

## CHAPITRE IV

### **AMPLIFICATION ET COMPRESSION D'IMPULSIONS COURTES**



## IV.1. INTRODUCTION

Les lasers femtosecondes à verrouillage de modes passif suivis de systèmes amplificateurs ont permis aux physiciens et aux chimistes de disposer de sources d'impulsions brèves (100 fs) dans une large plage de longueurs d'onde ( $0,3 \mu\text{m} \rightarrow 1,5 \mu\text{m}$ ). La résolution temporelle d'expériences de spectroscopie a ainsi considérablement été améliorée et cela a conduit à une meilleure compréhension des phénomènes physiques de base. Toutefois, il apparaît que certaines expériences sont encore limitées par la largeur temporelle des impulsions excitatrices. Il existe, en effet des phénomènes bien plus brefs que 100 fs. Il s'est donc avéré nécessaire d'étudier des systèmes permettant de diminuer la largeur temporelle des impulsions.

La technique couramment utilisée pour diminuer la largeur temporelle des impulsions consiste à élargir leur spectre par automodulation de phase (variation de l'indice en fonction du profil temporel) dans un matériau présentant de l'effet Kerr optique. Pour obtenir des effets importants il faut, soit disposer d'un matériau ayant de forts coefficients non linéaires, soit augmenter les longueurs d'interaction pour accumuler les effets, en utilisant par exemple une fibre optique. L'indice non linéaire de la silice est assez faible par comparaison avec d'autres matériaux tels que le  $\text{CS}_2$ , mais le confinement du champ électrique sur une très faible surface ( $10^{-7}\text{cm}^2$ ) et sur une longue distance permet d'obtenir des effets non linéaires importants.

Une fois le spectre élargi, un système optique adapté (à base de réseaux ou de prismes) permet de remettre toutes les fréquences en phase et ainsi de compresser l'impulsion. Grâce à cette technique, des impulsions de 6 fs à 620 nm ont été obtenues aux laboratoires AT&T aux Etats Unis. En considérant que ces impulsions ne contiennent que quelques oscillations du champ électrique, il est raisonnable de se poser quelques questions sur la validité de certaines hypothèses généralement admises. Par exemple, l'équation non linéaire de Schrödinger décrivant l'évolution d'une impulsion dans un matériau présentant de l'automodulation de phase et de la dispersion de vitesse de groupe ne permet plus de décrire les observations expérimentales. En particulier, le profil des spectres élargis ne correspond pas aux simulations numériques, contrairement aux expériences de compression en régime picoseconde où un bon accord entre l'expérience et la théorie est obtenu.

Nous avons donc développé un programme informatique permettant de modéliser l'équation non linéaire de Schrödinger en tenant compte de l'influence de termes d'ordres supérieurs auparavant négligés. Nous nous sommes également attachés à cerner l'influence du profil temporel de l'impulsion de départ sur la forme des spectres obtenus à la sortie de la fibre afin d'essayer de reproduire nos observations expérimentales.

Si de telles expériences de compression d'impulsions ont permis d'atteindre les limites ultimes en matière de largeur temporelle, ces impulsions ne sont que très rarement utilisables en spectroscopie résolue en temps. En effet, l'énergie des impulsions compressées est limitée par la fibre à quelques nanojoules car les densités de puissance dans la fibre (quelques TW/cm<sup>2</sup>) sont telles que le champ électrique à l'interface air-verre est de l'ordre de grandeur des forces de liaison intramoléculaires. L'énergie des impulsions est donc trop faible pour créer un phénomène non linéaire dans le matériau à étudier.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons développé un amplificateur multipassage permettant d'atteindre un niveau d'énergie suffisant (quelques  $\mu\text{J}$ ) pour utiliser ces impulsions ultracourtes comme signal d'excitation dans une expérience d'optique non linéaire. Nous avons résolu le problème de l'amplification des spectres très larges issus de la fibre en étudiant un mélange de colorants bien adapté. Cette expérience a été réalisée à faible cadence en utilisant un laser Nd-Yag déclenché, puis reproduite avec un laser à vapeur de cuivre opérant à haute cadence. Ces impulsions amplifiées puis recompressées à 20 fs environ ont ensuite été utilisées dans une expérience de saturation d'absorption dans un colorant organique : le vert de malachite. Cette expérience nous a permis de mettre en évidence des temps de saturation très courts inférieur à 30 fs.

## **IV.2. PROPAGATION D'IMPULSIONS FEMTOSECONDES EN REGIME D'AUTOMODULATION DE PHASE DANS DES FIBRES OPTIQUES MONOMODES - APPLICATION A LA COMPRESSION D'IMPULSIONS.**

### **IV.2.1. Equation non linéaire de Schrödinger (ENLS)**

Nous avons vu au chapitre I que lorsqu'une impulsion intense se propage dans un matériau, le champ électromagnétique modifie ses propriétés en déformant les nuages électroniques. Ces déformations provoquent une variation autoinduite de la phase du rayonnement qui est souvent interprétée comme résultant des variations de l'indice de réfraction du matériau avec l'intensité lumineuse (effet Kerr optique) :

$$(4.1) \quad n(\omega, E) = n_0(\omega, E) + n_2 |E|^2$$

où  $n_2$  vaut :  $3,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2\text{W}^{-1}$  pour la silice.

Pour une onde se propageant dans un matériau présentant de l'effet Kerr optique, le champ électrique  $E(z,t)$  est donné par l'équation d'onde :

$$(4.2) \quad \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = \frac{2 n_2 n_o}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left( |\vec{E}|^2 \vec{E} \right)$$

où  $D$  est le vecteur déplacement.

On écrit le champ électrique en faisant l'approximation de l'enveloppe lentement variable :

$$(4.3) \quad \vec{E}(z,t) = A(z,t) \exp(i (k_o z - \omega_o t))$$

et on trouve [95-98] :

$$(4.4) \quad i \left( \frac{\partial A}{\partial z} + k'_o \frac{\partial A}{\partial t} \right) - \frac{k''_o}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + \frac{\omega_o n_2}{2c} |A|^2 A - i \frac{k'''_o}{6} \frac{\partial^3 \phi}{\partial t^3} + i n_2 \frac{\partial}{\partial t} (|A|^2 A) = 0$$

avec :

$$(4.5) \quad k_o^{(n)} = \left( \frac{d^{(n)} k_o}{d\omega^{(n)}} \right)_{\omega_o}$$

Pour obtenir cette équation, plusieurs hypothèses ont été faites :

- les pertes dans le milieu sont négligées car les distances de propagation sont de l'ordre de quelques centimètres ;
- la distribution spatiale du champ n'est pas modifiée par la variation non linéaire de l'indice ;
- les effets de biréfringence autoinduite ne sont pas pris en compte et la polarisation du champ électrique reste linéaire.

On trouve souvent dans la littérature une formulation plus simple de l'équation non linéaire de Schrödinger en posant :

$$\tau = \frac{(t - k'_0 z)}{\tau_0} \quad ; \quad \xi = \frac{|k''_0|}{2} \cdot z$$

et :

$$(4.6) \quad q(\xi, \tau) = \left( \frac{k_0 z_0 n_2}{\pi} \right)^{1/2} A(z, t)$$

avec  $1,76 \cdot \tau_0 =$  largeur à mi-hauteur de l'impulsion initiale.

On obtient alors l'équation normalisée suivante :

$$(4.7) \quad i \frac{\partial q}{\partial \xi} + (-) \frac{1}{2} \frac{\partial^2 q}{\partial \tau^2} + |q|^2 q = i\beta \frac{\partial^3 q}{\partial \tau^3} - \frac{i}{\omega_0 \tau_0} \frac{\partial (|q|^2 q)}{\partial \tau}$$

avec :

$$(4.8) \quad \beta = \frac{k'''_0}{(6 |k''_0| \tau_0)}$$

Le signe +(-) correspond au cas où la propagation se fait dans un matériau présentant de la dispersion positive (négative).

Le terme  $\partial^2 q / \partial \tau^2$  correspond à la dispersion de vitesse de groupe alors que le terme  $|q|^2 q$  traduit l'automodulation de phase.

Les deux termes de droite dans l'équation (4.7) correspondent à la dispersion d'ordre 3 :  $\partial^3 q / \partial \tau^3$  et au terme dit de "choc" :  $\partial (|q|^2 q) / \partial \tau$ . Ils correspondent aux termes d'ordre supérieur de

l'ENLS qui en général sont négligés lorsqu'on considère des impulsions picosecondes. Dans ce cas l'équation (4.7) devient :

$$(4.9) \quad i \frac{\partial q}{\partial \xi} \pm \frac{\partial^2 q}{\partial \tau^2} + |q|^2 |q| = 0 \quad .$$

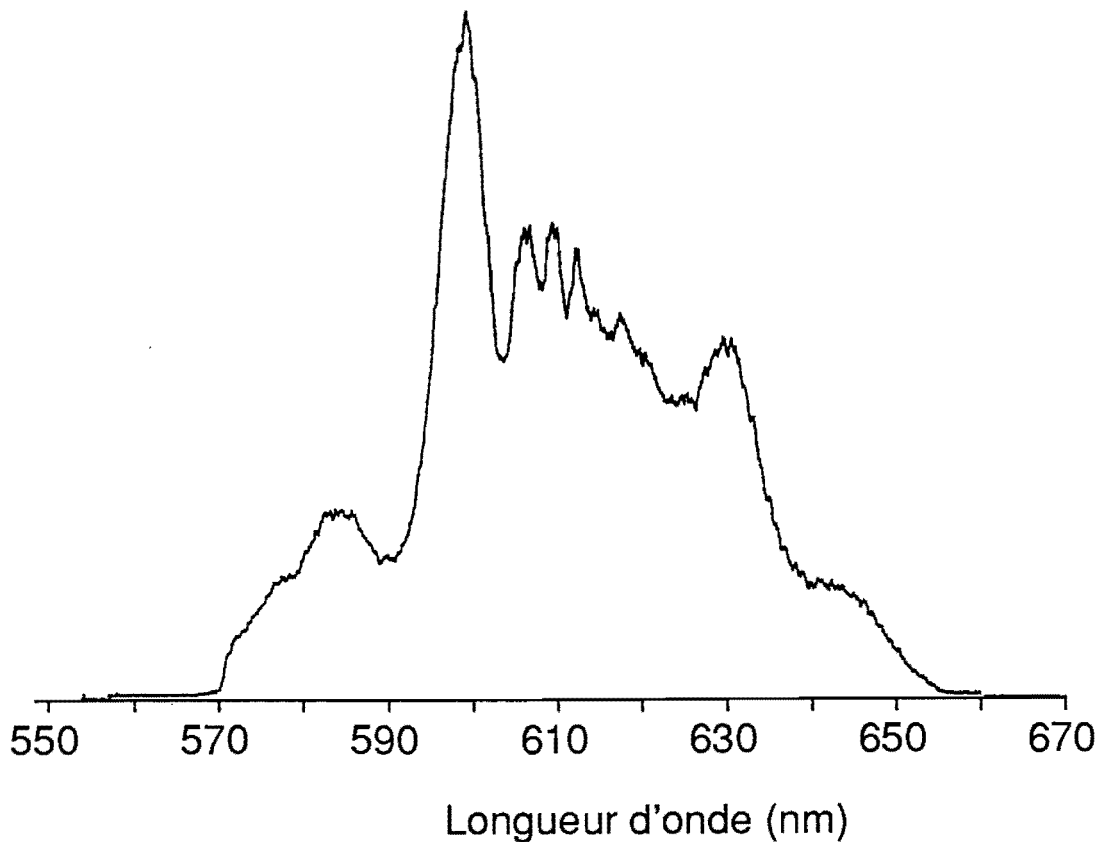
On retrouve l'équation non linéaire de propagation considérée au chapitre 1.

Dans le cas où la dispersion du matériau est négative, les solutions stables de l'équation (4.9) sont les impulsions solitons car il y a une exacte compensation des effets d'automodulation de phase par ceux de dispersion de vitesse de groupe.

Lorsque la dispersion du matériau est positive, l'impulsion en sortie de la fibre s'est élargie car les basses fréquences créées dans le front avant de l'impulsion voyagent plus vite dans le matériau que les hautes fréquences créées dans le front arrière de l'impulsion. On assiste donc à un élargissement à la fois temporel et spectral. C'est le cas dans une fibre optique lorsque la longueur d'onde centrale des impulsions injectées est inférieure à 1,3  $\mu\text{m}$  (minimum de dispersion de la silice). Pour compresser les impulsions, il est donc nécessaire de remettre en phase toutes les fréquences composant le spectre en utilisant une ligne à retard à dispersion négative à base de prismes ou de réseaux analogue à celle utilisée dans l'oscillateur femtoseconde.

#### IV.2.2. Etude de l'influence des termes d'ordres supérieurs

L'équation non linéaire de Schrödinger classique permet d'obtenir de bons résultats à la fois sur le profil des spectres d'impulsions automodulées en phase ainsi que sur les facteurs de compression prévisibles lorsqu'on travaille avec des impulsions picosecondes [99]. Lorsqu'on considère des impulsions de 100 fs se propageant dans une fibre optique, on s'aperçoit que les spectres obtenus sont très différents des prévisions théoriques. La figure 71 présente le spectre d'impulsions de 100 fs après propagation dans une fibre de 15 mm de long. L'énergie des impulsions est estimée à 8 nJ environ, correspondant à une puissance crête de 80KW. On voit clairement une dissymétrie dans la répartition de l'énergie, avec une partie prépondérante du côté des basses longueurs d'onde. On note également la présence de deux bosses à chaque extrémité du spectre.



*Figure 71 : Spectre d'une impulsion de 100 fs après propagation dans une fibre optique monomode de 15 nm de long. L'énergie de l'impulsion est de 8 nJ environ.*

Nous avons développé un programme informatique [77, 100] permettant de simuler l'évolution d'une impulsion ultrabrève dans un guide d'onde monomode en y incluant, ou non, les termes d'ordres supérieurs. Pour simplifier le calcul, nous avons pris en compte séparément les effets de propagation en régime de dispersion de vitesse de groupe (déphasage spectral), puis les effets de propagation avec une variation non linéaire de l'indice de réfraction (déphasage temporel auto-induit). On décompose une longueur de fibre optique réelle en une succession de tronçons élémentaires dispersifs linéaires, puis non linéaires et sans dispersion. Pour obtenir les caractéristiques de l'impulsion sortant de la fibre, il suffit alors de calculer pour chaque tronçon élémentaire l'influence de ces effets soit sur le spectre, soit sur le profil temporel de l'impulsion.

Les paramètres expérimentaux (100 fs, 8 nJ) injectés dans l'ENLS "classique" (équation 4.9) donnent un spectre parfaitement symétrique (figure 72 a) qui ne correspond pas à celui de la figure 71. Le profil temporel de l'impulsion à la sortie de la fibre ainsi que sa phase, obtenus par simulation, sont représentés sur la figure 72.b). On s'aperçoit que l'impulsion s'est allongée (à cause des effets combinés de dispersion et d'automodulation de phase) et présente un profil temporel symétrique carré.



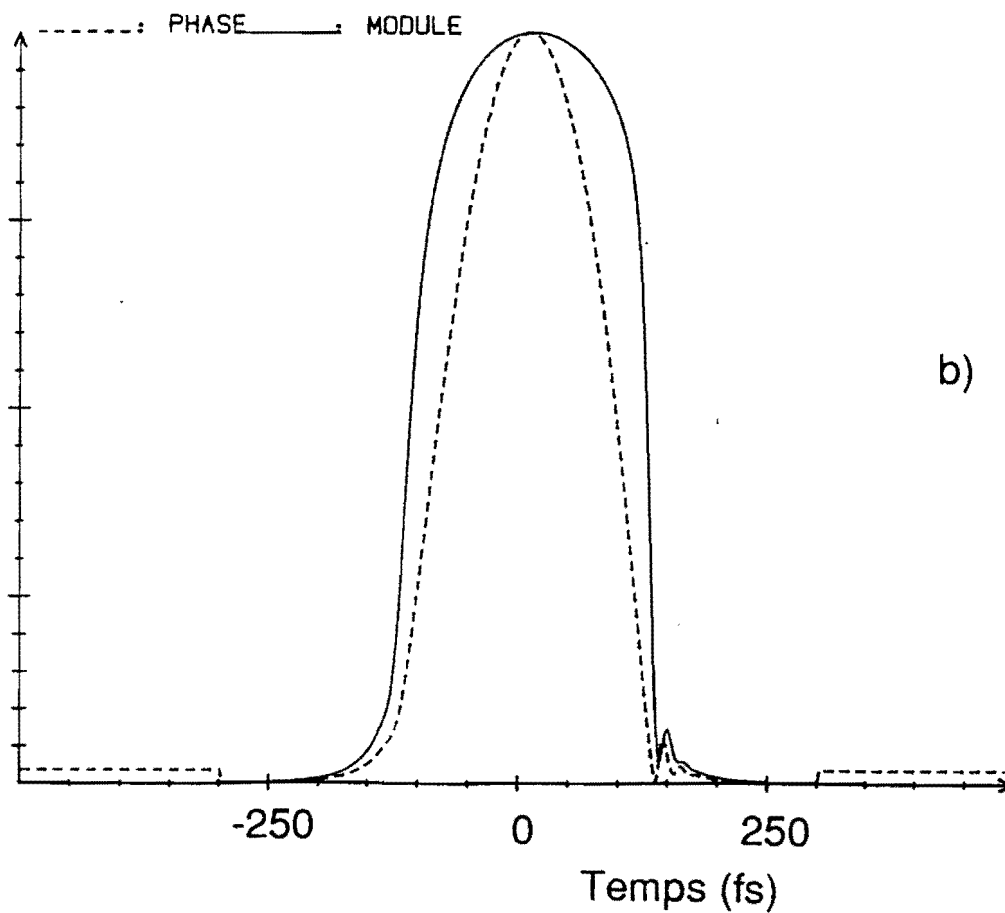
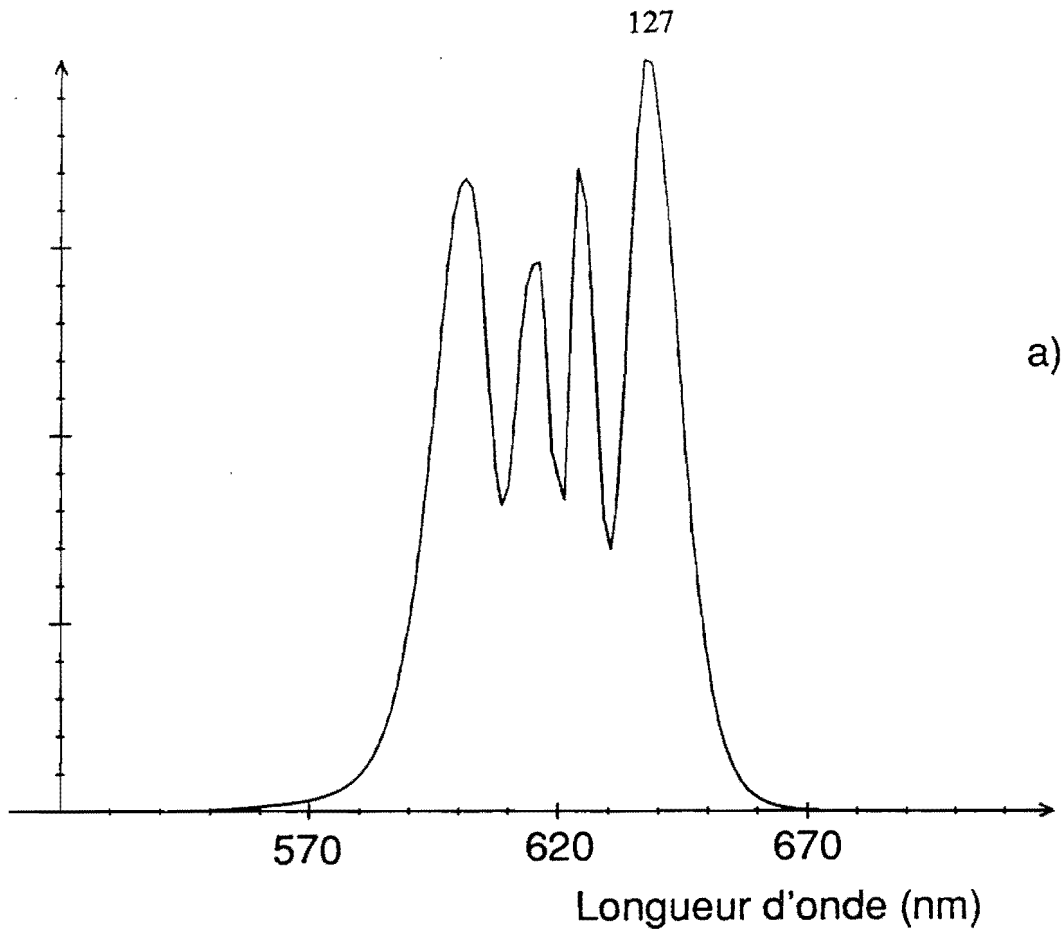


Figure 72 : Modélisation théorique en utilisant l'ENLS "classique" du spectre d'une impulsion (a) de 100 fs, 8 nJ après propagation dans 15 nm de fibre. La phase et le profil temporel en sortie de fibre sont donnés en b).

En 1987, Bourkoff et coll. [101] ont pensé que le mauvais accord entre les simulations numériques et l'expérience pouvait provenir des termes d'ordres supérieurs (dispersion d'ordre 3 et terme de choc) qui avaient été négligés précédemment. Ils ont présenté des simulations numériques en incluant ces termes d'ordre supérieurs dans l'ENLS. Les résultats [figure 73] montrent que les spectres présentent effectivement une dissymétrie. Mais, pour obtenir de tels résultats les auteurs ont ajusté  $\beta$  (voir équation 4.8) à une valeur 0,015 bien supérieure à la valeur réelle 0,0035 caractérisant la silice. Nous avons refait la simulation avec une valeur de  $\beta$  égale à 0,0035 et obtenu un spectre dont le profil en intensité ne présente pas de dissymétrie importante [figure 74]. On observe uniquement l'apparition d'une petite bosse du côté des basses longueurs d'onde. Il semble donc que les termes d'ordre supérieur ne soient pas responsables de la dissymétrie observée sur les spectres à la sortie de la fibre.

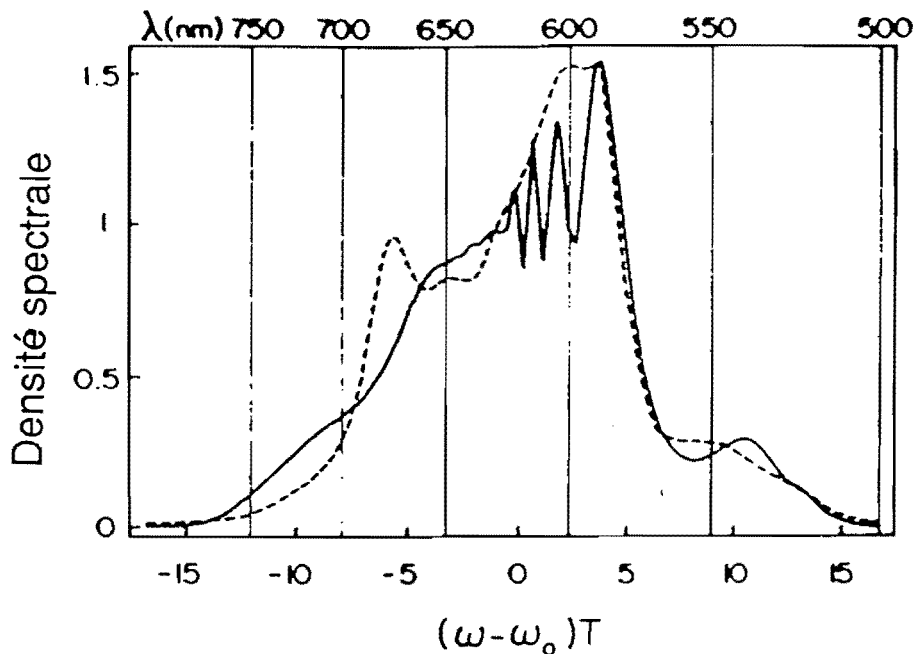


Figure 73 : Spectre théorique obtenu par Bourkoff et coll. [101] avec  $\beta = 0,015$  (voir texte). La courbe en pointillé correspond aux résultats expérimentaux de Knox et coll. [102] lors de la compression d'impulsion de 8 fs à 5 kHz.

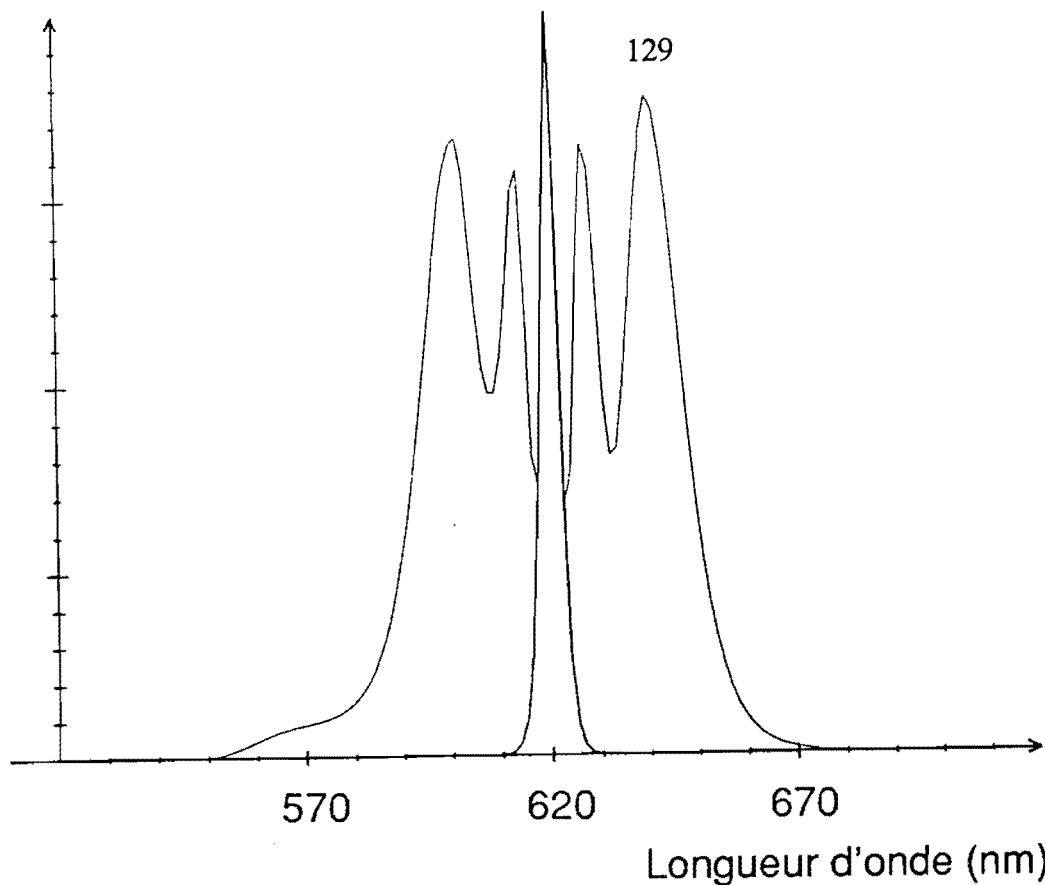


Figure 74 : Profil théorique obtenu avec l'ENLS incluant le terme d'ordre 3 et de choc avec  $\beta = 0,0035$ . Le spectre de départ est donné pour comparaison.

#### IV.2.3. Influence du profil temporel initial de l'impulsion

Dans les calculs précédents, nous avons effectué toutes les simulations numériques en supposant que le profil temporel de l'impulsion de départ était en sécante hyperbolique (profil symétrique à la fois dans le domaine temporel et spectral). Or, nous avons vu au chapitre I que les deux phénomènes de saturation de l'absorption et du gain, qui sont à la base du fonctionnement des lasers femtosecondes, conduisent très certainement à des impulsions dont le profil temporel est dissymétrique. De plus, ces impulsions sont d'abord amplifiées avant d'être injectées dans la fibre. Des phénomènes de filtrage spectral dans l'amplification peuvent alors modifier leur profil temporel.

Nous avons été amenés à penser que la dissymétrie temporelle des impulsions d'entrée pourrait affecter le profil des spectres obtenus à la sortie de la fibre.

Pour cela, nous avons effectué des simulations numériques en définissant une impulsion telle que son front de montée correspond à une sécante hyperbolique de largeur totale à mi-hauteur égale à 100 fs alors que le front de descente correspond à une sécante hyperbolique de largeur égale à  $k \cdot 100$  fs ( $k > 1$ ). L'impulsion obtenue a donc un front de montée plus raide que son front de descente ce qui doit vraisemblablement correspondre à la réalité. La largeur à mi-hauteur de l'impulsion obtenue est donc égale à  $(k+1) \cdot 50$  fs [voir figure 75] .

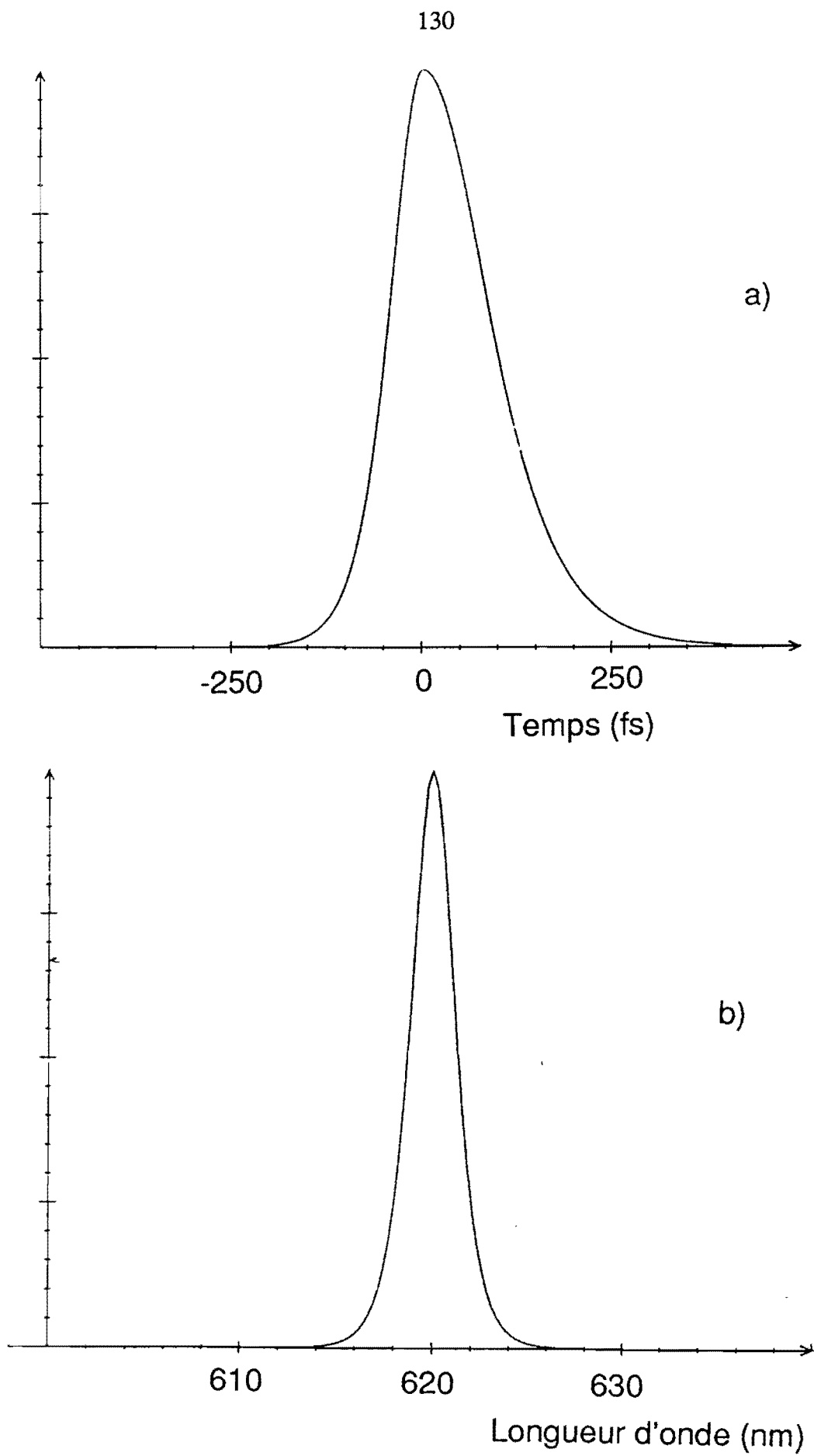


Figure 75 : Profil temporel (a) et spectre (b) d'une impulsion de 150 fs dissymétrique ( $k = 2$ ).

La figure 76 présente les résultats des calculs de la répartition en intensité du spectre de l'impulsion en sortie de la fibre pour  $k = 2$ . On voit que l'énergie est plus importante pour les basses longueurs d'onde que pour les hautes longueurs d'onde correspondant mieux aux spectres expérimentaux. Plus la dissymétrie temporelle de l'impulsion d'entrée augmente, plus la dissymétrie spectrale après la fibre est prononcée. Si l'on regarde le profil temporel de l'impulsion émergeant de la fibre [figure 77], on s'aperçoit que la dissymétrie s'est inversée et fait apparaître un front plus raide dans la partie arrière de l'impulsion.

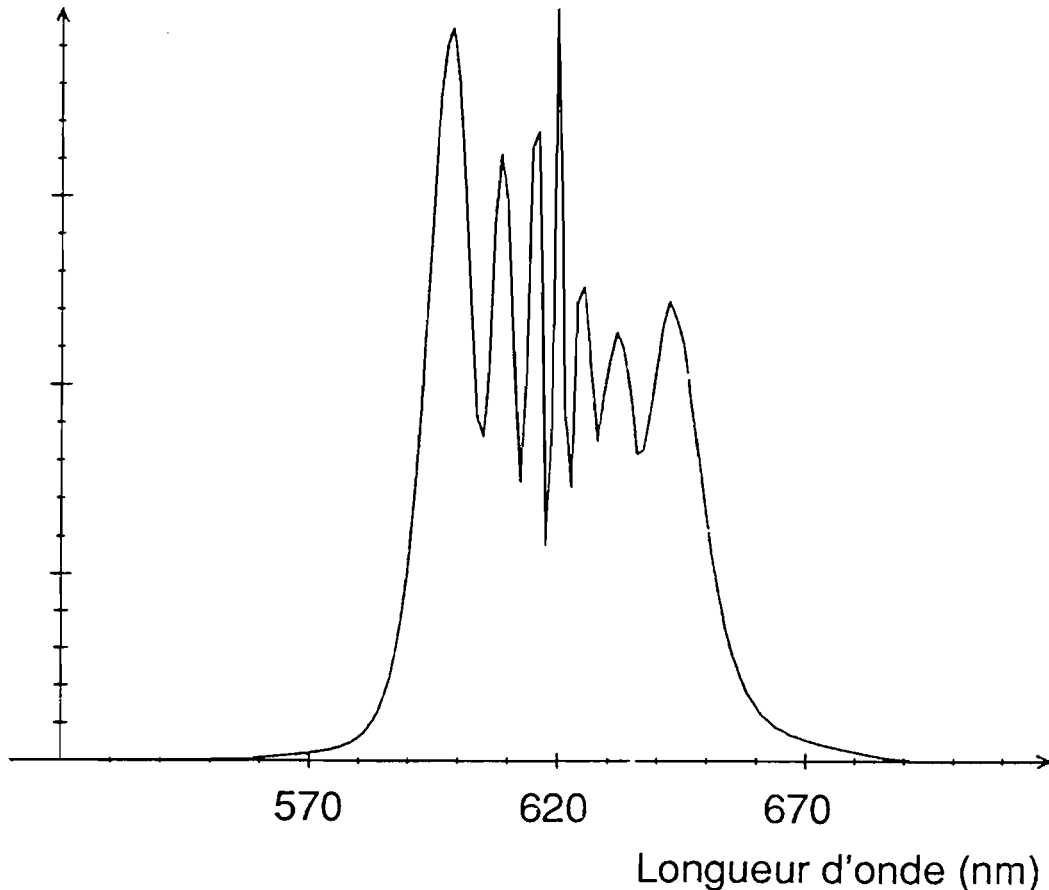


Figure 76 : Spectre obtenu après propagation d'une impulsion de dissymétrie (voir Fig. 75) dans 15 mm de fibre. L'énergie des impulsions est de 8 nJ.

Il faut noter également que la dissymétrie spectrale ne dépend pas de l'énergie de l'impulsion d'entrée ou, ce qui revient au même de la distance de propagation dans la fibre. En effet, la figure 78 représente le spectre d'une impulsion dissymétrique de 3 nJ après 15 mm de fibre. L'élargissement spectral est évidemment plus faible mais la dissymétrie est au moins aussi importante [voir figure 76]. Ce résultat est en accord avec la figure 79 qui représente l'élargissement spectral obtenu expérimentalement en augmentant progressivement l'énergie de l'impulsion dans la fibre. On obtient dès le départ un élargissement dissymétrique qui se conserve quelle que soit l'énergie injectée dans la fibre. On voit également sur cette évolution que les bosses situées à chaque extrémité du spectre n'apparaissent que pour les puissances les plus élevées. Il faut de plus remarquer que la modulation rapide observée sur le côté des faibles longueurs d'onde du spectre n'apparaît pas du côté des hautes longueurs d'onde.

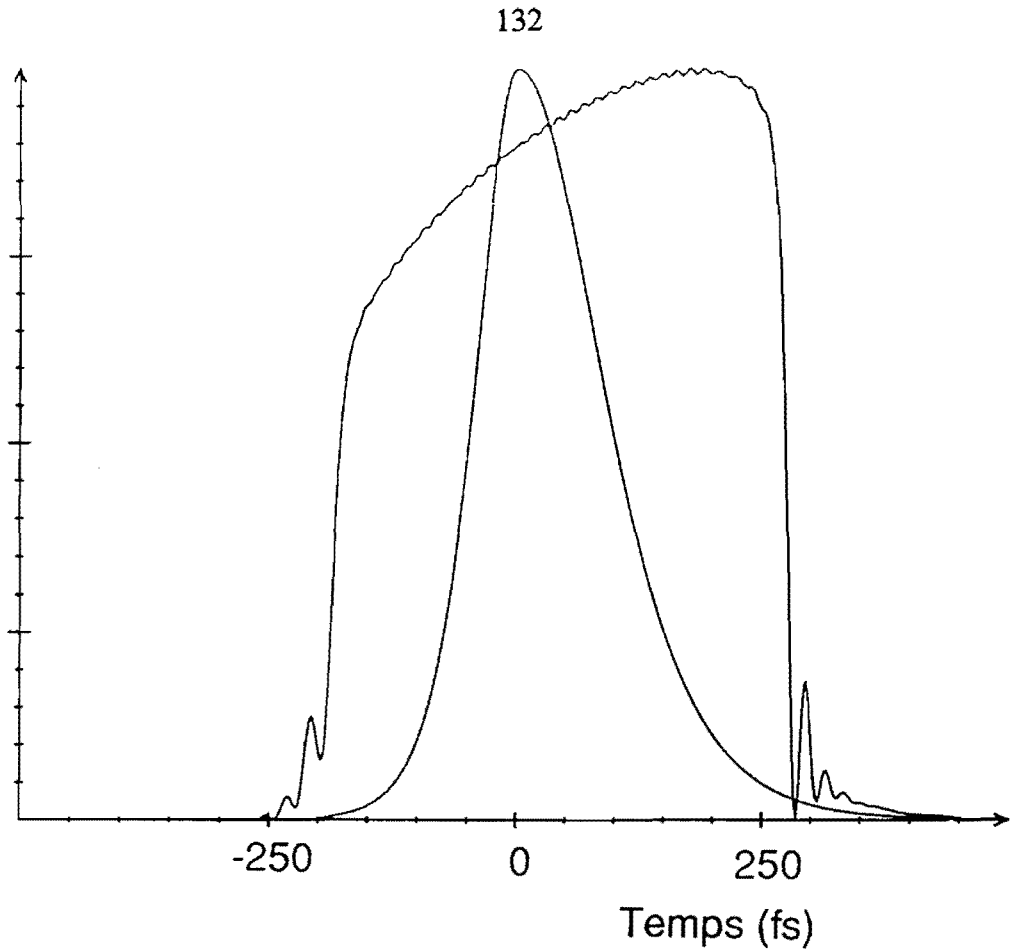


Figure 77 : Profil temporel de l'impulsion à l'entrée et à la sortie de la fibre.

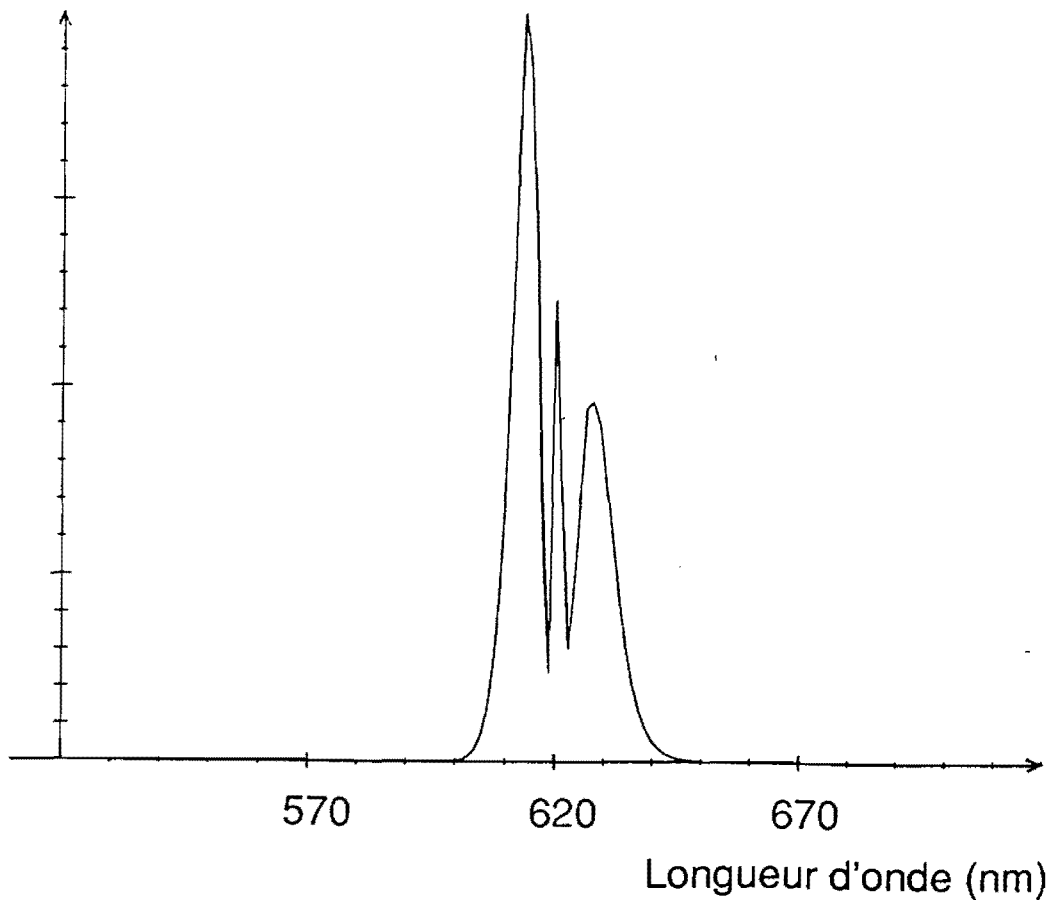
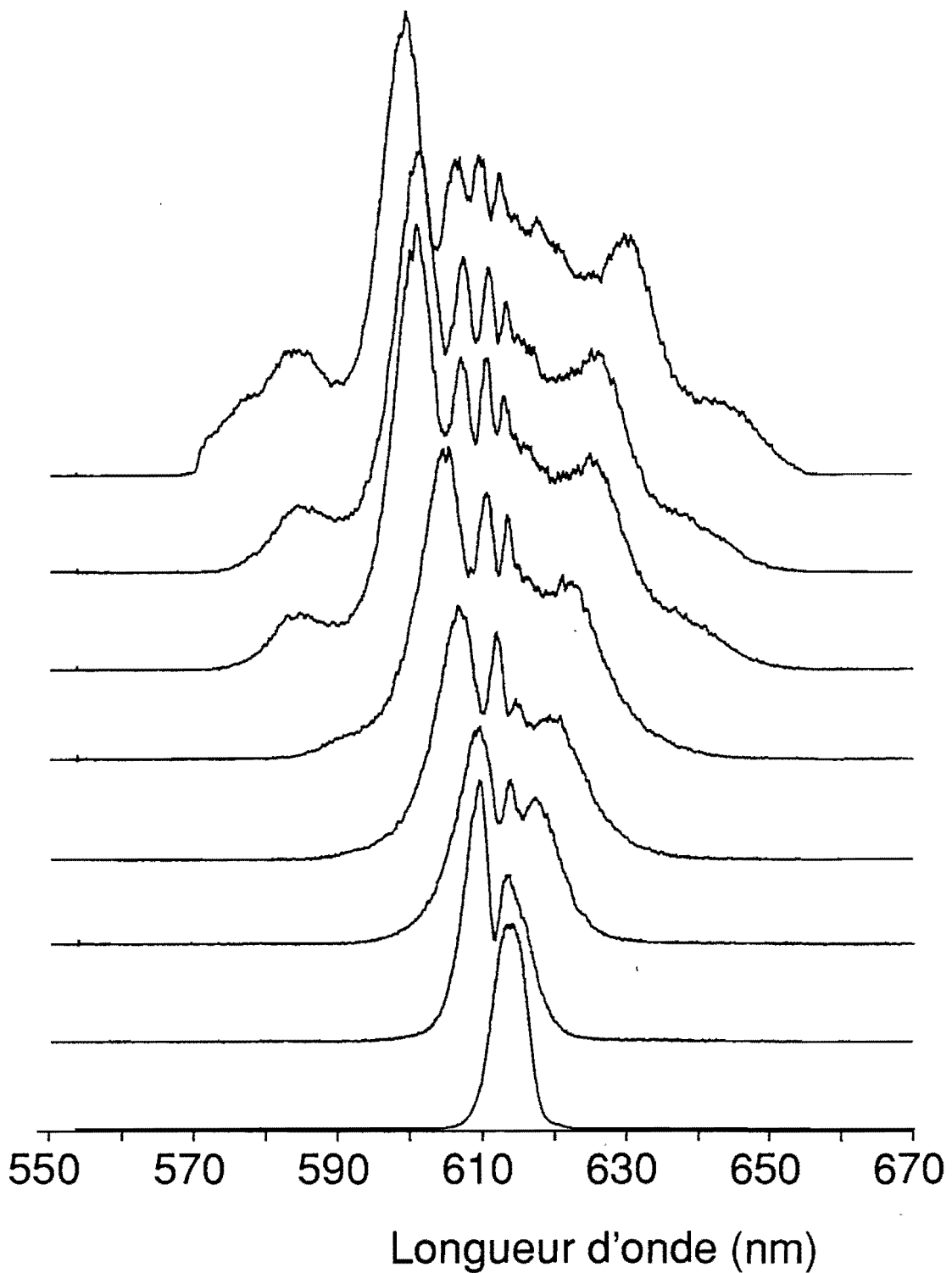


Figure 78 : Spectre d'une impulsion dissymétrique moins énergétique (3 nJ) après propagation dans 15 mm de fibre.



*Figure 79 : Evolution expérimentale du spectre d'une impulsion après propagation dans une fibre de 15 mm en fonction de l'énergie injectée. Le premier spectre correspond au spectre initial, ensuite l'énergie augmente jusqu'à 10 nJ.*

Si nous avons observé une baisse du contraste des franges du spectre dans nos simulations numériques lorsque le profil temporel des impulsions est dissymétrique, nous n'avons toutefois pas réussi à simuler des spectres sans aucune modulation sur la partie la moins énergétique. Nous pensons que cette chute de modulation est due à la modulation de la phase des impulsions incidentes sur la fibre. En effet, les impulsions utilisées dans les expériences de compression sont issues d'un oscillateur femtoseconde suivi d'un amplificateur. Afin de compenser la dispersion de vitesse de groupe introduite par les éléments constituant l'amplificateur (lentilles, cuve de colorants,...) un système de quatre prismes identiques à celui utilisé dans le laser permet de compresser les impulsions et de retrouver leur largeur initiale. Toutefois, il apparaît que le profil des spectres issus de la fibre dépend fortement de la compensation réalisée par les prismes sans que cela soit réellement visible sur la trace d'autocorrélation des impulsions amplifiées.

En conclusion, nous pouvons dire qu'il est très difficile de faire des simulations théoriques d'évolution d'impulsions femtosecondes dans une fibre optique. En effet, le nombre de paramètres est trop important pour obtenir des conclusions exploitables. Mais, nous avons montré que le profil temporel des impulsions influençait fortement le profil en intensité des spectres issus de la fibre, alors qu'un développement au delà de l'ordre 2 de l'équation non linéaire de Schrödinger décrivant l'évolution d'une impulsion dans une fibre optique ne permet pas de simuler les spectres observés. Cependant, il faut remarquer que les facteurs d'élargissement obtenu théoriquement sont proches de ceux observés expérimentalement.

Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, bien que les expériences de compression d'impulsions femtosecondes permettent de produire des impulsions très courtes (des impulsions de 6 fs ont été obtenues par les laboratoires AT&T [103]), ces impulsions ne sont que très rarement utilisables dans des expériences de spectroscopie résolue dans le temps [104]. En effet, la fibre optique limite l'énergie des impulsions compressées à quelques nanojoules. Pour pouvoir utiliser ces impulsions en optique non linéaire, nous avons développé un amplificateur multipassage pour augmenter l'énergie des impulsions tout en conservant leur très faible largeur temporelle.

### **IV.3. AMPLIFICATION D'IMPULSIONS COURTES**

#### **IV.3.1. Choix des colorants**

Les impulsions ultrabrèves sont caractérisées par un spectre très large. Par exemple, la largeur à mi-hauteur du spectre d'une impulsion de 20 fs limitée par la transformée de Fourier est de 20 nm (pour un profil en sécante hyperbolique). Si l'on veut amplifier de telles impulsions, il faut trouver un milieu amplificateur dont le gain reste élevé sur toute cette largeur spectrale.



On a vu au chapitre I que seuls les colorants possèdent (dans le visible) des spectres de fluorescence suffisamment larges pour ne pas filtrer le spectre des impulsions courtes. Il faut de plus que la bande d'amplification soit centrée sur le spectre des impulsions à amplifier, donc autour de 620 nm. Or, à cette longueur d'onde, il n'y a pas de colorant possédant une bande d'amplification suffisante. Elle est de 10 à 15 nm environ pour la Rhodamine 640 qui est le colorant le mieux adapté.

Nous avons testé plusieurs autres colorants tels que la Rhodamine 610 (Rh 610) ou le Kiton Red, pour connaître leurs caractéristiques. Les spectres élargis issus de la fibre optique ont donc été amplifiés avec ces différents colorants pour estimer leurs bandes d'amplification. La figure 80 montre les spectres amplifiés avec la Rh 610 et le Kiton Red. On s'aperçoit que pour la Rh610, la largeur à mi-hauteur du spectre amplifié est de 20 nm environ et que la bande d'amplification est décalée vers les longueurs d'onde inférieures à 620 nm. Pour le Kiton Red, le spectre amplifié est plus large mais se compose de deux bosses centrées à 590 et 610 nm. Cette absence d'amplification vers 605 nm est caractéristique du Kiton Red et ne provient pas du spectre initial à amplifier. Ce trou dans la bande d'amplification provoque un filtrage spectral dans le spectre des impulsions amplifiées et entraîne une modulation de la phase des impulsions qui empêche d'obtenir une bonne compression. La Rh 610 et le Kiton Red ne sont donc pas adaptés à l'amplification de tels spectres.

Il est rapidement devenu évident que si l'on voulait amplifier les spectres très larges des impulsions issues de la fibre optique, il fallait utiliser un mélange de colorants. Or, un nouveau problème se pose alors : la fluorescence du premier colorant ne doit pas être absorbée par le second colorant utilisé. Il faut donc trouver un colorant permettant d'amplifier la partie "jaune" du spectre des impulsions et un autre la partie "rouge" sans que ce dernier colorant n'absorbe l'émission du premier. Deux colorants permettent d'amplifier relativement bien des spectres situés entre 620 et 640 nm : la Rhodamine 640 et le DCM (4 dicyanométhylène - 2-méthyl - 6p-diméthylaminostyryl-4H-pyran). Mais la Rhodamine 640 présente un maximum d'absorption vers 570 nm. Dans un mélange avec la Rh 610, toute la partie "jaune" amplifiée par la Rh 610 est absorbée par la Rh 640 (voir figure 81). Par contre, le DCM présente un maximum d'absorption à 481 nm, longueur d'onde qui est inférieure à celle du maximum de fluorescence de la Rhodamine 610 (588 nm) [figure 82 a].

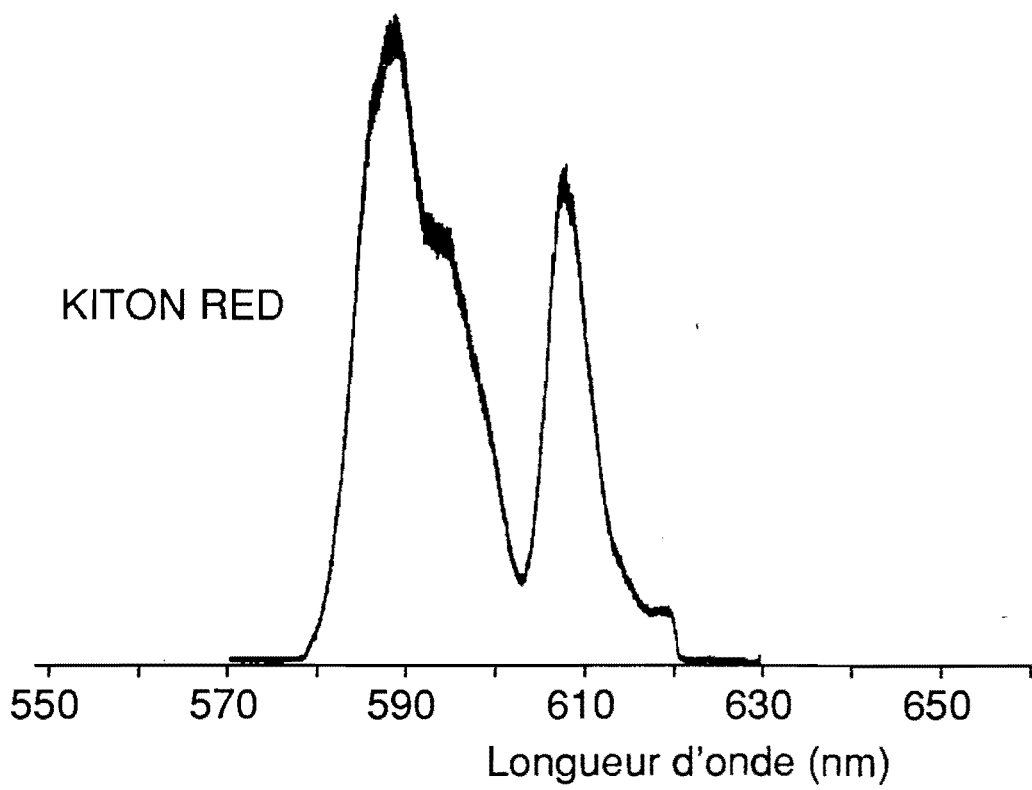
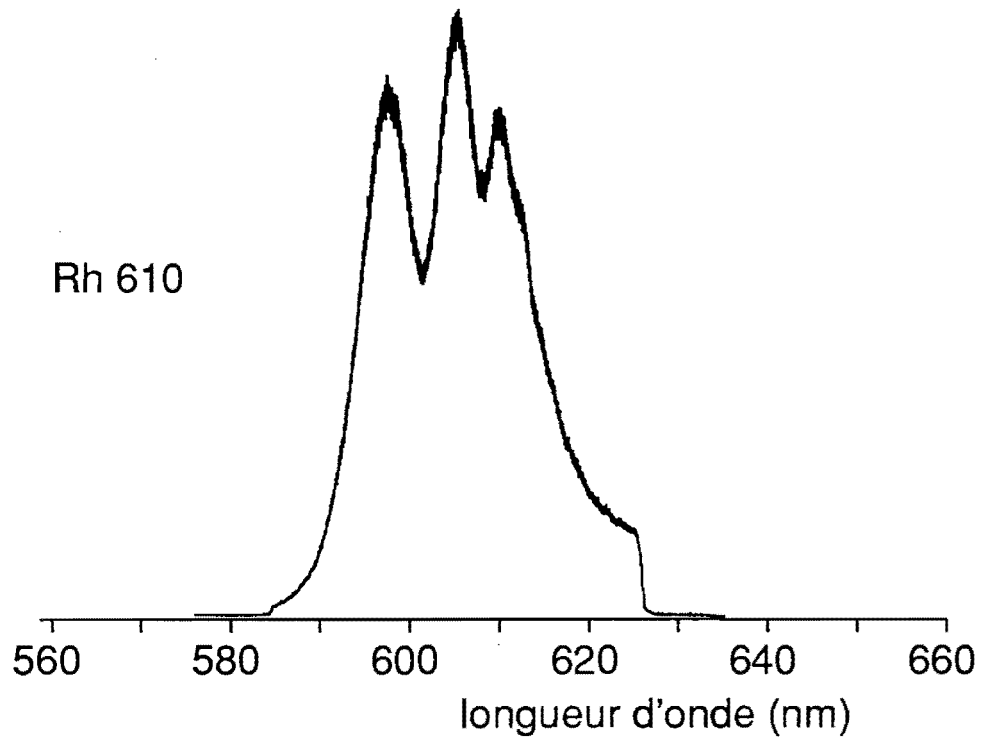


Figure 80 : Spectres amplifiés avec la Rh 610 et le Kiton Red.

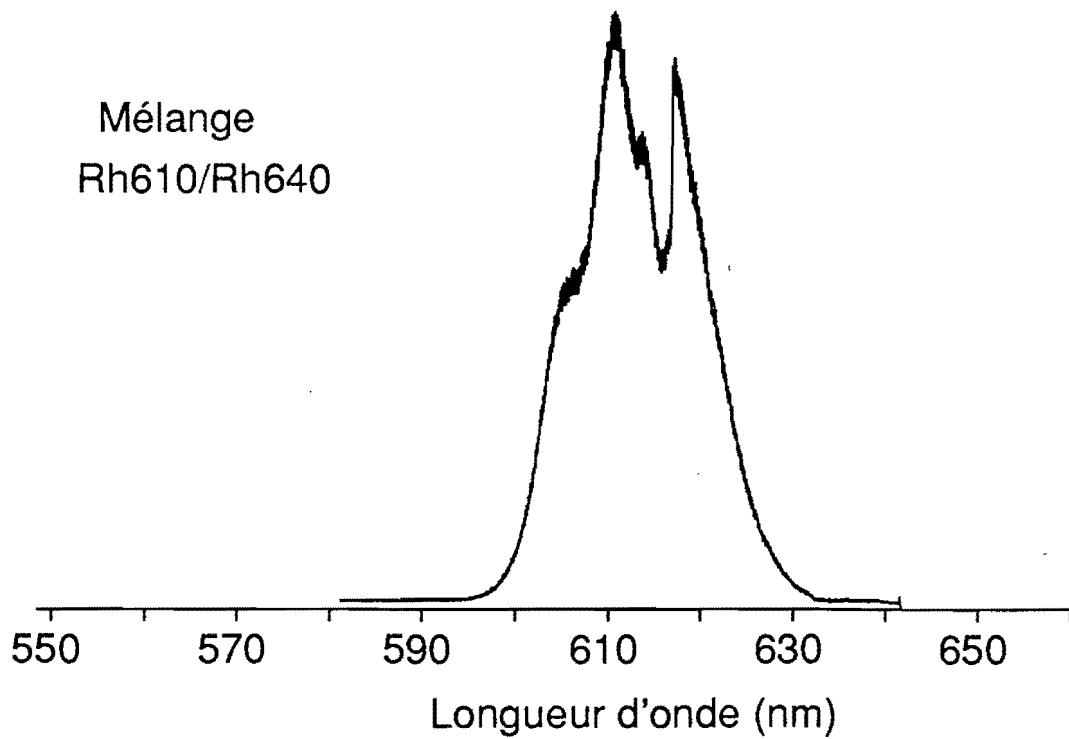
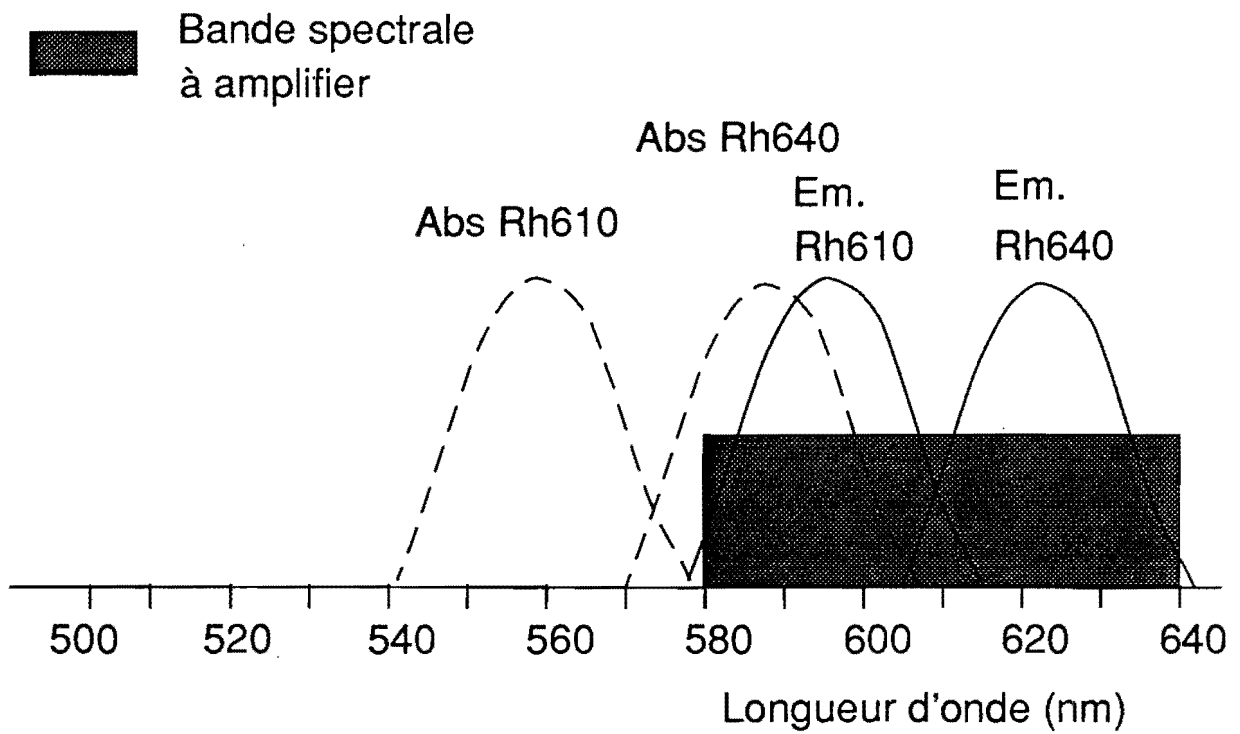


Figure 81 : Bande d'amplification d'un mélange de Rh 610 et Rh 640 théorique et expérimentale.

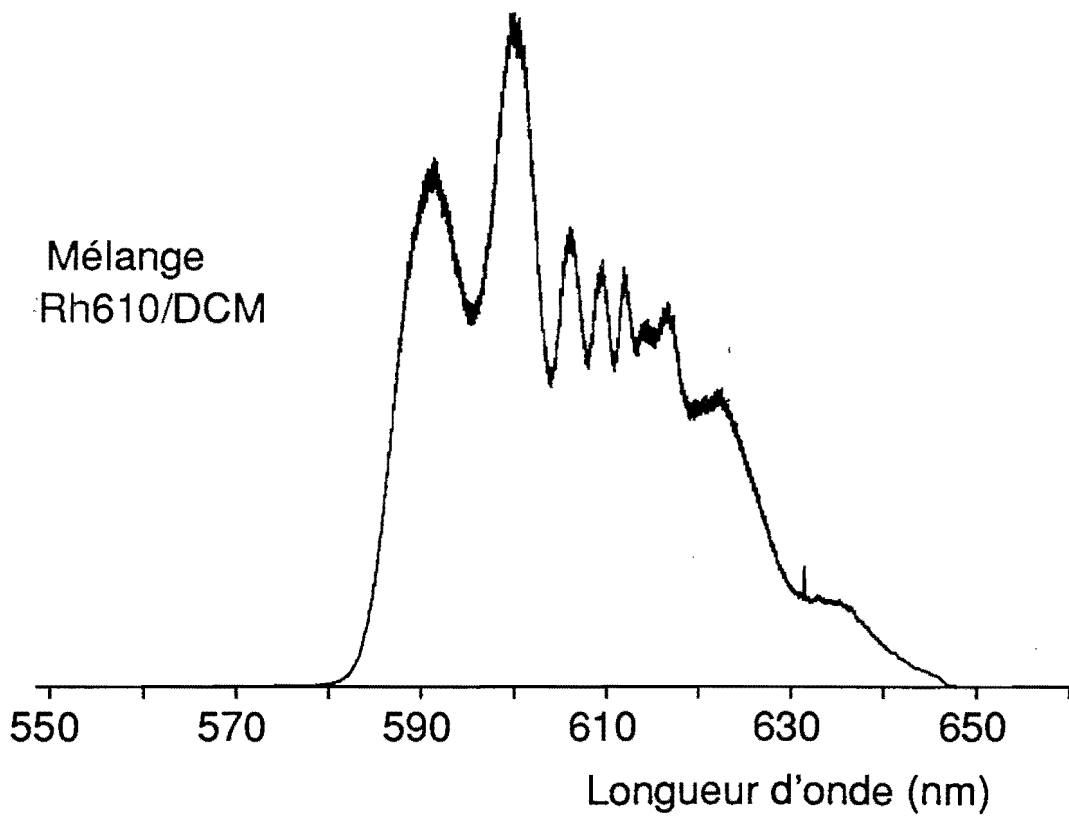
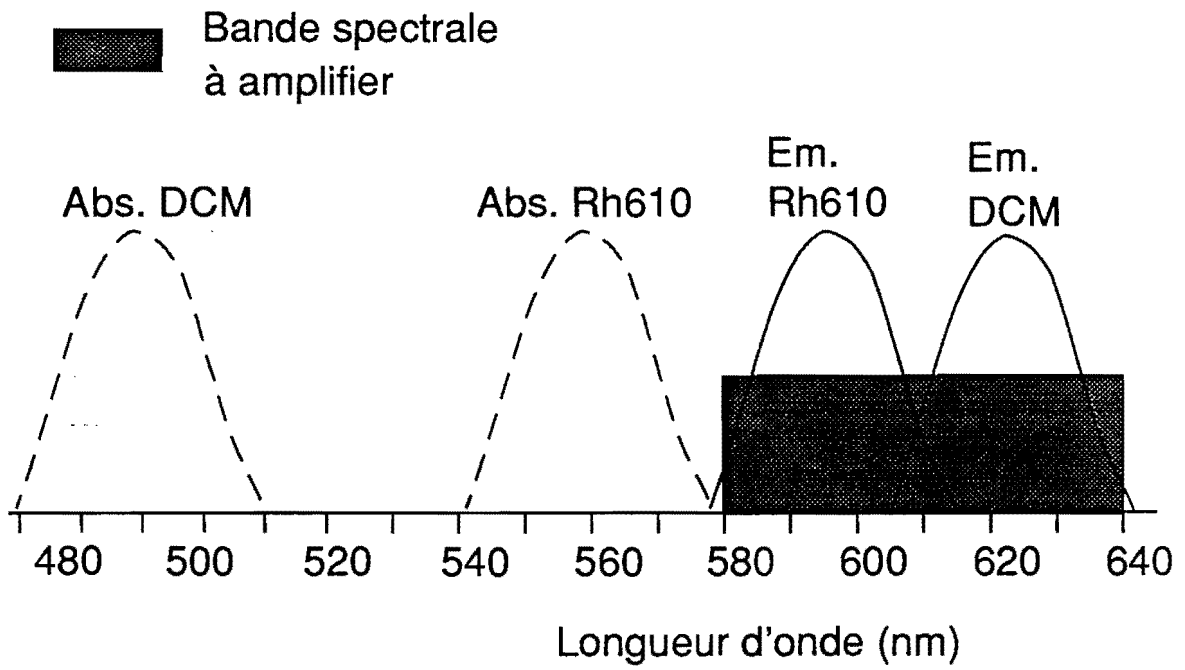


Figure 82 : Bande d'amplification d'un mélange de DCM et Rh 610 théorique et expérimentale.

Pour des concentrations égales en DCM et en Rh 610, nous avons obtenu une plage d'amplification suffisante pour les spectres issus de la fibre. La figure 82 b présente un spectre typique de l'impulsion amplifiée à l'aide de ce couple de colorants. On retrouve un spectre qui ressemble fortement à celui émergent de la fibre optique [figure 71]. On peut donc penser que l'amplification n'introduira pas de modulation de phase supplémentaire, qui serait difficilement compensée par le système de compression.

Afin d'augmenter l'efficacité du système d'amplification, nous avons développé un amplificateur multipassage [105]. En effet, la durée des impulsions des lasers de pompe est de quelques nanosecondes. On peut donc faire passer plusieurs fois l'impulsion femtoseconde dans l'amplificateur pendant le temps de fluorescence du colorant qui est de l'ordre de grandeur de la largeur temporelle de l'impulsion de pompe.

Nous avons, dans un premier temps, réalisé l'expérience en utilisant un laser Nd:Yag déclenché délivrant des impulsions de 6 ns à la cadence de 10 Hz. Cette expérience a été ensuite reproduite avec un laser à vapeur de cuivre délivrant des impulsions de 10 ns à la cadence de 11 kHz.

#### **IV.3.2. Amplification et compression d'impulsions courtes à 10 Hz**

Le schéma de l'expérience est présenté sur la figure 83. Nous avons utilisé des impulsions produites par un oscillateur femtoseconde et amplifiées avec un laser Nd:Yag déclenché délivrant des impulsions de 6 ns à la cadence de 10 Hz. Les impulsions femtosecondes amplifiées ont une durée de 100 fs, et leur spectre est centré autour de 615 nm. Une partie du faisceau est prélevée et injectée dans une fibre monomode de 15 mm de long et dont le diamètre du coeur est de 4  $\mu\text{m}$ . Afin d'améliorer le profil spatial du faisceau à injecter dans la fibre, nous l'avons au préalable filtré pour obtenir un profil gaussien. Dans ce cas, le rendement de couplage dans la fibre est de l'ordre de 50 % avec un objectif x 20. La longueur de la fibre utilisée (15 mm) ne correspond pas à la longueur optimale calculée par simulation (10 mm). Ceci est tout simplement dû à un problème de connecteur qui nous empêchait technologiquement d'utiliser des fibres plus courtes.

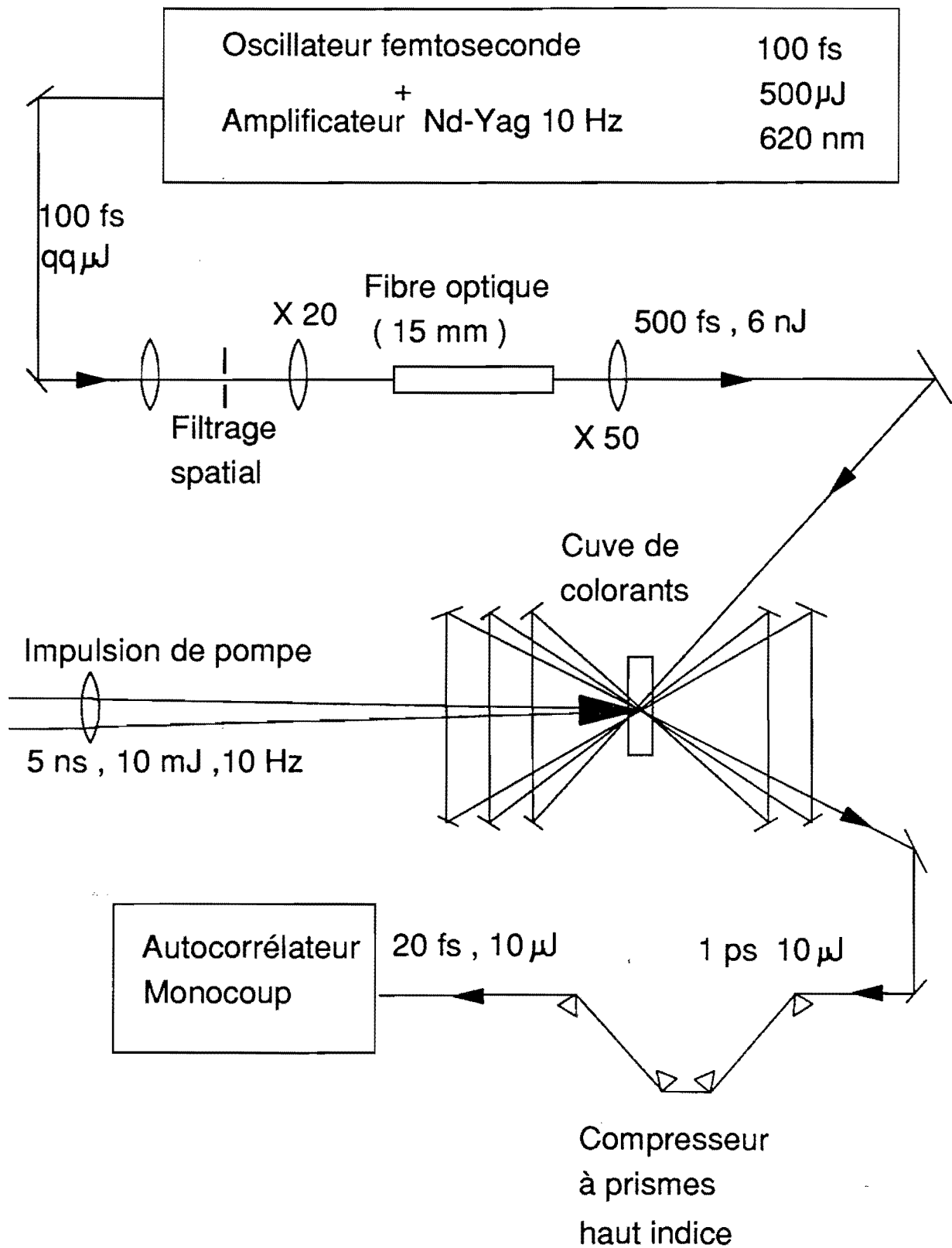


Figure 83 : Schéma de l'expérience de production d'impulsion de 20 fs à 10 Hz.

En analysant le spectre en sortie de la fibre, nous avons estimé que l'énergie des impulsions injectées était de l'ordre de 6 nJ correspondant à une puissance crête de 60 kW. D'après nos simulations numériques, la largeur temporelle de l'impulsion à la sortie de la fibre est d'environ 500 fs.

Pour éviter des effets non linéaires dans l'amplificateur, nous avons décidé d'amplifier les impulsions avant de les compresser. De récentes études [106] sur des amplificateurs d'impulsions linéairement modulées en phase ont montré que la relation de phase entre les différentes composantes fréquentielles de l'impulsion est conservée durant le processus d'amplification.

Les colorants sont dissous dans du méthanol avec des concentrations de  $2 \cdot 10^{-5}$  Mole/L pour le DCM et la Rh 610. Pour diminuer les effets de superfluorescence amplifiée dans l'amplificateur, multipassage, nous avons choisi une cuve de colorant assez épaisse (5 mm). En effet, pour une zone d'amplification cylindrique, (ce qui est notre cas) le niveau de superfluorescence diminue si on augmente le rapport  $L/d$  où  $d$  est le diamètre du faisceau de pompe et  $L$  la longueur du milieu amplificateur [107]. Aucune optique de focalisation n'est utilisée dans l'amplificateur, seul un objectif de microscope reprend la divergence du faisceau à la sortie de la fibre. Il est ajusté pour que le diamètre du faisceau augmente progressivement dans les étages de l'amplificateur pour diminuer les problèmes de saturation de l'amplification dans les derniers passages. Le diamètre du faisceau est de 1 mm pour le premier passage et augmente jusqu'à 3 mm environ lors du dernier passage.

En pompant avec des impulsions d'énergie de l'ordre de 10 mJ, nous avons obtenu un gain de 1 400 environ avec six passages correspondant à une énergie par impulsion voisine de 10  $\mu$ J. Le gain relativement faible peut s'expliquer par le fait qu'on amplifie une bande spectrale de 30 nm. Nous avons analysé le profil spatial du faisceau après l'amplificateur et nous pouvons affirmer que le passage dans l'amplificateur ne modifie pas le profil gaussien du faisceau.

La dispersion de vitesse de groupe introduite par les six passages dans le milieu amplificateur, allonge encore un peu l'impulsion dont la durée a pu être estimée voisine de 1 ps.

Pour compresser les impulsions nous avons choisi d'utiliser un système de quatre prismes d'indice élevé [108] (FeD D0525 de Sovirel,  $n = 1,8$ ) pour obtenir un coefficient de transmission du compresseur élevé ( $\sim 95\%$ ) et pour rendre le système plus compact.

Pour caractériser les impulsions produites, nous avons développé un autocorrélateur monocoup [109] permettant d'obtenir une visualisation en temps réel de la fonction d'autocorrélation et régler ainsi finement le compresseur. La cadence de tirs du laser Nd:Yag étant très faible, une autocorrélation classique construite point par point nécessite un temps de mesure trop long pour être compatible avec le réglage du compresseur.

### IV.3.3. Réalisation d'un autocorrélateur monocoup

Cette technique a été développée par R.N. Guyzalian et coll. [110] et nous l'avons adapté dans le domaine des impulsions femtosecondes. L'idée de base de la méthode est de transformer la forme temporelle de l'impulsion en une forme spatiale qui sera analysée par un détecteur spatial. En fait, on partage l'impulsion à analyser en deux répliques identiques qui se croisent dans un cristal non linéaire et qui engendrent par doublage de fréquence un faisceau dont l'image est enregistrée sur une barette de détecteurs CCD. Si les deux impulsions incidentes sur le cristal ne sont pas colinéaires, le signal doublé en fréquence est produit uniquement lorsque les impulsions coïncident à la fois spatialement et temporellement. Afin de comprendre qualitativement le principe, on se reportera à la figure 84. Les deux impulsions initiales à la fréquence  $\omega_0$  se croisent dans un cristal non linéaire de KDP. Si les diamètres des deux faisceaux incidents sont suffisamment grands et que leurs profils spatiaux sont uniformes, on peut montrer que le profil spatial  $S(x)$  du faisceau produit à  $2\omega_0$  sur la bissectrice des faisceaux incidents est directement proportionnel à la fonction d'autocorrélation d'ordre 2 :

$$(4.10) \quad S(x) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(t + \tau) \cdot I(t - \tau) dt \quad .$$

Nous avons ici :

$$I_1(t) = I_2(t) = I(t)$$

et :

$$(4.11) \quad x = \frac{c\tau}{2n \sin(\phi/2)}$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,  $n$  l'indice de réfraction du cristal,  $\phi$  l'angle entre les deux faisceaux incidents et  $2\tau$  le retard entre les passages des maxima des deux impulsions à une abscisse  $x$  dans le cristal de KDP.



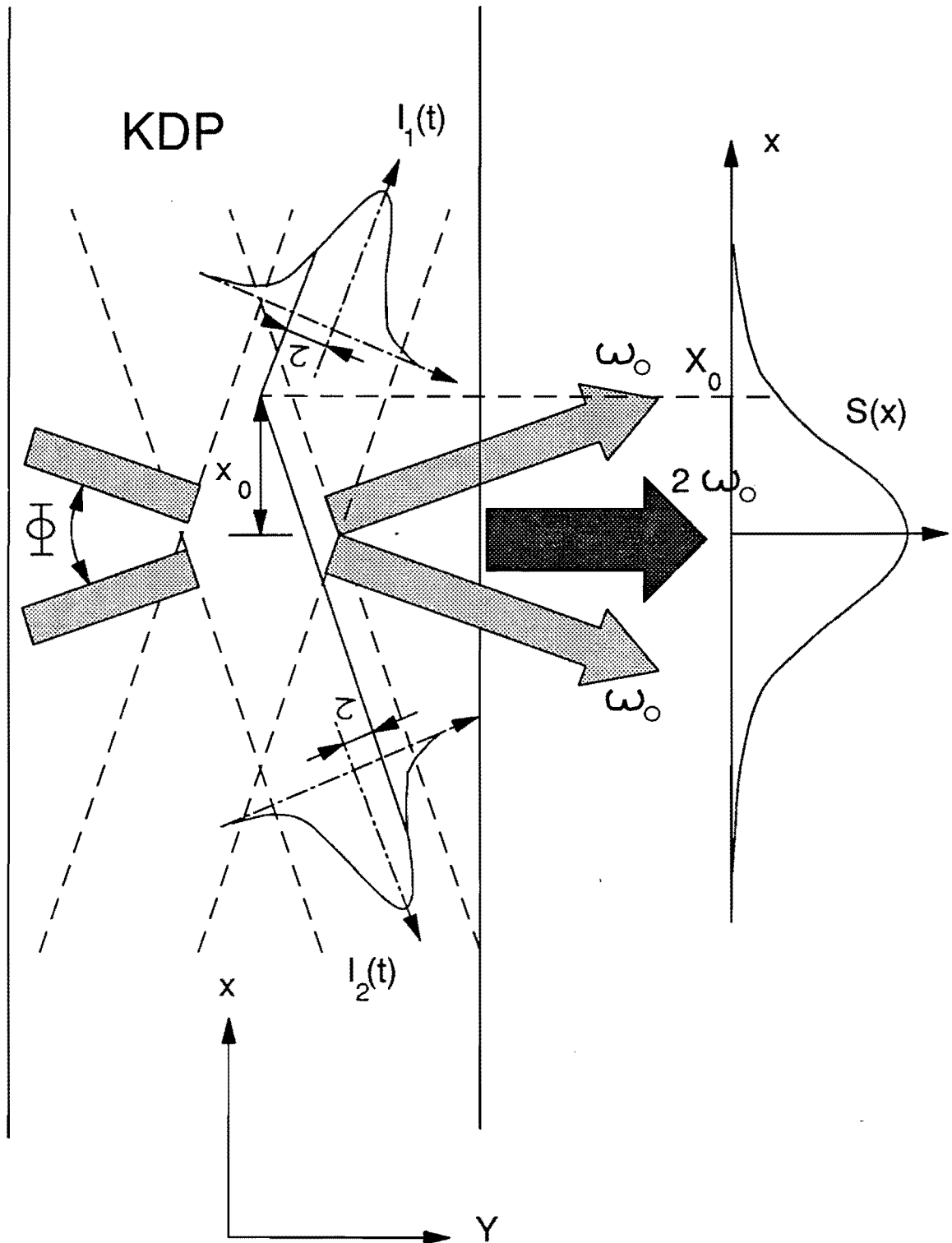


Figure 84 : Principe de l'autocorrélateur monocoup.

En enregistrant la répartition spatiale du signal doublé en fréquence  $S(x)$ , on obtient donc ainsi la même information qu'avec un autocorrélateur classique, mais dans ce cas avec une impulsion unique.

La mesure absolue de la largeur de l'impulsion peut être obtenue d'une façon aisée à mettre en oeuvre. La méthode consiste à introduire un délai  $\Delta t_0$  sur l'un des deux faisceaux incidents. L'allure spatiale de  $S(x)$  se décale alors le long de l'axe  $x$ . Ce décalage  $x_0$  est relié au retard  $\Delta t_0$  par la relation [109] :

$$(4.12) \quad \Delta x_0 = \frac{c \Delta t_0}{2n \sin(\phi/2)} .$$

Si nous nous souvenons que la forme  $S(x)$  du faisceau doublé en fréquence n'est pas exactement la fonction d'autocorrélation du second ordre :

$$G_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) \cdot I(t - \tau) dt$$

mais est reliée à la fonction :

$$G_2(2\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t + \tau) \cdot I(t - \tau) dt$$

on peut montrer que la largeur à mi-hauteur  $\delta_0$  de la fonction spatiale  $S(x)$  est liée à celle  $\eta_0$  de l'impulsion temporelle incidente par :

$$(4.13) \quad \eta_0 = \kappa \cdot \delta_0 \cdot \frac{\Delta t_0}{\Delta x_0}$$

où  $\Delta t_0$  et  $\Delta x_0$  sont définis plus haut et  $\kappa$  est un facteur de forme qui dépend de la forme temporelle de l'impulsion incidente (nous prenons habituellement un modèle en sécante hyperbolique qui conduit à  $\kappa = 1,55$ ).

Le schéma de l'autocorrélateur est représenté sur la figure 85. Nous avons enregistré avec un analyseur optique multicanal (OMA) le profil spatial du faisceau doublé en fréquence produit par les deux faisceaux étendus qui se croisent dans un cristal de KDP de 0,3 mm d'épaisseur.

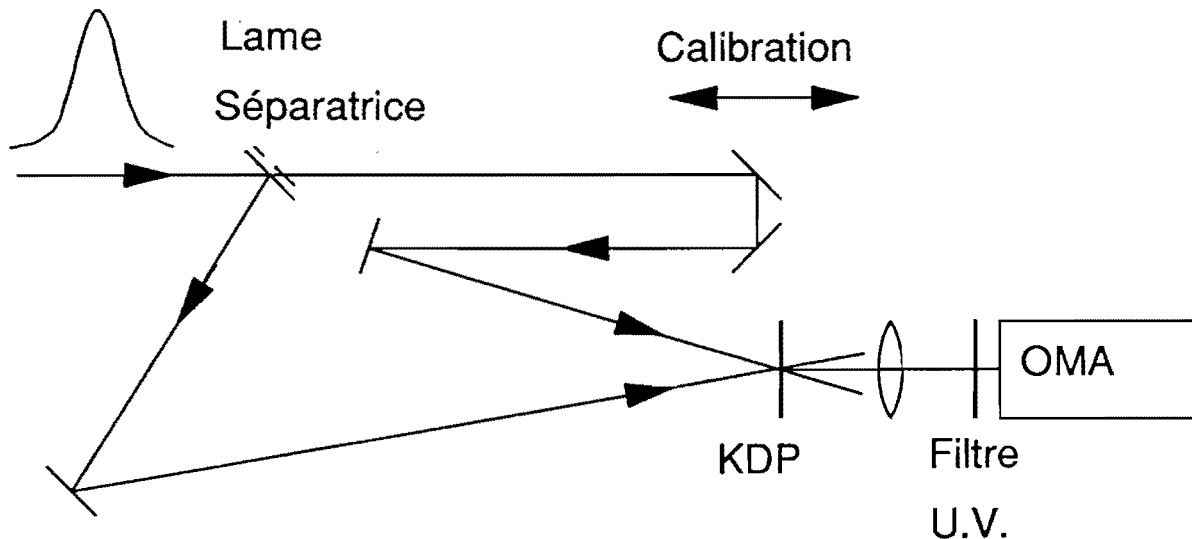


Figure 85 : Schéma expérimental de l'autocorrélateur monocoup.

Ce système nous permet d'obtenir en temps réel la visualisation de la fonction d'autocorrélation de l'impulsion et ainsi d'ajuster précisément le compresseur à prismes. Nous obtenons régulièrement des autocorrélation qui permettent d'estimer que la durée des impulsions est toujours inférieure à 25 fs. Les impulsions les plus courtes obtenues ont une largeur à mi-hauteur de 20 fs (figure 86) [111]. La largeur du spectre correspondant montrée sur la figure 82 b) étant de 30 nm, et en supposant une forme temporelle en  $1/\text{ch}^2$ , on peut prévoir que des impulsions de 13 fs pourraient être obtenues, indiquant ainsi que nos impulsions sont proches de la limite imposée par la transformée de Fourier.

On peut noter, sur la figure 86, que la fonction d'autocorrélation présente des ailes. Nous pensons que cela est dû à une modulation non linéaire de la phase des impulsions qui n'est pas compensée par notre système de compression [112]. En fait, si le système de quatre prismes à haut indice de réfraction de notre compresseur est très compact et a une bonne transmission, il présente une dispersion d'ordre trois négative importante. La dispersion d'ordre trois positive de la fibre optique se trouve alors surcompensée.

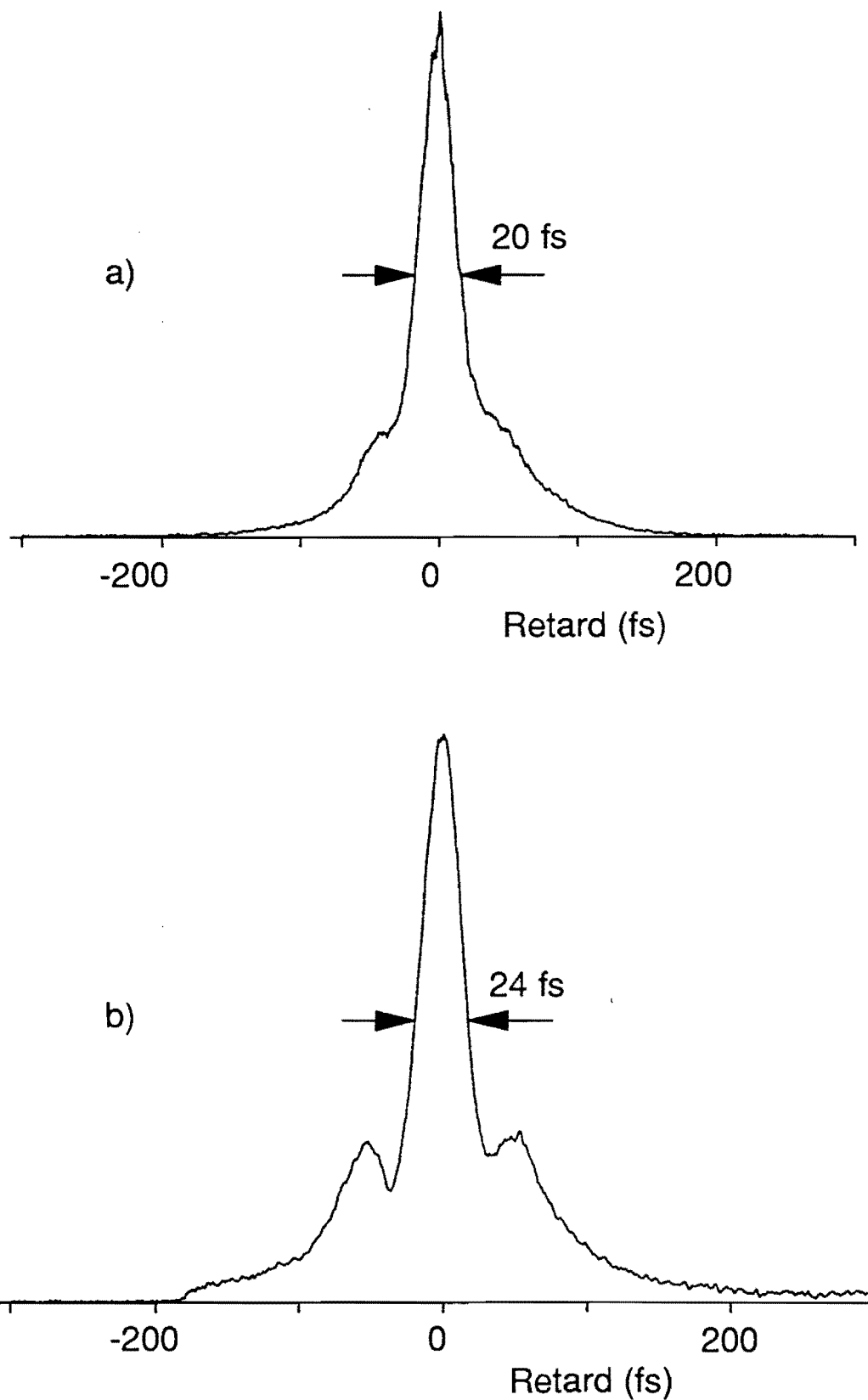


Figure 86 : Autocorrélation monocoup d'une impulsion de 20 fs amplifiée et compressée (a). La valeur moyennée sur 20 tirs est présentée en (b).

La solution pour remédier à ce problème serait de réaliser une compensation de la phase à l'ordre 3 en utilisant un compresseur avec quatre prismes et quatre réseaux [113]. Les réseaux servant alors à compenser l'ordre 3 de la phase créée dans la fibre et par les prismes, des impulsions plus proches de la limite imposée par la transformée de Fourier seraient alors obtenues. Il faut noter néanmoins que les pieds de l'autocorrélation peuvent être éliminés en filtrant le spectre des impulsions pour supprimer les fréquences inutiles [114], ce que nous n'avons pas essayé. Les impulsions de 20 fs ont une puissance crête suffisante pour créer un continuum spectral en focalisant le faisceau avec une lentille de 50 mm de focale dans une cuve d'eau.

Nous verrons dans le paragraphe IV.4. l'utilisation de telles impulsions pour l'étude de la saturation d'absorption d'un colorant organique.

#### **IV.3.4. Amplification d'impulsions femtosecondes à la cadence de 11 Khz**

Il est très intéressant de pouvoir disposer d'un laser de pompe fonctionnant à une cadence supérieure à celle des lasers Nd:Yag déclenchés. Pour cela Knox et coll. [115] ont développé un amplificateur utilisant un laser à vapeur de cuivre fonctionnant à quelques kilohertz. Une cadence de plusieurs kHz permet en particulier d'utiliser des techniques de détection synchrone pour améliorer la sensibilité de la détection.

Nos collègues du Laboratoire d'Optique Appliquée de l'ENSTA possédant un tel système, nous sommes allés chez eux reproduire notre expérience en l'adaptant aux caractéristiques de leur laser de pompe. Leur laser à vapeur de cuivre délivre des impulsions de 10 ns à la cadence de 11 Khz avec une énergie par impulsion de l'ordre de 2 mJ (Oxford Laser, CU 40). Les raies d'émission de la vapeur de cuivre sont situées vers 511 et 578 nm.

Le système femtoseconde est constitué d'un oscillateur femtoseconde classique suivi d'un amplificateur multipassage produisant des impulsions de 50 fs et d'énergie de 2  $\mu$ J environ. Le milieu amplificateur, constitué d'un jet de Rhodamine 640 dissous dans de l'éthylène glycol, est pompé par des impulsions nanosecondes de 0,7 mJ à 511 nm (puissance moyenne du faisceau de pompe : 8 W).

Une partie des impulsions amplifiées est couplée dans une fibre optique monomode [figure 87]. L'énergie couplée dans la fibre est de l'ordre de 4 nJ produisant un élargissement du spectre représenté sur la figure 88 a). Les impulsions sont ensuite amplifiées dans un amplificateur à 5 passages basés sur le même principe que celui utilisé à 10 Hz. Toutefois, pour éviter des problèmes thermiques, le milieu amplificateur est constitué d'un jet de colorant épais (1,25 mm environ) dissous dans un mélange d'éthylène glycol et de propylène carbonate dans un rapport 1 à 3. La

concentration en DCM est de  $2 \cdot 10^{-4} \text{M/l}$  alors que celle en Rh610 est égale à  $3 \cdot 10^{-4} \text{M/l}$ . Le jet de colorant est pompé par l'autre moitié de la puissance disponible sur la raie verte du laser à vapeur de cuivre (7 W environ).

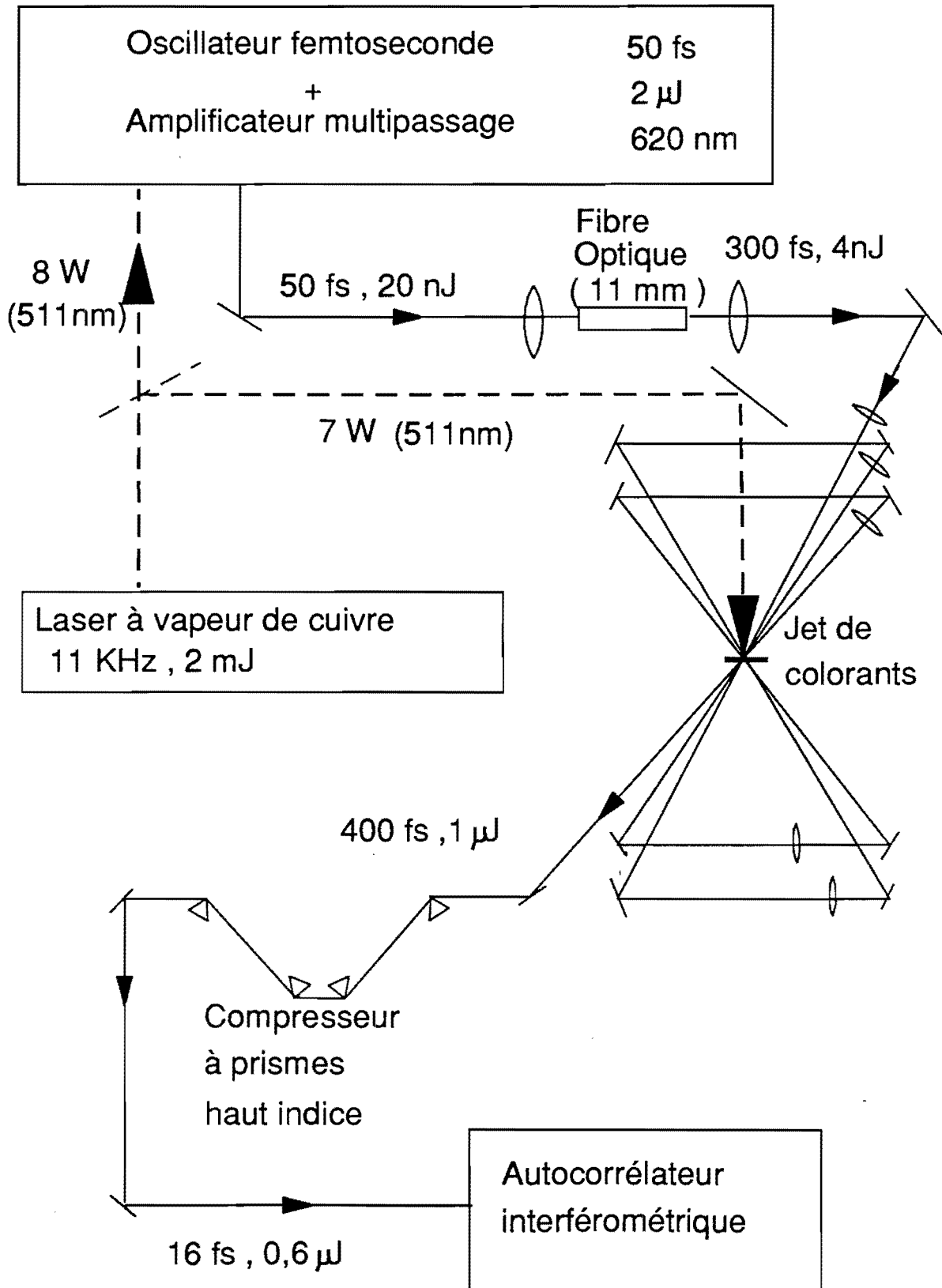


Figure 87 : Schéma de l'expérience réalisée avec un laser à vapeur de cuivre opérant à 11 kHz.

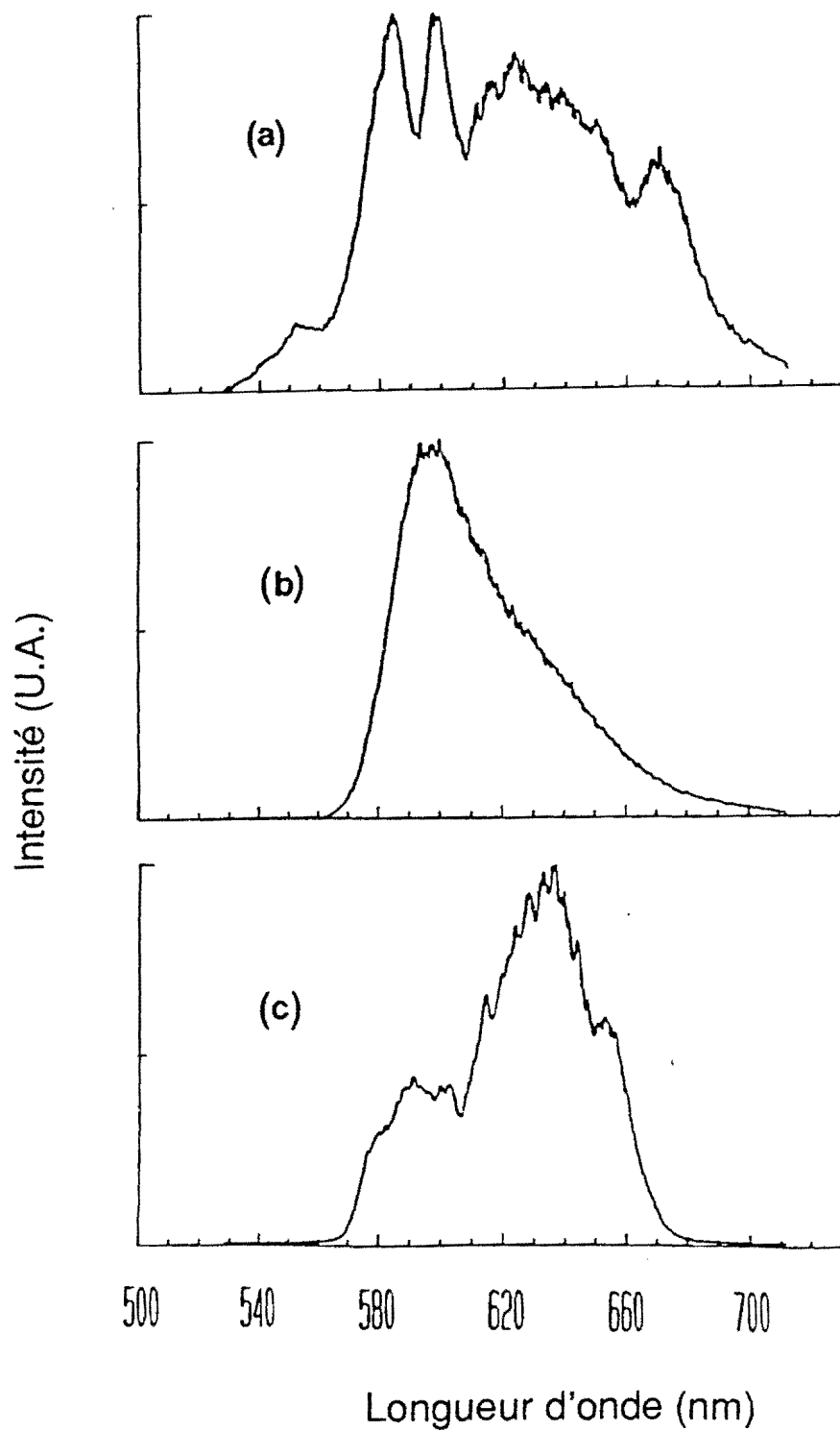


Figure 88 : Spectre de l'impulsion après la fibre (a), après amplification (b) et fluorescence du mélange de colorant (c).

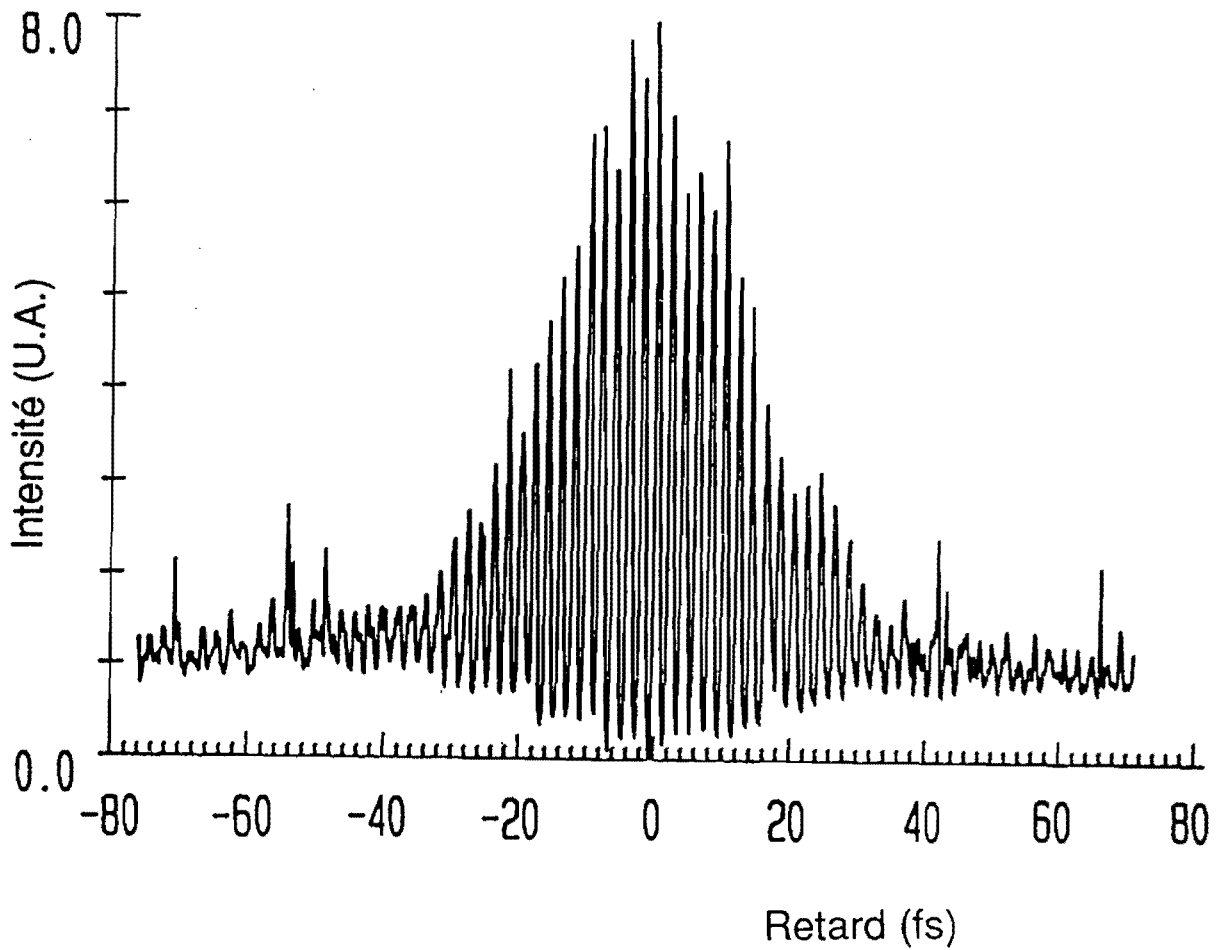


Figure 89 : Autocorrélation interférométrique d'une impulsion de 16 fs amplifiée et compressée avec un système de prismes.



La qualité spatiale du jet de colorant impose de travailler avec des faisceaux de quelques centaines de microns. Nous avons donc inséré entre chaque passage des lentilles permettant de focaliser le faisceau à amplifier dans le jet de colorants. Ces lentilles assurent en plus une expansion du faisceau de 30  $\mu\text{m}$  au premier passage à 300  $\mu\text{m}$  pour le dernier passage afin de ne pas saturer l'amplificateur. Après cinq passages, le gain est d'environ 250 correspondant à une énergie de 1  $\mu\text{J}$  par impulsion. On peut observer sur la figure 88 c) que la largeur du spectre des impulsions amplifiées est presque aussi importante qu'à l'entrée de l'amplificateur ce qui justifie ainsi l'utilisation d'un mélange de colorants.

Le faisceau amplifié traverse ensuite un système de quatre prismes haut indice (SF10 de Schott) pour compenser la dispersion de vitesse de groupe de la fibre et du milieu amplificateur. Nous avons observé des effets importants de dépolarisation dans la fibre optique dus à la puissance crête importante injectée. Ces effets ont affecté la transmission du système de prismes et les impulsions compressées avaient une énergie de 0,6  $\mu\text{J}$ . En utilisant un autocorrélateur interférométrique multicoups [116], nous avons obtenu une autocorrélation correspondant à des impulsions de 16 fs [117] si l'on considère que le profil temporel des impulsions est en sécante hyperbolique [figure 89].

Comme dans l'expérience réalisée à 10 Hz, le spectre des impulsions amplifiées montre qu'il serait possible d'obtenir des impulsions plus courtes que 16 fs si on parvenait à mieux compenser la phase de ces impulsions. En particulier, si les prismes permettent d'obtenir une bonne transmission, ils introduisent une dispersion d'ordre 3 supérieure à celle d'un système équivalent à base de réseaux. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons remplacé le compresseur à prismes par un système de quatre réseaux et nous avons obtenu des impulsions de 12 fs. Les réseaux introduisant moins de dispersion d'ordre 3, nous avons donc produit des impulsions plus courtes, mais cette amélioration temporelle s'est faite au détriment du rendement global en énergie car les pertes par réflexion sont très grandes (l'énergie par impulsion était de l'ordre de 0,05  $\mu\text{J}$ ).

#### **IV.4. ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE LA SATURATION D'ABSORPTION DU VERT DE MALACHITE**

Disposant d'impulsions très courtes et très puissantes, nous les avons utilisées pour étudier la dynamique de saturation d'absorption d'un colorant organique de la famille des Triphénylméthanes: le vert de malachite ( $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2$ ) [voir figure 90 pour la formule semi éclatée]. Pour étudier une dynamique de relaxation, il est nécessaire de disposer d'impulsions plus courtes que le phénomène à étudier. Or, jusqu'à maintenant, toutes les expériences de saturation d'absorption dans le vert de

malachite ont montré que le temps de saturation était inférieur à la durée des impulsions utilisées dans l'expérience (en général 100 fs). Nous avons donc tenté de déterminer le temps de saturation en utilisant nos impulsions amplifiées et compressées.

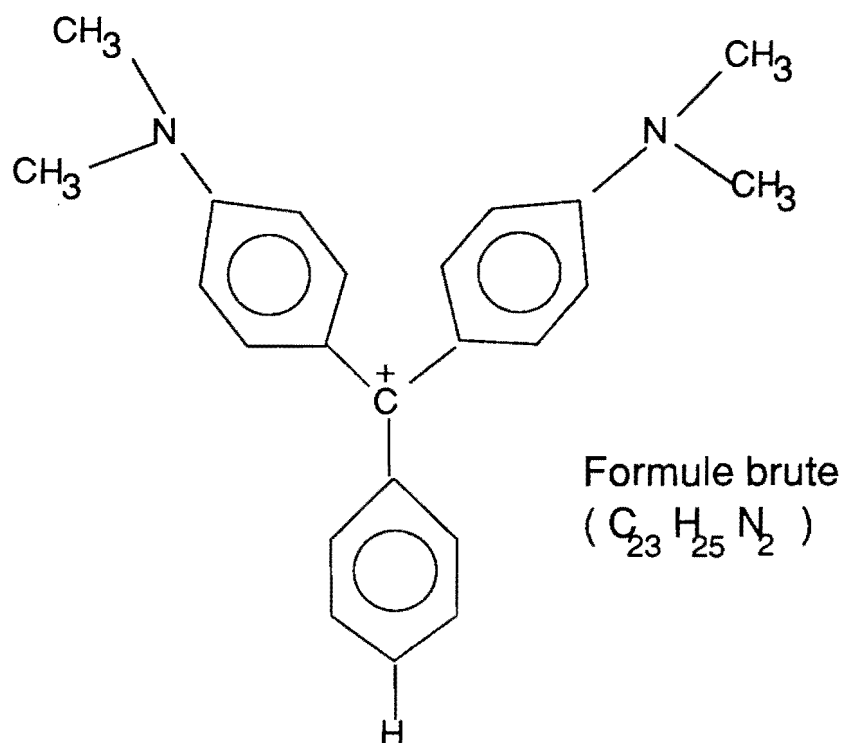


Figure 90 : Formule éclatée du vert de malachite.

Les niveaux électroniques de la molécule qui interviennent dans l'expérience sont l'état fondamental  $S_0$  et le premier état excité  $S_1$ . A chaque état électronique de la molécule sont associés des états vibrationnels et rotationnels, en particulier ceux des noyaux benzéniques qui forment cette molécule. Les niveaux se présentent donc sous forme de bandes  $S_0$  et  $S_1$ .

La fréquence d'excitation :  $16\,100\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 620\text{ nm}$ ) est en résonance avec la transition  $S_0 \rightarrow S_1$ .

Ces molécules ont été largement étudiées et on connaît assez bien les processus de relaxation du niveau excité  $S_1$  vers  $S_0$  ainsi que les constantes de temps. En particulier, Mokhtari [118] a montré récemment qu'il y avait d'abord un rééquilibrage dans  $S_1$  de la position angulaire des noyaux benzéniques avec une constante de temps de l'ordre de 500 fs pour le vert de malachite dissous dans l'eau. Puis, on observe une relaxation non radiative de l'état excité en un temps de 2,1 ps vers l'état fondamental [119].

Le principe d'une expérience d'excitation-sonde consiste à perturber le milieu à étudier à l'aide d'une première impulsion (pompe), puis de faire traverser ce milieu à une impulsion (sonde) sur laquelle on mesure les effets de la perturbation. Le montage réalisé est présenté sur la figure 91.

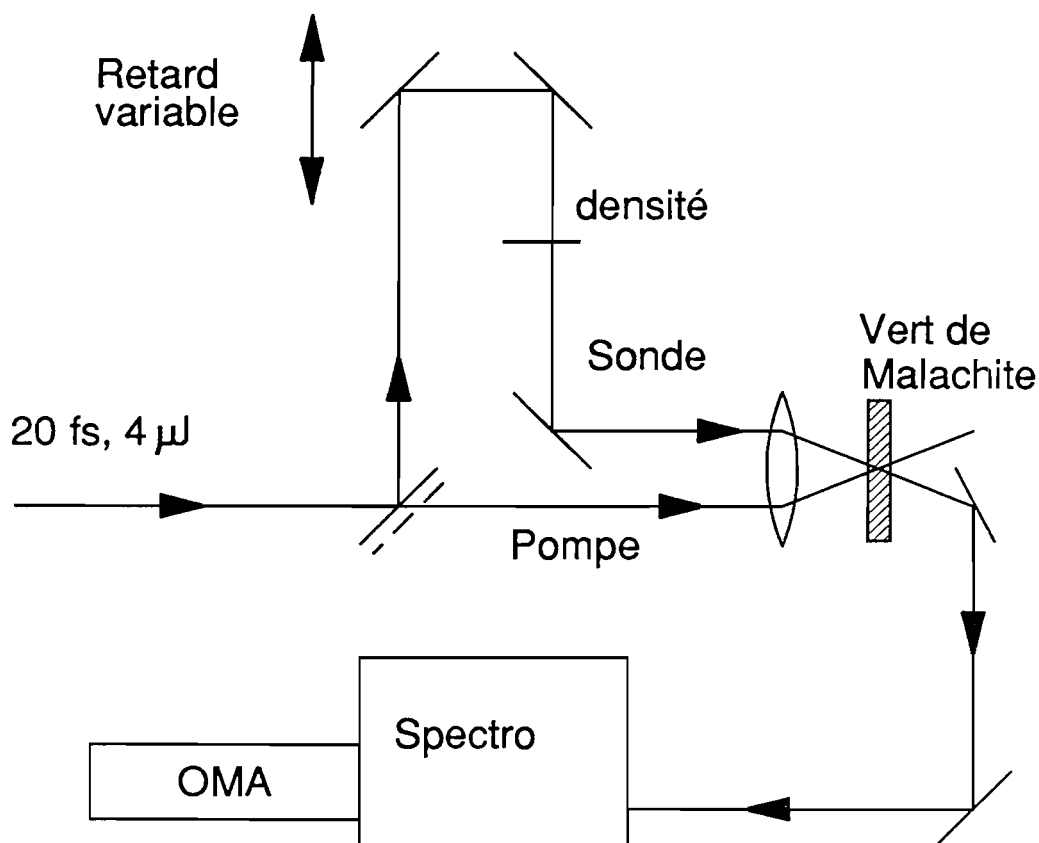


Figure 91 : Schéma de l'expérience de saturation d'absorption.

Les impulsions sont divisées en deux répliques. L'une, constituant la pompe, vient modifier l'absorption du vert de malachite (dissous dans du méthanol, concentration :  $10^{-5}$  M/l). La deuxième impulsion, beaucoup plus faible vient tester la variation de l'absorption créée par la pompe en fonction du retard  $\tau$  entre la pompe et la sonde. Ici les polarisations des deux faisceaux sont identiques. On enregistre donc le spectre de l'impulsion sonde transmis par l'échantillon en fonction de  $\tau$ . On retranche ensuite des spectres obtenus, le spectre de l'impulsion sonde transmis par la cuve de vert de malachite en l'absence de l'impulsion de pompe (donc intégrant l'absorption linéaire et les réflexions sur les faces de la cuve).

La figure 92 représente le spectre de transmission relative ( $I(t) - I(0)$ ) du vert de malachite en solution dans du méthanol. L'incrément entre chaque spectre est de 33 fs. On voit que le temps de montée de l'absorption est inférieur à 30 fs puis on observe ensuite une relaxation plus longue, de l'ordre de quelques picosecondes, déjà observée précédemment [figure 93]. Le but initial de l'expérience étant de déterminer le temps de montée de la saturation, nous n'avons pas poussé plus loin nos investigations pour déterminer la constante de relaxation vers l'état initial. Le pic plus intense présent dans les 60 premières femtosecondes correspond à un artefact cohérent [120] qui peut s'expliquer par le fait que les faisceaux de pompe et de sonde sont à la même "longueur d'onde".

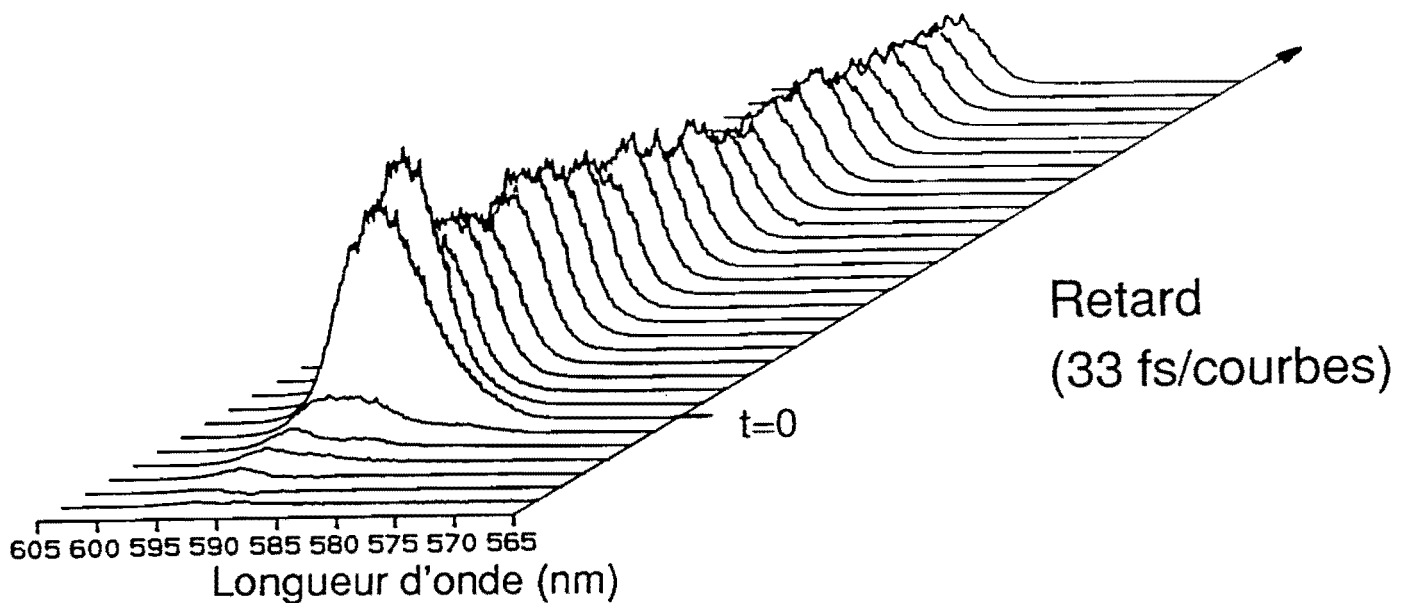


Figure 92 : Spectre de transmission relative du vert de malachite. Le retard entre chaque courbe est de 33 fs.

L'expérience présentée dans ce paragraphe nous a donc permis de déterminer un temps de saturation très court pour le vert de malachite. Elle prouve également qu'on dispose d'une source d'impulsions très courtes permettant de réaliser des expériences de spectroscopie résolue en temps avec une résolution temporelle de l'ordre de 30 fs. Néanmoins, le dispositif de génération de telles impulsions est très complexe et lourd à mettre en oeuvre.

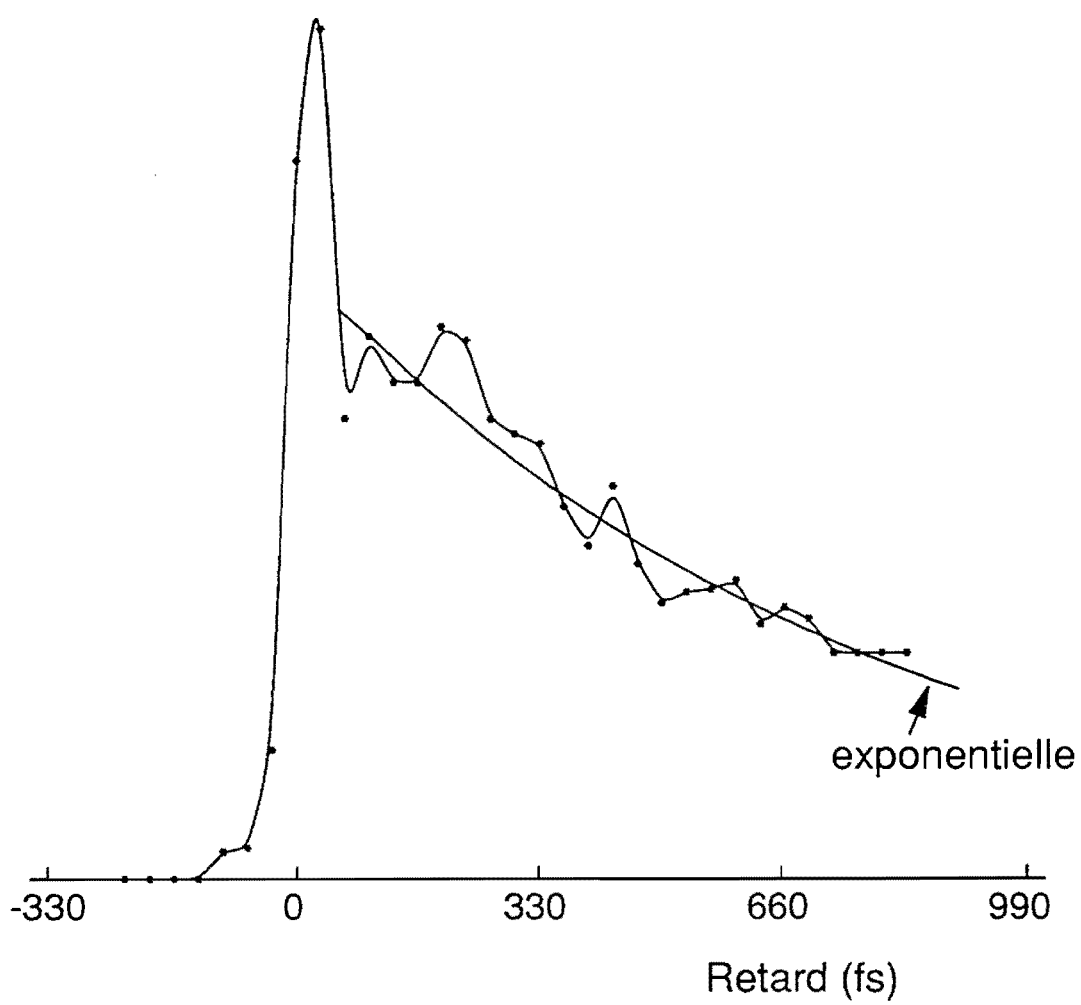


Figure 93: Cinétique d'absorption du vert de malachite à 590 nm.