonde" (figure 3.18 **a**) ci-dessous). Considérons d'abord le cas simple où l'on néglige la durée des impulsions. Pour une excitation résonante, après l'impulsion pompe, le système est dans l'état $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|g\rangle + |e\rangle)$ et la sonde le porte dans $|e\rangle$ (figure 3.18 **b**)), ce qui amène à un maximum de la fluorescence à la fin de l'impulsion sonde.

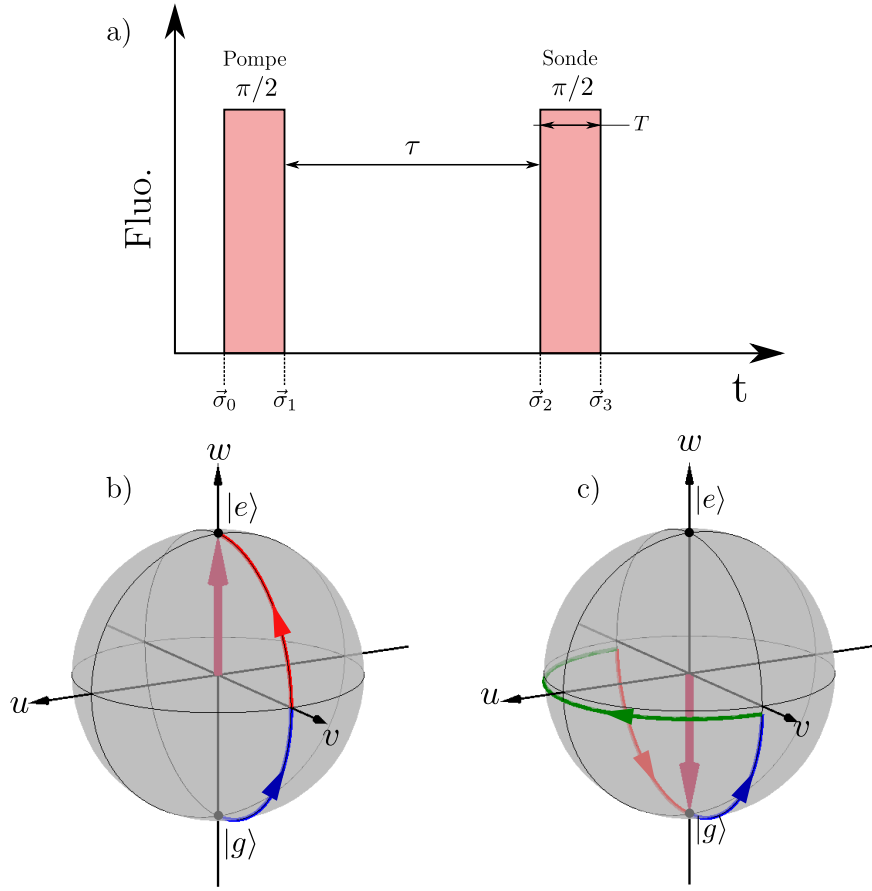


FIGURE 3.18 – **Principe de la réalisation de franges de Ramsey.** a) Schéma d'une séquence de Ramsey. La molécule est excitée avec deux impulsions $\pi/2$ séparées par un délai d'évolution libre τ . L'excitation laser est représentée en rouge. Les annotations $\vec{\sigma}_{0-3}$ représentent le vecteur de Bloch à chaque étape de la séquence; b) Évolution du vecteur de Bloch lorsqu'on applique la séquence de Ramsey, pour une excitation résonante. Le système est initialement dans l'état $|g\rangle$ et l'émission spontanée n'est pas prise en compte. La ligne bleue représente l'évolution du système pendant l'impulsion pompe et la ligne rouge celle pendant la sonde; c) Cas non-résonant négligeant la durée des impulsions laser. La ligne verte correspond au temps d'évolution libre du système. Ce dernier a ici été choisi de telle sorte qu'à la fin de la séquence, le système soit dans la première frange sombre.

Pour un désaccord non nul (figure 3.18 c)), le système ne peut pas être pompé jusque dans le plan équatorial par le premier pulse mais reste dans le plan $[v, w]$, comme le montre la ligne bleue. Pendant le délai libre τ , le vecteur de Bloch tourne autour de la direction $\pm w$ (en fonction du signe du désaccord) comme représenté par la ligne verte. Dans cette figure on a représenté le cas où $\Delta_\omega \tau = \pi$ et on voit qu'après l'impulsion sonde, la population de l'état excité atteint un minimum. Dans le cas où $\Delta_\omega \tau = 2\pi$ on aura de nouveau un maximum. On constate alors qu'en fonction de la valeur du désaccord, on observera des franges de la population de l'état excité à la fin de la sonde (franges de Ramsey). Si l'on néglige la durée de l'impulsion, on obtiendra un minimum de la population excitée lorsque $\Delta_\omega \tau = (2n - 1)\pi$, et un maximum lorsque $\Delta_\omega \tau = 2\pi n$, $n \in \mathbb{Z}$. La période des franges en fonction du désaccord vaut alors $1/\tau$.

Dans le cas réel, il faut prendre en compte d'une part l'émission spontanée qui réduira l'amplitude des franges à cause de la relaxation pendant le délai libre, et d'une autre part la durée non nulle de l'impulsion, qui, hors résonance fera tourner le vecteur de Bloch autour de l'axe w pendant l'excitation. On peut trouver une expression analytique de la population de l'état excité à la fin de l'impulsion sonde, en calculant le vecteur de Bloch $\vec{\sigma}_3$ (voir figure 3.18 a)). L'inversion de population w_3 prend la forme (calcul en Annexe B) :

$$w_3 = \frac{1}{\Omega^4} \left\{ - \left(\Delta_\omega^2 + \Omega_L^2 \cos(\Omega T) \right) \left[\Delta_\omega^2 + \left(e^{\Gamma\tau} - 1 \right) \Omega^2 + \Omega_L^2 \cos(\Omega T) \right] e^{-\Gamma\tau} \right. \\ \left. + \Omega_L^2 \Omega \sin(\Omega T) \left[\Omega \cos(\Delta_\omega \tau) \sin(\Omega T) + \Delta_\omega (\cos(\Omega T) - 1) \sin(\Delta_\omega \tau) \right] e^{-\gamma\tau} \right. \\ \left. + \Delta_\omega \Omega_L^2 (\cos(\Omega T) - 1) \left[(\Delta_\omega - \Delta_\omega \cos(\Omega T)) \cos(\Delta_\omega \tau) + \Omega \sin(\Omega T) \sin(\Delta_\omega \tau) \right] e^{-\gamma\tau} \right\} \quad (3.11)$$

Cette équation n'inclut pas les effets de l'émission spontanée pendant les impulsions. La population de l'état excité vaut alors

$$\rho_{ee3} = (1 + w_3)/2 \quad (3.12)$$

Le calcul de ρ_{ee3} en fonction du désaccord laser est représenté dans la figure 3.19 a) ci-dessous, avec les paramètres expérimentaux que nous verrons par la suite

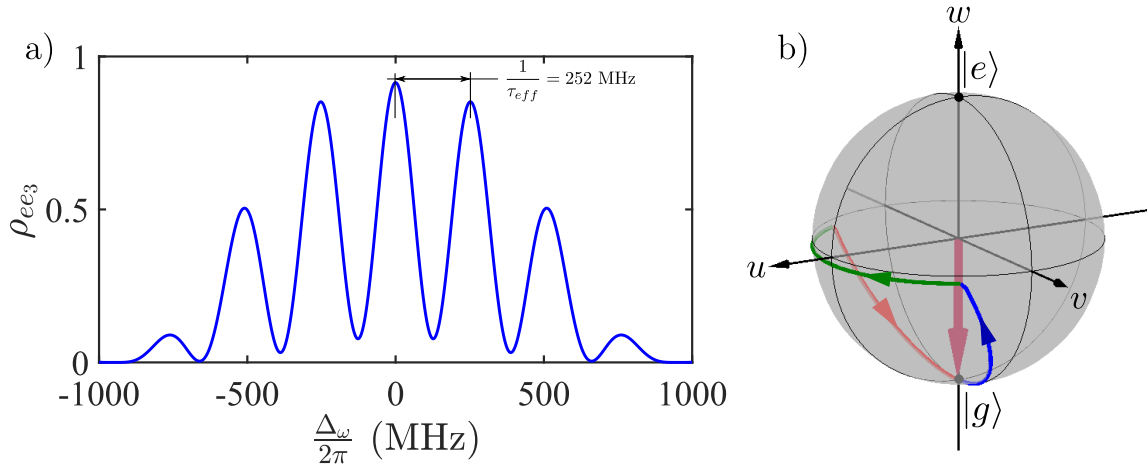


FIGURE 3.19 – **Calcul des franges de Ramsey.** a) Simulation des franges de Ramsey calculées à partir de l'équation 3.11; b) Évolution du vecteur de Bloch tel que le système soit dans sa première frange sombre après l'impulsion sonde, en tenant compte de la durée des impulsions. Le temps d'évolution libre nécessaire pour atteindre la frange sombre est inférieur au cas de la figure 3.18 c), conduisant à une période des franges $\frac{1}{\tau_{eff}} < \frac{1}{\tau}$.

Les impulsions pompe et sonde ont ici une durée de $T = 1$ ns. Elles sont séparées par un délai libre $\tau = 2.7$ ns l'une de l'autre et on a pris $T_1 = 7.2$ ns avec $T_2 = 2T_1$. Notons que la période des franges ne correspond pas à $1/\tau$ à cause de la phase dans le plan équatorial

accumulée pendant les impulsions et qui ne peut pas être négligée (figure 3.19 **b**)). Au premier ordre en $\Delta_\omega T$, la période des franges tenant compte de la durée des impulsions est donnée par

$$\tau_{eff} \approx \tau + \frac{4T}{\pi} \quad (3.13)$$

Cette expression est valable lorsque $\Delta_\omega \ll \Omega_L$ (calcul en Annexe C). Des franges de Ramsey sur une molécule unique ont été rapportées dans la référence [74], mais les auteurs n'ont pas mis en évidence l'écart entre la période théorique des franges de Ramsey ($1/\tau$) et celle qu'ils ont effectivement observées ($1/\tau_{eff}$).

Pour obtenir leurs franges, les auteurs ont évalué la population de l'état excité à partir du signal de fluorescence à la fin de l'impulsion sonde. Il est cependant possible d'observer ces franges sans avoir recours à une détection résolue en temps (figure 3.20), en collectant le spectre d'excitation d'une molécule excitée avec à la séquence décrite en figure 3.18 **a**).

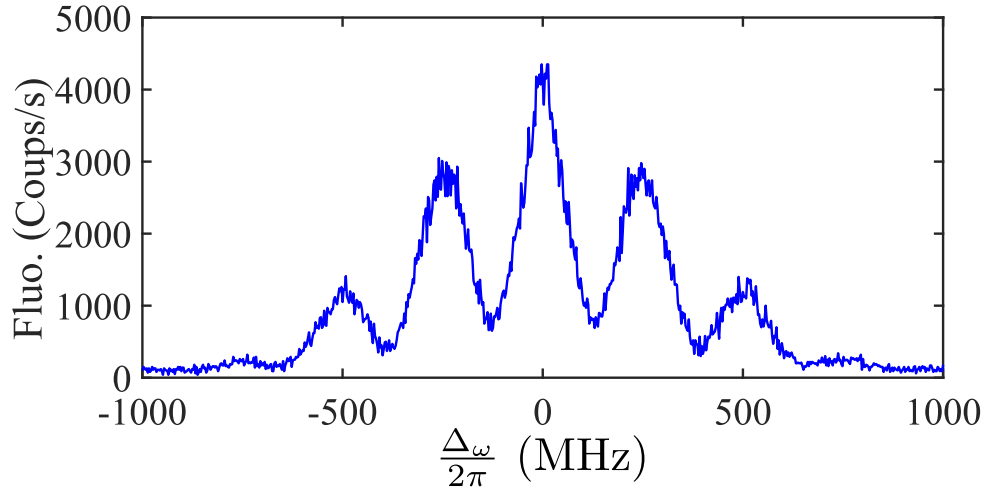


FIGURE 3.20 – **Spectre d'excitation enregistré en excitant la molécule avec une séquence de Ramsey.** Avec $\tau = 2.7$ ns, $T = 1$ ns, le temps d'intégration par point est de 10 ms moyenné sur 20 spectres, et la résolution vaut 3 MHz.

Le temps d'intégration du spectre étant de 10 ms par point, pour chaque pas de fréquence, le signal est sommé sur $\approx 10^5$ séquences d'impulsions. La population de l'état excité à la fin de la sonde étant tributaire de la phase entre $|g\rangle$ et $|e\rangle$ accumulée pendant le délai libre, cela conduit à l'apparition des franges. A l'inverse, celle à la fin de la pompe est indépendante de cette phase. En conséquence, il faut ajouter à ces franges de Ramsey, un fond induit par le signal de fluorescence suite à l'impulsion pompe. On note également que l'amplitude de la frange centrale est plus élevée par rapport aux autres, comparé au calcul en figure 3.19 **a**). Cela est expliqué par le taux d'extinction fini de l'EOM. En effet, en plus des impulsions pompe et sonde, la molécule est excitée par un fond constant qui conduit à un signal de fluorescence plus élevé proche de la résonance. La période des oscillations est de 250 MHz très proche de la valeur $1/\tau_{eff}$ attendue. Étant donné que le contraste

des franges est maximal pour des impulsions $\pi/2$, nous utiliserons ce critère pour ajuster l'intensité laser et préparer des pulses $\pi/2$ dans la suite.

3.2.3 Séquence de Ramsey à résonance - Temps de cohérence

Dans ce paragraphe, nous allons aborder le cas d'une séquence où les deux impulsions sont séparées par un délai variable (voir figure 3.21 a)), effectuée à résonance avec la molécule, dans le but de mesurer son temps de cohérence. La formule 3.11 que nous avons développée ci-avant montre que, à résonance et pour des impulsions $\pi/2$, le terme en $e^{-\Gamma\tau}$ s'annule, et la population de l'état excité à la fin de l'impulsion sonde décroît en $e^{-\gamma\tau}$.

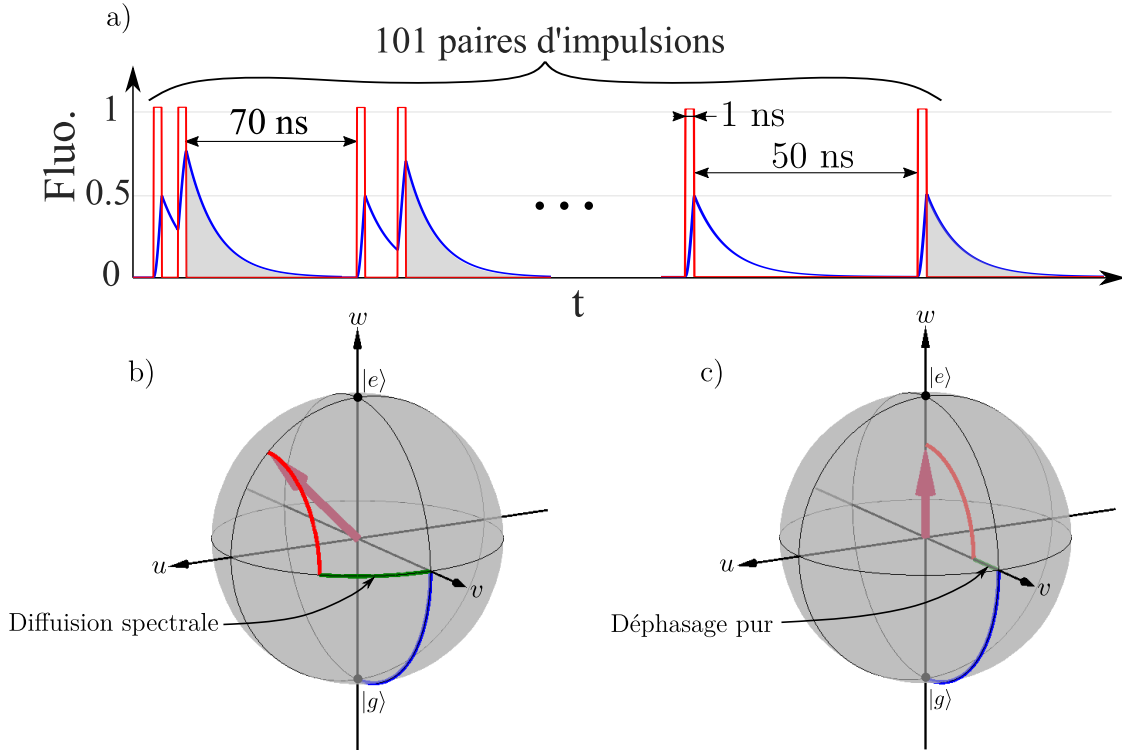


FIGURE 3.21 – **Séquence de Ramsey à résonance.** a) Schéma de la séquence de Ramsey employée pour mesurer le temps de cohérence. Les créneaux rouges représentent les impulsions laser, la ligne bleue l'évolution de la fluorescence de la molécule et l'aire grise la zone sur laquelle le signal est intégré; b) Représentation de l'effet de la diffusion spectrale sur l'état de la molécule pendant le délai entre la pompe et la sonde; c) Effet du déphasage pur sur l'état de la molécule pendant le délai entre la pompe et la sonde.

Par ailleurs, au cours du délai libre τ , la molécule est sensible aux diverses sources de déphasage additionnel dans le système, comme la diffusion spectrale ou le déphasage pur induit par des collisions avec des phonons. Cela se répercute sur la population excitée à la fin de l'impulsion sonde comme mis en évidence sur les panneaux b) et c) de la figure 3.21. La population en fin d'impulsion peut être mesurée en évaluant l'intensité de fluorescence intégrée pendant le déclin. Cette méthode permet ainsi une mesure directe du temps de cohérence T_2 d'une molécule.

La séquence d'impulsions laser que nous envoyons sur la molécule comporte 101 paires d'impulsions avec des délais allant de 0 à 50 ns et un temps mort de 70 ns entre chaque paire d'impulsions afin que le système retourne à son état stationnaire. L'intensité d'excitation est ajustée de sorte que l'aire de chaque impulsion corresponde à $\pi/2$ en vérifiant que le contraste des franges de Ramsey est maximal.

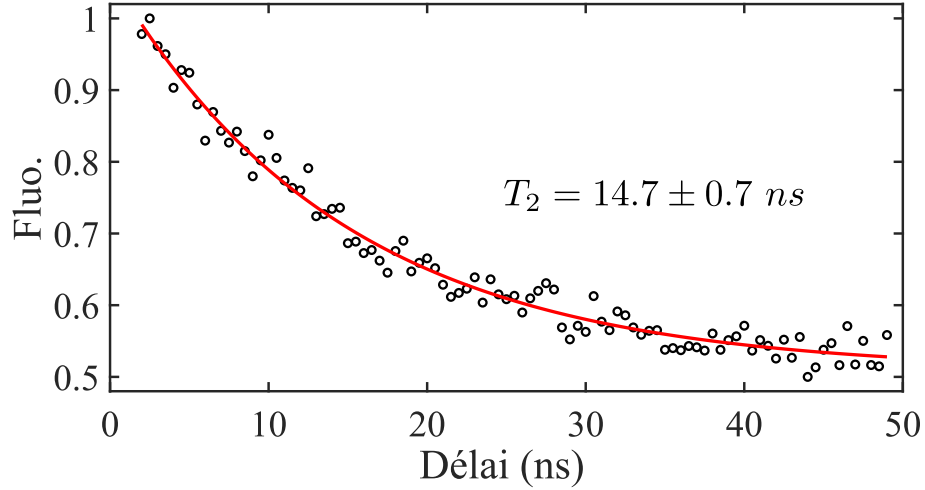


FIGURE 3.22 – **Mesure du temps de cohérence à 3 K.** Le temps d'intégration est de 60 mins et la résolution temporelle du signal de fluorescence de 256 ps. Barres d'erreur à 66%. Le signal est renormalisé entre 0.5 et 1 a posteriori pour une meilleure lisibilité.

On intègre alors l'intensité de fluorescence sur la zone grise dans la figure 3.21 a) et on trace son évolution en fonction du délai d'évolution libre (figure 3.22). On mesure un temps caractéristique $T_2 = 14.7 \pm 0.7 \text{ ns}$, obtenu par ajustement d'une exponentielle décroissante. Cette valeur, très proche de $2T_1$, est compatible avec l'absence de déphasage et de diffusion spectrale à 3 K. Il est important de noter que pour réaliser cette mesure il est nécessaire d'être parfaitement à résonance. En effet, d'après l'équation 3.11, le terme en $e^{-\tau/T_1}$ doit être pris en compte lorsque $\Delta\omega \neq 0$, réduisant le temps de décroissance de l'exponentielle mesurée. Pour connaître le critère sur le désaccord maximal admissible pour ne pas observer cet effet, nous avons regardé l'évolution théorique de ce déclin de fluorescence en fonction du désaccord comme présenté sur la figure 3.23 ci-dessous. On voit qu'à résonance le temps caractéristique théorique du déclin correspond à $T_2 = 14.4 \text{ ns}$ mais que celui-ci diminue rapidement avec le désaccord et ne vaut plus que $\approx 11 \text{ ns}$ pour un désaccord de $\pm 5 \text{ MHz}$, et $\approx 7 \text{ ns}$ pour un désaccord de $\pm 10 \text{ MHz}$. Notre mesure est faite avec un lambdamètre qui nous permet de pointer la fréquence de résonance de la molécule à $\pm 1 \text{ MHz}$ nous permettant de ne pas observer cet effet.

Une imprécision sur l'aire des impulsions optiques peut également causer une modification du temps de déclin comme le montre la figure 3.23 b). Ce paramètre est cependant beaucoup moins critique que le désaccord laser. En maximisant l'amplitude des franges de Ramsey pour calibrer l'aire du pulse, nous pouvons réaliser des impulsions $\pi/2$ avec

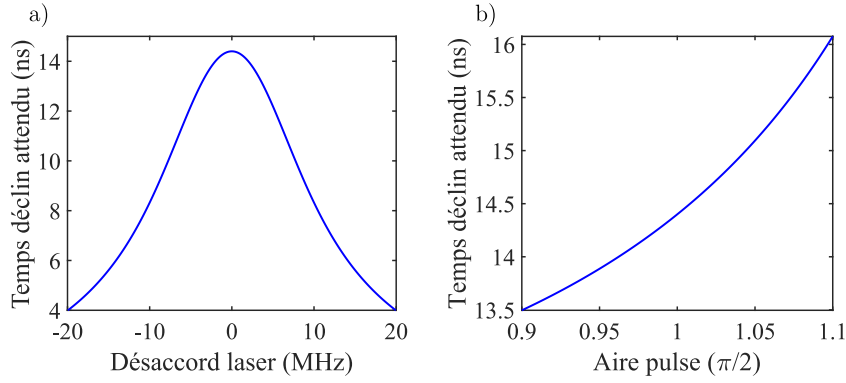


FIGURE 3.23 – **Effets des imperfections des impulsions sur le T_2 mesuré.** **a)** Simulation du temps caractéristique de décroissance attendu de la fluorescence, en fonction du désaccord laser. On a ici fixé $T_1 = 7.2$ ns et $T_2 = 2T_1$; **b)** Idem en fonction de l'aire des impulsions, à résonance.

une incertitude relative de 8% sur leur aire. Le taux d'extinction fini de l'EOM n'est pas problématique pour cette expérience. En effet, le fond des impulsions conduit à une population stationnaire de l'état excité de $\rho_{ee} \approx 0.01$, ce qui est sans incidence sur le résultat.

3.2.4 Temps de cohérence en fonction de la température

Pour évaluer ces émetteurs, il est intéressant de quantifier leur robustesse face à la température. Nous avons discuté des effets de la température sur le temps de cohérence dans le chapitre 1 et avons vu, que T_2 suivait une loi d'Arrhenius. Nous allons maintenant mesurer directement le temps de cohérence en fonction de la température, à l'aide de la séquence de Ramsey vue précédemment. Pour cela, la platine optique du cryostat est chauffée à l'aide d'une résistance chauffante (5W). La température est mesurée sur le porte échantillon par une thermistance. Elle est asservie en boucle fermée à l'aide d'un PID numérique fourni par le fabricant du cryostat. La figure 3.24 **a)** montre les mesures de T_2 entre 3 K et 10 K. On voit que T_2 reste stable jusqu'à environ 6 K puis s'éloigne de sa limite fondamentale, suivant une croissance exponentielle pouvant être décrite par une loi d'Arrhenius de la forme

$$\gamma(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} + \gamma_0 \quad (3.14)$$

où la largeur de raie sans déphasage $\frac{\gamma_0}{\pi}$ est fixée à 22.2 MHz (voir figure 1.7 **b)**). L'énergie d'activation mesurée est de $E_a = 42.9 \pm 0.8$ cm⁻¹, très proche de la valeur rapportée dans la littérature pour ce système [30]. Bien que la section efficace d'absorption de la molécule diminue avec T_2 (voir équation 1.3), cela ne modifie pas l'aire des impulsions, il n'est donc pas nécessaire, pour chaque température, de ré-ajuster l'intensité d'excitation pour maintenir l'aire des pulses à $\pi/2$. Les largeurs de raie homogènes (marqueurs en diamant) sont obtenues à partir d'une étude de la saturation de la molécule (similaire à celle montrée en figure 1.7, **b)** en chapitre 1) effectuée pour chaque température. Celles-ci sont également en bon accord avec les valeurs de T_2 mesurées. On note cependant que certaines valeurs des largeurs de raie (à 5 K, 6.7 K et 8 K) sont en dehors des barres d'erreur sur la mesure

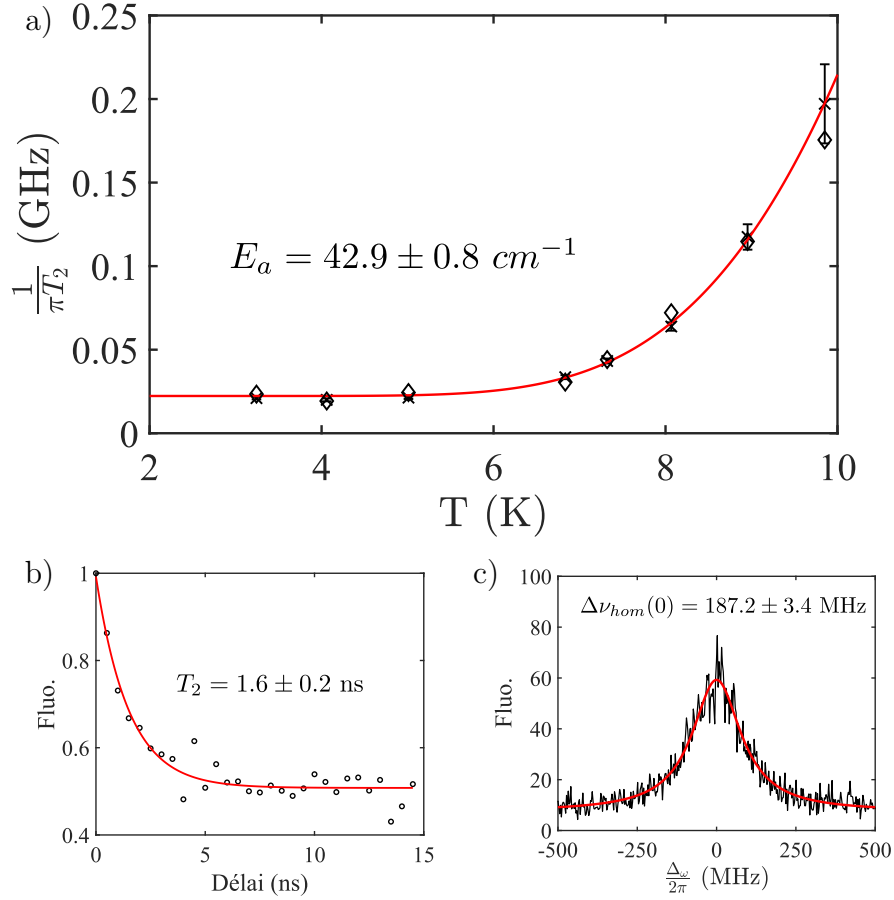


FIGURE 3.24 – **Mesure du temps de cohérence en fonction de la température.** **a)** Évolution de T_2 et de la largeur de raie homogène en fonction de la température. T_2 est rapporté en largeur spectrale (marqueurs cruciformes), et les marqueurs en diamant représentent la largeur de raie mesurée à partir des spectres d'excitation. Barres d'erreur sur T_2 à 66%. Pour chaque mesure, le temps d'intégration du signal de fluorescence est de 60 mins ; **b)** Mesure de T_2 à pour une température de 9.8 K. L'ajustement est réalisé sur les 30 premiers points uniquement pour une meilleure mesure de la décroissance ; **c)** Mesure de la largeur de raie homogène ($I = 0.2 I_{sat}$). La résolution est de 3 MHz pour un temps d'intégration par point de 5 ms. Le signal est sommé sur 20 spectres et les raies d'excitation ont été recentrées les unes par rapport aux autres avant la sommation.

de T_2 . On peut expliquer ces faibles désaccords par l'incertitude que nous avons sur l'aire des impulsions (8%), qui peut ajouter une légère erreur systématique sur chaque mesure.

La figure 3.24 **b)** montre la mesure de T_2 réalisée à une température $T = 9.8$ K. La mesure du déclin est effectuée par l'ajustement d'une exponentielle décroissante uniquement sur les 15 premières nanosecondes afin que le modèle s'ajuste sur la partie décroissante du signal et ne soit pas pollué par la partie plate. On mesure $T_2 = 1.6 \pm 0.2$ ns, ce qui correspond bien à la valeur de la largeur homogène montrée en figure 3.24 **c)**, aux barres d'erreur près.

Conclusion

Nous montrons dans ce chapitre que nous pouvons manipuler optiquement et de manière cohérente une molécule à des échelles de temps courtes devant $1/\Gamma$. Nous avons généré des impulsions optiques cohérentes en combinant un EOM et un AOM avec un taux d'extinction supérieur à 10^5 permettant d'adresser une molécule en régime impulsif à très forte intensité ($I = 6104 I_{sat}$) sans diminuer la profondeur de modulation des oscillations de Rabi par rapport au cas idéal. Grâce à ces modifications nous avons réalisé des oscillations de Rabi de fréquence 1.22 GHz (10 fois supérieure aux valeurs rapportées dans la littérature pour ce système) et de fidélité 0.97 ± 0.03 démontrant les propriétés optiques intéressantes des molécules pour la réalisation de qubits adressables à une cadence de l'ordre du GHz.

Nous avons montré que la méthode interférométrique de Ramsey permet de mesurer de manière directe le temps de cohérence T_2 , en très bon accord avec la mesure indirecte, via la largeur de raie. Tandis que les auteurs de la référence [74] ont montré une seule mesure de T_2 à 1.4 K, nous avons poussé cette méthode plus loin en mesurant T_2 à différentes températures, ce qui soutient la pertinence de cette méthode pour étudier la décohérence des molécules. Cependant, comme nous l'avons montré dans la figure 3.21 **b)** et **c)**, la séquence de Ramsey est sensible à la fois au déphasage pur et à la diffusion spectrale. Il serait néanmoins intéressant distinguer la participation de chacun de ces phénomènes. A cet effet, une méthode permettant de rephaser la molécule dans le plan $[u, v]$, telle que l'écho de photon, pourrait compenser la diffusion spectrale de basse fréquence (comparable à $1/T_2$) et quantifier la participation de chacun de ces processus dans le phénomène de décohérence, lorsqu'elle est effectuée en complément de la séquence de Ramsey.

Nous avons également essayé de réaliser une expérience d'écho de photon sur une molécule. Cependant, pour cette expérience, le taux d'extinction des impulsions est décisif, et le fond associé à l'EOM fausse le résultat. Il n'est pas possible d'utiliser l'AOM2 pour augmenter le taux d'extinction car pour mesurer la déclin des cohérences à des températures supérieures à 3 K les impulsions doivent être espacées par un temps de l'ordre de 1 ns les unes des autres, bien inférieur au temps de montée de descente de l'AOM2.

Chapitre 4

Couplage dipôle-dipôle cohérent entre systèmes à deux niveaux

Introduction

Nous avons jusqu'à présent réalisé des études sur des molécules individuelles. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à des paires de molécules couplées de manière cohérente via une interaction dipôle-dipôle optique. Les interactions entre dipôles sont déjà très étudiées dans la littérature. On pourra notamment citer le FRET (Förster Resonant Renergy Transfert) [145, 146], qui résulte des interactions de Van der Waals, et qui conduit à des échanges d'énergie entre une molécule donneuse et une molécule accepteuse. Si l'on choisit l'accepteur de sorte que ses états vibrationnels sont résonnants avec l'état excité du donneur, cela engendre un phénomène d'inhibition (*quenching*) de la fluorescence de la molécule donneuse [146, 147]. Comme la force de ce couplage décroît avec la distance intermoléculaire à la puissance 6, le taux de fluorescence du donneur peut être utilisé pour estimer avec précision sa distance par rapport à l'accepteur [148]. Ce phénomène s'observe surtout à température ambiante, lorsque la densité d'états vibrationnels peuplés est très élevée. Le FRET est cependant un couplage dissipatif et donc incohérent.

A l'inverse lorsque le donneur et l'accepteur sont identiques, le couplage dipôle-dipôle est dit *résonant* [22]. Ce sont alors les fonctions d'onde électroniques des molécules qui interagissent l'une avec l'autre donnant lieu à une interaction mutuelle cohérente. Cette interaction a été étudiée depuis les travaux pionniers de Kasha en 1969 [149] puis approfondis par les auteurs des références [47, 150, 151]. Sa première observation expérimentale sur des molécules a été rapportée en 2002 par l'équipe de V. Sandhogdhar [46] à température cryogénique, via sa signature spectrale; puis seulement en 2016 à température ambiante, via sa signature spatiale observée par microscopie à effet tunnel [152]. Depuis, des molécules en interaction cohérente ont pu être observées en 2019 [153] où elles interagissent via le mode optique d'une cavité en anneau. Cependant, seul un

couplage faible (23%) a pu être réalisé ne permettant pas d'observer d'effets collectifs.

Le couplage dipôle-dipôle résonant conduit à l'apparition d'états intriqués, qui, compte tenu des possibilités de manipulation cohérente des molécules démontrées au chapitre précédent, peuvent être utilisés pour des applications en informatique quantique.

Par ailleurs, des études menées sur les complexes collecteurs de lumière [154, 155, 156], qui sont des agrégats de molécules jouant un rôle clé dans la photosynthèse des plantes vertes, ont révélé l'existence d'un couplage cohérent entre molécules, même à température ambiante. La durée de vie de cette cohérence est de l'ordre de la centaine de femtosecondes [157, 158, 159], très au delà de la valeur attendue dans un bain thermique à 300 K. L'origine de cette anormalement longue durée de vie demeure aujourd'hui mal comprise. Afin de rendre raison de ce phénomène, il convient de commencer par étudier l'agrégat moléculaire le plus simple qui soit, dans l'environnement le moins hostile : deux molécules modélisées par des systèmes à deux niveaux, couplées de manière cohérente et à température cryogénique.

Dans cette optique, ce chapitre traite, d'un point de vue théorique, du couplage dipôle-dipôle résonant entre deux molécules à basse température. Nous commencerons par décrire ce système en termes de son hamiltonien puis nous verrons les propriétés des états intriqués qui découlent du couplage à l'aide d'une approche par équation maîtresse. Enfin nous prendrons en compte l'interaction laser et discuterons de la signature spectrale du système couplé.

4.1 Hamiltonien du système

Nous allons commencer, dans cette section, par décrire l'hamiltonien associé à deux molécules modélisées comme des systèmes à deux niveaux et couplées par interaction dipôle-dipôle. Cet hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = H_s + H_{dd} \quad (4.1)$$

où H_s représente l'hamiltonien associé à deux systèmes à deux niveaux indépendants et H_{dd} l'hamiltonien d'interaction dipôle-dipôle entre molécules. Nous allons analyser ces deux termes dans les paragraphes qui suivent

4.1.1 Système à 2×2 niveaux

Deux molécules indépendantes peuvent être décrites dans un espace de Hilbert donné par le produit tensoriel entre les sous-espaces associés à chaque molécule $\{|e_1\rangle, |g_1\rangle\} \otimes \{|e_2\rangle, |g_2\rangle\}$. Le résultat constitue un espace de Hilbert à quatre dimensions dans lequel les états propres du système sont $|e_1e_2\rangle$, $|g_1e_2\rangle$, $|e_1g_2\rangle$ et $|g_1g_2\rangle$, comme montré en figure 4.1 ci-dessous. L'hamiltonien associé aux deux molécules peut s'écrire

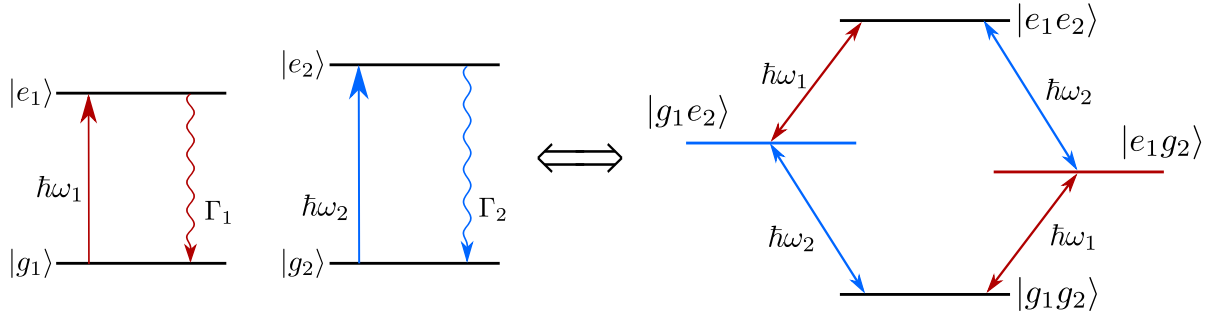


FIGURE 4.1 – **Modélisation des états de deux molécules indépendantes.** A gauche, deux molécules indépendantes caractérisées par les états $|g_1\rangle$, $|e_1\rangle$ et $|g_2\rangle$, $|e_2\rangle$, de fréquence de transition ω_1 et ω_2 . Elles peuvent se représenter par un système à 2×2 niveaux à droite. Les flèches représentent les transitions possibles dans le système.

$$H_s = \sum_i^{1,2} \hbar\omega_i S_i^+ S_i^- \quad (4.2)$$

où i dénote l'indice associé à chaque molécule et ω_i la fréquence de transition de chaque molécule. Les $S_i^\pm$ représentent les opérateurs de saut tels que

$$\begin{aligned} S_1^+ &= |e_1 e_2\rangle \langle g_1 e_2| + |e_1 g_2\rangle \langle g_1 g_2| \\ S_1^- &= |g_1 e_2\rangle \langle e_1 e_2| + |g_1 g_2\rangle \langle e_1 g_2| \\ S_2^+ &= |e_1 e_2\rangle \langle e_1 g_2| + |g_1 e_2\rangle \langle g_1 g_2| \\ S_2^- &= |e_1 g_2\rangle \langle e_1 e_2| + |g_1 g_2\rangle \langle g_1 e_2| \end{aligned} \quad (4.3)$$

Ces derniers sont des opérateurs unitaires qui correspondent à l'excitation (S_i^+) ou la dé-excitation (S_i^-) de la molécule i . Dans la base $\{|e_1 e_2\rangle, |g_1 e_2\rangle, |e_1 g_2\rangle, |g_1 g_2\rangle\}$, ces opérateurs s'écrivent

$$\begin{aligned} S_1^+ &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & S_1^- &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ S_2^+ &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & S_2^- &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.1.2 Interaction dipôle-dipôle

Nous allons maintenant discuter de l'interaction dipôle-dipôle optique entre deux molécules et traiterons ce problème dans la paradigme semi-classique. Dans ce point de vue l'interaction dipôle-dipôle peut se voir comme une molécule se situant dans le rayonnement dipolaire de l'autre et vice versa. Le champ $\vec{E}_i$ émis par la molécule i , calculé à la position

$\vec{r}_j$ de la molécule j , est donné par [46, 160, chap.9]

$$\vec{E}_i(\vec{r}_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ k_i^2 (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \vec{d}_i) \times \hat{\mathbf{r}}_{ij} \frac{e^{ik_i r_{ij}}}{r_{ij}} + \left\{ 3 [\hat{\mathbf{r}}_{ij} (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \vec{d}_i) - \vec{d}_i] \right\} \left(\frac{1}{r_{ij}^3} - \frac{ik_i}{r_{ij}^2} \right) e^{ik_i r_{ij}} \right\} \quad (4.5)$$

On a ici considéré les émetteurs comme ponctuels. ϵ_0 correspond à la permittivité du vide, $\vec{d}_i$ représente le moment dipolaire de la molécule i et $k_i = \frac{c}{\omega_i}$ à la norme du vecteur d'onde de son rayonnement. $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ représente la distance entre les deux émetteurs et $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_i}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$ correspond au vecteur unitaire orienté suivant la direction séparant les deux molécules. L'énergie d'interaction entre le champ $\vec{E}_i$ et le dipôle $\vec{d}_j$ est donnée par

$$\xi_{ij} = -\vec{d}_j \cdot \vec{E}_i(\vec{r}_j) \quad (4.6)$$

De plus, si $\omega_1 \approx \omega_2$, on peut vérifier que

$$\xi_{ij} = \xi_{ji} = \xi \quad (4.7)$$

On peut décomposer cette interaction en une partie conservative et une partie dissipative comme illustré dans la figure 4.2. La partie dissipative représente les échanges de photons

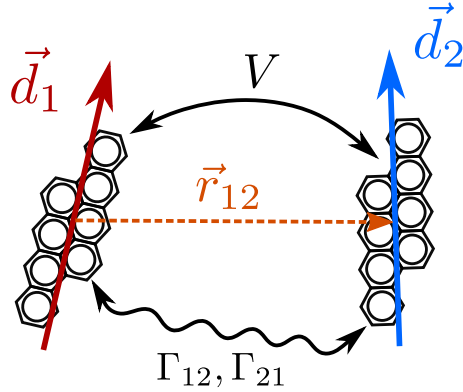


FIGURE 4.2 – **Représentation du couplage dipôle-dipôle entre deux molécules.** Les dipôles associés aux molécules 1 et 2 sont représentés par les flèches rouge et bleu. La double flèche ondulée représente les échanges d'énergie dissipatifs induits par l'émission spontanée, la double flèche en trait continu correspond à la partie conservative du couplage. $\vec{r}_{12}$ en orange représente le vecteur position de la molécule 2 par rapport à la molécule 1.

entre les deux émetteurs, *i.e.* le fait qu'un photon émis par une molécule soit ré-absorbé par l'autre. Elle est donnée par le taux de relaxation croisé Γ_{12} tel que

$$\hbar\Gamma_{12} = \hbar\Gamma_{21} = \text{Im}[\xi] \quad (4.8)$$

menant à [150]

$$\Gamma_{12} = \frac{3\sqrt{\Gamma_1\Gamma_2}}{4} \left\{ [(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) - (\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})] \frac{\sin(k_0 r_{12})}{k_0 r_{12}} + [(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) - 3(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})] \left[\frac{\cos^2(k_0 r_{12})}{(k_0 r_{12})^2} - \frac{\sin(k_0 r_{12})}{(k_0 r_{12})^3} \right] \right\} \quad (4.9)$$

Dans cette expression, Γ_i ($i = 1, 2$) correspond au taux d'émission spontanée associé à chaque molécule, donné par [150]

$$\Gamma_i = \frac{\omega_i^3 d_i^2}{6\pi\hbar c^3 \epsilon_0} \quad (i = 1, 2) \quad (4.10)$$

où c désigne la vitesse de la lumière.

La partie conservative est donnée par

$$\hbar V = \text{Re}[\xi] \quad (4.11)$$

avec [46, 47]

$$V = \frac{3\sqrt{\Gamma_1\Gamma_2}}{4} \left\{ - [(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) - (\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})] \frac{\cos(k_0 r_{12})}{k_0 r_{12}} + [(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) - 3(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})] \left[\frac{\sin(k_0 r_{12})}{(k_0 r_{12})^2} + \frac{\cos(k_0 r_{12})}{(k_0 r_{12})^3} \right] \right\} \quad (4.12)$$

V représente la constante de couplage dipôle-dipôle et s'interprète comme un échange de photons virtuels entre les deux molécules [161, 162]. Comme cet échange conserve l'énergie dans le système, il peut se représenter par un hamiltonien qui s'écrit

$$H_{dd} = \hbar \sum_{i \neq j}^{1,2} V S_i^- S_j^+ + H.c. \quad (4.13)$$

Le fait que les indices des opérateurs de saut en facteur de V , soit différents, traduit le fait qu'il s'agit d'un couplage entre les états $|e_1 g_2\rangle$ et $|g_1 e_2\rangle$. En effet, cette interaction étant conservative, elle ne peut pas, par elle seule, porter la paire de molécules dans l'état $|e_1 e_2\rangle$ ou dans l'état $|g_1 g_2\rangle$ étant donné que cela impliquerait un apport ou une perte d'énergie dans le système [47].

On remarque que les expressions de Γ_{12} et V dépendent toutes deux de la distance r_{12} entre molécules. Or leur valeur ne devient comparable à Γ_i que lorsque $r_{12} \ll \lambda$. On peut alors simplifier leur expression en faisant tendre $k_0 r_{12}$ vers 0, ce qui donne

$$\Gamma_{12} = \sqrt{\Gamma_1 \Gamma_2} (\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) \quad (4.14)$$

et

$$V = \frac{3\sqrt{\Gamma_1\Gamma_2}}{4(k_0r_{12})^3} [(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) - 3(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})] \quad (4.15)$$

Pour dériver ces expressions, nous avons ici utilisé une approche classique, mais une approche intégralement quantique fournirait les mêmes résultats [150, 151]. On remarque que lorsque $\hat{\mathbf{d}}_1 \perp \hat{\mathbf{d}}_2$ le taux de relaxation croisé Γ_{12} s'annule, ce qui est intuitif puisque les photons émis par une molécule ne peuvent plus être absorbés par l'autre. Par ailleurs, on voit que V s'exprime de la même façon que l'interaction dipôle-dipôle coulombienne statique [160, chap. 4]. La force de couplage décroît avec le cube de la distance entre molécules et devient comparable à Γ_i lorsque la distance entre molécules est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La partie de l'expression de V contenant les termes vectoriels représente la configuration spatiale des émetteurs. Nous allons la traiter plus en détail dans le paragraphe suivant.

4.1.3 Influence de l'orientation des molécules

La configuration spatiale des molécules a un impact à la fois sur l'amplitude du couplage ainsi que sur son signe. On peut la représenter à l'aide du vecteur $\vec{r}_{12}$ et de trois angles ψ , φ , et η comme montré dans la figure 4.3 **a**) ci-dessous. On a choisi le repère de sorte que les deux molécules soient contenues dans le plan yz et que $\vec{d}_1$ soit parallèle à l'axe z . On peut alors rendre compte de toutes les configurations spatiales possibles des deux émetteurs. Dans cette représentation on a

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{d}}_1 &= \hat{\mathbf{z}} \\ \hat{\mathbf{d}}_2 &= \sin(\varphi) \sin(\eta) \cdot \hat{\mathbf{x}} + \sin(\varphi) \cos(\eta) \cdot \hat{\mathbf{y}} + \cos(\varphi) \cdot \hat{\mathbf{z}} \\ \hat{\mathbf{r}}_{12} &= \sin(\psi) \cdot \hat{\mathbf{y}} + \cos(\psi) \cdot \hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (4.16)$$

où $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ et $\hat{\mathbf{z}}$ représentent les vecteurs unitaires porteur des axes x , y et z . La dépendance de V avec la configuration spatiale des molécules, est contenue dans les termes vectoriels de l'équation 4.15. Pour la représenter, nous posons

$$C(\psi, \varphi, \eta) = (\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) - 3(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}) \quad (4.17)$$

La figure 4.3 **b**), **c**) et **d**) montrent le comportement de ce terme dans trois cas de figure différents qui sont représentatifs de l'influence que peut avoir la configuration spatiale des molécules sur la constante de couplage.

Dans le panneau **b**), les molécules partent d'une configuration parallèle avec les dipôles alignés suivant $\vec{r}_{12}$ ($C(0, 0, 0)$). La constante de couplage est alors négative et on parle de *configuration J*. On regarde l'évolution de C lorsque l'on fait varier φ , *i.e.* lorsque l'on fait tourner la molécule 2 sur elle-même. V se rapproche alors de 0, jusqu'à s'annuler pour $\varphi = \pi/2$, les dipôles sont alors orthogonaux.

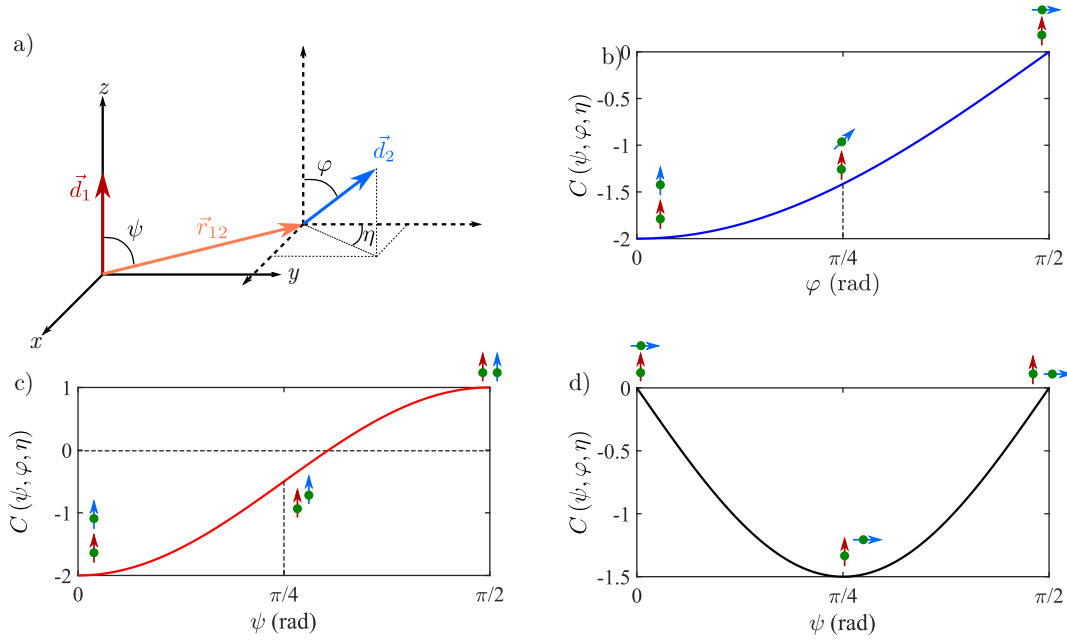


FIGURE 4.3 – **Influence de la configuration des molécules sur la constante de couplage.** a) Représentation de la configuration spatiale des molécules. ϕ correspond à l'angle entre z et $\vec{d}_2$ et η à l'angle entre $\vec{d}_2$ et y , projeté dans le plan xy . ψ représente l'angle que forme $\vec{r}_{12}$ avec l'axe z ; b) Effet de l'orientation des molécules sur le couplage dipôle-dipôle en fonction de l'angle ϕ en partant de la configuration $C(0, 0, 0)$; c) en fonction de l'angle ψ en partant de la configuration $C(0, 0, 0)$ d) en fonction de l'angle ψ en partant de la configuration $C(0, \pi/2, 0)$.

En figure 4.3 c) les émetteurs partent de la configuration J et on fait varier l'angle ψ , ce qui revient à faire tourner la molécule 2 autour de la molécule 1 en maintenant les deux dipôles parallèles. Pour $\psi = \pi/2$ la constante de couplage est positive et on parle de *configuration H*. On note que pour une certaine valeur de ψ , la constante de couplage s'annule, quelque soit la distance entre molécules, alors même que les deux dipôles sont parallèles. Cette situation survient lorsque $\psi = \cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \approx 54.74^\circ$.

Enfin la figure 4.3 d) montre l'évolution de C lorsque l'on fait varier ψ en partant d'une orientation perpendiculaire entre dipôles. De manière surprenante, entre 0 et $\pi/2$ la constante de couplage est différente de 0 alors même que les dipôles sont perpendiculaires l'un à l'autre. Cette observation est contre-intuitive puisque les molécules sont ici couplées, via leur dipôle, à des modes orthogonaux du champ électromagnétique. On ne s'attendrait donc pas à voir d'échange d'énergie entre molécules dans cette situation. Cependant, le couplage dipôle-dipôle est médié par un échange de photons virtuels entre molécules. Or la polarisation de ces derniers se projette également sur la direction non transverse [163, 164, chap. 20], expliquant la valeur non-nulle de V . A l'inverse, les photons réels ne peuvent se propager qu'avec une polarisation transverse et le taux de relaxation croisé, quant à lui, reste donc systématiquement nul dès lors que les dipôles sont orthogonaux.

4.2 États intriqués

Comme nous l'avons vu en section 4.1, l'interaction dipôle-dipôle engendre un couplage entre les états $|e_1g_2\rangle$ et $|g_1e_2\rangle$ correspondant à des termes non-diagonaux dans l'hamiltonien du système. Ces termes conduisent à de nouveaux états propres ainsi qu'à de nouvelles énergies propres dont nous allons déterminer les expressions à partir de la diagonalisation de l'hamiltonien. Nous verrons ainsi que le couplage dipôle-dipôle conduit à l'apparition d'états intriqués. Nous allons ici considérer le système couplé en l'absence d'excitation laser.

4.2.1 Diagonalisation de l'hamiltonien

Dans la base $\{|e_1e_2\rangle, |g_1e_2\rangle, |e_1g_2\rangle, |g_1g_2\rangle\}$ et en l'absence d'excitation laser, l'hamiltonien $\hat{H} = H_s + H_{dd}$ sous forme matricielle s'exprime

$$\hat{H} = \hbar \begin{bmatrix} (\omega_1 + \omega_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_2 & V & 0 \\ 0 & V^* & \omega_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.18)$$

Les nouveaux états propres du système s'obtiennent à partir de la diagonalisation de la matrice 2×2 : $\hbar \begin{bmatrix} \omega_2 & V \\ V^* & \omega_1 \end{bmatrix}$, ce qui donne

$$\begin{aligned} |E\rangle &= |e_1e_2\rangle \\ |S\rangle &= \alpha |g_1e_2\rangle + \beta |e_1g_2\rangle \\ |A\rangle &= \alpha |e_1g_2\rangle - \beta |g_1e_2\rangle \\ |G\rangle &= |g_1g_2\rangle \end{aligned} \quad (4.19)$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{(\delta/2 + \Lambda)^2}{(\delta/2 + \Lambda)^2 + V^2}} \\ \beta &= \sqrt{\frac{V^2}{(\delta/2 + \Lambda)^2 + V^2}} \end{aligned} \quad (4.20)$$

où $\delta = \omega_1 - \omega_2$ représente le désaccord entre molécules, $\Lambda = \sqrt{(\delta/4)^2 + V^2}$ et $\alpha^2 + \beta^2 = 1$. Le couplage donne ainsi lieu à deux nouveaux états propres intermédiaires $|S\rangle$ et $|A\rangle$. On remarque que, lorsque β est différent de 0, $|S\rangle$ et $|A\rangle$ sont des états intriqués : ils ne sont pas factorisables par un produit tensoriel entre des états associés aux molécules indépendantes. Les états $|S\rangle$ et $|A\rangle$ sont maximalement intriqués lorsque $\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$. On peut voir, à partir de l'équation 4.20 que cela se produit lorsque $\delta = 0$, pour n'importe quelle valeur de V non-nulle. Dans cette situation $|S\rangle$ et $|A\rangle$ correspondent aux états de

Bell

$$\begin{aligned} |S\rangle &= |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|g_1 e_2\rangle + |e_1 g_2\rangle) \\ |A\rangle &= |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_1 g_2\rangle - |g_1 e_2\rangle) \end{aligned} \quad (4.21)$$

L'état $|+\rangle$ peut s'interpréter classiquement comme les deux dipôles oscillants en phase l'un avec l'autre et est donc qualifié de *symétrique*. À l'inverse l'état $|-\rangle$ peut se voir comme les deux dipôles battant en opposition de phase et correspond donc à un état *antisymétrique*. Le degré d'intrication noté P_E peut se définir, dans un système bipartite, à partir d'une décomposition des états $|S\rangle$ et $|A\rangle$ en une composante factorisable $|\psi_{fact}\rangle$ et une composante maximalement intriquée $|\psi_{Bell}\rangle$, orthogonales entre elles. La décomposition dans cette base est de la forme $p|\psi_{Bell}\rangle + \sqrt{1-p^2}e^{i\phi}|\psi_{fact}\rangle$ avec p et ϕ réels et $P_E = p^2 = 2|\alpha\beta|$ [165]. Le système est maximalement intriqué lorsque $P_E = 1$ et complètement séparable lorsque $P_E = 0$.

Enfin les énergies propres de l'hamiltonien $\hat{H}$ valent :

$$\begin{aligned} E_E &= 2\hbar\omega_0 \\ E_S &= \hbar(\omega_0 \pm \Lambda) \\ E_A &= \hbar(\omega_0 \mp \Lambda) \\ E_G &= 0 \end{aligned} \quad (4.22)$$

avec $\omega_0 = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2)$. Le signe du deuxième terme dans les expressions de E_S et E_A dépend du signe de V comme expliqué dans la figure 4.4 ci-dessous. En configuration H, si le système est dans l'état symétrique (figure 4.4 **a**)) le dipôle de la molécule i ($\vec{d}_i$) est en opposition de phase avec le champ rayonné par la molécule j ($\vec{E}_j$) résultant en un décalage $-\vec{d}_i \cdot \vec{E}_j > 0$ du niveau d'énergie. En revanche, $\vec{d}_i$ et $\vec{E}_j$ sont en phase lorsque le système est dans l'état antisymétrique, (figure 4.4 **b**)) on a alors $-\vec{d}_i \cdot \vec{E}_j < 0$. Il en résulte qu'en configuration H, l'état symétrique possède une énergie supérieure à celle de l'état antisymétrique. À l'inverse, en configuration J, (figure 4.4 **c**) et **d**)), la situation inverse se produit menant à une énergie plus élevée de l'état antisymétrique.

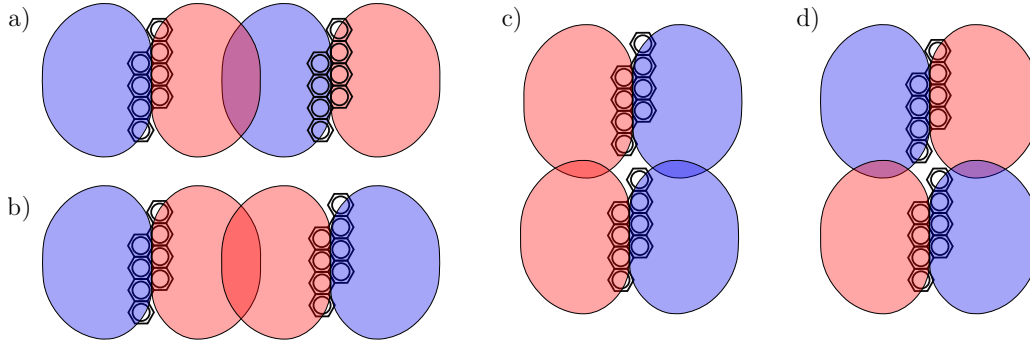


FIGURE 4.4 – **Représentation schématique du champ émis par chaque molécule dans différentes configurations spatiales.** Les parties bleue et rouge représentent des champs émis de signe opposé. **a)** Paire de molécules en configuration H avec les deux dipôles oscillant en phase l'un avec l'autre (état symétrique). Le champ émis par une molécule est en opposition de phase avec le dipôle de l'autre ; **b)** Configuration H avec les deux dipôles oscillant en opposition de phase (état antisymétrique). Le champ émis par une molécule est en phase avec le dipôle de l'autre ; **c)** Configuration J dans l'état symétrique. Le champ émis par une molécule est en phase avec le dipôle de l'autre ; **d)** Configuration J dans l'état antisymétrique. Le champ émis par une molécule est en opposition de phase avec le dipôle de l'autre.

La figure 4.5 **b)** et **c)** ci-dessous montre le diagramme d'énergie de la paire couplée dans ces deux situations.

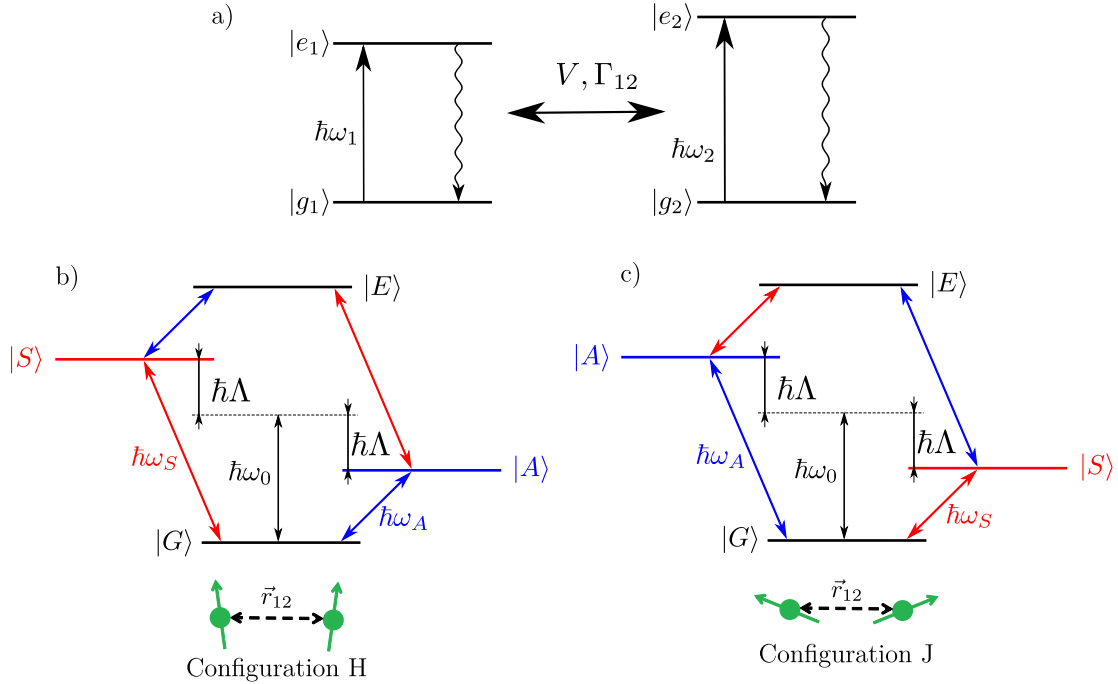


FIGURE 4.5 – **Diagramme d'énergie associée à la paire de molécules couplées.** **a)** Diagramme de deux molécules individuelles la double flèche au centre représente l'interaction dipôle-dipôle ; **b)** Diagramme d'énergie pour une paire couplées en configuration H, les flèches rouge et bleue désignent les transitions optiques possibles du système ; **c)** Idem en configuration J, les niveaux d'énergie des états intriqués sont inversés par rapport à la configuration H.

4.2.2 Équation maîtresse

La méthode généralement employée pour décrire l'évolution d'un système ouvert consiste à utiliser l'équation maîtresse de Lindblad [47, 150] dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$\dot{\rho} = \mathcal{L}_{nd} + \mathcal{L}_d \quad (4.23)$$

où

$$\mathcal{L}_{nd} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (4.24)$$

et

$$\mathcal{L}_d = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,2} \Gamma_{ij} \left(S_i^+ S_j^- \rho + \rho S_i^+ S_j^- - 2 S_j^- \rho S_i^+ \right) \quad (4.25)$$

On reconnaît dans l'expression de $\mathcal{L}_{nd}$, le liouvillien qui représente la partie conservative de l'évolution du système et $\mathcal{L}_d$ qui représente la partie dissipative et qui contient les termes relatifs à l'émission spontanée, notés Γ_{ij} , où $\Gamma_{11} = \Gamma_1$ et $\Gamma_{22} = \Gamma_2$. ρ représente l'opérateur densité associé à la paire de molécules, donné dans la base $\{|e_1 e_2\rangle, |g_1 e_2\rangle, |e_1 g_2\rangle, |g_1 g_2\rangle\}$, par

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{ee,ee} & \rho_{ee,ge} & \rho_{ee,eg} & \rho_{ee,gg} \\ \rho_{ge,ee} & \rho_{ge,ge} & \rho_{ge,eg} & \rho_{ge,gg} \\ \rho_{eg,ee} & \rho_{eg,ge} & \rho_{eg,eg} & \rho_{eg,gg} \\ \rho_{gg,ee} & \rho_{gg,ge} & \rho_{gg,eg} & \rho_{gg,gg} \end{bmatrix} \quad (4.26)$$

et on a ici

$$H = \hat{H} = H_s + H_{dd} \quad (4.27)$$

L'équation de Lindblad est la forme la plus générale de l'évolution d'un système ouvert qui satisfasse les conditions d'hermiticité, d'unité de la trace, et de positivité des valeurs propres de l'opérateur densité [166]. Elle est valable dans l'approximation de Born-Markov [167, 168, chap. 17] qui consiste à considérer que l'état du bain n'influe sur pas l'évolution du système considéré, où du moins pas en un temps comparable aux temps typiques d'évolution du système. La résolution de l'équation de Lindblad, appliquée à un système à deux niveaux est équivalente aux équations de Bloch (équation 1.15 du chapitre 1). Néanmoins elle se généralise sans peine à un espace de Hilbert à N^2 dimensions, N étant le nombre de systèmes à deux niveaux en interaction.

4.2.3 Sub- et super- radiance des états intriqués

Nous allons, dans ce paragraphe, calculer les taux de relaxation des nouveaux états intriqués et nous allons montrer qu'ils se retrouvent modifiés par rapport au taux d'émission radiatif d'une molécule isolée. Pour ce faire, nous résolvons l'équation de Lindblad en ne tenant compte que de la partie dissipative qui est donnée par $\mathcal{L}_d$. En résolvant l'équation 4.25, le taux de relaxation de $|S\rangle$ noté Γ_S est donnée par

$$\Gamma_S = |\langle S | \mathcal{L}_d | S \rangle|, \quad (4.28)$$

en prenant $\rho = |S\rangle\langle S|$. De même, le taux de relaxation de $|A\rangle$, noté Γ_A , s'obtient en résolvant

$$\Gamma_A = |\langle A | \mathcal{L}_d | A \rangle|. \quad (4.29)$$

avec $\rho = |A\rangle\langle A|$. Le calcul, réalisé de manière analytique permet d'aboutir aux expressions

$$\begin{aligned} \Gamma_S &= \alpha^2\Gamma_2 + \beta^2\Gamma_1 + 2\alpha\beta\Gamma_{12} \\ \Gamma_A &= \alpha^2\Gamma_1 + \beta^2\Gamma_2 - 2\alpha\beta\Gamma_{12} \end{aligned} \quad (4.30)$$

On peut donc voir que le couplage dipôle-dipôle engendre une modification du taux de relaxation de ses états propres, *i.e.* une modification de leur couplage aux modes du vide électromagnétique. Le taux d'émission spontanée de $|S\rangle$ est augmenté par rapport à celui d'une molécule individuelle, on parle alors de *superradiance* et celui de $|A\rangle$ est diminué, on parle alors de *subradiance*. Si les deux molécules sont identiques et parallèles ($\omega_1 = \omega_2$, $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma_0$ et $\vec{d}_1 // \vec{d}_2$) alors $\Gamma_S = 2\Gamma_0$ correspondant à une durée de vie $\tau_S = T_1/2$. De même, Γ_A atteint sa limite fondamentale de 0 et τ_A tend vers l'infini. Notons qu'un degré d'intrication maximal n'est pas un critère suffisant pour observer le phénomène de sub- et super-radiance. En effet, le terme en Γ_{12} dans les équations 4.30 montre qu'en plus d'être couplés et à résonance, les dipôles des molécules ne doivent pas être perpendiculaires entre eux pour observer une modification des durées de vie.

L'équation 4.25 peut également être utilisée pour calculer les taux de relaxations depuis l'état $|E\rangle$. Comme il ne s'agit pas d'un état intriqué, son taux de relaxation total correspond au double de celui d'une molécule individuelle tel que

$$\Gamma_E = \Gamma_1 + \Gamma_2 = \Gamma_S + \Gamma_A \quad (4.31)$$

Cependant on peut différencier les relaxations de type $|E\rangle \rightarrow |S\rangle$ et $|E\rangle \rightarrow |A\rangle$. Par un procédé analogue au calcul de Γ_S et Γ_A , on peut calculer

$$\begin{aligned} \Gamma_{|E\rangle \rightarrow |S\rangle} &= |\langle S | \mathcal{L}_d | E \rangle| \\ \Gamma_{|E\rangle \rightarrow |A\rangle} &= |\langle A | \mathcal{L}_d | E \rangle| \end{aligned} \quad (4.32)$$

en prenant $\rho = |E\rangle\langle E|$. On obtient les taux de relaxation depuis l'état $|E\rangle$

$$\begin{aligned} \Gamma_{|E\rangle \rightarrow |S\rangle} &= \alpha^2\Gamma_1 + \beta^2\Gamma_2 + 2\alpha\beta\Gamma_{12} \\ \Gamma_{|E\rangle \rightarrow |A\rangle} &= \alpha^2\Gamma_2 + \beta^2\Gamma_1 - 2\alpha\beta\Gamma_{12} \end{aligned} \quad (4.33)$$

On note que ces expressions ont la même forme que Γ_S et Γ_A et si on a $\Gamma_1 = \Gamma_2$ alors on a $\Gamma_{S/A} = \Gamma_{|E\rangle \rightarrow |S\rangle}$. Les taux de relaxations des différents états du système sont synthétisés dans la figure 4.6 ci-dessous. On a ici admis que le taux de décroissance des deux molécules est identique, *i.e.* $\Gamma_1 = \Gamma_2$.

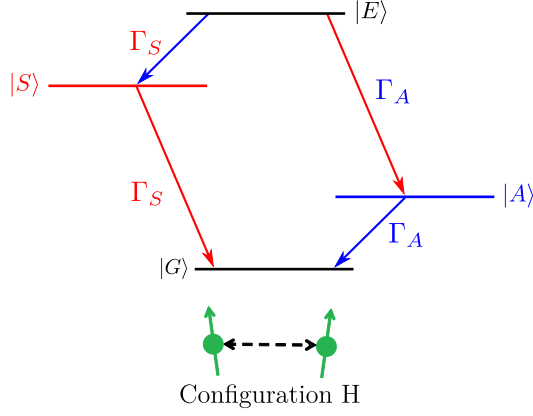


FIGURE 4.6 – Taux de relaxation associé à chaque transition.

4.2.4 Prise en compte des états vibrationnels

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, les molécules ne sont pas des systèmes à deux niveaux parfaits. En effet, en plus de leur transition électronique, s'ajoutent des transitions décalées vers le rouge induites par la présence d'un facteur combiné de Debye-Waller/Franck-Condon $\alpha_{DW/FC}$ (C.f. chapitre 1, section 1.1), comme on peut le voir dans la figure 4.7 ci-dessous. Le taux de relaxation des états vibrationnels Γ_{vib} (en marron sur

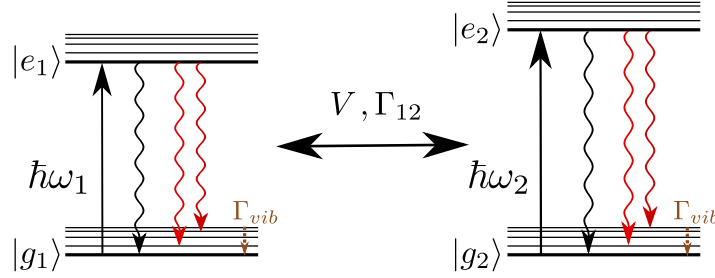


FIGURE 4.7 – Représentation de deux molécules en tenant compte des états vibrationnels associés à chaque molécule indépendante.

la figure) est très élevé comparé à V (les niveaux vibrationnels ont une durée de vie de l'ordre de la dizaine de picosecondes). Le temps de cohérence des états vibrationnels est donc très court comparé à $1/V$. Par conséquent, les molécules ne sont couplées que via leur ZPL. En tenant compte de cet effet, la constante de couplage s'écrit

$$V = \alpha_{DW/FC} \frac{3\sqrt{\Gamma_1\Gamma_2}}{4(k_0 r_{12})^3} \left[(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) - 3(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}) \right] \quad (4.34)$$

et le taux de relaxation croisé devient

$$\Gamma_{12} = \alpha_{DW/FC} \sqrt{\Gamma_1\Gamma_2} (\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2) \quad (4.35)$$

et va donc limiter la sub- et la super-radiance des états intriqués. Dans le cas de dipôles parfaitement parallèles, maximalement intriqués et identiques, les taux de relaxation des

états sub- et super-radiant deviennent

$$\begin{aligned}\Gamma_S &= \Gamma_0(1 + \alpha_{DW/FC}) \\ \Gamma_A &= \Gamma_0(1 - \alpha_{DW/FC})\end{aligned}\tag{4.36}$$

où l'on a noté $\Gamma_0 = \sqrt{\Gamma_1\Gamma_2}$. Nous avons mesuré, au chapitre 1, $\alpha_{DW/FC} \approx 0.3$ pour des molécule de DBATT piégées dans du naphthalène. En prenant $T_1 = 8$ ns, on trouve pour valeur limite des durées de vie : $\tau_S = 6.2$ ns et $\tau_A = 11.4$ ns, dans le cas le plus idéal.

4.3 Spectre d'excitation

Dans cette section nous allons analyser le spectre d'excitation d'une paire de molécules couplées par interaction dipôle-dipôle. Nous allons aborder la résolution numérique de l'équation maitresse du système qui permet de déterminer son état stationnaire et de calculer l'intensité de la fluorescence décalée vers le rouge. Pour ce faire, nous devons intégrer dans le modèle, l'hamiltonien H_L d'interaction laser avec le système couplé, que nous adjoignons de manière semi-classique, tel que l'hamiltonien total s'écrit

$$H = H_s + H_{dd} + H_L\tag{4.37}$$

avec

$$H_L = \hbar \sum_i^{1,2} \left(\Omega_i S_i^+ e^{i\omega_L t} + H.c. \right)\tag{4.38}$$

où Ω_i représente la pulsation de Rabi vue par la molécule i . Pour une paire de molécules, Ω_1 et Ω_2 doivent être complexes afin de prendre en compte la différence de phase entre le champ d'excitation vue par la molécule 1 et celui vu par la molécule 2. ω_L représente la fréquence d'excitation. On peut exprimer explicitement l'hamiltonien comme suit :

$$\begin{aligned}H &= \hbar\omega_0 (|E\rangle \langle E| - |G\rangle \langle G|) + \hbar\Lambda (|S\rangle \langle S| - |A\rangle \langle A|) \\ &\quad - \hbar \left\{ [(\alpha\Omega_1 + \beta\Omega_2) |E\rangle \langle S| + (\alpha\Omega_2 + \beta\Omega_1) |S\rangle \langle G|] e^{i\omega_L t} \right. \\ &\quad \left. + [(\alpha\Omega_2 - \beta\Omega_1) |E\rangle \langle A| - (\beta\Omega_2 - \alpha\Omega_1) |A\rangle \langle G|] e^{i\omega_L t} + H.c. \right\}\end{aligned}\tag{4.39}$$

Afin de résoudre l'équation maîtresse avec une excitation laser, il convient d'éliminer la dépendance temporelle induite par H_L en effectuant un passage de l'hamiltonien dans la base tournante (voir Annexe D). L'hamiltonien dans la base $\{|e_1e_2\rangle, |g_1e_2\rangle, |e_1g_2\rangle, |g_1g_2\rangle\}$ tournant à la fréquence ω_L , s'écrit alors [47]

$$\widetilde{H} = \hbar \begin{pmatrix} \Delta/2 & \Omega_1 & \Omega_2 & 0 \\ \Omega_1^* & \delta/2 & V & \Omega_2 \\ \Omega_2^* & V^* & -\delta/2 & \Omega_1 \\ 0 & \Omega_2^* & \Omega_1^* & -\Delta/2 \end{pmatrix}\tag{4.40}$$

où $\Delta = \omega_1 + \omega_2 - 2\omega_L$.

Dans le cas particulier du calcul du spectre d'excitation, on ne s'intéresse qu'à l'état du système aux temps longs. Nous pouvons donc, comme nous l'avons fait dans la section 2 du chapitre 1, calculer uniquement l'état stationnaire de ρ donné pour $\dot{\rho} = 0$.

Au cours de l'acquisition d'un spectre d'excitation, on ne collecte que la fluorescence décalée vers le rouge. Cela correspond aux photons incohérents émis par les molécules. Nous n'avons donc pas besoin de prendre en compte les phénomènes d'interférences qui surviennent entre les champs rayonnés par les deux dipôles [169], qui ne concernent que les relaxations purement électroniques.

Le spectre d'excitation est obtenu en calculant la population stationnaire des états excités en les pondérant par leur taux de relaxation respectif. Pour des raisons de simplicité, on se place dans la base $\{|e_1e_2\rangle, |g_1e_2\rangle, |e_1g_2\rangle, |g_1g_2\rangle\}$ pour résoudre le calcul. $|e_1g_2\rangle$ et $|g_1e_2\rangle$ ont un taux de relaxation de Γ_0 , et $|e_1e_2\rangle$ de $2\Gamma_0$. On a donc

$$I_{fluo} \propto 2\rho_{ee,ee} + \rho_{ge,ge} + \rho_{eg,eg} \quad (4.41)$$

D'avantage de détails sur la résolution numérique de l'équation maîtresse peuvent être trouvés en Annexe D. Le spectre d'excitation s'obtient ainsi en calculant I_{fluo} en fonction de ω_L . On peut voir dans la figure 4.8 ci-dessous, une simulation du spectre d'excitation d'une paire de molécules indépendantes (**a**) et **b**) et couplées (**c**) et **d**)

Dans cette simulation et celles qui vont suivre, les paramètres $V, \Delta, \delta, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \omega_L$ sont tous exprimés en unité de Γ_0 , Δ_ω correspond à $\omega_L - \omega_0$, et pour la simplicité, nous avons fixé la convention $\hbar = 1$.

Dans le cas non-couplé, on voit, à faible et forte intensité, deux pics similaires en amplitude et en largeur, de forme lorentzienne, correspondant à deux molécules indépendantes. En revanche, dans le cas couplé, on note que les pics latéraux, qui sont associés aux transitions symétrique et antisymétrique, possèdent des largeurs et amplitudes différentes dues à leur durée de vie différente mais aussi, comme nous le verrons au paragraphe suivant, à des règles de sélection optique. Par ailleurs un pic additionnel à $\Delta_\omega = 0$ apparaît. Celui-ci est dû à l'émergence d'une transition à deux photons entre les états $|G\rangle$ et $|E\rangle$ induite par le couplage, qui apparaît en vert en figure 4.8 **e**).

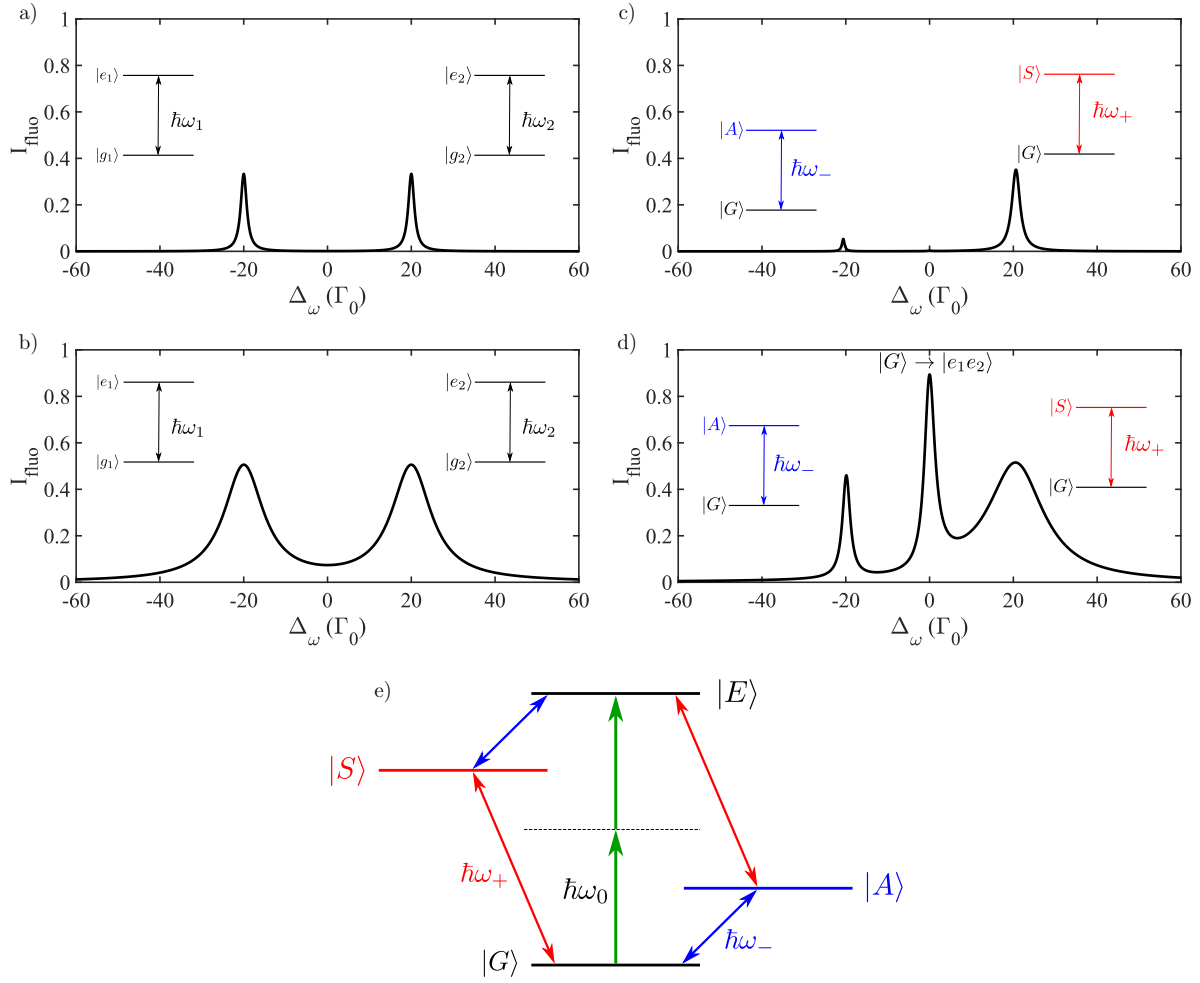


FIGURE 4.8 – **Signature spectrale du couplage dipôle-dipôle.** **a)** Spectre d'excitation de deux molécules indépendantes, $V = 0, \Gamma_{12} = 0, \Omega_1 = 0.5, \Omega_2 = 0.5, \delta = 40$; **b)** Idem avec $\Omega_1 = 4, \Omega_2 = 4$; **c)** Spectre d'excitation de deux molécules couplées en configuration H, $V = 20, \Gamma_{12} = 0.3, \Omega_1 = 0.5, \Omega_2 = 5, \delta = 10$; **d)** Idem avec $\Omega_1 = 4, \Omega_2 = 4$; **e)** Mise en évidence de la transition à deux photons.

Dans les deux paragraphes suivants, nous allons analyser plus en détail chacune de ces trois résonances en trouvant une expression permettant de déterminer leur forme.

4.3.1 Résonance des états symétrique et antisymétrique

La forme des résonances latérales du spectre d'une paire couplée peut se déduire facilement si l'on considère $\Omega_i \ll \Lambda$. De la sorte, on peut considérer que les transitions $|G\rangle \rightarrow |A\rangle$ et $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$ peuvent se traiter comme une transition dans un système à deux niveaux possédant un couplage laser que l'on notera $\Omega_{S/A}$ et un taux de décroissance $\Gamma_{A/S}$. Les expressions des $\Omega_{S/A}$ se déduisent facilement à partir de l'hamiltonien H dans l'équation 4.39 et on voit que

$$\begin{aligned}\Omega_S &\propto \langle S | H | G \rangle \propto \alpha\Omega_2 + \beta\Omega_1 \\ \Omega_A &\propto \langle A | H | G \rangle \propto \alpha\Omega_1 - \beta\Omega_2\end{aligned}\tag{4.42}$$

On note alors l'apparition de règles de sélection optiques : lorsque $\Omega_1 = \Omega_2$ et que $P_E = 1$, l'état antisymétrique ne peut plus être excité, et réciproquement si $\Omega_1 = -\Omega_2$, c'est l'état symétrique qui ne peut plus être excité. On peut classiquement expliquer ce phénomène par le fait que le cas $\Omega_1 = \Omega_2$ correspond à une excitation des molécules par un champ de même amplitude et de même phase, ce qui force les dipôles à osciller en phase. Inversement, si $\Omega_1 = -\Omega_2$, cela signifie que les deux molécules voient une excitation de même amplitude mais en opposition de phase, ce qui force les dipôles à osciller de manière antisymétrique.

Les $\Gamma_{S/A}$ étant donnés dans les équations 4.30, on peut se servir des équations de Bloch du chapitre 1 pour extraire l'amplitude et la largeur des pics associés à ces transitions. On trouve alors :

$$I_{S/A}(\Delta_\omega) \propto \frac{\Omega_{S/A}^2}{4(\Delta_\omega \pm \Lambda)^2 + \Gamma_{S/A}^2 + 2\Omega_{S/A}^2} \quad (4.43)$$

Où $I_{S/A}$ désigne l'intensité de fluorescence occasionnée par l'excitation de $|S\rangle$ ou de $|A\rangle$.

On retrouve bien une forme lorentzienne, dont l'amplitude vaut $\frac{\Omega_{S/A}^2}{\Gamma_{S/A}^2 + 2\Omega_{S/A}^2}$ et dont la

largeur est donnée par $\Gamma_{S/A}^{hom} = \Gamma_{S/A} \sqrt{1 + \frac{2\Omega_{S/A}^2}{\Gamma_{S/A}^2}}$.

Les différences entre la forme des pics latéraux dans la figure 4.8 **c**) et **d**) peuvent donc s'expliquer de deux manières. En effet, $\Gamma_{S/A}^{hom}$ dépend à la fois de $\Gamma_{S/A}$ et de $\Omega_{S/A}$. Les états $|S\rangle$ et $|A\rangle$ ayant une durée de vie différentes, ils ne possèdent donc pas la même largeur intrinsèque, et d'une autre part leur couplage laser respectif est différent, si bien que, dans les conditions de la figure 4.8 **c**) et **d**), la transition superradiante est d'avantage excitée et saturée que la transition subradiante.

4.3.2 Transition à deux photons

On peut voir dans l'hamiltonien $\tilde{H}$ en équation 4.40 que les états $|G\rangle$ et $|E\rangle$ ne sont pas couplés de manière directe, la force de couplage laser est nulle au premier ordre. Cependant ces deux états sont couplés par l'intermédiaire des états $|S\rangle$ et $|A\rangle$. Ce couplage indirect peut se représenter au deuxième ordre par un hamiltonien effectif $H_{L_{2ph}} = \hbar\Omega_{2ph} |E\rangle \langle G| + H.c.$ où Ω_{2ph} représente une fréquence de Rabi effective. Celle-ci peut être obtenue en sommant les amplitudes de probabilités de transitions à deux photons vers $|E\rangle$, via les chemins $|G\rangle \rightarrow |S\rangle \rightarrow |E\rangle$ et $|G\rangle \rightarrow |A\rangle \rightarrow |E\rangle$ et vaut, dans l'approximation quasi-résonante [170, chap. 2]

$$\Omega_{2ph} = \frac{\langle E | \tilde{H} | S \rangle \langle S | \tilde{H} | G \rangle}{2\hbar\omega_0 - E_S - \hbar\omega_L} + \frac{\langle E | \tilde{H} | A \rangle \langle A | \tilde{H} | G \rangle}{2\hbar\omega_0 - E_A - \hbar\omega_L} \quad (4.44)$$

Très proche de la résonance, on a $\omega_L - \omega_0 \approx 0$, ce qui permet de simplifier l'équation 4.44 à

$$\Omega_{2ph} = \frac{\Omega_1\Omega_2 + \alpha\beta(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}{\pm\Lambda} + \frac{\Omega_1\Omega_2 - \alpha\beta(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}{\mp\Lambda} = \pm \frac{2\alpha\beta(\Omega_1^2 + \Omega_2^2)}{\Lambda} \quad (4.45)$$

où le signe de Ω_{2ph} dépend de celui de V . La forme du pic associé à la transition à deux photons peut alors se calculer avec la même procédure que pour les résonances latérales, en considérant un système à deux niveaux aux états propres $|E\rangle$ et $|G\rangle$, couplés par la fréquence de Rabi effective Ω_{2ph} .

On remarque que, dans le cas simple où l'on a $\Omega_1 = \Omega_2$, Ω_{2ph} est proportionnel à Ω_1^2 . En conséquence, en régime d'excitation non-saturé, l'amplitude de la transition à deux photons est proportionnelle à I_{laser}^2 . Cette dépendance quadratique avec l'intensité d'excitation peut être utilisée comme signature spectrale du couplage. Le facteur $\alpha\beta$ dans le résultat de l'équation 4.45 indique que cette transition disparaît en l'absence de couplage dipôle-dipôle, montrant de fait qu'elle est induite par ce dernier. On peut extraire, à partir des équations de Bloch, la forme du signal de fluorescence associé à l'excitation de la transition à deux photons, ce qui conduit à

$$I_{2ph}(\Delta_\omega) \propto \frac{\Omega_{2ph}^2}{\Delta_\omega^2 + \Gamma_0^2/4 + \Omega_{2ph}^2} \quad (4.46)$$

Pour la simplicité, nous avons ici admis que $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma_0$, qui correspond au taux de relaxation de $|E\rangle \rightarrow |G\rangle$. On peut alors extraire de l'équation 4.46, son amplitude

$$\frac{\Omega_{2ph}^2}{\Gamma_0^2/4 + \Omega_{2ph}^2} \text{ et sa largeur } \Gamma_{2ph}^{hom} = \Gamma_0 \sqrt{1 + \frac{4\Omega_{2ph}^2}{\Gamma_0^2}}.$$

4.3.3 Discussion sur la validité du modèle

L'approche employée dans les paragraphes 4.3.1 et 4.3.2 pour obtenir une expression analytique de la forme du spectre d'excitation d'une paire couplée, considère que chaque transition est indépendante l'une de l'autre. On s'autorise alors à les considérer chacune comme la transition d'un système à deux niveaux. Ce modèle ne reste donc valable que lorsque toutes les raies d'excitation sont bien distinctes les unes des autres en fréquence, c'est à dire lorsque leurs largeurs de raies sont faibles devant Λ . On peut voir dans la figure 4.9 ci-dessous une comparaison entre le modèle analytique élaboré ci-avant et la résolution numérique de l'équation maîtresse. Dans le panneau **a**), les paramètres sont choisis de telle sorte que les trois transitions soient distinctes les unes des autres et Ω_i faible devant Λ . On voit que le modèle analytique est en très bon accord avec la résolution numérique de l'équation maîtresse, aussi bien vis-à-vis des largeurs des raies que de leurs amplitudes. On note que, comme $\delta > V$, le degré d'intrication est faible. En conséquence on a $\Gamma_S \approx \Gamma_A$ et $\Omega_S \approx \Omega_A$, ce qui conduit à des largeurs de raies des transitions latérales presque équivalentes. A l'inverse, en figure 4.9 **b**), Ω_i est comparable à Λ et les différentes transitions empiètent les unes sur les autres. On voit que la largeur et l'amplitude de la

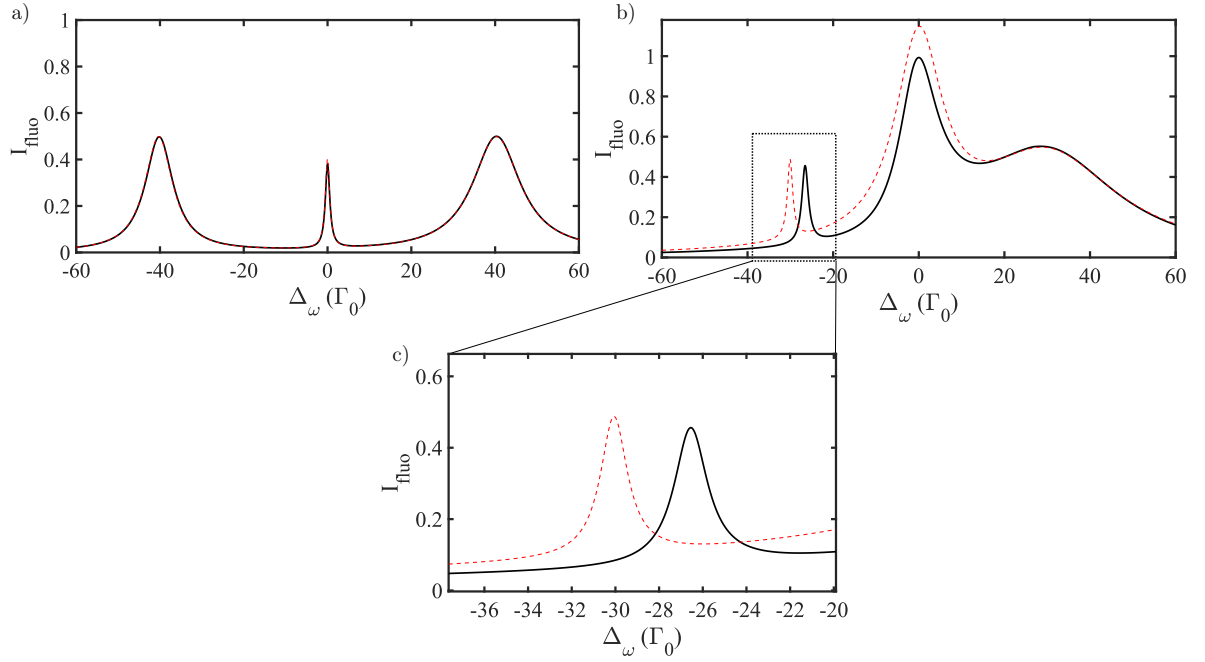


FIGURE 4.9 – Comparaison entre les spectres d'excitation obtenus par résolution numérique de l'équation maîtresse (traits noirs) et par les solutions analytiques données par les équations 4.43 et 4.46 (pointillés rouges). a) $V = 20, \Omega_1 = \Omega_2 = 4, \Gamma_{12} = 0.3, \delta = 70$; b) $V = 30, \Omega_1 = \Omega_2 = 10, \Gamma_{12} = 0.3, \delta = 4$; c) Zoom sur la transition subradiante.

transition à deux photons sont très mal représentées par le modèle analytique et même inconsistantes ($I_{fluo} > 1$, impossible à l'état stationnaire).

Par ailleurs on note que le pic associé à la transition subradiante est décalé vers le bleu par rapport à sa fréquence attendue ($-\Lambda$ dans la base tournante). Ce déplacement est dû à un décalage lumineux (*lightshift*) de l'état fondamental comme expliqué ci-dessous dans la figure 4.10.

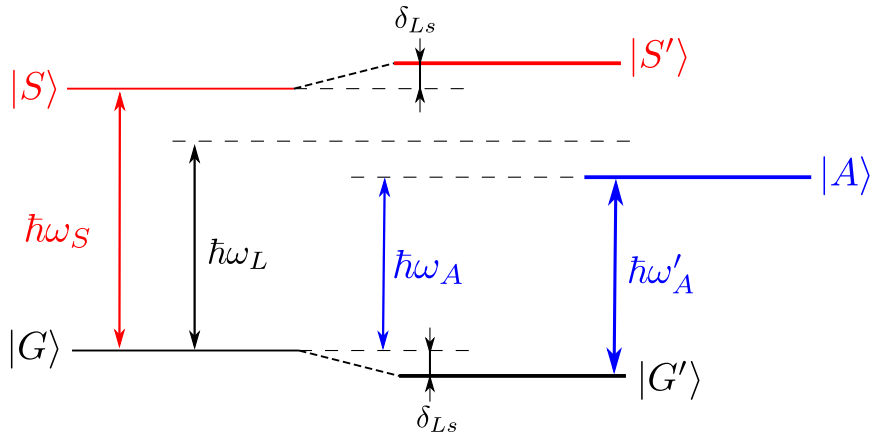


FIGURE 4.10 – Déplacement des niveaux d'énergie par lightshift. Le laser est désaccordé par rapport à la transition $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$ décalant vers le rouge l'état $|G\rangle$, ce qui modifie la fréquence de la transition $|G\rangle \rightarrow |A\rangle$.

Lorsque le laser est désaccordé avec la transition $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$, cela occasionne un lightshift qui décale les états $|G\rangle$ et $|S\rangle$. Le décalage de chacun de ces états est donné par

$$\delta_{Ls} = \hbar \frac{\Delta\omega_S \Omega_S^2}{4\Delta\omega_S^2 + \Gamma_S^2} \quad (4.47)$$

où $\Delta\omega_S = \omega_L - \omega_S$. Cela donne lieu aux états perturbés $|G'\rangle$ et $|S'\rangle$. L'état $|G\rangle$ étant l'état fondamental commun à $|S\rangle$ et à $|A\rangle$, la transition $|G\rangle \rightarrow |A\rangle$ d'énergie $\hbar\omega_A$ se retrouve décalée vers le bleu à une énergie $\hbar\omega'_A$. La nouvelle condition de résonance de la transition subradiante s'écrit alors

$$\hbar\omega_L = \hbar\omega'_A = \hbar\omega_A - \delta_{Ls} \quad (4.48)$$

Ce qui, en se servant de l'équation 4.47, donne

$$\omega_L + \frac{(\omega_L - \omega_S)\Omega_S^2}{4(\omega_L - \omega_S)^2 + \Gamma_S^2} - \omega_A = 0 \quad (4.49)$$

En résolvant cette équation avec les paramètres de la figure 4.9 **b**), on trouve $\omega_L = -26.54 \Gamma_0$, ce qui correspond bien à l'emplacement du pic donné par la résolution de l'équation maîtresse comme on peut le voir sur le zoom en figure 4.9 **c**). Ce phénomène de décalage de la fréquence d'une transition survient lorsque le degré d'intrication est élevé et que Ω_S et Ω_A sont très différents l'un de l'autre. Comme, dans le cas de la figure 4.9 **b**), Ω_A est faible, le lightshift du pic associé à la transition superradiante peut être négligé et n'est pas visible.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que deux dipôles peuvent se coupler entre eux, de manière cohérente via le vide électromagnétique. Ce couplage devient important lorsque les molécules sont situées à une distance de l'ordre de la dizaine de nanomètres l'une de l'autre et engendre l'apparition de nouveaux d'états stationnaires intriqués sub- et super-radiant. L'effet de sub- et super-radiance dépend à la fois du degré d'intrication et de l'orientation relative entre les émetteurs. Pour que le degré d'intrication soit maximal, les deux molécules doivent être mises à résonance, ce qui peut être réalisé à l'aide de l'effet Stark. Dans ce cas, et pour des dipôles parallèles, l'état superradiant possède une durée de vie deux fois supérieure à celle d'une molécule individuelle tandis que l'état subradiant à une durée de vie théoriquement infinie, ce qui peut trouver des applications dans schémas de mémoire quantique [171, 172]. Cependant la présence d'un facteur combiné de Franck-Condon/Debye-Waller limite la sub- et super-radiance à 11.4 ns et 6.2 ns si l'on considère une durée de vie de $T_1 = 8$ ns pour les molécules individuelles.

Le couplage dipôle-dipôle modifie la signature spectrale de la paire de molécules. Les raies d'excitation sub-et super-radiante possèdent des largeurs spectrales différentes. Cela s'explique d'une par la modification des durées de vie des états stationnaires intriqués

et par le fait que les états $|S\rangle$ et $|A\rangle$ ne sont pas couplés de la même façon au laser. On remarque d'ailleurs l'apparition de règles de sélection optiques à l'excitation. En effet, l'état antisymétrique est découplé du laser lorsque $\Omega_1 = \Omega_2$, et à l'inverse l'état symétrique est découplé pour $\Omega_1 = -\Omega_2$.

Par ailleurs, dans le spectre d'une paire de molécules couplées, apparaît, entre les transitions sub- et super- radiante, une transition à deux photons dont l'amplitude varie, en régime non-saturé, avec le carré de l'intensité laser. Ces caractéristiques sont la signature spectrale du couplage dipôle-dipôle.

Chapitre 5

Études expérimentales de molécules couplées

Introduction

L'interaction dipôle-dipôle entre molécules requière une distance nanométrique entre émetteurs, bien en-dessous de la limite de diffraction. En utilisant une méthode en champ proche, l'équipe de V. Sandoghdar a réussi à observer une paire de molécules couplées [46]. Leur méthode de détection repose sur l'utilisation d'une pointe chargée, amenée dans le champ proche des molécules, qui permet de modifier de manière différentielle les fréquences de résonance du système par effet Stark ce qui permet d'évaluer la distance entre émetteurs. Compte tenu de l'unique observation de molécules couplées que les auteurs ont rapportée depuis 2002 et de la complexité du montage, celui-ci semble peu efficace pour robustement trouver ce type de paires dans un échantillon. De plus, dans leur expérience, les auteurs ont utilisé des molécules de terrylène piégées dans une matrice de p-terphenil. Or ce système est connu pour avoir des sites d'insertion montrant de la diffusion spectrale [173, 89, 174, 175, chap. 3] rendant la recherche de paires couplées d'autant plus difficile. L'utilisation d'un système extrêmement stable tel que le DBATT dans le naphthalène est donc un avantage considérable. Par ailleurs, en ajustant finement la concentration en DBATT et en fabricant des échantillons suffisamment fins afin de confiner les molécules dans environ 400 nm suivant l'axe optique (voir chapitre 2), nous avons commencé à trouver des paires de molécules couplées de manière répétable comme on peut le voir dans la figure 5.1 ci-dessous. Dans ces six exemples, on constate que la transition superradiante (pic le plus large) est située soit vers le bleu, soit vers le rouge par rapport à la fréquence centrale, montrant différentes configurations spatiales des molécules (J et H). C'est la présence d'une transition à deux photons (située entre les transitions symétrique et antisymétrique) qui nous permet d'identifier les paires couplées. Pour chaque cas, nous nous sommes assurés de l'évolution quadratique de son amplitude en fonction de l'intensité d'excitation, comme on peut le voir dans les spectres d'excitation ci-dessous en figure 5.2.

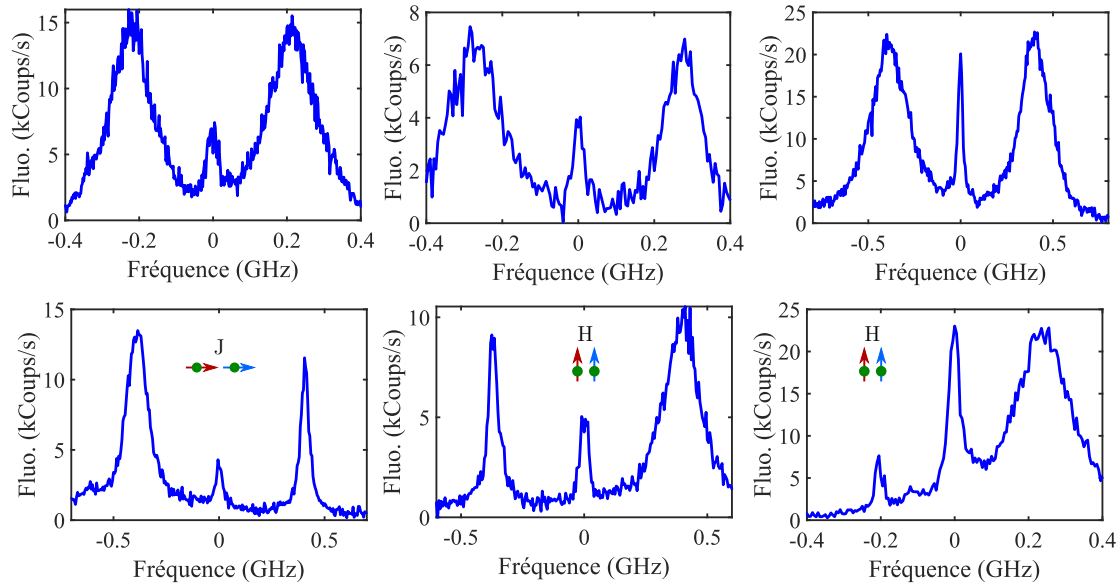


FIGURE 5.1 – Spectres d’excitation de paires de molécules couplées dans différentes configurations spatiales et montrant différentes constantes de couplage. Pour chaque spectre l’intensité d’excitation vaut environ 100 W.cm^{-2} et le temps d’exposition est de 100 ms.

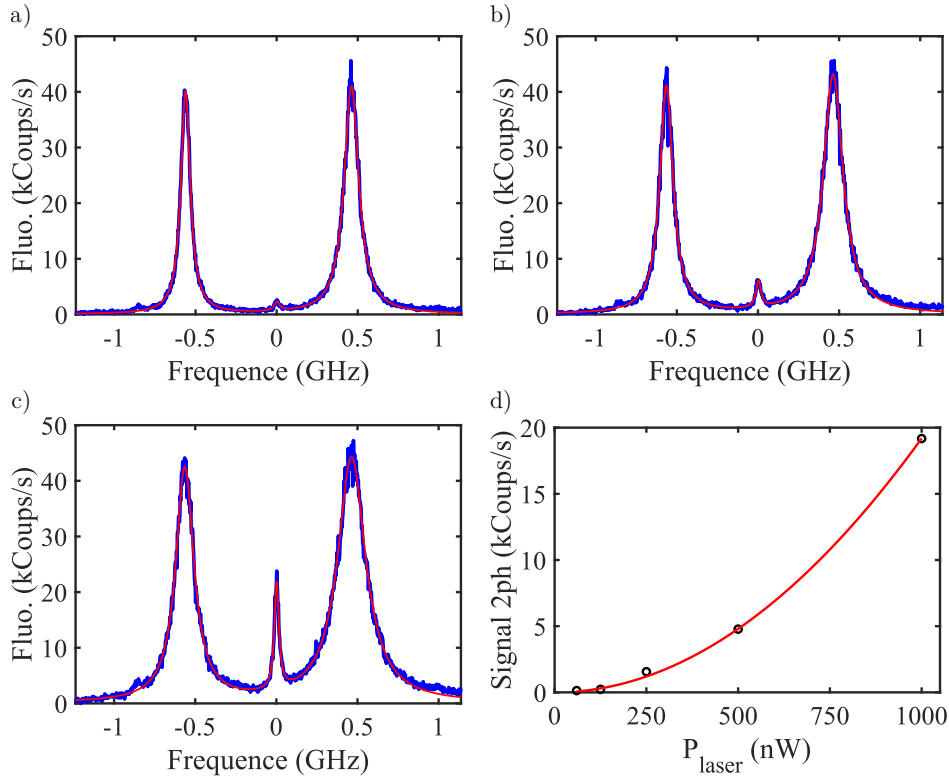


FIGURE 5.2 – Évolution quadratique de l’amplitude de la transition à deux photons avec l’intensité d’excitation. Spectres d’excitation d’une paire de molécules couplées par interaction dipôle-dipôle enregistrés à une puissance de a) $P_{\text{laser}} = 250 \text{ nW}$; b) $P_{\text{laser}} = 500 \text{ nW}$; c) $P_{\text{laser}} = 1 \text{ μW}$; Pour les panneaux a), b) et c) le temps d’intégration est de 100 ms. d) Amplitude de la transition à deux photons en fonction de la puissance d’excitation. Une parabole d’équation $y = ax^2$ est ajustée sur les données avec $a = 0.02 \text{ Coups/s.nW}^{-2}$. L’amplitude de la transition à deux photons montre une dépendance quadratique avec l’intensité d’excitation.

Entre les panneaux **a)**, **b)** et **c)** l'intensité d'excitation est doublée à chaque fois. Sur chaque spectre sont ajustées trois lorentziennes qui permettent d'extraire l'amplitude de la transition à deux photons. L'évolution de cette dernière est montrée en figure 5.2 **d)** où une parabole a été ajustée sur les données et on peut voir que l'amplitude de la transition à deux photons croît bien avec le carré de l'intensité.

Dans ce chapitre nous allons discuter des études expérimentales que nous avons menées sur plusieurs paires de molécules couplées que nous avons pu trouver. Nous verrons dans la section 5.1 comment caractériser ces paires couplées. En section 5.2 nous aborderons la modification à la demande du degré d'intrication entre les deux émetteurs puis, en section 5.3 nous effectuerons des mesures de la subradiance et de la superradiance des états intriqués. Enfin, une méthode pour adresser sélectivement les états intriqués sera présentée dans la section 5.4.

5.1 Caractérisation de paires couplées

Dans cette section, nous discuterons de la méthode employée pour connaître la valeur de la constante de couplage, du désaccord et du taux de relaxation croisé. Nous verrons ensuite comment estimer l'orientation relative des molécules dans le plan focal.

5.1.1 Extraction de la constante de couplage

Il est facile connaître la constante de couplage lorsque deux molécules couplées sont à résonance. En effet, dans cette situation l'écart de fréquence entre la transition subradiante et superradiante vaut simplement $2V$ (voir équation 4.22). Cependant, dans le cas général, lorsque nous trouvons une paire de molécules couplées, nous ne connaissons pas a priori le désaccord entre les émetteurs. Par ailleurs on ne connaît pas non plus la valeur du taux de relaxation croisé Γ_{12} , dont la valeur nous renseigne sur l'orientation relative des dipôles¹.

Pour accéder à ces informations, nous nous servons de l'évolution du spectre d'excitation en fonction de l'intensité laser. L'évolution des largeurs et amplitudes des différents pics sont tributaires de la valeur de la constante de couplage, du désaccord et de Γ_{12} . Un exemple est montré dans la figure 5.3 **a)** ci-dessous. D'emblée, on reconnaît une configuration J étant donné que la transition superradiante (plus large et plus brillante) est située dans le rouge par rapport à la transition à deux photons. Par ailleurs, on peut voir que pour le spectre de plus basse intensité (régime d'excitation non-saturé), l'amplitude de la transition subradiante est très faible, montrant qu'elle n'est que très peu excitée. De plus le pic subradiant est fin comparé à la largeur de raie typique des molécules. Comme discuté dans la section 4.3, cela ne peut survenir que lorsque le degré d'intrication P_E

1. La distance entre émetteurs a également une influence sur la valeur de Γ_{12} (voir équation 4.9). Cependant, pour $\vec{r}_{12} \ll \lambda$ on peut considérer qu'elle ne dépend que du produit scalaire $\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2$ (voir équation 4.14).

est proche de 1 et que $\vec{d}_1$ et $\vec{d}_2$ sont quasiment parallèles. On peut donc supposer que le désaccord est, soit du même ordre de grandeur, soit faible, comparé à V .

Pour extraire les paramètres de la paire, nous utilisons l'équation maîtresse 4.23 dont nous ajustons la solution stationnaire sur la série de spectres d'excitation, comme on peut le voir dans la figure 5.3 b). Les paramètres libres de l'ajustement sont Γ_0 , V , δ , Γ_{12} et

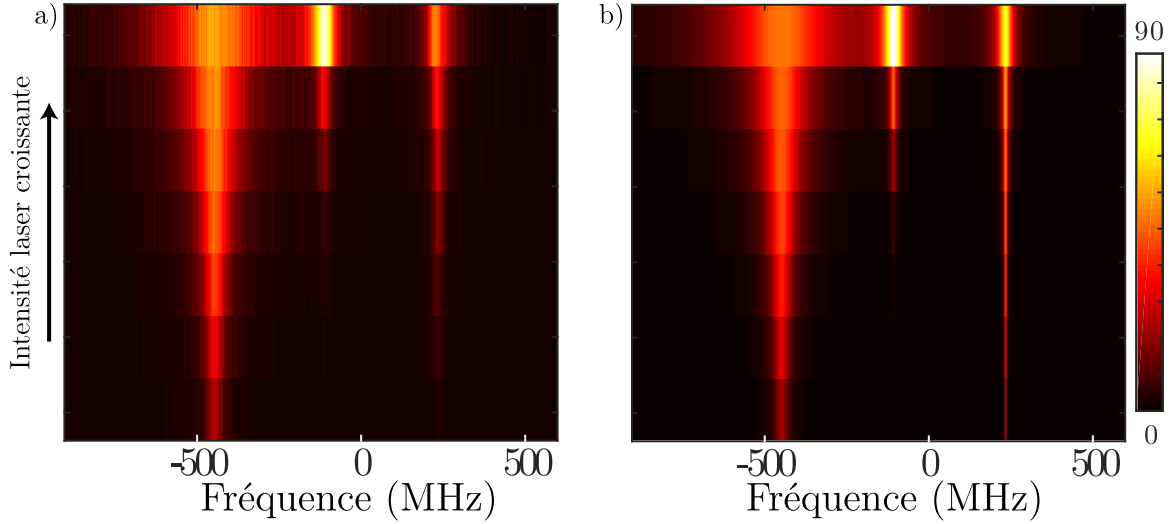


FIGURE 5.3 – **Détermination de la constante de couplage.** a) Série de spectres d'excitation d'une paire de molécules couplées pour différentes intensités laser, de 2 W.cm⁻² à 250 W.cm⁻². L'excitation est faite à l'aide du faisceau gaussien TEM_{00} ; b) Solution de l'équation maîtresse après ajustement sur les données expérimentales en panneau a).

I_{sat} qui correspond à l'intensité de saturation des deux molécules individuelles. Comme on sait que les émetteurs sont quasi-parallèles, on peut s'autoriser à utiliser la même valeur de I_{sat} pour les deux molécules. On voit que la solution de l'équation maîtresse est en très bon accord avec les données expérimentales et retourne les paramètres $\Gamma_0/2\pi = 21.5$ MHz, $V = -17\Gamma_0$, $\delta = 10\Gamma_0$, $\Gamma_{12} = 0.3\Gamma_0$ et $I_{sat} = 40$ W.cm⁻². On vérifie bien que $|\delta| < |V|$, et la valeur de Γ_{12} obtenue est compatible avec des dipôles parallèles en tenant compte d'un facteur combiné de Debye-Waller/Franck-Condon $\alpha_{DW/FC} = 0.3$. Pour appuyer encore la vraisemblance des paramètres obtenus grâce à cette méthode de caractérisation, nous allons voir dans la sous-section suivante, que ces derniers sont compatibles avec la mesure de $g^{(2)}(\tau)$, la fonction de corrélation de l'intensité de fluorescence.

5.1.2 Corrélation de photons

Dans cette sous-section nous allons commencer par décrire le principe de la mesure de la fonction de corrélation sur une molécule unique. Nous appliquerons ensuite ce principe sur la même paire de molécules couplées que celle étudiée en figure 5.3 et verrons que le résultat obtenu est compatible avec les paramètres extraits à partir de l'étude des spectres d'excitation.

5.1.2.1 Principe de la mesure

La fonction de corrélation de l'intensité de fluorescence donne des information sur les fluctuations de l'intensité émise par le système, suite à l'émission d'un photon. Elle est définie par [176, chap. 2]

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}. \quad (5.1)$$

$I(t)$ correspond à la probabilité de détecter un photon de fluorescence dans l'intervalle de temps $[t, t+dt]$ et $I(t+\tau)$ à la probabilité de détecter un photon dans l'intervalle de temps $[t+\tau, t+\tau+dt]$. dt correspond à une durée infinitésimale et τ au délai qui suit la détection d'un premier photon. Le terme au numérateur représente donc la probabilité conjointe de détecter un photon dans chacun des deux intervalles de temps mentionnés ci-dessus. Le dénominateur permet de normaliser la fonction par rapport à l'intensité moyenne détectée. Les brackets $\langle \rangle$ représentent ici la moyenne dans le temps. Comme, dans les travaux présentés dans ce manuscrit, nous ne détectons que les photons issus des relaxations vers les états vibrationnels, l'intensité I dont il est ici question correspond à la fluorescence décalée vers le rouge et on ne prend pas en compte les photons ZPL.

Pour obtenir une expression de $g^{(2)}(\tau)$ en fonction de l'opérateur densité, on peut suivre le raisonnement suivant : à $t = 0$ (*i.e.* à l'instant où un photon est détecté par l'APD "START"), on sait que la molécule se trouve dans son état fondamental étant donné qu'un photon vient d'être émis. La probabilité de détecter un photon sur l'APD "STOP" en fonction de τ correspond donc à l'évolution de l'intensité de fluorescence sachant la molécule initialement dans l'état $|g\rangle$, notée $\rho_{ee}^{[g]}(\tau)$, pondéré par la probabilité qu'un photon ait été détecté par l'APD "START" qui correspond à la valeur stationnaire de ρ_{ee} notée $\rho_{ee,stat}$. Pour un système à deux niveaux, on peut donc écrire

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\rho_{ee,stat} \cdot \rho_{ee}^{[g]}(\tau)}{\rho_{ee,stat}^2} = \frac{\rho_{ee}^{[g]}(\tau)}{\rho_{ee,stat}} \quad (5.2)$$

Le montage employé pour mesurer la fonction de corrélation est montré ci-dessous en figure 5.4 **a**). Deux APDs sont connectées à une carte d'acquisition de délais qui permet de construire l'histogramme des délais de détection d'un photon par l'APD "STOP" à la suite d'une détection par l'APD "START" en fonction du délai τ . Pour une source de lumière et non-corrélée (laser par exemple), la probabilité de détecter un photon est la même quelque soit la valeur de τ ce qui résulte en une fonction de corrélation plate. En revanche, pour une molécule unique (voir figure 5.4 **b**)), on observe un creux qui se forme à $\tau = 0$ qui s'explique par le fait qu'une molécule émet des photons uniques, par conséquent, à délai nul, il est impossible qu'un photon soit détecté par l'APD "STOP". On a donc $I(t+\tau) = 0$ et c'est la signature d'un *dégroupement de photons* ou *antibunching*. A $\tau = 0$ la molécule est dans son état fondamental et l'évolution de la fonction de corrélation en fonction du délai correspond à celle de la population de l'état excité sachant que la molécule est initialement dans son état fondamental. On peut voir que l'équation 5.2

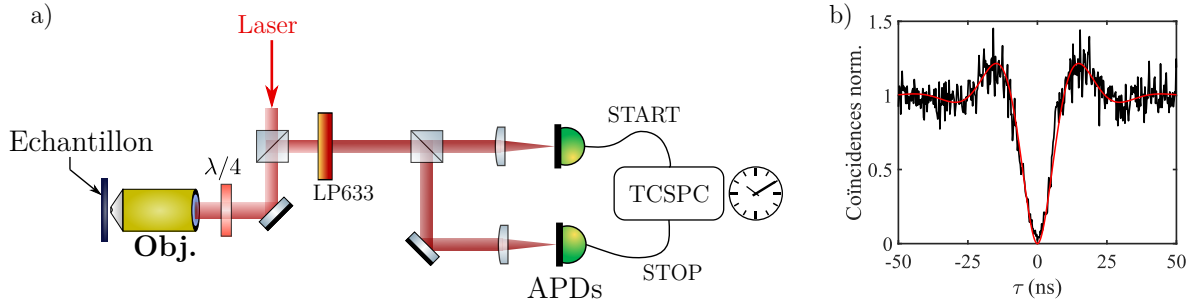


FIGURE 5.4 – Mesure de la fonction de corrélation. **a)** Montage optique utilisé pour mesurer $g^{(2)}(\tau)$. Les deux APDs sont reliés à une carte d'acquisition de délais (ou TCSPEC pour Time Correlated Single Photon Counter) PicoHarp 300. Les APDs utilisées pour la détection sont des modèles Excelitas AQRH-TR, jitter 250 ps ; **b)** Corrélation de l'intensité de fluorescence d'une molécule unique excitée à $I = 5I_{sat}$. Le signal à l'état stationnaire (non corrélé) est normalisé à 1. La résolution de la mesure est de 256 ps. Le signal est intégré pendant 6000 s et l'équation 5.2 a été ajustée sur les données expérimentales.

s'ajuste très bien sur les données expérimentales montrées dans la figure 5.4 b).

5.1.2.2 Corrélation de photons sur une paire de molécules couplées

En suivant le même raisonnement que pour une molécule individuelle, on peut obtenir une expression de $g^{(2)}(\tau)$ en fonction de ρ , pour une paire de molécules couplées. Lorsqu'un photon est détecté par l'APD "START" ($\tau = 0$) le système se trouve nécessairement soit dans l'état $|e_1g_2\rangle$, soit l'état $|g_1e_2\rangle$ ou bien dans l'état $|g_1g_2\rangle$. Dans le premiers cas, l'intensité détectée par l'APD "STOP" est donnée par $I_{fluo}^{|e_1g_2\rangle}(\tau)$ pondéré par la probabilité que le système se trouvait initialement dans l'état $|e_1e_2\rangle$, donnée par $\rho_{ee,ee_{stat}}$. Dans le second cas elle est donnée par $I_{fluo}^{|g_1e_2\rangle}(\tau)$ également pondéré avec $\rho_{ee,ee_{stat}}$. Puis dans le dernier cas elle est donnée par $I_{fluo}^{|g_1g_2\rangle}(\tau)$ pondéré par la probabilité que le système se trouvait initialement soit dans l'état $|e_1g_2\rangle$ soit dans l'état $|g_1e_2\rangle$. Cette probabilité vaut $\rho_{eg,eg_{stat}} + \rho_{ge,ge_{stat}}$. On obtient alors l'expression suivante

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\rho_{ee,ee_{stat}} \left(I_{fluo}^{|g_1e_2\rangle}(\tau) + I_{fluo}^{|e_1g_2\rangle}(\tau) \right) + (\rho_{eg,eg_{stat}} + \rho_{ge,ge_{stat}}) I_{fluo}^{|g_1g_2\rangle}(\tau)}{(2\rho_{ee,ee_{stat}} + \rho_{eg,eg_{stat}} + \rho_{ge,ge_{stat}})^2} \quad (5.3)$$

La figure 5.5 montre des mesures de la fonction de corrélation pour des excitations résonantes avec les différentes transitions. Lorsque le laser est résonant avec les transitions superradiante (figure 5.5 a)) et subradiante (figure 5.5 c)), on observe un dégroupement de photons à délai nul, comme on l'observerait pour un système à deux niveau. En comparant la fréquence de l'oscillation de Rabi pour ces deux situations, on peut clairement voir que le couplage laser est plus important pour la transition superradiante, en accord avec les règles de sélection optiques vues en section 4.3. Lorsque le laser est résonant avec la transition à deux photons (figure 5.5 b)), on peut voir qu'à délai nul la fonction de corrélation est supérieure à 1. Cela signifie que l'on observe un *groupement de photons* ou *bunching*, *i.e.* un photon est détecté sur l'APD "START" tandis qu'un autre est détecté simultanément sur l'APD "STOP". Cela s'explique par le fait que lorsque la paire de

molécules est préparée dans l'état $|E\rangle$, la relaxation vers $|G\rangle$ se fait via une cascade radiative ($|E\rangle \rightarrow |S\rangle \rightarrow |G\rangle$ ou $|E\rangle \rightarrow |A\rangle \rightarrow |G\rangle$) dans laquelle deux photons sont systématiquement émis successivement [46]. La décroissance du bunching correspond à

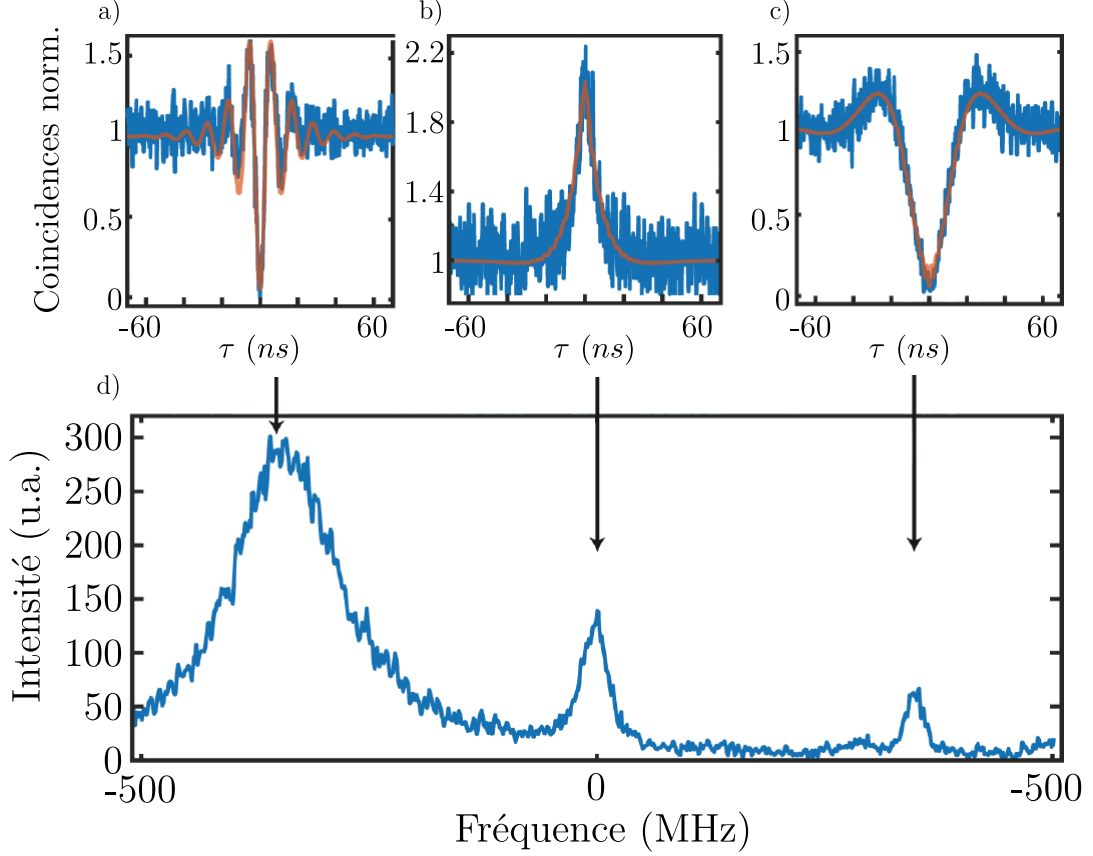


FIGURE 5.5 – Fonctions de corrélation mesurées à résonance avec les différentes transitions. Le système est excité avec un faisceau gaussien continu, à une intensité de 200 W.cm^{-2} ($P_E = 0.92$). **a)** A résonance sur la transition superradiante; **b)** A résonance sur la transition à deux photons. On observe un groupement de photons induit par la cascade radiative vers l'état $|G\rangle$; **c)** A résonance sur la transition subradiante; Pour les panneaux **a)**, **b)** et **c)** la courbe orange représente la fonction de corrélation théorique obtenue avec l'équation 5.3 pour des dipôles parallèles en configuration J, en utilisant les paramètres $V = -17\Gamma_0$, $\delta = 10\Gamma_0$ et $\Gamma_{12} = 0.3\Gamma_0$; **d)** Spectre d'excitation mesuré à la même intensité.

la somme de deux exponentielles décroissantes, de temps caractéristique τ_A et τ_S . Dans chacune des trois situations montrées en figure 5.5, nous avons superposé aux données expérimentales, le résultat de l'équation 5.3 calculé en utilisant les paramètres extraits à partir de l'ajustement des spectres d'excitation présenté ci-avant en figure 5.3. On constate un très bon accord avec les données expérimentales, permettant de renforcer la vraisemblance des paramètres obtenus par cette méthode de caractérisation.

5.1.3 Orientation des molécules dans le plan

Lorsque nous cherchons des paires couplées, les molécules sont excitées avec une polarisation dans le plan. Les molécules polarisées hors plan sont donc plus difficilement excitables. Or la transition à deux photons, qui nous sert de signature de la présence

du couplage dipôle-dipôle, n'est détectable qu'à des intensités d'excitation $I > I_{sat}$. En conséquence, les paires de molécules qui sont polarisées hors plan, n'ont que peu de chance d'être identifiées et nous pouvons donc supposer que les paires couplées que nous trouvons sont polarisées dans le plan. Nous allons voir ici comment estimer l'orientation relative des dipôles dans le plan focal.

Elle peut être obtenue en regardant la polarisation de la lumière émise par la paire de molécules, à l'aide d'un analyseur positionné sur le chemin de détection comme on peut le voir dans la figure 5.6 **a)**. L'orientation des dipôles par rapport à l'analyseur est schématisée dans la figure 5.6 **b)**. Les dipôles des molécules sont représentés dans un repère (x, y) orthonormé dans le plan focal, dont on a choisit l'orientation de sorte que $x // \vec{d}_1$. Le dipôle $\vec{d}_2$ de la seconde molécule forme un angle φ avec $\vec{d}_1$ et l'analyseur forme un angle θ avec x .

L'orientation relative des molécules dans le plan peut être estimée en comparant l'intensité de fluorescence après l'analyseur, lorsque le laser est résonant avec la transition $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$ et lorsqu'il est résonant avec la transition $|G\rangle \rightarrow |A\rangle$, en fonction de θ . En effet, on peut écrire l'intensité totale de fluorescence détectée I , comme la somme des intensités I_1 et I_2 attribuées à la fluorescence de chacune des deux molécules tel que

$$I = I_1 + I_2 \quad (5.4)$$

Par ailleurs, si $\Omega_{S/A} < \Lambda$ on peut considérer qu'à résonance avec l'état $|S\rangle$ ou $|A\rangle$, l'état $|E\rangle$ n'est que très faiblement peuplé et on peut écrire

$$\begin{aligned} I_1 &\propto \rho_{eg,eg} \cos^2 \theta \\ I_2 &\propto \rho_{ge,ge} \cos^2 (\varphi - \theta) \end{aligned} \quad (5.5)$$

On a tracé dans la figure 5.6 **c)** et **d)**, l'intensité de fluorescence détecté I en fonction de l'angle de l'analyseur θ dans le cas de deux molécules faiblement intriquées (**c)**) et de deux molécules maximalement intriquées (**d)**), pour un laser résonant avec $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$ (en rouge) et avec $|G\rangle \rightarrow |A\rangle$ (en noir). Ici les deux molécules ont été choisies parallèles ($\varphi = 0$) et on voit que, dans les deux cas, les deux résonances présentent un maximum à $\theta = 0$. En revanche, dans les panneaux **e)** et **f)**, on a choisit un angle de 20° entre les dipôles. Dans le cas faiblement intriqué (**e)**), $|S\rangle$ tend vers $|g_1 e_2\rangle$ et $|A\rangle$ tend vers $|e_1 g_2\rangle$. Par conséquent, le maximum associé à chaque transition est décalé d'environ 20° l'un de l'autre. Alors que dans le cas maximalement intriqué **f)**, on a $\rho_{eg,eg} = \rho_{ge,ge}$ et les deux transitions présentent un maximum pour un même angle de l'analyseur qui vaut $\theta = \varphi/2$.

On voit donc bien qu'il est possible d'estimer φ en regardant la position du maximum d'intensité des transitions sub- et super-radiante en fonction de l'angle d'analyse et en comparant le cas faiblement et fortement intriqué, comme nous le faisons expérimentalement dans la figure 5.7 **a)** et **b)**. Nous pouvons y voir le spectre d'excitation d'une paire de molécules couplées pour différents angles de l'analyseur. Entre les panneaux **a)** et **b)**, le

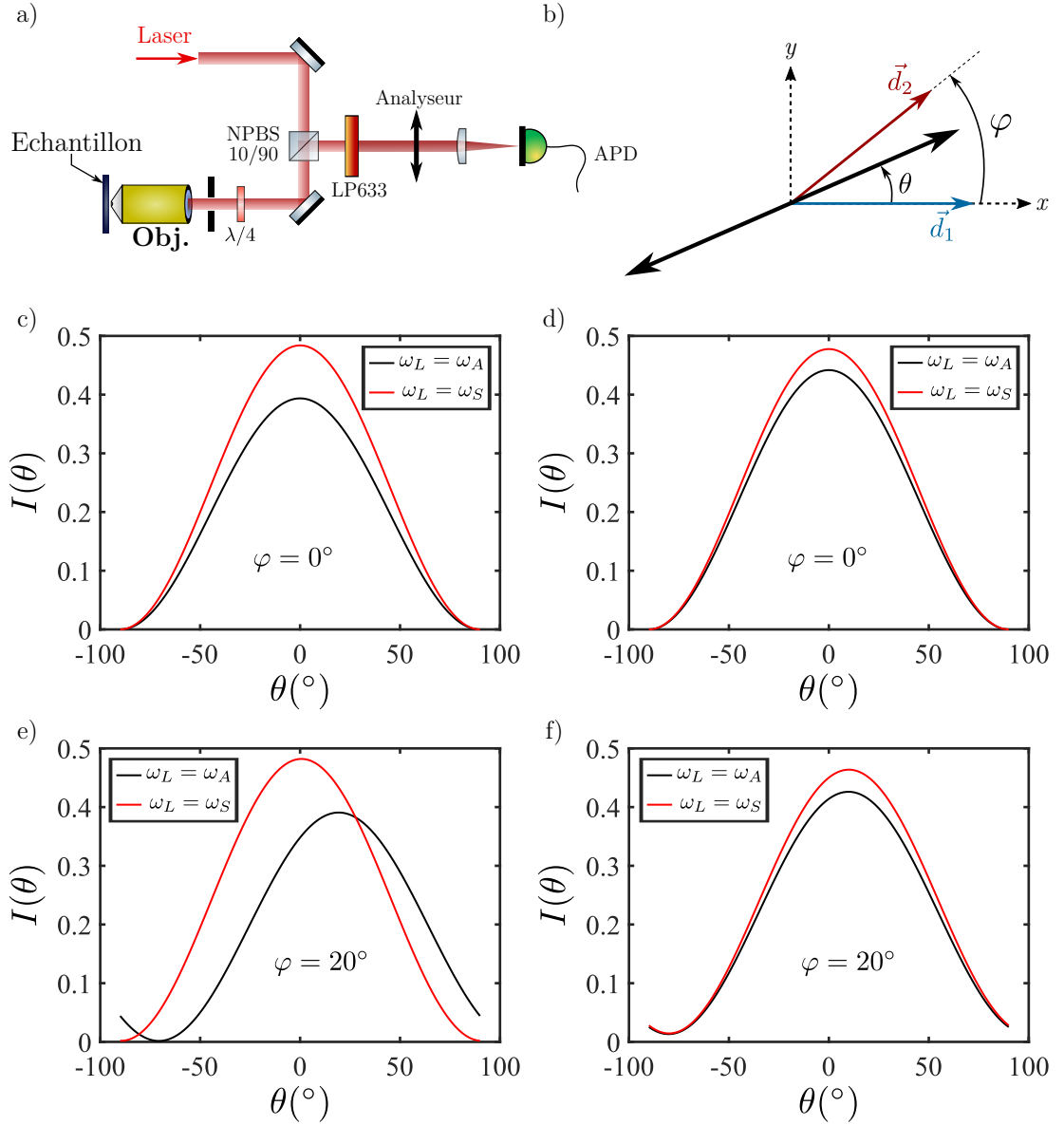


FIGURE 5.6 – Influence de l’orientation des dipôles dans le plan focal. **a)** Schéma du montage utilisé pour caractériser la polarisation dans le plan des molécules ; **b)** Représentation schématique de l’orientation relative des molécules dans le plan. La double-flèche noire représente le polariseur qui sert à analyser la fluorescence ; **c)** Résolution de l’équation 5.4 avec $\varphi = 0^\circ$ dans le cas de deux molécules indépendantes. $\rho_{eg,eg}$ et $\rho_{ge,ge}$ sont obtenus à l’aide de la résolution numérique de l’équation maîtresse à l’état stationnaire avec $V = 10\Gamma_0$, $\delta = 300\Gamma_0$, $\Omega_1 = 2\Gamma_0$ et $\Omega_2 = 1.5\Gamma_0$. On a choisi $\Omega_1 \neq \Omega_2$ car autrement l’état subradiant ne serait pas excité lorsque le degré d’intrication devient proche de 1 (voir équation 4.42). La courbe noire représente la fluorescence détectée lorsque le laser est à résonance avec $|G\rangle \rightarrow |A\rangle$, et la courbe rouge lorsqu’il est résonant avec $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$; **d)** Idem avec $\delta = 0$ i.e. $P_E = 1$; **e)** Identique à **b)** avec $\varphi = 20^\circ$; **f)** Idem avec $\delta = 0$ i.e. $P_E = 1$.

degré d’intrication a été modifié en changeant le désaccord relatif entre les deux molécules. Pour ce faire nous avons utilisé l’effet Stark en tirant parti du fait que le décalage des fréquences de transition se fait de manière différentielle pour les deux molécules. On peut voir que l’allure des spectres est différente pour chaque degré d’intrication. Notamment, la transition à deux photons est plus brillante pour $P_E = 0.95$ tandis que la raie subradiante et

plus fine et moins intense que pour $P_E = 0.5$. L'amplitude des raies sub- et super-radiante en fonction de l'angle de l'analyseur est montrée dans la figure 5.7 pour $P_E = 0.5$ (**c**) et $P_E = 0.95$ (**d**). On constate que, dans les deux cas, les raies symétrique et antisymétrique ont une intensité maximale pour un même angle de l'analyseur à $\pm 5^\circ$.

A partir de cette information, on peut utiliser l'équation 5.4 pour trouver une borne supérieure de φ . La figure 5.7 **e**) représente le calcul de $I(\theta)$, lorsque le laser est à résonance avec les états sub et super-radiant, pour un degré d'intrication $P_E = 0.5$ en fonction de l'angle de l'analyseur. La valeur de φ a été choisie de sorte que l'écart entre les deux maxima soit de 5° . Cela correspond à un angle $\varphi = 8.5^\circ$. La figure 5.7 **f**) montre le même calcul pour $P_E = 0.95$ et on voit que, pour les deux transitions, le maximum de fluorescence est obtenu pour un angle de l'analyseur quasi identique, à 2° près. Pour $P_E = 0.5$, un écart de 5° entre les maxima devrait être visible dans la figure 5.7 **c**), on peut donc conclure de cette étude que la projection dans le plan focal des dipôles des deux molécules est parallèle à $\pm 8.5^\circ$.

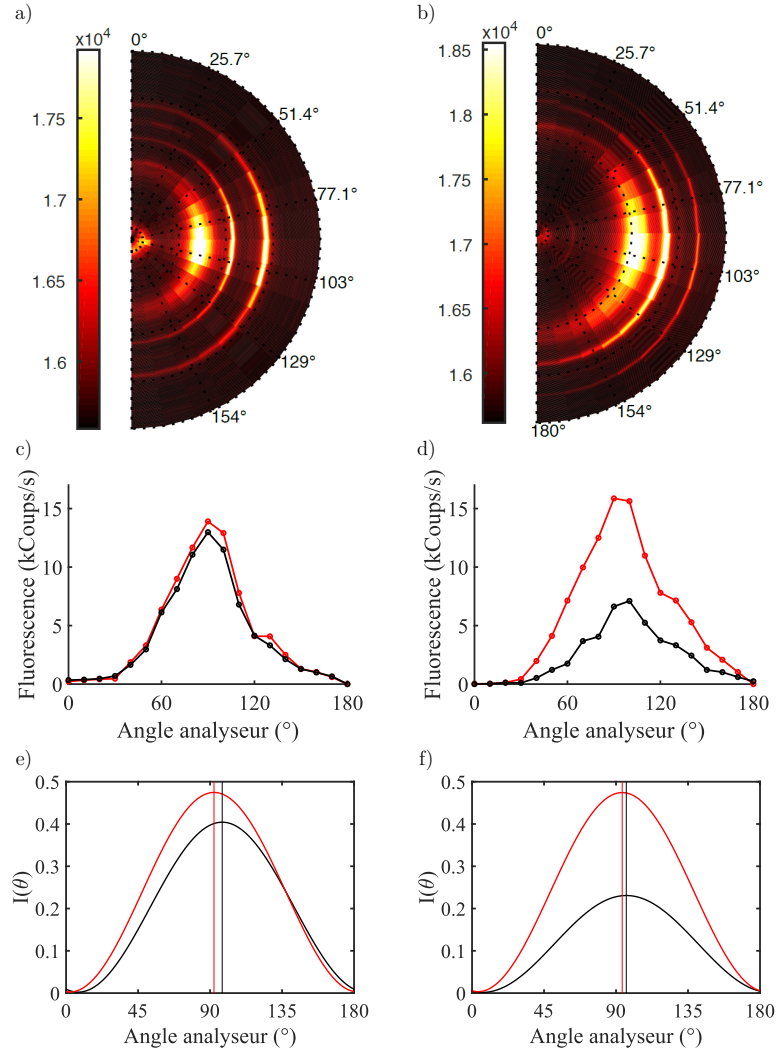


FIGURE 5.7 – **Détermination de l’orientation des dipôles dans le plan focal.** Les graphiques **a)** et **b)** représentent une série de spectres d’excitation d’une paire de molécules couplées en configuration J, obtenus avec une intensité d’excitation de 160 W.cm^{-2} . Le rayon représente la plage fréquentielle balayée, avec la fréquence qui augmente en s’éloignant du centre du disque. La résolution angulaire est de 10° . **a)** La tension appliquée aux électrodes est de 0 Volt, ce qui correspond à un degré d’intrication de $P_E = 0.5$. Expérimentalement, nous n’avons pas été en mesure de totalement “désintriquer” ces deux molécules ; **b)** Tension appliquée aux électrodes est de 150 Volt, ce qui correspond à un degré d’intrication de $P_E = 0.95$ **c)** Mesure expérimentale de l’amplitude des raies sub- et super-radiante pour $P_E = 0.5$. L’amplitude est obtenue à partir de l’ajustement de trois lorentziennes sur le spectre d’excitation ; **d)** Idem pour $P_E = 0.95$; **e)** Résolution de l’équation 5.4 lorsque le laser est résonant avec $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$ (rouge) et avec $|G\rangle \rightarrow |A\rangle$ (noir), avec $\varphi = 8.5^\circ$ et $P_E = 0.5$. Les traits verticaux représentent la position des maxima. Les paramètres utilisés pour résoudre l’équation maîtresse sont ceux obtenus à partir de la figure 5.3 et on a utilisé $I_{laser} = 4I_{sat}$, $V = -17\Gamma_0$, $\delta = 25\Gamma_0$ et $\Gamma_{12} = 0.3$; **f)** Idem avec $P_E = 0.95$, ce qui correspond à $\delta = 8\Gamma_0$.

5.2 Modification du degré d'intrication

Comme nous l'avons vu, un changement du degré d'intrication modifie la forme du spectre d'excitation d'une paire couplée. La figure 5.8 ci-dessous montre deux spectres d'excitation, enregistrés pour deux champs électriques différentes appliqués sur l'échantillon, en régime d'excitation non-saturé. La constante de couplage peut être extraite à partir

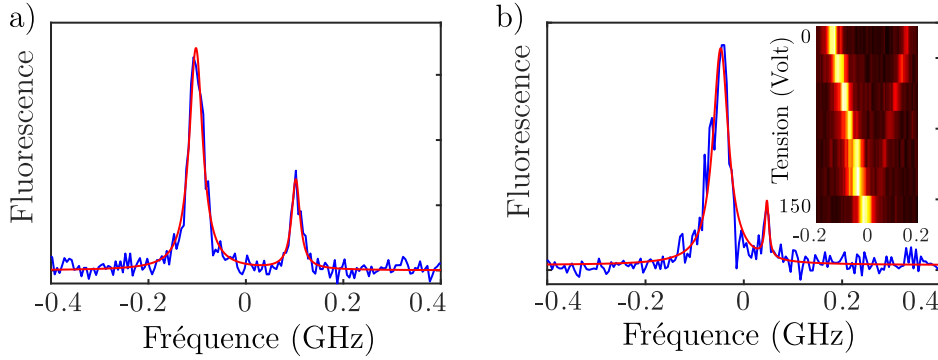


FIGURE 5.8 – Spectres d'excitation d'une paire de molécules couplées ($V \approx \Gamma_0$), en configuration J, excitée en régime non-saturé ($I_{\text{laser}} = 0.25 \text{ W.cm}^{-2}$). **a)** Tension de 0 Volt appliquée aux électrodes, correspondant à $\delta = 10\Gamma_0$; **b)** Tension de 150 Volt appliquée aux électrodes, correspondant à $\delta = 4\Gamma_0$. L'insert représente l'évolution du spectre entre 0 et 150 Volt.

d'une étude similaire à celle présentée en figure 5.3, ce qui donne $V \approx \Gamma_0$. Dans le panneau **a)**, l'écart entre les deux transitions est très grand devant la largeur de raie, on a donc $|\delta| \gg |V|$ ($P_E \approx 0.2$), impliquant que les états propres du système sont quasiment séparables. Les deux transitions ont alors des largeurs similaires. Lorsqu'on applique une tension aux bornes des électrodes, δ est diminué par effet Stark différentiel. Pour une tension de 150 Volt (panneau **b)**) on a $|\delta| \approx 4|V|$ conduisant à un degré d'intrication plus élevé $P_E \approx 0.5$. La raie subradiante perd alors en amplitude car elle est moins excitée par le laser, ce qui implique $\Omega_1 \approx \Omega_2$. Par ailleurs, elle s'affine (13 MHz contre 22 MHz pour la superradiante) indiquant que les dipôles sont quasi-parallèles. Connaissant la valeur de la constante de couplage, on peut alors estimer à partir de l'équation 4.34, la distance entre les deux émetteurs à $|\vec{r}_{12}| \approx 60 \text{ nm}$.

La figure 5.9 ci-dessous montre une série de spectres d'excitation d'une autre paire de molécules couplées, ici en configuration H. L'intensité d'excitation est de 200 W.cm^{-2} , ce qui est suffisamment élevé pour distinguer la transition à deux photons. Le panneau **a)** montre les spectres d'excitation enregistrés pour différents champs électriques appliqués sur l'échantillon. On observe que δ diminue lorsqu'on augmente la tension aux bornes des électrodes. Lorsque δ se rapproche de 0, l'amplitude de la transition à deux photons augmente et la largeur des transitions sub- et super-radiantes changent. Cette évolution est très bien reproduite par la simulation dans le panneau **b)**, obtenue en résolvant l'équation maîtresse. Nous avons, pour le calcul, utilisé une constante de couplage $V = 10\Gamma_0$. Pour une tension de 150 Volt appliquées aux électrodes (limite avant claquage), le désaccord est

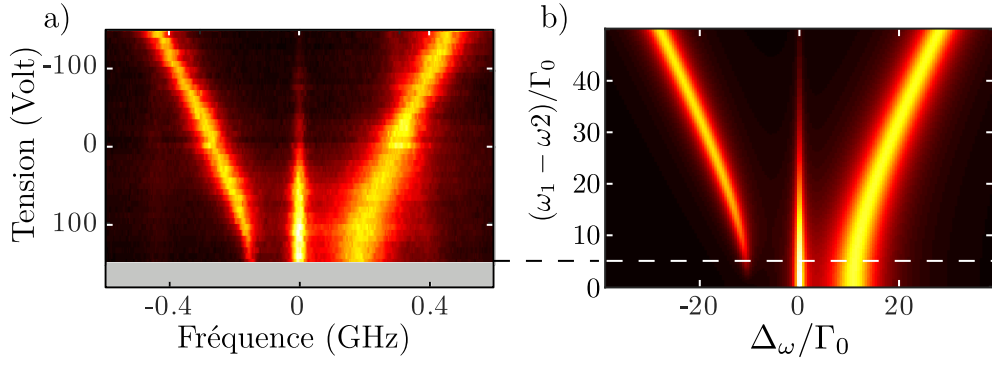


FIGURE 5.9 – Spectres d’excitation de d’une paire de molécules couplées en configuration **H**, excitée en régime saturée ($I_{\text{laser}} = 200 \text{ W.cm}^{-2}$). Les spectres sont recentrés sur la fréquence centrale entre les deux transitions latérales. **a)** La tension appliquée aux électrodes va de -150 à 150 Volt. Le désaccord entre émetteurs est modifié par effet Stark différentiel et le degré d’intrication peut être continument ajusté entre $P_E = 0.6$ et $P_E = 0.95$; **b)** Simulation obtenue à partir de la résolution de l’équation maîtresse avec $V = 10\Gamma_0$.

de $\delta = 5\Gamma_0$, ce qui correspond à la création de quasi-états de Bell

$$\begin{aligned} |S\rangle &= \frac{1.12}{\sqrt{2}} |g_1 e_2\rangle + \frac{0.86}{\sqrt{2}} |e_1 g_2\rangle \\ |A\rangle &= \frac{1.12}{\sqrt{2}} |e_1 g_2\rangle - \frac{0.86}{\sqrt{2}} |g_1 e_2\rangle \end{aligned} \quad (5.6)$$

Cela correspond à un degré d’intrication de $P_E = 95 \pm 5\%$. Nous démontrons ainsi que nous pouvons, à la demande, intriquer et désintriquer le système.

5.3 Mesure de la sub- et super-radiance des états intriqués

Au delà de l’évolution du spectre d’excitation en fonction du désaccord entre molécules, la sub- et la super-radiance constituent elle aussi une signature de l’intrication des états $|S\rangle$ et $|A\rangle$. Celles-ci peuvent être mises en évidence de plusieurs manières : via les largeurs homogènes des raies des transitions sub- et super-radiante, et via la mesure directe de leur durée de vie. Nous effectuons ici ces deux expériences.

5.3.1 Mesure des largeurs de raie

La figure 5.10 **a)** et **b)** ci-dessous montre deux spectres d’excitation de la paire de molécules couplées sur laquelle nous allons mettre en évidence la sub- et super- radiance via les largeurs de raie. Pour cette paire, l’analyse des spectres d’excitation en fonction de l’intensité laser a permis de déterminer la constante de couplage $V \approx 15\Gamma_0$. Or l’écart entre les deux transitions latérales vaut $2V$, on a donc $P_E \approx 1$. En suivant le même raisonnement que pour la paire montrée en figure 5.8, étant donné que la transition subradiante est fine

comparée à $\frac{\Gamma_0}{2\pi}$, on peut conclure que les dipôles sont quasi-parallèles. Cependant, pour cette paire, la constante de couplage est plus élevée que pour celle montrée en figure 5.8. En conséquence les transitions sub- et super-radiante sont plus écartées les unes des autres et ne se chevauchent pas, ce qui permet de les modéliser par deux lorentziennes indépendantes (voir section 4.3). Cette paire couplée est donc idéale pour mettre en évidence la sub- et super-radiance dans le système.

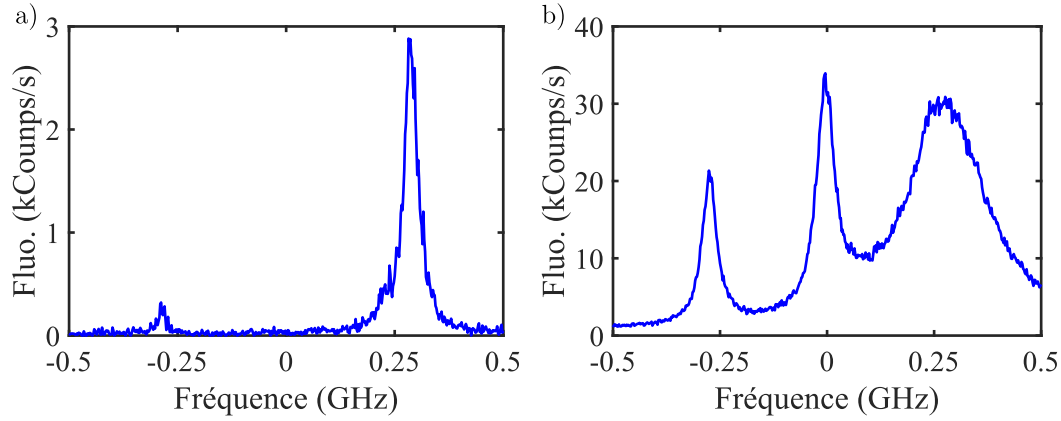


FIGURE 5.10 – Spectres d’excitation de deux molécules couplées, quasi-parallèles en configuration **H**. **a)** $P_{laser} = 1$ nW avec un faisceau d’excitation gaussien en polarisation linéaire ; **b)** $P_{laser} = 500$ nW. En étudiant l’évolution du spectre d’excitation en fonction de l’intensité laser, on obtient les paramètres suivant : $\Gamma_0 = 22$ MHz $V \approx 15\Gamma_0$, $\Gamma_{12} \approx 0.3\Gamma_0$, $\delta = 4\Gamma_0$ ($P_E \approx 0.98$).

La figure 5.11 **a)** et **b)** ci-dessous, montre la mesure des largeurs raie des transitions sub- et super-radiante de cette paire de molécules, en régime non-saturé. Un ajustement avec une fonction lorentzienne permet mesurer leur largeur à mi-hauteur respective et on trouve 13.9 ± 0.6 MHz pour la transition subradiante et 33.0 ± 1.6 MHz pour la transition superradiante. Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques limite qu’il est possible d’obtenir, valant 14 MHz pour la transition subradiante et 32 MHz pour la transition superradiante en choisissant $\alpha_{DW/FC} = 0.35$.

Afin de comparer les largeurs mesurées avec celles des molécules individuelles, on peut voir en figure 5.11 **c)**, un histogramme des largeurs de raies mesurées sur des molécules individuelles se trouvant dans la même zone de l’échantillon que la paire couplée. La valeur moyenne des largeurs est de 23 MHz avec un écart type de estimé à $\sigma = 4.2$ MHz. Les valeurs mesurées sur la paire couplée sont éloignées de la moyenne de la distribution (supposée gaussienne) des largeurs de raie, à $+2\sigma$ pour la raie superradiante et à -2σ pour la raie subradiante. Il n’y aurait alors que 5% de chances de mesurer de telles largeurs de raie sur des molécules individuelles.

La figure 5.11 **d)** montre l’évolution des largeurs de raie des deux transitions en fonction de la puissance d’excitation. Comme $\Omega_L \ll \Lambda$, on peut ajuster ces évolutions avec l’équation 1.24, comme nous le ferions pour un système à deux niveaux. L’ajustement

revoie des largeurs homogènes de $\frac{\Gamma_S}{2\pi} = 33.0 \pm 0.5$ MHz et $\frac{\Gamma_A}{2\pi} = 15.3 \pm 0.5$ MHz, toutes deux éloignées de la moyenne à 23 MHz représentée par la ligne en pointillés noirs.

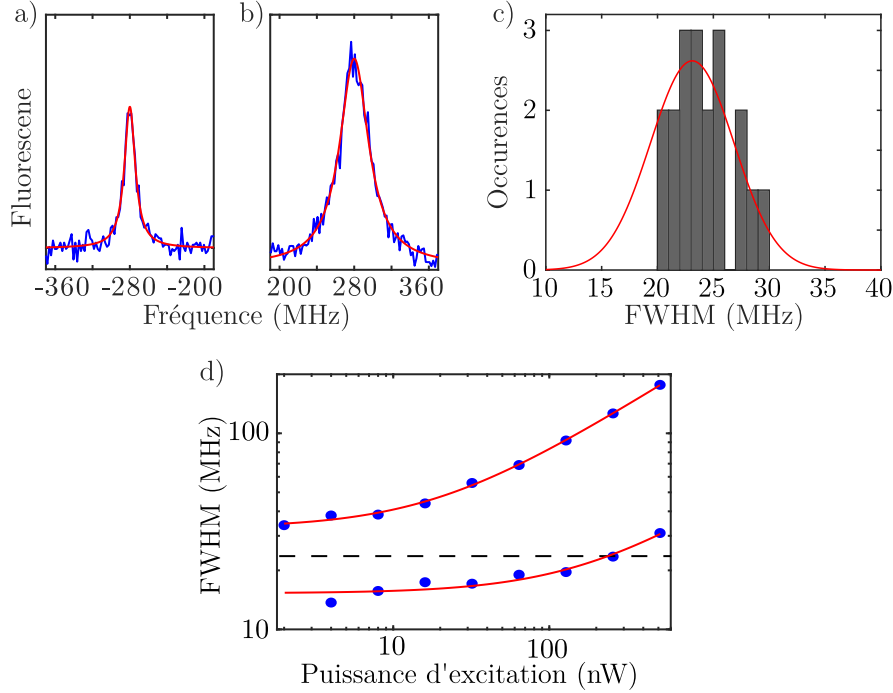


FIGURE 5.11 – Mesure de la subradiance et de la superradiance via les largeurs de raie. La paire de molécules est en configuration H et $V \approx 15\Gamma_0$. **a)** Mesure de la largeur de raie de la transition subradiante d’une paire couplée différente de celle montrée en figure 5.9. La puissance d’excitation est de 0.1 nW et la largeur de raie mesurée vaut 13.9 ± 0.6 MHz ; **b)** Transition superradiante. La puissance d’excitation est de 0.3 nW et on mesure une largeur de 33.0 ± 1.6 MHz ; **c)** Histogramme des largeurs de raie mesurées sur 19 molécules individuelles localisées dans la même zone de l’échantillon, en régime faiblement saturé à une puissance laser de 0.5 nW ; **d)** Évolution de la largeur des transitions sub- et super-radiante en fonction de la puissance d’excitation (en bleu) et leurs courbes d’ajustement (en rouge). Les largeurs homogènes obtenues à partir de l’étude de la saturation valent 15.3 ± 0.5 MHz pour la transition subradiante et 33.0 ± 0.5 MHz pour la superradiante.

5.3.2 Mesure des durées de vie

Pour observer de manière directe la sub- et super-radiance dans ce type de système, nous effectuons, comme montré ci-dessous en figure 5.12 **a)**, une mesure de la durée de vie des états intriqués. Pour cela nous excitons une paire de molécules en régime impulsif à l’aide d’un EOM, à résonance avec la transition $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$ puis avec la transition $|G\rangle \rightarrow |A\rangle$ et mesurons le temps caractéristique de décroissance de la fluorescence à la fin de l’impulsion dans chacun des cas. Nous avons pris soin de diminuer δ autant que possible, à l’aide de l’effet Stark afin que l’effet soit le plus visible (cette mesure est effectuée sur une paire de molécules différente de celle de la figure 5.11). On trouve des durées de vie $\tau_S = 6.3$ ns et $\tau_A = 11.1$ ns, encore une fois, très proche des valeurs limites qu’il est possible d’obtenir. Comme on peut le voir dans l’histogramme présenté en insert, ces valeurs sont

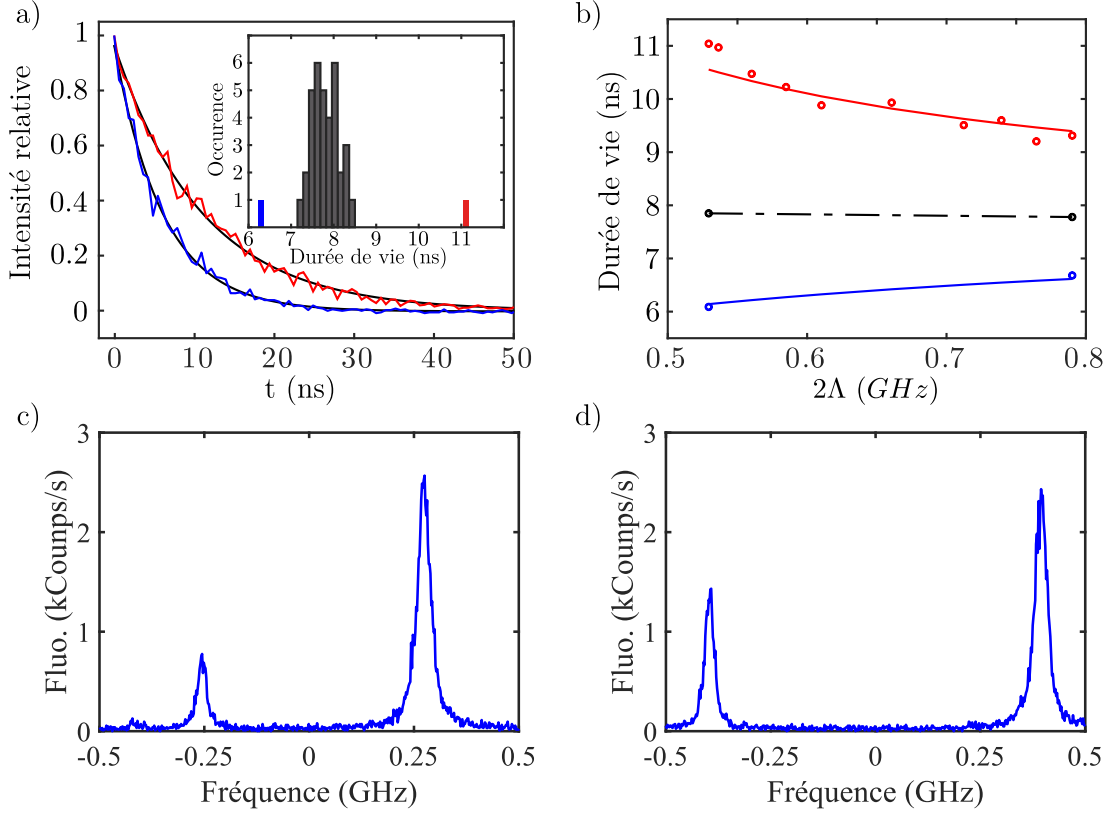


FIGURE 5.12 – **Comparaison de la durée de vie des états subradiant et superradiant.** Pour cette paire de molécules, la constante de couplage vaut $V = 9.5\Gamma_0$. **a)** Décroissances des états sub- et super-radiant avec $\alpha = 0.88$ et $\beta = 0.47$. Les impulsions laser ont une durée de 100 ns et un taux de répétition de 100 kHz. Les traits noir correspondent à un ajustement avec une exponentielle décroissante, qui renvoie $\tau_S = 6.3$ ns et $\tau_A = 11.1$ ns. L’insert représente un histogramme de la durée de vie de 35 molécules individuelles. Les valeurs de τ_S et τ_A (en rouge et bleu) sont considérablement éloignées de la moyenne (4σ pour τ_S et 10σ pour τ_A) ; **b)** Évolution de τ_S en rouge et τ_A en bleu pour différents désaccords, modifiés par effet Stark, entre $\delta = 15\Gamma_0$ et $\delta = 32\Gamma_0$. Les traits pleins représentent les valeurs calculées de τ_S et τ_A à l’aide des équations 4.30. Les cercles noirs représentent l’inverse de la moyenne des taux de décroissance des états sub- et super-radiant et sont en bon accord avec la durée de vie moyenne des molécules individuelles ; **c)** Spectre d’excitation de la paire de molécules couplées pour $\delta = 15\Gamma_0$, $P_{laser} = 0.5$ nW ; **d)** Spectre d’excitation de la paire de molécules couplées pour $\delta = 32\Gamma_0$, $P_{laser} = 0.5$ nW.

remarquablement éloignées de la valeur moyenne des durées de vie (7.8 ± 0.34 ns) des molécules individuelles situées dans la même zone de cet échantillon. En modifiant le désaccord entre molécules par effet Stark, on observe une modification des durées de vie des états $|S\rangle$ et $|A\rangle$, montrée en figure 5.12 **b)**. Lorsque le désaccord augmente les durées de vie τ_S et τ_A se rapprochent de la durée de vie d’une molécule individuelle. La subradiance et la superradiance sont clairement modifiées en fonction du degré d’intrication, en bon accord avec les valeurs théoriques $\tau_S = (\Gamma_0 + 2\alpha\beta\Gamma_{12})^{-1}$ et $\tau_A = (\Gamma_0 - 2\alpha\beta\Gamma_{12})^{-1}$, en traits continus dans la figure 5.12 **b)**. On voit par ailleurs que la durée de vie moyenne des deux molécules couplées, donnée par $\tau_{moy} = \left(\frac{\tau_S^{-1} + \tau_A^{-1}}{2} \right)^{-1} = 8$ ns (en trait noir), se situe tout à fait dans la distribution montrée dans l’insert de la figure 5.12 **a)**. Nous montrons ainsi que nous pouvons ajuster à la demande, le degré de sub- et de super-

radiance des états intriqués. Additionnellement, on peut voir dans la figure 5.12 **c)** et **d)** les spectres d'excitation en régime non-saturé de la paire de molécules pour les deux points aux extrêmes correspondant à $\delta = 15\Gamma_0$ et $\delta = 32\Gamma_0$. On constate bien que les règles de sélection à l'excitation sont moins proéminentes lorsque le degré d'intrication devient plus faible.

5.4 Préparation sélective des états intriqués

Dans cette section nous allons voir comment nous servir des règles de sélection à l'excitation pour préparer sélectivement les états de Bell $|+\rangle$ et notamment l'état $|-\rangle$ de longue durée de vie. On a vu dans la sous-section 4.3.1 que pour des molécules parallèles et maximalement intriquées, le couplage laser entre $|G\rangle$ et $|-\rangle$ s'annule pour une excitation avec un faisceau gaussien conventionnel, étant donné que, lorsque celui est centré entre les émetteurs, on a $\Omega_1 = \Omega_2$. Cependant, il est possible de mettre en forme le faisceau d'excitation tel que $\Omega_1 = -\Omega_2$ ce qui autoriserait la transition vers $|-\rangle$ et interdirait l'excitation de $|+\rangle$. On peut réaliser cela en excitant le système avec un champ vu par la molécule 1 déphasé de π par rapport à celui vu par la molécule 2, par exemple avec un faisceau en donut correspondant à un mode de Laguerre-Gauss LG_{01} , centré entre les émetteurs.

5.4.1 Réalisation du donut

Pour mettre en forme le faisceau en donut, nous ajoutons sur le montage optique, un modulateur spatial de lumière (SLM) à cristaux liquides comme montré dans la figure 5.13 **a)**. A l'aide de ce dernier, nous appliquons sur le faisceau une superposition de deux masques de phase montrés en figure 5.13 **b)** et **c)**. Le premier masque correspond à une hélice de phase entre 0 et 2π qui permet de créer le mode LG_{01} . Cependant, l'efficacité de diffraction du SLM n'est que d'environ 70%. En conséquence, si seul ce masque de phase est appliqué, une partie de la lumière ne verra pas de variation d'indice ce qui résulterait en une intensité non-nulle au centre du donut. Pour s'affranchir de cet effet, un réseau en échelle d'indice, blazé à 618 nm est appliqué en plus, ce qui permet de diffracter le faisceau laser. En ne collectant que l'ordre 1 de la diffraction, on s'affranchit de la partie non diffractée de l'intensité ce qui permet d'obtenir un meilleur taux d'extinction au centre du donut. Le miroir galvanométrique est utilisé pour centrer précisément le faisceau entre les deux molécules et une lame $\lambda/4$ permet d'exciter le système en polarisation circulaire. En effet, il n'est pas souhaitable d'utiliser une polarisation linéaire car la forte ouverture numérique de notre objectif ($N.A. = 0.95$) créerait, dans le plan focal, une composante du champ orientée selon l'axe optique qui dégraderait la forme du donut [177, 97, chap.3]. Le spot d'excitation résultant, dans le plan focal est montré en figure 5.13 **d)**. L'image est réalisée à froid en détectant la réflexion du laser sur un miroir d'or placé à l'intérieur du cryostat, à l'aide d'une caméra CMOS. On peut évaluer l'intensité résiduelle au centre de donut à $\approx 0.01\%$ de l'intensité maximale et sa position reste stable pendant quelques

minutes avec une précision de pointé mesurée à ± 3 nm.

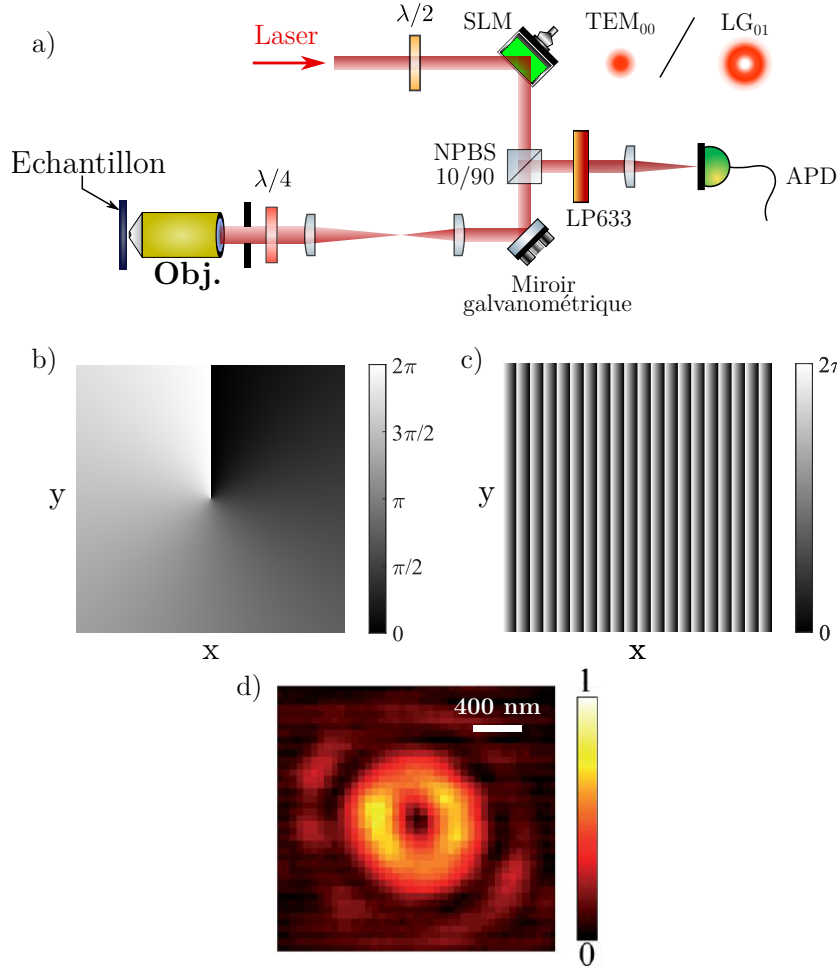


FIGURE 5.13 – **Excitation du système avec un faisceau en donut LG_{01} .** a) Montage optique utilisé pour exciter le système avec un faisceau en donut. Un SLM à cristaux liquides (Hamamatsu X15213) est placé sur le chemin d’excitation et permet d’appliquer un masque de phase afin de créer le donut. La lame $\lambda/2$ qui précède le SLM est utilisée pour ajuster l’orientation de la polarisation de sorte qu’elle corresponde à l’orientation des cristaux liquides. Pour positionner le faisceau d’excitation avec précision par rapport à la paire de molécules, nous utilisons un miroir galvanométrique en configuration télécentrique avec le plan focal arrière de l’objectif. La lame $\lambda/4$ permet d’obtenir une polarisation circulaire à l’excitation. Pour séparer l’excitation et la détection, nous utilisons un cube non-polarisant afin de ne pas dégrader la forme du donut ; b) Masque de phase en hélice appliqué sur le SLM ; c) Masque de phase en réseau d’indice en échelle, blazé à 618 nm, appliqué additionnellement à l’hélice de phase ; d) Faisceau d’excitation en donut, mesuré à froid, en réflexion sur un miroir d’or placé à l’intérieur du cryostat, à l’aide d’une caméra. Extrait de travaux réalisés antérieurement dans l’équipe [97, chap.3].

5.4.2 Mise en évidence expérimentale des règles de sélection

Les règles de sélection optiques peuvent être observées en enregistrant le spectre d’excitation successivement en configuration TEM_{00} et LG_{01} comme montré dans la figure 5.14 a). La paire de molécules excitée est la même que celle caractérisée en section 5.1 avec un degré d’intrication de $P_E = 0.92$. La courbe bleue correspond au spectre enregistré

avec une excitation gaussienne et on voit que l'état subradiant n'est quasiment pas excité. En revanche avec une excitation en donut, le cas inverse se produit. Seul l'état subradiant est excité montrant que nous pouvons sélectivement adresser cet état de longue durée de vie. Pour cette paire de molécules (entièrement caractérisée en section 5.1), nous avons

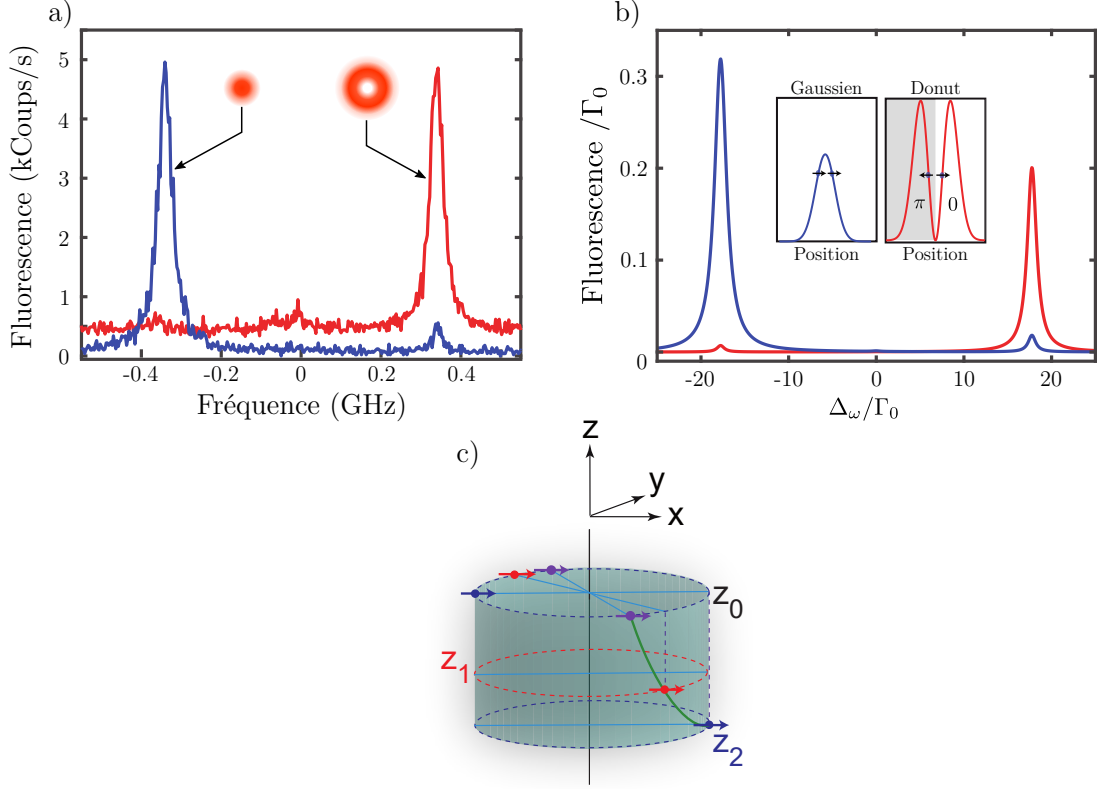


FIGURE 5.14 – Efficacité d'excitation des états sub- et super-radiant. **a)** Mesure expérimentale du spectre d'excitation avec un faisceau TEM_{00} (bleu) et LG_{01} (rouge). La puissance laser est de 8 nW dans le premier cas et 1 μ W dans le second; **b)** Simulation du spectre d'excitation avec les mêmes paramètres que dans la figure 5.3 : $V = -17\Gamma_0$, $\Gamma_{12} = 0.3\Gamma_0$, $\delta = 10\Gamma_0$ avec les dipôles parallèles et le même rapport de saturation que dans le panneau **a)**. L'insert montre schématiquement le profil d'intensité et de phase du faisceau d'excitation pour les deux spectres; Pour **a)** et **b)** la puissance laser a été choisie de sorte que l'intensité vue par les molécules soit la même dans la configuration "donut" et TEM_{00} . **c)** Ensemble des positions des émetteurs telles que ces derniers sont parallèles entre eux, espacés de 18 nm dans le plan focal et telles que la constante de couplage soit de $-17\Gamma_0$.

trouvé $\Gamma_{12} = 0.3$, ce qui signifie que les dipôles sont très proches d'être parallèles. On peut confirmer cela par le très bon accord avec la résolution de l'équation maîtresse montrée en figure 5.14 **b)** où l'on a supposé les dipôles parfaitement parallèles. On observe, sur le spectre en bleu, une excitation résiduelle de l'état subradiant. Celle-ci s'explique par le fait que les deux émetteurs ne sont pas parfaitement à résonance ($P_E = 0.92$).

En comparant le spectre d'excitation mesuré avec un faisceau gaussien et avec un faisceau en donut pour une même puissance laser, on peut estimer la distance dans le plan focal entre les deux émetteurs à 18 nm. On ne peut en revanche pas statuer de manière certaine sur leur position relative selon l'axe optique. En effet, pour une distance dans le

plan de 18 nm, il existe une multitude de configurations spatiales possibles menant à la même constante de couplage $V = -17\Gamma_0$, représentées dans la figure 5.14 c). La signature spectrale de la paire de molécules est identique pour ces trois configurations, on ne peut donc pas les distinguer. Il est alors judicieux d'employer la méthode de nanoscopie qui a été développée par le groupe, préalablement au travail présenté dans ce manuscrit, et qui permet de super-résoudre les deux molécules [178, 97, 179]. Pour la simulation en figure 5.14 b) nous avons utilisé les vecteurs positions des molécules $\vec{r}_1 = [-9, 0, 0]$ nm et $\vec{r}_2 = [9, 0, -13.4]$ nm avec les orientations $\hat{\mathbf{d}}_1 = \hat{\mathbf{d}}_2 = [1, 0, 0]$.

5.5 Décalage de la transition à deux photons

La première fois qu'une paire de molécules couplées a été rapportées en 2002 [46], les auteurs ont observé un décalage de 160 MHz vers le rouge, de la fréquence de la transition à deux photons par rapport à la fréquence centrale entre les transitions sub- et super-radiante. Ce décalage est mis en évidence dans la figure 5.15 a) et b). On pourrait être tenté d'expliquer ce décalage par un light shift de l'état $|G\rangle$ (voir sous-section 4.3.3). Celui-ci survient si $\Omega_i \gg \Gamma_0$, ce qui décalerait artificiellement la transition à deux photons vers le rouge. Cependant, la figure 5.15 b) montre la fréquence des différentes transitions en fonction de l'intensité d'excitation, et on voit que le décalage de la transition à deux photons semble indépendant de l'intensité laser. Les auteurs proposent d'expliquer ce décalage

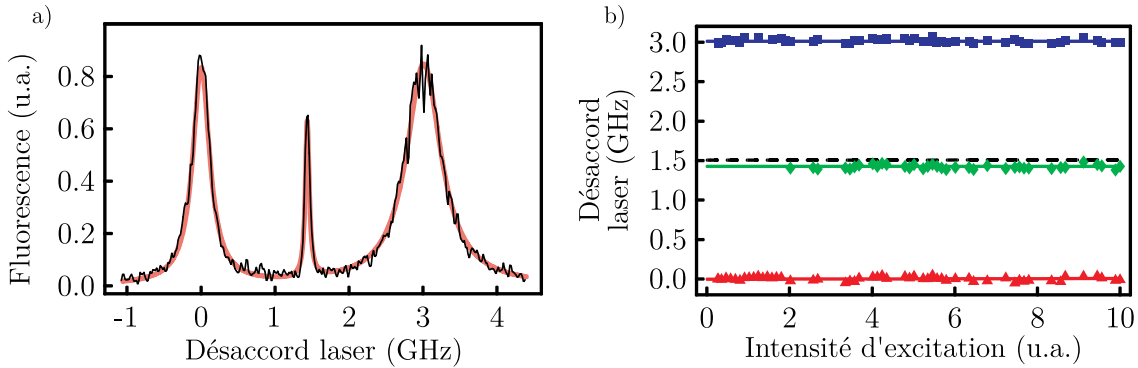


FIGURE 5.15 – **Décalage vers le rouge de la transition à deux photons.** a) Spectre d'excitation d'une paire de molécules de terrylène piégées dans une matrice p-terphénil, couplées par interaction dipôle-dipôle ; b) Fréquences des différentes résonances en fonction de l'intensité d'excitation. La transition superradiante apparait en bleu, la subradiante en rouge et la transition à deux photons en vert. Cette dernière montre un décalage 160 MHz vers le rouge par rapport au centre représenté par la ligne noire en pointillés. Ce décalage semble indépendant de l'intensité d'excitation. Cette figure est extraite de la référence [46].

par des effets de pression exercée d'une molécule sur l'autre via la matrice : lorsqu'une molécule est portée dans son état excité, la taille de son nuage électronique augmente, ce qui applique une pression locale sur l'autre molécule et décale sa fréquence de transition. Une augmentation de la taille du nuage électronique d'une molécule ferait travailler la matrice en compression dans la direction radiale et en traction dans la direction tangentielle. Or, il a été montré que, dans le cas de l'application d'une pression hydrostatique (matrice

comprimée), les fréquences de transition des molécules se décalent vers le rouge [71, 72]. L'autre molécule verrait donc sa fréquence décalée vers le rouge si c'est la contrainte radiale qui est dominante et vers le bleu si c'est la contrainte tangentielle [70]. Si les deux molécules sont excitées (ce qui est le cas lorsque le système se trouve dans l'état $|E\rangle$) chacune applique une pression sur l'autre, décalant la fréquence de la transition à deux photons. Les auteurs des références [46] et [175, chap. 3] semblent admettre que c'est la contrainte radiale qui domine, résultant en un décalage vers le rouge de la transition à deux photons.

Une autre hypothèse sur l'origine de ce décalage a été proposée par les auteurs de la référence [180]. Ils envisagent qu'il soit dû à un Lamb shift [181, 182] des états $|S\rangle$ et $|A\rangle$. En effet, ces deux états ne sont pas couplés au vide électromagnétique avec la même force, par conséquent ils ne voient pas le même Lamb shift ce qui a pour conséquence de décentrer la transition à deux photons. Le calcul des auteurs prédit un décalage de -178 MHz par rapport au centre, en accord avec ce qui est observé dans la référence [46]. Néanmoins ce Lamb shift différentiel devrait être systématiquement visible sur toutes les paires couplées pour lesquelles Γ_A est très différent de Γ_S , i.e. lorsque les molécules sont parallèles et fortement intriquées. Or, parmi la quinzaine de paires couplées que nous avons observées, la plupart ont une transition à deux photons centrée, même pour les plus intriquées et parallèles (voir par exemple la figure 5.9).

Plus surprenant encore, sur une paire de molécules que nous avons trouvée, nous avons observé un décalage de 50 MHz vers le bleu de la transition à deux photons (figure 5.16). Celui-ci ne semble pas pouvoir être expliqué par Lamb shift différentiel étant donné que le décalage est identique quelque soit le degré d'intrication comme on peut le voir en comparant les spectres dans la figure 5.16 a) et b).

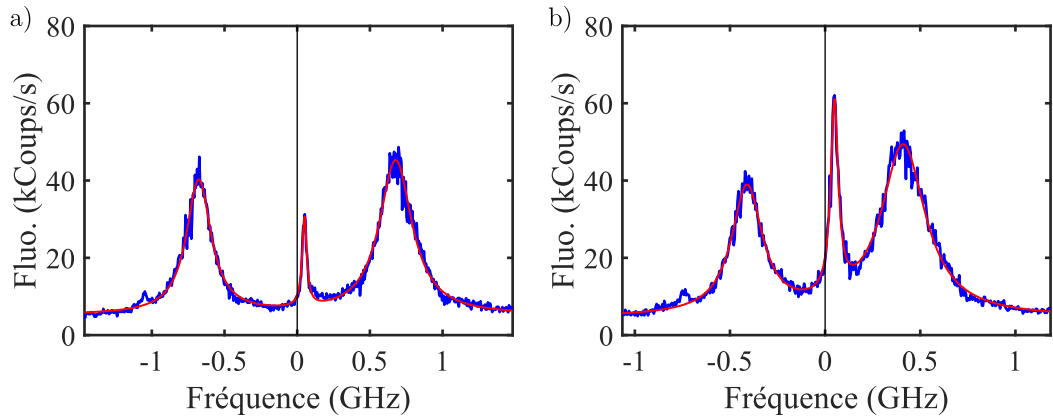


FIGURE 5.16 – **Décalage vers le bleu de la transition à deux photons.** a) Spectre d'excitation d'une paire de molécules de DBATT piégées dans du naphthalène ($V = 9.5\Gamma_0$). La puissance d'excitation est de 500 nW et le degré d'intrication vaut $P_E = 0.45$; b) Idem avec un degré d'intrication de $P_E = 0.7$; Dans les deux cas la transition à deux photons est décalée de 50 MHz vers le bleu.

On pourrait tenter d'expliquer ce décalage par l'existence d'un moment dipolaire

permanent de l'état excité de chaque molécule qui serait plus élevé que celui de leur état fondamental. Dans ce cas, lorsque les molécules sont dans leur état excité, cela crée un champ électrique statique pouvant être “vu” par l'autre molécule résultant en un décalage des fréquences de transition par effet Stark. Ce décalage a lieu vers le bleu si les moments dipolaires permanents sont parallèles et vers le rouge s'ils sont anti-parallèles. La différence de moment dipolaire permanent entre l'état fondamental et excité peut être évaluée en appliquant un champ électrique sur l'échantillon et en étudiant le décalage des résonances (voir figure 1.11). Pour des molécules de DBATT piégées dans du naphthalène cette différence est de l'ordre de 5 mD [82]. A partir de cette valeur, on peut savoir à quelle distance les deux molécules doivent se trouver l'une de l'autre pour obtenir un décalage de 50 MHz. Pour cela on peut utiliser l'expression du décalage en énergie de la transition à deux photons $\hbar\delta_{2ph}$ induit par l'interaction dipôle-dipôle statique, donné par [160, chap. 4].

$$\hbar\delta_{2ph} = 2 \frac{|\vec{d}_{1perm}| |\vec{d}_{2perm}|}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^3} \quad (5.7)$$

On a ici considéré des dipôles parallèles en configuration H. Pour expliquer le décalage que nous observons, les émetteurs doivent se trouver à une distance $r_{12} = 1$ nm l'un de l'autre. Or, la valeur de la constante de couplage ($V = 9.5\Gamma_0$) suggère plutôt une distance entre émetteurs comprise entre 9 et 15 nm. A cette distance, le décalage induit par les dipôles permanent ne serait que de l'ordre du kHz, donc indétectable dans notre expérience.

Enfin, on pourrait imaginer que le décalage de la transition à deux photons que nous observons soit tout de même dû à un effet de pression mais que les molécules soient situées dans environnement cristallin particulier dans lequel la pression exercée par le nuage électronique d'une molécule sur la matrice se répercuterait en une dilatation de la matrice au voisinage l'autre molécule. Cette hypothèse expliquerait un décalage vers le bleu mais n'est étayée par aucune observation expérimentale ni aucun modèle cristallographique et ne reste donc qu'une supposition.

Conclusion

Nous avons observé plusieurs paires de molécules couplées par interaction dipôle-dipôle, pouvant être est délocalisées sur des distances allant jusqu'à environ 60 nm. Nous montrons que nous pouvons modifier à la demande le degré d'intrication d'une paire de molécules couplées, en utilisant l'effet Stark différentiel entre les ZPLs des molécules individuelles, ce qui permet la création de quasi-états de Bell. Cette possibilité d'intriquer et désintriquer à la demande les deux émetteurs, ouvre la voie vers la manipulation à des échelles de temps sub- durée de vie du degré d'intrication via des impulsions électriques rapides, ce qui permettrait la réalisation de portes logiques quantiques à deux qubits. Par ailleurs nous mesurons la subradiance et la superradiance des états intriqués par deux méthodes différentes : de manière indirecte via les largeurs de raie des transitions symétrique et antisymétrique, et par mesure directe de leur durée de vie dont nous montrons

l'évolution en fonction du degré d'intrication, en très bon accord l'évolution théorique attendue, limitée par le facteur combiné de Debye-Waller/Franck-Condon. Pour s'affranchir de cette limitation, on pourrait employer une cavité optique mise à résonance avec les ZPL des molécules, ce qui aurait pour conséquence d'amplifier le taux de relaxation purement électronique par effet Purcell. Par ce procédé, les auteurs de la référence [61] parviennent à obtenir un facteur $\alpha_{DW/FC}$ proche de l'unité (95%) sur une molécule de dibenzoterrylène piégé dans une matrice d'anthracène. Appliqué à une paire de molécules couplées, cela décuplerait les effets de sub- et super- radiance. Plus particulièrement l'état subradiant se retrouverait découplé des fluctuations du vide électromagnétique. Sa longue durée de vie pourrait alors être utilisée dans des applications de mémoire quantique [172]. L'état antisymétrique ne pouvant pas être excité par un faisceau gaussien habituel, nous montrons qu'il est possible de l'adresser sélectivement par une méthode simple en champ lointain basée sur l'utilisation d'un faisceau en donut.

Conclusion et perspectives

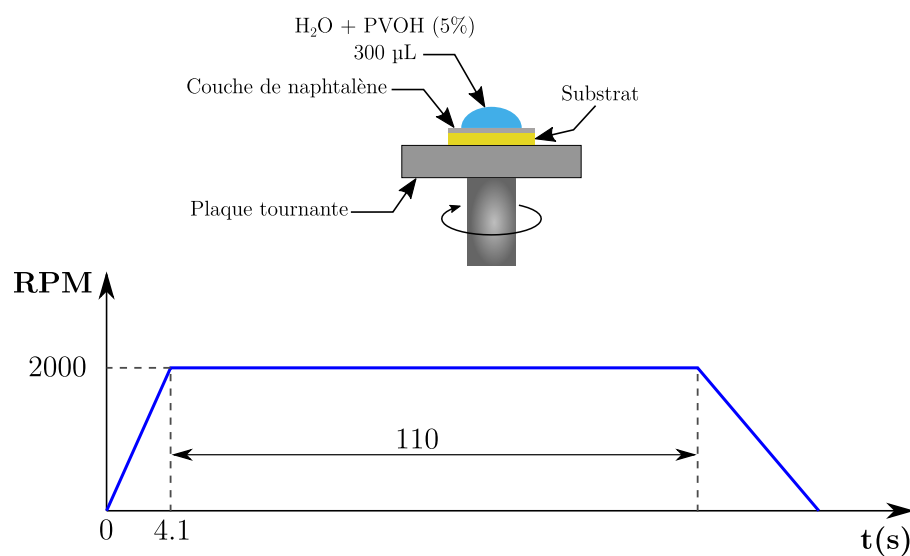
Durant cette thèse nous avons montré qu'il était possible de manipuler optiquement et de manière cohérente une molécule unique à température cryogénique. Pour ce faire, nous avons réalisé un montage optique capable d'exciter les molécules en régime impulsif. En combinant un AOM et un EOM nous pouvons produire des impulsions ayant un taux d'extinction supérieur à 10^5 . Cela nous a permis de réaliser des oscillations de Rabi à résonance d'une fidélité de 97% et de fréquence 1.22 GHz. Nous avons également montré que nous pouvions, à l'aide d'impulsions optiques d'aire contrôlée, préparer l'état excité d'une molécule avec la même fidélité de 97%. A l'avenir, nous envisageons de réaliser des portes logiques quantiques à un qubit, type X, Y et Z, qui correspondent à des rotations contrôlées autour des axes u , v et w de la sphère de Bloch [183, 184]. Par ailleurs, à l'aide d'une séquence de Ramsey à résonance, nous avons mesuré de manière directe le temps de cohérence d'une molécule et son évolution en fonction de la température. Nous obtenons un très bon accord avec la mesure indirecte via les largeurs de raie mais sommes incapables de distinguer la participation des collisions avec des phonons et celle de la diffusion spectrale, dans le processus de décohérence. Pour les discerner nous avons essayé de réaliser une expérience d'écho de photons mais le taux d'extinction fini des impulsions fausse le résultat. Pour réaliser nos prochaines expériences en régime impulsif, nous envisageons d'utiliser une source laser à 618 nm ajustable en fréquence, fonctionnant par sommation des fréquences [185, chap. 1] de deux lasers fonctionnant dans le proche infrarouge, à l'aide d'un cristal non-linéaire [186]. L'intérêt de ce dispositif est de bénéficier de la technologie électrooptique infrarouge pouvant produire des impulsions d'une durée de l'ordre de la dizaine de picoseconde avec un taux d'extinction de l'ordre de 10^6 .

Au cours de cette thèse nous avons également étudié des paires de molécules couplées par interaction dipôle-dipôle optique résonante et avons observé la sub- et la super-radiance des états intriqués qui découlent du couplage. Nous avons également montré qu'en contrôlant le profil du faisceau d'excitation nous pouvions exciter de manière sélective ces états. Combiné avec l'excitation en régime impulsif développée au chapitre 3, nous pourrions préparer sélectivement les états intriqués et notamment l'état subradiant de longue durée de vie. De plus, bien que nous ayons mesuré la durée de vie des états intriqués en fonction du degré d'intrication, il serait intéressant de mesurer leur temps de cohérence en fonction de la température à l'aide de la méthode de Ramsey employée en section

3.2. La compréhension de la décohérence des états intriqués dans un système bi-partie élémentaire comme celui-ci, pourrait nous renseigner sur la cohérence de longue durée de vie observée dans les complexes collecteurs de lumière à température ambiante [159]. D'autre part, en préparant le système dans l'état $|E\rangle$ (par exemple à l'aide d'une impulsion π résonante avec la transition à deux photons), la cascade radiative entre les niveaux purement électroniques $|E\rangle \rightarrow |S\rangle \rightarrow |G\rangle$ peut être utilisée pour générer des paires de photons intriqués en temps-énergie [187]. Un interféromètre de Fabry-Pérot pourrait alors être utilisé pour distinguer ces photons, des photons décalés vers le rouge qui proviennent des relaxations vers des états vibrationnels.

Annexe A

Procédure de Spincoating



Une goutte de 300 μL d'une solution de PVOH concentrée à 5% en masse est déposée, à l'aide d'une micropipette, sur la couche de naphthalène cristallisé. Le programme de spincoating est montré sur le graphe ci-dessus. La plaque tournante accélère de 0 à 2000 tr/min en 4.1 s et maintient sa vitesse pendant 110 s afin que l'intégralité de l'eau s'évapore.

Annexe B

Calcul de la population de l'état excité à la fin de la séquence de Ramsey

Nous allons ici, calculer analytiquement l'expression du vecteur de Bloch décrivant l'état d'une molécule, à la fin d'une séquence de Ramsey. Pour cela nous calculerons successivement $\vec{\sigma}_1$, $\vec{\sigma}_2$ puis $\vec{\sigma}_3$ (voir figure 3.18). L'évolution du vecteur de Bloch pendant les impulsions est décrite par une combinaison de plusieurs rotations exprimée par une matrice que nous allons dériver ci-dessous. Pendant le délai d'évolution libre, l'évolution du système sera donnée par les équations de Bloch optiques en l'absence d'excitation laser.

Les équations de Bloch sous forme vectorielle

$$\vec{\sigma} = \vec{\Omega}_{rot} \times \vec{\sigma}(t) \quad (\text{B.1})$$

peuvent se voir comme une rotation du vecteur de Bloch $\vec{\sigma}$ autour de l'axe porté par le vecteur $\vec{\Omega}_{rot}$. Ce dernier n'ayant pas de composante sur v , il s'agit d'un vecteur contenu dans le plan $[u, w]$ comme le montre la figure B.1 ci-dessous. La rotation de $\vec{\sigma}$ autour de $\vec{\Omega}_{rot}$ peut se décrire très simplement en passant de la base $\{u, v, w\}$, vers la base $\{u', v', w'\}$, à l'aide de la matrice rotation

$$R_1 = \begin{bmatrix} \cos(\chi) & 0 & -\sin(\chi) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\chi) & 0 & \cos(\chi) \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

où $\chi = -\tan^{-1}\left(\frac{\Delta_\omega}{\Omega_L}\right)$ (voir figure B.1). Dans cette base, $\vec{\Omega}_{rot}$ n'a qu'une composante

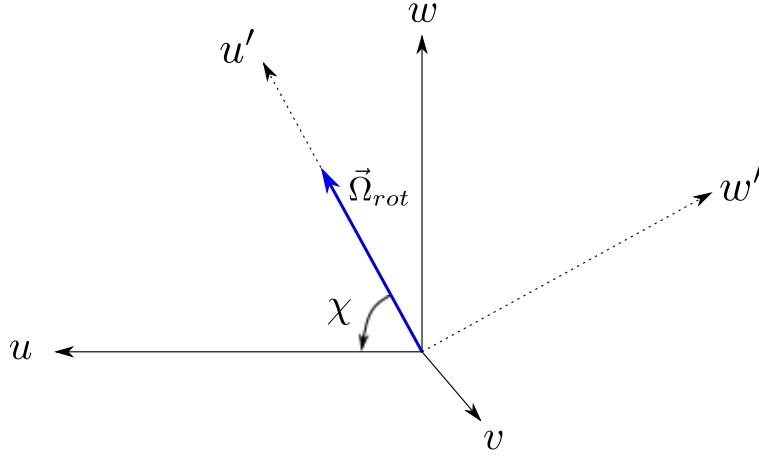


FIGURE B.1 – Représentation du vecteur $\vec{\Omega}_{rot}$.

suivant u' et la rotation de $\vec{\sigma}$ autour de $\vec{\Omega}_{rot}$ est décrite par la matrice de rotation

$$R_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\mu) & -\sin(\mu) \\ 0 & \sin(\mu) & \cos(\mu) \end{bmatrix} \quad (B.3)$$

avec $\mu = \Omega T$ où T est la durée d'une impulsion laser en créneau. A la suite de cette rotation, dans la base $\{u, v, w\}$, $\vec{\sigma}(t)$ s'exprime donc

$$\vec{\sigma}(t) = R_1 \cdot R_2 \cdot R_1^{-1} \cdot \vec{\sigma}(0) \quad (B.4)$$

où $\vec{\sigma}_0$ représente les coordonnées initiales de $\vec{\sigma}(t)$. En développant analytiquement l'équation B.4, on aboutit à [102]

$$\vec{\sigma}(T) = M \cdot \vec{\sigma}(0) = \begin{bmatrix} \frac{\Omega_L^2 + \Delta_\omega^2 \cos(\Omega T)}{\Omega^2} & -\frac{\Delta_\omega}{\Omega} \sin(\Omega T) & -\frac{\Delta_\omega \Omega_L}{\Omega^2} [1 - \cos(\Omega T)] \\ \frac{\Delta_\omega}{\Omega} \sin(\Omega T) & \cos(\Omega T) & \frac{\Omega_L}{\Omega} \sin(\Omega T) \\ -\frac{\Delta_\omega \Omega_L}{\Omega^2} [1 - \cos(\Omega T)] & -\frac{\Omega_L}{\Omega} \sin(\Omega T) & \frac{\Delta_\omega^2 + \Omega_L^2 \cos(\Omega T)}{\Omega^2} \end{bmatrix} \cdot \vec{\sigma}(0) \quad (B.5)$$

où l'on a noté $M = R_1 \cdot R_2 \cdot R_1^{-1}$. Cette matrice décrit la rotation du vecteur de Bloch sans tenir compte des dissipations.

Nous allons maintenant nous servir de ce résultat pour calculer l'évolution du vecteur de Bloch pendant les impulsions pompe et sonde. Pour obtenir $\vec{\sigma}_3$, nous commençons par calculer $\vec{\sigma}_1$, donné par

$$\vec{\sigma}_1 = M \cdot \vec{\sigma}_0 \quad (B.6)$$

sachant que le système est initialement dans son état fondamental,

$$\vec{\sigma}_0 = \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \\ w_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Puis, $\vec{\sigma}_2$ s'obtient en calculant l'évolution libre du système ($\Omega_L = 0$) pendant le délai τ . Celle-ci peut se déduire facilement à partir des équations de Bloch ci-dessous

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{ee} &= -\Gamma \rho_{ee}(t) \\ \dot{\rho}_{eg} &= (i\Delta_\omega - \gamma) \rho_{eg}(t) \\ \dot{\rho}_{ge} &= -(i\Delta_\omega + \gamma) \rho_{ge}(t) \\ \dot{\rho}_{gg} &= \Gamma(1 - \rho_{gg}(t)) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

avec les conditions initiales

$$\begin{aligned} \rho_{ee}(t = T) &= \frac{1 + w_1}{2} \\ \rho_{eg}(t = T) &= \frac{1}{2}(u_1 + iv_1) \\ \rho_{ge}(t = T) &= \frac{1}{2}(u_1 - iv_1) \\ \rho_{gg}(t = T) &= \frac{1 - w_1}{2} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

$\vec{\sigma}_2$ est alors donné par

$$\vec{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\text{Re}[\rho_{eg}(T + \tau)] \\ 2\text{Im}[\rho_{eg}(T + \tau)] \\ \rho_{ee}(T + \tau) - \rho_{gg}(T + \tau) \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

Enfin on peut calculer

$$\vec{\sigma}_3 = M \cdot \vec{\sigma}_2 \quad (\text{B.11})$$

Ce dernier calcul est réalisé sous Mathematica et donne, pour l'inversion de population

$$\begin{aligned} w_3 = \frac{1}{\Omega^4} \Big\{ & - \left(\Delta_\omega^2 + \Omega_L^2 \cos(\Omega T) \right) \left[\Delta_\omega^2 + \left(e^{\Gamma\tau} - 1 \right) \Omega^2 + \Omega_L^2 \cos(\Omega T) \right] e^{-\Gamma\tau} \\ & + \Omega_L^2 \Omega \sin(\Omega T) \left[\Omega \cos(\Delta_\omega \tau) \sin(\Omega T) + \Delta_\omega (\cos(\Omega T) - 1) \sin(\Delta_\omega \tau) \right] e^{-\gamma\tau} \\ & + \Delta_\omega \Omega_L (\cos(\Omega T) - 1) \left[(\Delta_\omega - \Delta_\omega \cos(\Omega T)) \cos(\Delta_\omega \tau) + \Omega \sin(\Omega T) \sin(\Delta_\omega \tau) \right] e^{-\gamma\tau} \Big\} \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Rappelons que cette formule ne tient compte de l'émission spontanée que pendant le délai d'évolution libre.

Annexe C

Calcul de la période effective des franges de Ramsey

Nous allons ici, calculer le délai libre effectif associé à la période des franges de Ramsey lorsque la durée des impulsions laser n'est pas négligeable devant le délai libre τ . Pour ce faire, il convient de calculer la phase accumulée dans le plan équatorial de la sphère de Bloch au cours d'une impulsion laser désaccordée. Pour cela on calcule

$$\vec{\sigma}_1(T) = M \cdot \vec{\sigma}_0 \quad (\text{C.1})$$

Pour simplifier le calcul on se place dans le cas où $\Delta_\omega T$ est faible et on développe $\Omega T = \sqrt{(\Omega_L T)^2 + (\Delta_\omega T)^2}$ par une série de Taylor en $\Delta_\omega T$ à l'ordre 0. On a alors

$$\Omega T = \Omega_L T + o_1(\Delta_\omega T) \quad (\text{C.2})$$

Pour des impulsions $\pi/2$, la matrice M (voir annexe B) se simplifie et on a

$$\vec{\sigma}_1(T) = \begin{bmatrix} 1 & \frac{-2T\Delta_\omega}{\pi} & \frac{-2T\Delta_\omega}{\pi} \\ \frac{2T\Delta_\omega}{\pi} & 0 & 1 \\ \frac{-2T\Delta_\omega}{\pi} & -1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \vec{\sigma}_0 \quad (\text{C.3})$$

Sachant que le système est initialement dans son état fondamental,

$$\vec{\sigma}_0 = \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \\ w_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

à la fin de l'impulsion pompe, on obtient

$$\begin{aligned} u_1(T) &= \frac{2T\Delta_\omega}{\pi} \\ v_1(T) &= -1 \\ w_1(T) &= 0 \end{aligned} \tag{C.5}$$

La phase acquise dans le plan équatorial de la sphère de Bloch, au cours de la pompe est donnée à l'ordre 1 par $\theta_{pompe} = u_1(T)$, où θ a la même définition que dans la figure 3.17.

Si l'on fait abstraction des dissipations, l'impulsion sonde conduira à l'apparition de la deuxième frange de Ramsey lorsque

$$\vec{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{C.6}$$

En calculant

$$\vec{\sigma}_3(T) = \begin{bmatrix} 1 & \frac{-2T\Delta_\omega}{\pi} & \frac{-2T\Delta_\omega}{\pi} \\ \frac{2T\Delta_\omega}{\pi} & 0 & 1 \\ \frac{-2T\Delta_\omega}{\pi} & -1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \vec{\sigma}_2 \tag{C.7}$$

on déduit que $-\theta_{sonde} = u_3(T)$ ce qui permet de déduire que $\theta_{pompe} = \theta_{sonde}$. La phase totale accumulée dans le plan équatorial de la sphère de Bloch s'écrivant

$$\theta_{tot} = \overbrace{\theta_{pompe}}^{Pompe} + \underbrace{\Delta_\omega \cdot \tau}_{\text{Évol.libre}} + \overbrace{\theta_{sonde}}^{Sonde}, \tag{C.8}$$

en posant $\theta_{tot} = \Delta_\omega \cdot \tau_{eff}$, cela donne

$$\tau_{eff} = \tau + \frac{4T}{\pi} \tag{C.9}$$

Cette expression n'est valable que lorsque $\Delta_\omega \ll \Omega_L$. On a alors une expression permettant de lier la durée T des impulsions avec la période observée des franges de Ramsey, donnée par $\frac{1}{\tau_{eff}}$, valable pour les faibles désaccords.

Annexe D

Résolution numérique de l'équation maîtresse

L'hamiltonien dans la base tournante s'obtient à l'aide de la transformation unitaire $U = e^{i\omega_L t(|E\rangle\langle E| - |G\rangle\langle G|)}$. Ce qui, dans la base $\{|e_1e_2\rangle, |g_1e_2\rangle, |e_1g_2\rangle, |g_1g_2\rangle\}$ tournant à la fréquence ω_L , donne

$$\widetilde{H} = UHU^\dagger + i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} U^\dagger = \hbar \begin{pmatrix} \Delta/2 & \Omega_1 & \Omega_2 & 0 \\ \Omega_1^* & \delta/2 & V & \Omega_2 \\ \Omega_2^* & V^* & -\delta/2 & \Omega_1 \\ 0 & \Omega_2^* & \Omega_1^* & -\Delta/2 \end{pmatrix} \quad (\text{D.1})$$

où $\Delta = \omega_1 + \omega_2 - 2\omega_L$. On peut alors développer le commutateur et la partie dissipative de l'équation maîtresse 4.23, ce qui aboutit à un système de 16 équations et 16 inconnues qui peut se synthétiser sous la forme

$$\dot{\boldsymbol{\rho}} = \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\rho} \quad (\text{D.2})$$

où $\mathbf{M}$ est une matrice 16×16 et $\boldsymbol{\rho}$ l'opérateur densité mis sous forme de vecteur colonne, de la forme

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{ee,ee} \\ \rho_{ee,ge} \\ \vdots \\ \rho_{gg,eg} \\ \rho_{gg,gg} \end{pmatrix} \quad (\text{D.3})$$

L'évolution temporelle s'obtient en intégrant ce système d'équations couplées, en $\boldsymbol{\rho}$, ce qui peut se faire numériquement à l'aide d'un solveur d'équations différentielles ordinaires.

Dans le cas particulier du calcul du spectre d'excitation, on ne s'intéresse qu'à l'état du système aux temps longs. Nous pouvons donc, comme nous l'avons fait dans la section

1.2 au chapitre 1, calculer uniquement l'état stationnaire de $\boldsymbol{\rho}$, noté $\boldsymbol{\rho}_{stat}$. Celui-ci s'obtient en résolvant

$$\dot{\boldsymbol{\rho}} = M \cdot \boldsymbol{\rho}_{stat} = 0 \quad (\text{D.4})$$

Cependant l'équation D.4 ci-dessus est dégénérée et possède une infinité de solutions correspondant à différentes valeurs de la trace de la matrice densité. Il convient donc de remplacer l'une des équations du système D.4 par la condition de normalisation $Tr(\rho) = \rho_{ee,ee} + \rho_{ge,ge} + \rho_{eg,eg} + \rho_{gg,gg} = 1$.

Bibliographie

- [1] R. H. Dicke. Coherence in Spontaneous Radiation Processes. *Phys. Rev.*, 93(1) :99–110, January 1954.
- [2] Antoine Browaeys, Daniel Barredo, and Thierry Lahaye. Experimental investigations of dipole–dipole interactions between a few Rydberg atoms. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 49(15) :152001, August 2016.
- [3] Evgeniy D Trifonov. Super-radiance — multiatomic coherent emission. 1999.
- [4] N. Skribanowitz, I. P. Herman, J. C. MacGillivray, and M. S. Feld. Observation of Dicke Superradiance in Optically Pumped HF Gas. *Phys. Rev. Lett.*, 30(8) :309–312, February 1973.
- [5] M. Gross, C. Fabre, P. Pillet, and S. Haroche. Observation of Near-Infrared Dicke Superradiance on Cascading Transitions in Atomic Sodium. *Phys. Rev. Lett.*, 36(17) :1035–1038, April 1976.
- [6] M. Gross, P. Goy, C. Fabre, S. Haroche, and J. M. Raimond. Maser Oscillation and Microwave Superradiance in Small Systems of Rydberg Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 43(5) :343–346, July 1979.
- [7] J. M. Raimond, P. Goy, M. Gross, C. Fabre, and S. Haroche. Statistics of Millimeter-Wave Photons Emitted by a Rydberg-Atom Maser : An Experimental Study of Fluctuations in Single-Mode Superradiance. *Phys. Rev. Lett.*, 49(26) :1924–1927, December 1982.
- [8] P. J. Chantry. Doppler Broadening in Beam Experiments. *The Journal of Chemical Physics*, 55(6) :2746–2759, September 1971.
- [9] Hans Dehmelt. Experiments with an isolated subatomic particle at rest. *Rev. Mod. Phys.*, 62(3) :525–530, July 1990.
- [10] D. J. Wineland and Wayne M. Itano. Laser cooling of atoms. *Phys. Rev. A*, 20(4) :1521–1540, October 1979.
- [11] A. Aspect, J. Dalibard, A. Heidmann, C. Salomon, and C. Cohen-Tannoudji. Cooling Atoms with Stimulated Emission. *Phys. Rev. Lett.*, 57(14) :1688–1691, October 1986.
- [12] Claude N. Cohen-Tannoudji and William D. Phillips. New Mechanisms for Laser Cooling. *Physics Today*, 43(10) :33–40, October 1990.

- [13] R. G. DeVoe and R. G. Brewer. Observation of Superradiant and Subradiant Spontaneous Emission of Two Trapped Ions. *Phys. Rev. Lett.*, 76(12) :2049–2052, March 1996.
- [14] E. L. Raab, M. Prentiss, Alex Cable, Steven Chu, and D. E. Pritchard. Trapping of Neutral Sodium Atoms with Radiation Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 59(23) :2631–2634, December 1987.
- [15] Z. Hu and H. J. Kimble. Observation of a single atom in a magneto-optical trap. *Opt. Lett.*, 19(22) :1888, November 1994.
- [16] William Guerin, Michelle O. Araújo, and Robin Kaiser. Subradiance in a Large Cloud of Cold Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 116(8) :083601, February 2016.
- [17] Patrizia Weiss, Michelle O Araújo, Robin Kaiser, and William Guerin. Subradiance and radiation trapping in cold atoms. *New J. Phys.*, 20(6) :063024, June 2018.
- [18] Tom Bienaimé, Nicola Piovela, and Robin Kaiser. Controlled Dicke Subradiance from a Large Cloud of Two-Level Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 108(12) :123602, March 2012.
- [19] A. Asenjo-Garcia, M. Moreno-Cardoner, A. Albrecht, H. J. Kimble, and D. E. Chang. Exponential Improvement in Photon Storage Fidelities Using Subradiance and “Selective Radiance” in Atomic Arrays. *Phys. Rev. X*, 7(3) :031024, August 2017.
- [20] G. Facchinetti, S. D. Jenkins, and J. Ruostekoski. Storing Light with Subradiant Correlations in Arrays of Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 117(24) :243601, December 2016.
- [21] P. Weiss, A. Cipris, M. O. Araújo, R. Kaiser, and W. Guerin. Robustness of Dicke subradiance against thermal decoherence. *Phys. Rev. A*, 100(3) :033833, September 2019.
- [22] Sylvain de Léséleuc, Daniel Barredo, Vincent Lienhard, Antoine Browaeys, and Thierry Lahaye. Optical Control of the Resonant Dipole-Dipole Interaction between Rydberg Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 119(5) :053202, August 2017.
- [23] Daniel Barredo, Sylvain de Léséleuc, Vincent Lienhard, Thierry Lahaye, and Antoine Browaeys. An atom-by-atom assembler of defect-free arbitrary two-dimensional atomic arrays. *Science*, 354(6315) :1021–1023, November 2016.
- [24] Daniel Barredo, Vincent Lienhard, Sylvain de Léséleuc, Thierry Lahaye, and Antoine Browaeys. Synthetic three-dimensional atomic structures assembled atom by atom. *Nature*, 561(7721) :79–82, September 2018.
- [25] Loic Henriët, Lucas Beguin, Adrien Signoles, Thierry Lahaye, Antoine Browaeys, Georges-Olivier Reymond, and Cristophe Jurczak. Quantum computing with neutral atoms. *Quantum*, 4 :327, 2020.
- [26] M. Morgado and S. Withlock. Quantum simulation and computing with Rydberg-interacting qubits. *023501*, 3, 2021.

-
- [27] S Whitlock, R Gerritsma, T Fernholz, and R J C Spreeuw. Two-dimensional array of microtraps with atomic shift register on a chip. *New J. Phys.*, 11(2) :023021, February 2009.
- [28] A J Ramsay. A review of the coherent optical control of the exciton and spin states of semiconductor quantum dots. *Semicond. Sci. Technol.*, 25(10) :103001, October 2010.
- [29] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond : A review. *phys. stat. sol. (a)*, 203(13) :3207–3225, October 2006.
- [30] Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit. Ten Years of Single-Molecule Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 104(1) :1–16, January 2000.
- [31] W. E. Moerner. A Dozen Years of Single-Molecule Spectroscopy in Physics, Chemistry, and Biophysics. *J. Phys. Chem. B*, 106(5) :910–927, February 2002.
- [32] M. Bayer, P. Hawrylak, K. Hinzer, S. Fafard, M. Korkusinski, Z. R. Wasilewski, O. Stern, and A. Forchel. Coupling and Entangling of Quantum States in Quantum Dot Molecules. *Science*, 291(5503) :451–453, January 2001.
- [33] H. J. Krenner, M. Sabathil, E. C. Clark, A. Kress, D. Schuh, M. Bichler, G. Abstreiter, and J. J. Finley. Direct Observation of Controlled Coupling in an Individual Quantum Dot Molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 94(5) :057402, February 2005.
- [34] Alexey Tiranov, Vasiliki Angelopoulou, Cornelis Jacobus van Diepen, Björn Schrintski, Oliver August Dall’Alba Sandberg, Ying Wang, Leonardo Midolo, Sven Scholz, Andreas Dirk Wieck, Arne Ludwig, Anders Søndberg Sørensen, and Peter Lodahl. Collective super- and subradiant dynamics between distant optical quantum emitters. *Science*, 379(6630) :389–393, January 2023.
- [35] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup. Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin. *Phys. Rev. Lett.*, 92(7) :076401, February 2004.
- [36] Yu Zhou, Abdullah Rasmita, Ke Li, Qihua Xiong, Igor Aharonovich, and Wei-bo Gao. Coherent control of a strongly driven silicon vacancy optical transition in diamond. *Nat Commun*, 8(1) :14451, April 2017.
- [37] R Alléaume, F Treussart, G Messin, Y Dumeige, J-F Roch, A Beveratos, R Brouri-Tualle, J-P Poizat, and P Grangier. Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source. *New J. Phys.*, 6 :92–92, July 2004.
- [38] Matthias Leifgen, Tim Schröder, Friedemann Gädeke, Robert Riemann, Valentin Métillon, Elke Neu, Christian Hepp, Carsten Arend, Christoph Becher, Kristian Lauritsen, and Oliver Benson. Evaluation of nitrogen- and silicon-vacancy defect centres as single photon sources in quantum key distribution. *New J. Phys.*, 16(2) :023021, February 2014.
- [39] Filip Rozpedek, Raja Yehia, Kenneth Goodenough, Maximilian Ruf, Peter C. Humphreys, Ronald Hanson, Stephanie Wehner, and David Elkouss. Near-term quantum-

- repeater experiments with nitrogen-vacancy centers : Overcoming the limitations of direct transmission. *Phys. Rev. A*, 99(5) :052330, May 2019.
- [40] Carlo Bradac, Mattias T. Johnsson, Matthew van Breugel, Ben Q. Baragiola, Rochelle Martin, Mathieu L. Juan, Gavin K. Brennen, and Thomas Volz. Room-temperature spontaneous superradiance from single diamond nanocrystals. *Nat Commun*, 8(1) :1205, October 2017.
 - [41] Matthew W. Day, Kelsey M. Bates, Christopher L. Smallwood, Rachel C. Owen, Tim Schröder, Edward Bielejec, Ronald Ulbricht, and Steven T. Cundiff. Coherent Interactions between Silicon-Vacancy Centers in Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 128(20) :203603, May 2022.
 - [42] Janik Wolters, Nikola Sadzak, Andreas W. Schell, Tim Schröder, and Oliver Benson. Measurement of the Ultrafast Spectral Diffusion of the Optical Transition of Nitrogen Vacancy Centers in Nano-Size Diamond Using Correlation Interferometry. *Phys. Rev. Lett.*, 110(2) :027401, January 2013.
 - [43] Christian Brunel, Brahim Lounis, Philippe Tamarat, and Michel Orrit. Triggered Source of Single Photons based on Controlled Single Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 83(14) :2722–2725, October 1999.
 - [44] J. Hwang, M. Pototschnig, R. Lettow, G. Zumofen, A. Renn, S. Götzinger, and V. Sandoghdar. A single-molecule optical transistor. *Nature*, 460(7251) :76–80, July 2009.
 - [45] Jean-Baptiste Trebbia, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. Indistinguishable near-infrared single photons from an individual organic molecule. *Phys. Rev. A*, 82(6) :063803, December 2010.
 - [46] C. Hettich. Nanometer Resolution and Coherent Optical Dipole Coupling of Two Individual Molecules. *Science*, 298(5592) :385–389, October 2002.
 - [47] G. V. Varada and G. S. Agarwal. Two-photon resonance induced by the dipole-dipole interaction. *Phys. Rev. A*, 45(9) :6721–6729, May 1992.
 - [48] W. E. Moerner and L. Kador. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 62(21) :2535–2538, May 1989.
 - [49] M. Orrit and J. Bernard. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a *p*-terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 65(21) :2716–2719, November 1990.
 - [50] Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 69(10) :1516–1519, September 1992.
 - [51] R. Lettow, V. Ahtee, R. Pfab, A. Renn, E. Ikonen, S. Götzinger, and V. Sandoghdar. Realization of two Fourier-limited solid-state single-photon sources. *Opt. Express*, 15(24) :15842, 2007.

-
- [52] Xiao-Liu Chu, Stephan Götzinger, and Vahid Sandoghdar. A single molecule as a high-fidelity photon gun for producing intensity-squeezed light. *Nature Photon*, 11(1) :58–62, January 2017.
- [53] Pietro Lombardi, Maja Colautti, Rocco Duquennoy, Ghulam Murtaza, Prosenjit Majumder, and Costanza Toninelli. Triggered emission of indistinguishable photons from an organic dye molecule. *Appl. Phys. Lett.*, 118(20) :204002, May 2021.
- [54] C. Toninelli, I. Gerhardt, A. S. Clark, A. Reserbat-Plantey, S. Götzinger, Z. Ristanović, M. Colautti, P. Lombardi, K. D. Major, I. Deperasińska, W. H. Pernice, F. H. L. Koppens, B. Kozankiewicz, A. Gourdon, V. Sandoghdar, and M. Orrit. Single organic molecules for photonic quantum technologies. *Nat. Mater.*, 20(12) :1615–1628, December 2021.
- [55] B. Lounis and W. E. Moerner. Single photons on demand from a single molecule at room temperature. *Nature*, 407(6803) :491–493, September 2000.
- [56] Ghulam Murtaza, Maja Colautti, Michael Hilke, Pietro Lombardi, Francesco Saverio Cataliotti, Alessandro Zavatta, Davide Bacco, and Costanza Toninelli. Efficient room-temperature molecular single-photon sources for quantum key distribution, February 2022.
- [57] Mohammad Rezai, Jörg Wrachtrup, and Ilja Gerhardt. Polarization-entangled photon pairs from a single molecule. *Optica*, 6(1) :34, January 2019.
- [58] Alexios Beveratos, Rosa Brouri, Thierry Gacoin, André Villing, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Single Photon Quantum Cryptography. *Phys. Rev. Lett.*, 89(18) :187901, October 2002.
- [59] R. Alléaume, C. Branciard, J. Bouda, T. Debuisschert, M. Dianati, N. Gisin, M. Godfrey, P. Grangier, T. Länger, N. Lütkenhaus, C. Monyk, P. Painchault, M. Peev, A. Poppe, T. Pornin, J. Rarity, R. Renner, G. Ribordy, M. Riguidel, L. Salvail, A. Shields, H. Weinfurter, and A. Zeilinger. Using quantum key distribution for cryptographic purposes : A survey. *Theoretical Computer Science*, 560 :62–81, December 2014.
- [60] C. Toninelli, Y. Delley, T. Stöferle, A. Renn, S. Götzinger, and V. Sandoghdar. A scanning microcavity for *in situ* control of single-molecule emission. *Appl. Phys. Lett.*, 97(2) :021107, July 2010.
- [61] Daqing Wang, Hrishikesh Kelkar, Diego Martin-Cano, Dominik Rattenbacher, Alexey Shkarin, Tobias Utikal, Stephan Götzinger, and Vahid Sandoghdar. Turning a molecule into a coherent two-level quantum system. *Nat. Phys.*, 15(5) :483–489, May 2019.
- [62] Daqing Wang, Hrishikesh Kelkar, Diego Martin-Cano, Tobias Utikal, Stephan Götzinger, and Vahid Sandoghdar. Coherent Coupling of a Single Molecule to a Scanning Fabry-Perot Microcavity. *Phys. Rev. X*, 7(2) :021014, April 2017.
- [63] L. A. Blanco and F. J. García de Abajo. Spontaneous light emission in complex nanostructures. *Phys. Rev. B*, 69(20) :205414, May 2004.

- [64] Lavinia Rogobete, Franziska Kaminski, Mario Agio, and Vahid Sandoghdar. Design of plasmonic nanoantennae for enhancing spontaneous emission. *Opt. Lett.*, 32(12) :1623, June 2007.
- [65] Vitaliy N. Pustovit and Tigran V. Shahbazyan. Plasmon-mediated superradiance near metal nanostructures. *Phys. Rev. B*, 82(7) :075429, August 2010.
- [66] Anika Kinkhabwala, Zongfu Yu, Shanhui Fan, Yuri Avlasevich, Klaus Müllen, and W. E. Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photon*, 3(11) :654–657, November 2009.
- [67] W. E. Moerner. Examining Nanoenvironments in Solids on the Scale of a Single, Isolated Impurity Molecule. *Science*, 265(5168) :46–53, July 1994.
- [68] W. E. Moerner and Michel Orrit. Illuminating Single Molecules in Condensed Matter. *Science*, 283(5408) :1670–1676, March 1999.
- [69] I. S. Veshchunov, S. V. Mironov, W. Magrini, V. S. Stolyarov, A. N. Rossolenko, V. A. Skidanov, J.-B. Trebbia, A. I. Buzdin, Ph. Tamarat, and B. Lounis. Direct Evidence of Flexomagnetoelectric Effect Revealed by Single-Molecule Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 115(2) :027601, July 2015.
- [70] Yuxi Tian, Pedro Navarro, and Michel Orrit. Single Molecule as a Local Acoustic Detector for Mechanical Oscillators. *Phys. Rev. Lett.*, 113(13) :135505, September 2014.
- [71] Mauro Croci, Hans-Joachim Müschenborn, Frank Güttler, Alois Renn, and Urs P. Wild. Single molecule spectroscopy : pressure effect on pentacene in p-terphenyl. *Chemical Physics Letters*, 212(1-2) :71–77, September 1993.
- [72] A Mtiller and W Richter. Pressure effects on single molecules of terrylene in p-terphenyl. *Chemical Physics Letters*, page 8, 1995.
- [73] Haitao Zhou, Chengbing Qin, Shuangping Han, Lei Zhang, Ruiyun Chen, Guofeng Zhang, Yaoming Liu, Zhifang Wu, Sijin Li, Liantuan Xiao, and Suotang Jia. Visualizing Quantum Coherence Based on Single-Molecule Coherent Modulation Microscopy. *Nano Lett.*, page acs.nanolett.0c04626, January 2021.
- [74] Yijun Wang, Vladislav Bushmakina, Guilherme Alexander Stein, Andreas W. Schell, and Ilja Gerhardt. Optical Ramsey spectroscopy on a single molecule. *Optica*, 9(4) :374, April 2022.
- [75] Siegfried Weisenburger, Bo Jing, Dominik Hänni, Luc Reymond, Benjamin Schuler, Alois Renn, and Vahid Sandoghdar. Cryogenic Colocalization Microscopy for Nanometer-Distance Measurements. *ChemPhysChem*, 15(4) :763–770, March 2014.
- [76] F. Kulzer, R. Matzke, C. Bräuchle, and Th. Basché. Nonphotochemical Hole Burning Investigated at the Single-Molecule Level : Stark Effect Measurements on the Original and Photoproduct State. *J. Phys. Chem. A*, 103(14) :2408–2411, April 1999.
- [77] Andreas Zumbusch, Ludovic Fleury, Ross Brown, Jacky Bernard, and Michel Orrit. Probing individual two-level systems in a polymer by correlation of single molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 70(23) :3584–3587, June 1993.

-
- [78] Aurélien A. L. Nicolet, Patrice Bordat, Clemens Hofmann, Mikhail A. Kol'chenko, Boleslaw Kozankiewicz, Ross Brown, and Michel Orrit. Single Dibenzoterrylene Molecules in an Anthracene Crystal : Main Insertion Sites. *ChemPhysChem*, 8(13) :1929–1936, September 2007.
- [79] Amin Moradi, Zoran Ristanović, Michel Orrit, Irena Deperasińska, and Bolesław Kozankiewicz. Matrix-induced Linear Stark Effect of Single Dibenzoterrylene Molecules in 2,3-Dibromonaphthalene Crystal. *ChemPhysChem*, 20(1) :55–61, January 2019.
- [80] W. P. Ambrose and W. E. Moerner. Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal. *Nature*, 349(6306) :225–227, January 1991.
- [81] F. Jelezko, B. Lounis, and M. Orrit. Pump–probe spectroscopy and photophysical properties of single di-benzanthanthrene molecules in a naphthalene crystal. *The Journal of Chemical Physics*, 107(6) :1692–1702, August 1997.
- [82] Ch. Brunel, Ph. Tamarat, B. Lounis, J. C. Woehl, and M. Orrit. Stark Effect on Single Molecules of Dibenzanthanthrene in a Naphthalene Crystal and in a *n*-Hexadecane Shpol'skii Matrix. *J. Phys. Chem. A*, 103(14) :2429–2434, April 1999.
- [83] Taras Plakhotnik, Daniel Walser, Marco Pirodda, Alois Renn, and Urs P. Wild. Nonlinear Spectroscopy on a Single Quantum System : Two-Photon Absorption of a Single Molecule. *Science*, 271(5256) :1703–1705, March 1996.
- [84] Taras Plakhotnik, W.E Moerner, Thomas Irngartinger, and Urs P. Wild. Single Molecule Spectroscopy in Shpol'skii matrices. *Chimia*, 48 :31–32, 1994.
- [85] Taras Plakhotnik, W.E Moerner, Victor Palm, and Urs P Wild. Single molecule spectroscopy : maximum emission rate and saturation intensity. *Optics Communications*, 114(1-2) :83–88, January 1995.
- [86] M Orrit, J Bernard, and A Zumbusch. Stark effect on single molecules in a polymer matrix. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 196(6) :6, 1992.
- [87] L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown, and J. Bernard. Spectral diffusion and individual two-level systems probed by fluorescence of single terrylene molecules in a polyethylene matrix. *Journal of Luminescence*, 56(1-6) :15–28, October 1993.
- [88] B. Kozankiewicz, J. Bernard, and M. Orrit. Single molecule lines and spectral hole burning of terrylene in different matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 101(11) :9377–9383, December 1994.
- [89] P Bordat, M Orrit, R Brown, and A Wu. The anomalous Stark effect of single terrylene molecules in p-terphenyl crystals. *Chemical Physics*, page 10, 2000.
- [90] M. Orrit, J. Bernard, and R. I. Personov. High-resolution spectroscopy of organic molecules in solids : from fluorescence line narrowing and hole burning to single molecule spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 97(40) :10256–10268, October 1993.
- [91] I. Gerhardt, G. Wrigge, P. Bushev, G. Zumofen, M. Agio, R. Pfab, and V. Sandoghdar. Strong Extinction of a Laser Beam by a Single Molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 98(3) :033601, January 2007.

- [92] Pedro Navarro, Yuxi Tian, Marijn van Stee, and Michel Orrit. Stable Single-Molecule Lines of Terrylene in Polycrystalline para-Dichlorobenzene at 1.5 K. *ChemPhysChem*, 15, 2014.
- [93] W. E. Moerner, Taras Plakhotnik, Thomas Irngartinger, Mauro Croci, Victor Palm, and Urs P. Wild. Optical Probing of Single Molecules of Terrylene in a Shpol’kii Matrix : A Two-State Single-Molecule Switch. *J. Phys. Chem.*, 98(30) :7382–7389, July 1994.
- [94] Thomas Basché, editor. *Single molecule optical detection, imaging and spectroscopy*. VCH, Weinheim, 1997. OCLC : 246994491.
- [95] J.-B. Trebbia, H. Ruf, Ph. Tamarat, and B. Lounis. Efficient generation of near infra-red single photons from the zero-phonon line of a single molecule. *Opt. Express*, 17(26) :23986, December 2009.
- [96] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge edition, 1959.
- [97] Reenu Baby. 2D and 3D optical nanoscopy of single molecules at cryogenic temperatures.
- [98] Euan Ramsay. Solid immersion lens applications for nanophotonic devices. *J. Nanophoton*, 2(1) :021854, December 2008.
- [99] G. Wrigge, I. Gerhardt, J. Hwang, G. Zumofen, and V. Sandoghdar. Efficient coupling of photons to a single molecule and the observation of its resonance fluorescence. *Nature Phys*, 4(1) :60–66, January 2008.
- [100] W.L. Barnes, G. Björk, J.M. Gérard, P. Jonsson, J.A.E. Wasey, P.T. Worthing, and V. Zwiller. Solid-state single photon sources : light collection strategies. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, 18(2) :197–210, February 2002.
- [101] Mohammad Rezai, Jörg Wrachtrup, and Ilja Gerhardt. Detuning dependent Rabi oscillations of a single molecule. *New J. Phys.*, 21(4) :045005, April 2019.
- [102] L. Allen and J. H. Eberly . *Optical Resonance and Two Level Atoms*.
- [103] Alain Aspect, Gilbert Grynberg, and Claude Fabre. *Optique quantique 1 : Lasers*. 2006.
- [104] Claude Cohen-Tannoudji, Jacques Dupont-Roc, and Gilbert Grynberg. *Atom-photon interactions : basic processes and applications*. Wiley, New York, 1992.
- [105] Luz V. Vela-Arevalo and Ronald F. Fox. Semiclassical analysis of long-wavelength multiphoton processes : The Rydberg atom. *Phys. Rev. A*, 69(6) :063409, June 2004.
- [106] Malin Premaratne and Govind P. Agrawal. *Light Propagation in Gain Media : Optical Amplifiers*. Cambridge University Press, 1 edition, February 2011.
- [107] Benjamin Gmeiner, Andreas Maser, Tobias Utikal, Stephan Götzinger, and Vahid Sandoghdar. Spectroscopy and microscopy of single molecules in nanoscopic channels : spectral behavior vs. confinement depth. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(29) :19588–19594, 2016.

-
- [108] S. Kummer, Th. Basché, and C. Bräuchle. Terrylene in p-terphenyl : a novel single crystalline system for single molecule spectroscopy at low temperatures. *Chemical Physics Letters*, 229(3) :309–316, October 1994.
- [109] S. Kummer, F. Kulzer, R. Kettner, Th. Basché, C. Tietz, C. Glowatz, and C. Kryschi. Absorption, excitation, and emission spectroscopy of terrylene in p-terphenyl : Bulk measurements and single molecule studies. *The Journal of Chemical Physics*, 107(19) :7673–7684, November 1997.
- [110] Peter F. Jones. Spectral Shifts and Broadening of the Fluorescence of Anthracene and Tetracene in Several Host Crystals at High Pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 48(12) :5448–5456, June 1968.
- [111] L. Neuhaus, R. Metzdorff, S. Chua, T. Jacqmin, T. Briant, A. Heidmann, P.-F. Cohadon, and S. Deleglise. PyRPL (Python Red Pitaya Lockbox) — An open-source software package for FPGA-controlled quantum optics experiments. In *2017 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC)*, pages 1–1, Munich, Germany, June 2017. IEEE.
- [112] Bo Zhang, Josiane Zerubia, and Jean-Christophe Olivo-Marin. Gaussian approximations of fluorescence microscope point-spread function models. *Appl. Opt.*, 46(10) :1819, April 2007.
- [113] Site fabricant JENOPTIK : <https://www.jenoptik.com/products/optoelectronic-systems/light-modulation/integrated-optical-modulators-fiber-coupled>.
- [114] E.F.G. Herington. Zone Melting, with Some Comments on its Analytical Potentialities. A review. *Analyst*, 84 :680–689, January 1959.
- [115] N. Klein and H. Gafni. The Maximum Dielectric Strength of Thin Silicon Oxide Films. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 13(12), February 1966.
- [116] Bjørn Eske Sørensen. A revised Michel-Lévy interference colour chart based on first-principles calculations. *ejm*, 25(1) :5–10, February 2013.
- [117] Thomas Prouvé. *DÉVELOPPEMENT D’UN RÉFRIGÉRATEUR À DILUTION PRÉREFROIDI PAR UN TUBE À GAZ PULSÉ*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- [118] Frank Pobell. *Matter and methods at low temperatures*. Springer, Berlin, 3rd, revised and expanded ed edition, 2007.
- [119] Mary R. Andrews. Vapor Pressure of Naphthalene at Low Temperatures. *J. Phys. Chem.*, 30(11) :1497–1500, November 1926.
- [120] D. Ambrose, I.J. Lawrenson, and C.H.S. Sprake. The vapour pressure of naphthalene. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 7(12) :1173–1176, December 1975.
- [121] Manuel J. S. Monte, Luís M. N. B. F. Santos, Michal Fulem, José M. S. Fonseca, and Carlos A. D. Sousa. New Static Apparatus and Vapor Pressure of Reference Materials : Naphthalene, Benzoic Acid, Benzophenone, and Ferrocene. *J. Chem. Eng. Data*, 51(2) :757–766, March 2006.

- [122] Morten Kjaergaard, Mollie E. Schwartz, Jochen Braumüller, Philip Krantz, Joel I.-J. Wang, Simon Gustavsson, and William D. Oliver. Superconducting Qubits : Current State of Play. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 11(1) :369–395, March 2020.
- [123] Yuriy Makhlin, Gerd Schön, and Alexander Shnirman. Quantum-state engineering with Josephson-junction devices. *Rev. Mod. Phys.*, 73(2) :357–400, May 2001.
- [124] Frank Arute, Kunal Arya, Ryan Babbush, Dave Bacon, Joseph C. Bardin, Rami Barends, Rupak Biswas, Sergio Boixo, Fernando G. S. L. Brandao, David A. Buell, Brian Burkett, Yu Chen, Zijun Chen, Ben Chiaro, Roberto Collins, William Courtney, Andrew Dunsworth, Edward Farhi, Brooks Foxen, Austin Fowler, Craig Gidney, Marissa Giustina, Rob Graff, Keith Guerin, Steve Habegger, Matthew P. Harrigan, Michael J. Hartmann, Alan Ho, Markus Hoffmann, Trent Huang, Travis S. Humble, Sergei V. Isakov, Evan Jeffrey, Zhang Jiang, Dvir Kafri, Kostyantyn Kechedzhi, Julian Kelly, Paul V. Klimov, Sergey Knysh, Alexander Korotkov, Fedor Kostritsa, David Landhuis, Mike Lindmark, Erik Lucero, Dmitry Lyakh, Salvatore Mandrà, Jarrod R. McClean, Matthew McEwen, Anthony Megrant, Xiao Mi, Kristel Michielsen, Masoud Mohseni, Josh Mutus, Ofer Naaman, Matthew Neeley, Charles Neill, Murphy Yuezhen Niu, Eric Ostby, Andre Petukhov, John C. Platt, Chris Quintana, Eleanor G. Rieffel, Pedram Roushan, Nicholas C. Rubin, Daniel Sank, Kevin J. Satzinger, Vadim Smelyanskiy, Kevin J. Sung, Matthew D. Trevithick, Amit Vainsencher, Benjamin Villalonga, Theodore White, Z. Jamie Yao, Ping Yeh, Adam Zalcman, Hartmut Neven, and John M. Martinis. Quantum supremacy using a programmable superconducting processor. *Nature*, 574(7779) :505–510, October 2019.
- [125] J. E. Johnson, C. Macklin, D. H. Slichter, R. Vijay, E. B. Weingarten, John Clarke, and I. Siddiqi. Heralded State Preparation in a Superconducting Qubit. *Phys. Rev. Lett.*, 109(5) :050506, August 2012.
- [126] Harry Levine, Alexander Keesling, Ahmed Omran, Hannes Bernien, Sylvain Schwartz, Alexander S. Zibrov, Manuel Endres, Markus Greiner, Vladan Vuletić, and Mikhail D. Lukin. High-Fidelity Control and Entanglement of Rydberg-Atom Qubits. *Phys. Rev. Lett.*, 121(12) :123603, September 2018.
- [127] Harry Levine, Alexander Keesling, Giulia Semeghini, Ahmed Omran, Tout T. Wang, Sepehr Ebadi, Hannes Bernien, Markus Greiner, Vladan Vuletić, Hannes Pichler, and Mikhail D. Lukin. Parallel Implementation of High-Fidelity Multiqubit Gates with Neutral Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 123(17) :170503, October 2019.
- [128] Colin D. Bruzewicz, John Chiaverini, Robert McConnell, and Jeremy M. Sage. Trapped-ion quantum computing : Progress and challenges. *Applied Physics Reviews*, 6(2) :021314, June 2019.
- [129] N H Bonadeo, J Erland, D Gammon, D Park, D S Katzer, and D G Steel. Coherent Optical Control of the Quantum State of a Single Quantum Dot. 282, 1998.
- [130] A. Zrenner, E. Beham, S. Stuffer, F. Findeis, M. Bichler, and G. Abstreiter. Coherent properties of a two-level system based on a quantum-dot photodiode. *Nature*, 418(6898) :612–614, August 2002.

-
- [131] David Press, Thaddeus D. Ladd, Bingyang Zhang, and Yoshihisa Yamamoto. Complete quantum control of a single quantum dot spin using ultrafast optical pulses. *Nature*, 456(7219) :218–221, November 2008.
- [132] T. H. Stievater, Xiaoqin Li, D. G. Steel, D. Gammon, D. S. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, and L. J. Sham. Rabi Oscillations of Excitons in Single Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.*, 87(13) :133603, September 2001.
- [133] M. Abbarchi, F. Troiani, C. Mastrandrea, G. Goldoni, T. Kuroda, T. Mano, K. Sakoda, N. Koguchi, S. Sanguinetti, A. Vinattieri, and M. Gurioli. Spectral diffusion and line broadening in single self-assembled GaAs/AlGaAs quantum dot photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 93(16) :162101, October 2008.
- [134] I. Gerhardt, G. Wrigge, G. Zumofen, J. Hwang, A. Renn, and V. Sandoghdar. Coherent state preparation and observation of Rabi oscillations in a single molecule. *Phys. Rev. A*, 79(1) :011402, January 2009.
- [135] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. Mécanique quantique - Tome II.
- [136] H J Carmichael and D F Walls. A quantum-mechanical master equation treatment of the dynamical Stark effect.
- [137] A. Muller, E. B. Flagg, P. Bianucci, X. Y. Wang, D. G. Deppe, W. Ma, J. Zhang, G. J. Salamo, M. Xiao, and C. K. Shih. Resonance Fluorescence from a Coherently Driven Semiconductor Quantum Dot in a Cavity. *Phys. Rev. Lett.*, 99(18) :187402, November 2007.
- [138] Raphael C Gonzalez, Richard Eugene Woods, and Steven L Eddins. *Digital image processing using MATLAB*. Pearson education india edition, 2004.
- [139] Norman F. Ramsey. A Molecular Beam Resonance Method with Separated Oscillating Fields. *Phys. Rev.*, 78(6) :695–699, June 1950.
- [140] Norman F Ramsey. History of early atomic clocks. *Metrologia*, 42(3) :S1–S3, June 2005.
- [141] Ch. J. Bordé, Ch. Salomon, S. Avrillier, A. van Lerberghe, Ch. Bréant, D. Bassi, and G. Scoles. Optical Ramsey fringes with traveling waves. *Phys. Rev. A*, 30(4) :1836–1848, October 1984.
- [142] Thomas P Heavner, Elizabeth A Donley, Filippo Levi, Giovanni Costanzo, Thomas E Parker, Jon H Shirley, Neil Ashby, Stephan Barlow, and S R Jefferts. First accuracy evaluation of NIST-F2. *Metrologia*, 51(3) :174–182, June 2014.
- [143] S. Stuffer, P. Ester, A. Zrenner, and M. Bichler. Ramsey Fringes in an Electric-Field-Tunable Quantum Dot System. *Phys. Rev. Lett.*, 96(3) :037402, January 2006.
- [144] Jonas Nils Becker, Johannes Görlitz, Carsten Arend, Matthew Markham, and Christoph Becher. Ultrafast all-optical coherent control of single silicon vacancy colour centres in diamond. *Nat Commun*, 7(1) :13512, November 2016.

- [145] Th. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.*, 437(1-2) :55–75, January 1948.
- [146] Robert M. Clegg. Chapter 1 Förster resonance energy transfer—FRET what is it, why do it, and how it’s done. In *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*, volume 33, pages 1–57. Elsevier, 2009.
- [147] John R. Silvius and Ivan Robert Nabi. Fluorescence-quenching and resonance energy transfer studies of lipid microdomains in model and biological membranes (Review). *Molecular Membrane Biology*, 23(1) :5–16, January 2006.
- [148] Herbert Schneckenburger. Förster resonance energy transfer—what can we learn and how can we use it? *Methods and Applications in Fluorescence*, 8(1) :013001, November 2019. Publisher : IOP Publishing.
- [149] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, 11(3-4) :371–392, January 1965.
- [150] Uzma Akram, Z. Ficek, and S. Swain. Decoherence and coherent population transfer between two coupled systems. *Phys. Rev. A*, 62(1) :013413, June 2000.
- [151] Zbigniew Ficek and Stuart Swain. *Quantum interference and coherence : theory and experiments*. Springer series in optical sciences. Springer, New York, 2005.
- [152] Yang Zhang, Yang Luo, Yao Zhang, Yun-Jie Yu, Yan-Min Kuang, Li Zhang, Qiu-Shi Meng, Yi Luo, Jin-Long Yang, Zhen-Chao Dong, and J. G. Hou. Visualizing coherent intermolecular dipole–dipole coupling in real space. *Nature*, 531(7596) :623–627, March 2016.
- [153] Dominik Rattenbacher, Alexey Shkarin, Jan Renger, Tobias Utikal, Stephan Götzinger, and Vahid Sandoghdar. Coherent coupling of single molecules to on-chip ring resonators. *New J. Phys.*, 21(6) :062002, June 2019.
- [154] Werner Kühlbrandt, Da Neng Wang, and Yoshinori Fujiyoshi. Atomic model of plant light-harvesting complex by electron crystallography. *Nature*, 367(6464) :614–621, February 1994.
- [155] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, and N. W. Isaacs. Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature*, 374(6522) :517–521, April 1995.
- [156] Zhenfeng Liu, Hanchi Yan, Kebin Wang, Tingyun Kuang, Jiping Zhang, Lulu Gui, Xiaomin An, and Wenrui Chang. Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 Å resolution. *Nature*, 428(6980) :287–292, March 2004.
- [157] Gregory S. Engel, Tessa R. Calhoun, Elizabeth L. Read, Tae-Kyu Ahn, Tomáš Mančal, Yuan-Chung Cheng, Robert E. Blankenship, and Graham R. Fleming. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, 446(7137) :782–786, April 2007.
- [158] Hohjai Lee, Yuan-Chung Cheng, and Graham R Fleming. Coherence Dynamics in Photosynthesis : Protein Protection of Excitonic Coherence. 316 :5, 2007.

-
- [159] James Lim, David Paleček, Felipe Caycedo-Soler, Craig N. Lincoln, Javier Prior, Hans von Berlepsch, Susana F. Huelga, Martin B. Plenio, Donatas Zigmantas, and Jürgen Hauer. Vibronic origin of long-lived coherence in an artificial molecular light harvester. *Nat Commun*, 6(1) :7755, November 2015.
- [160] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. New York, johnwiley & sons, inc. edition, 1962.
- [161] David L Andrews and David S Bradshaw. Virtual photons, dipole fields and energy transfer : a quantum electrodynamical approach. *Eur. J. Phys.*, 25(6) :845–858, November 2004.
- [162] David L. Andrews and David S. Bradshaw. The role of virtual photons in nanoscale photonics : The role of virtual photons in nanoscale photonics. *ANNALEN DER PHYSIK*, 526(3-4) :173–186, April 2014.
- [163] Richard Feynman. *The Theory of Fundamental Processes*. 1961.
- [164] M.V. Galynskii and M.I. Levchuk. Polarization of a Virtual Photon in the Reaction ep-epy (ep-eX). *Physics of Atomic Nuclei*, 60 :1855–858, 1997.
- [165] Ayman F. Abouraddy, Bahaa E. A. Saleh, Alexander V. Sergienko, and Malvin C. Teich. Degree of entanglement for two qubits. *Phys. Rev. A*, 64(5) :050101, October 2001.
- [166] Philip Pearle. Simple derivation of the Lindblad equation. *Eur. J. Phys.*, 33(4) :805–822, July 2012.
- [167] G. Moy, J. Hope, and C. Savage. Born and Markov approximations for atom lasers. *Phys. Rev. A*, 59(1) :667–675, January 1999.
- [168] Michel Le Bellac. *Physique quantique*. DUNOD, cnrs éditions edition, 2007.
- [169] Alejandro Vivas-Viaña and Carlos Sánchez Muñoz. Two-photon resonance fluorescence of two interacting nonidentical quantum emitters. *Phys. Rev. Research*, 3(3) :033136, August 2021.
- [170] Gilbert Grynberg, Alain Aspect, and Claude Fabre. *Introduction to Quantum Optics*. 2010.
- [171] Marlan O. Scully. Single Photon Subradiance : Quantum Control of Spontaneous Emission and Ultrafast Readout. *Phys. Rev. Lett.*, 115(24) :243602, December 2015.
- [172] Giovanni Ferioli, Antoine Glicenstein, Loïc Henriët, Igor Ferrier-Barbut, and Antoine Browaeys. Storage and Release of Subradiant Excitations in a Dense Atomic Cloud. *Phys. Rev. X*, 11(2) :021031, May 2021.
- [173] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle, and Th. Basche´. Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl. *Nature*, 387(6634) :688–691, June 1997.
- [174] Patrice Bordat and Ross Brown. Molecular mechanisms of photo-induced spectral diffusion of single terrylene molecules in p terphenyl. *J. Chem. Phys.*, 116(1) :229, 2002.

- [175] C. Hettich, J. Zitzmann, I. Gerhardt, V. Sandoghdar, and C. Schmitt. Coherent optical dipole coupling of two individual molecules at nanometre separation. In *2003 European Quantum Electronics Conference. EQEC 2003 (IEEE Cat No.03TH8665)*, page 330, Munich, Germany, 2003. IEEE.
- [176] Pierre Meystre. *Quantum Optics : Taming the Quantum*. Graduate Texts in Physics. Springer International Publishing, Cham, 2021.
- [177] Haomin Yang, Yunhai Zhang, Yun Xiao, Fei Gao, Jian Chang, Tongda Wei, and Shan Jiang. Generation and comparison of donut-shaped depletion beams in STED microscopy. *Optik*, 127(8) :3735–3739, April 2016.
- [178] Bin Yang. *New approaches in super-resolution microscopy*. PhD thesis, 2015.
- [179] J.-B. Trebbia, Q. Deplano, P. Tamarat, and B. Lounis. Tailoring the superradiant and subradiant nature of two coherently coupled quantum emitters. *Nat Commun*, 13(1) :2962, December 2022.
- [180] John H. Reina, Ray G. Beausoleil, Tim P. Spiller, and William J. Munro. Radiative Corrections and Quantum Gates in Molecular Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 93(25) :250501, December 2004.
- [181] Theodore A. Welton. Some Observable Effects of the Quantum-Mechanical Fluctuations of the Electromagnetic Field. *Phys. Rev.*, 74(9) :1157–1167, November 1948.
- [182] J. Dalibard, J. Dupont-Roc, and C. Cohen-Tannoudji. Vacuum fluctuations and radiation reaction : identification of their respective contributions. *J. Phys. France*, 43(11) :1617–1638, 1982.
- [183] L. Rippe, B. Julsgaard, A. Walther, Yan Ying, and S. Kröll. Experimental quantum-state tomography of a solid-state qubit. *Phys. Rev. A*, 77(2) :022307, February 2008.
- [184] Bing Chen, Jianpei Geng, Feifei Zhou, Lingling Song, Heng Shen, and Nanyang Xu. Quantum state tomography of a single electron spin in diamond with Wigner function reconstruction. *Appl. Phys. Lett.*, 114(4) :041102, January 2019.
- [185] Akihiro Morita. *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*, volume 97 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer Nature Singapore, Singapore, 2018.
- [186] Adèle Hilico, Dia Darwich, Roopa Prakash, Clément Dixneuf, Yves-Vincent Bardin, Mathieu Goeppner, Germain Guiraud, Nicholas Traynor, and Giorgio Santarelli. High-power low-noise single frequency tunable laser at 624 nm. 2022.
- [187] Harishankar Jayakumar, Ana Predojević, Thomas Kauten, Tobias Huber, Glenn S. Solomon, and Gregor Weihs. Time-bin entangled photons from a quantum dot. *Nat Commun*, 5(1) :4251, June 2014.