

Simulation et dynamique

I) Introduction

Nous avons pu remarquer, lors des expériences présentées précédemment dans ce manuscrit, que l'ajout de solution au solvant n'a pas toujours un très fort impact sur l'intensité collectée. En effet, dans certains cas, le temps de comptage doit être fortement augmenté afin de pouvoir déterminer la contribution du composé ajouté au solvant.

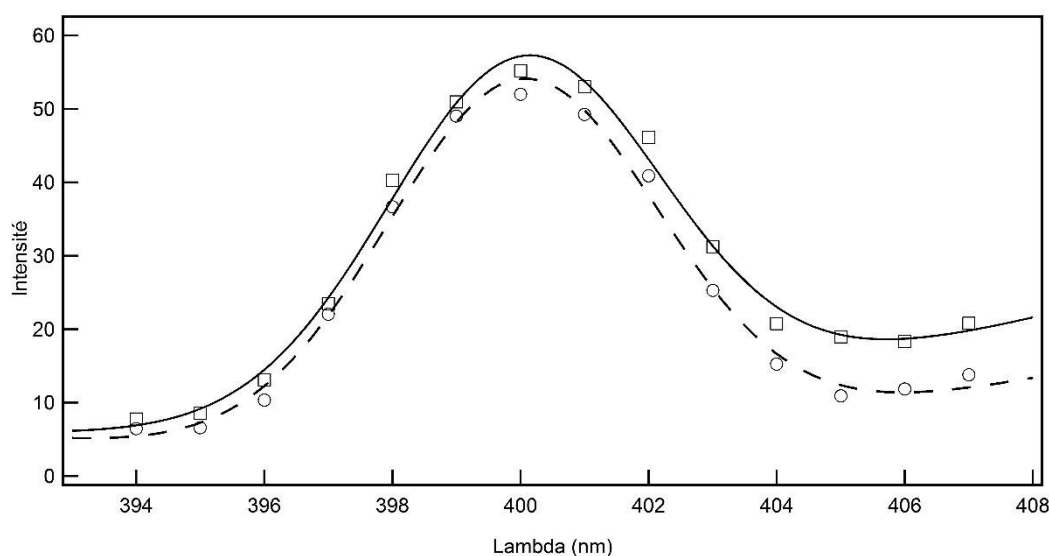


Figure 63 : Signal HRS de l'eau pure (en cercles évidés) et de nanoparticules d'or 20 nm (en carré évidés).

La raison principale de ce problème tient au caractère incohérent du processus et à l'impossibilité de supprimer la contribution du solvant, ici l'eau pure. Nous avons donc cherché une solution pour contourner ce problème. L'idée est si possible de supprimer la contribution du solvant. Nous avons exploré le cas d'une impulsion façonnée dans le temps sous la forme d'une impulsion double.

II) Montage expérimental

Afin d'obtenir deux faisceaux distincts à partir d'un seul, nous avons adopté une méthode usuelle de séparation puis de recombinaison de faisceaux commune dans les montages de dynamique pompe-sonde. Nous avons placé sur le chemin du faisceau incident un cube séparateur 50/50. L'un des faisceaux est alors, à l'aide d'un jeu de miroirs, conduit vers un second cube afin de le recombinaison avec l'autre faisceau. Ce premier faisceau est de longueur fixe. Le second est envoyé sur un jeu de miroirs montés sur une platine de translation automatisée. Ainsi, un déplacement de cette platine permet de modifier la longueur parcourue

par la lumière sur ce chemin, et donc le retard entre ce bras et le bras fixe. Ce chemin est appelé bras mobile. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés au niveau d'un cube, puis acheminés vers le montage expérimental désiré (voir Figure 64).

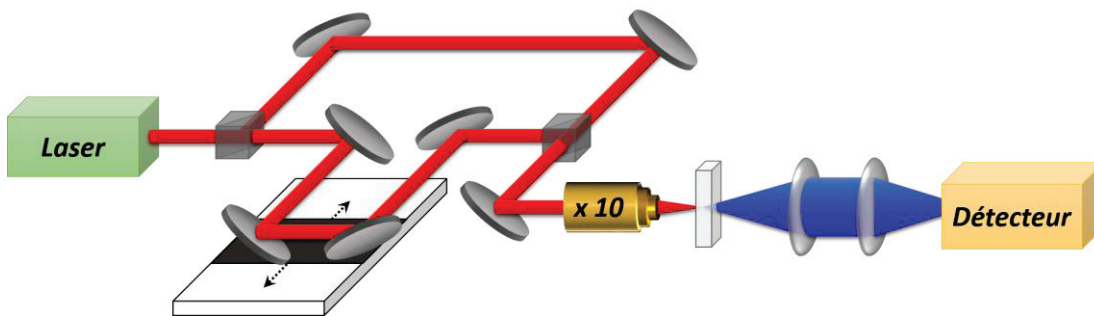


Figure 64 : Schéma du montage expérimental pompe-sonde, envoyé sur le montage HRS en transmission.

Un travail soigneux d'alignement est nécessaire afin que les deux faisceaux soient bien colinéaires quelle que soit la position du bras mobile afin de pouvoir réaliser des expériences HRS avec ce système. Nous avons ainsi effectué des mesures de l'intensité à 400 nm pour chacun des deux bras (voir Figure 65). Cette vérification nous permet de constater simplement une faible différence d'intensité entre les deux chemins optiques. L'intensité reste inchangée lorsqu'on déplace la platine de translation pour régler le délai. Cette différence d'intensité n'est pas liée à un mauvais alignement, mais plutôt au léger déséquilibre d'intensité entre les deux bras.

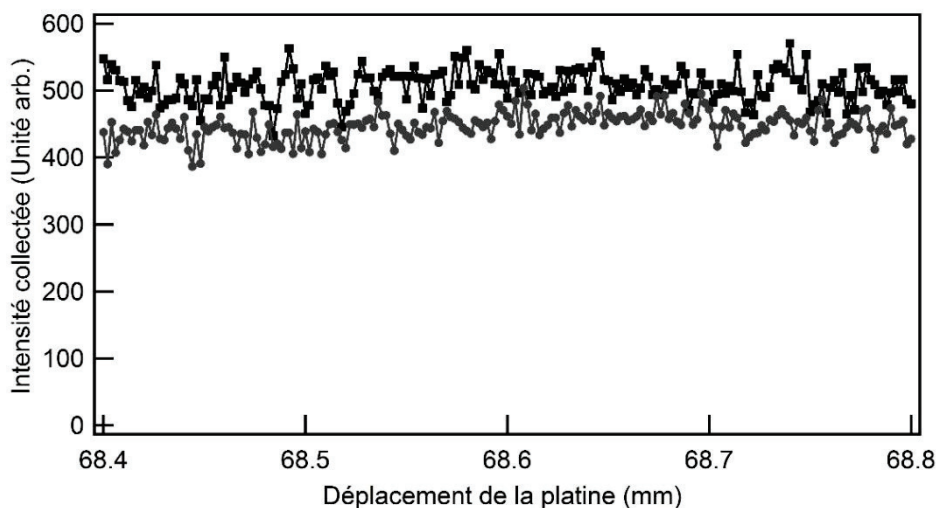


Figure 65 : Courbe de l'intensité collectée pour chacun des bras indépendamment, en fonction du déplacement de la platine de translation. La courbe du haut (en noir) correspond au bras fixe. La courbe du bas (en gris) correspond au bras mobile

III) Principe

Lors d'une expérience HRS classique à un faisceau, l'impulsion vient sonder l'état de la solution à l'instant t . La largeur temporelle de l'impulsion étant faible, nous travaillons avec une durée d'impulsion de 180 fs environ, on considère que les molécules ne bougent pas pendant l'impulsion. On peut donc considérer que l'on réalise une photographie à l'instant t de la solution. L'intensité HRS, ou SHG incohérent, provient donc de la superposition cohérente des ondes produites par chacune des molécules. Compte tenu de l'orientation aléatoire des molécules dans le volume, la résultante est donc une intensité incohérente, superposition des intensités et non pas des amplitudes.

Dans le cas de deux impulsions, la variation du retard entre les impulsions permet de sonder la réorganisation des molécules de la solution entre la première et la seconde impulsion. Deux cas extrêmes possibles sont rapidement identifiables. Dans le premier cas d'un cristal non linéaire, la réponse SHG de chaque impulsion est cohérente et possède une phase définie. Cette configuration est bien connue et correspond à celle de l'interférométrie non colinéaire. Dans le cas d'un milieu liquide comme l'eau pour lequel le temps de cohérence est excessivement court, les deux impulsions ne sont rapidement plus cohérentes entre elles. Il faut de plus ajouter que la réponse pour chacune des impulsions correspond à la superposition incohérente des sources.

Nous avons ainsi essayé de retrouver ces résultats pour plusieurs échantillons dont les temps de cohérence sont a priori très différents. Comme milieu totalement cohérent, nous avons choisi un cristal de quartz. Les autres milieux choisis ont été une solution aqueuse des nanoparticules d'argent, une solution de DiA dans du chloroforme et enfin l'eau pure. Nous avons réalisé des mesures temporelles et des mesures spectrales. Les résultats sont préliminaires et méritent un cadre théorique plus général qu'il ne nous a pas été permis d'apporter à ce stade.

A) Mesures temporelles de l'intensité

Dans cette première mesure, seule l'intensité harmonique à 400 nm est enregistrée en fonction du retard des impulsions. La platine est donc placée à une position telle que l'une des impulsions est en avance (voir Figure 66 (1)), puis déplacée jusqu'à ce que les deux impulsions soient parfaitement synchronisées temporellement (voir Figure 66 (2)) jusqu'à ce que cette impulsion soit en retard sur la précédente (voir Figure 66 (3)).

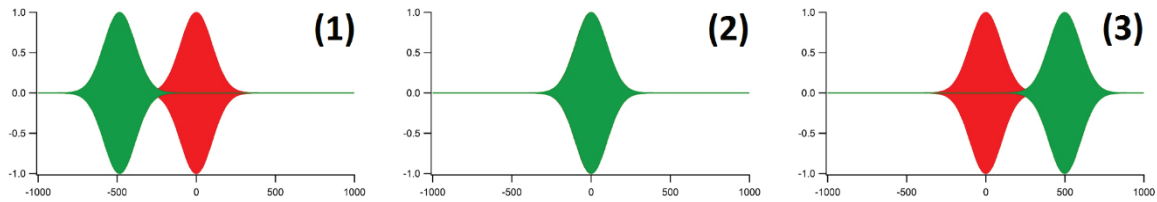


Figure 66 : Évolution des deux impulsions en fonction du délai

Cette méthode correspond à celle de l'interférométrie SHG colinéaire [1]. Cette mesure est usuellement réalisée dans un cristal non linéaire pour déterminer la durée de l'impulsion. On a :

$$I(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{E}(\vec{r}, t + \tau) \right|^2 dt \quad (V-1)$$

Le résultat de cet interférogramme est montré sur la Figure 67. On observe clairement la trace de chacun des deux bras séparés. Comme attendu, les deux intensités sont pratiquement confondues. Ainsi, lors de la superposition des deux impulsions et balayage de leur retard, on observe bien le facteur $\frac{1}{2}$ loin de la superposition temporelle.

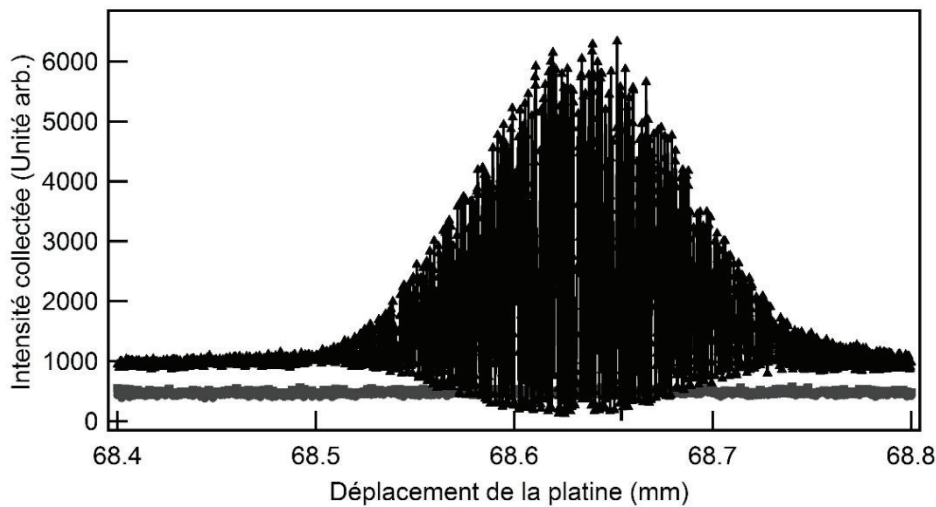


Figure 67 : Courbe de l'intensité collectée pour les bras simultanément, en fonction du déplacement de la platine de translation (en noir). Les courbes du bas (en gris) correspondent aux intensités des deux bras séparément.

Nous observons clairement maintenant la figure d'interférence attendue pour cette expérience sur un cristal non linéaire, ici une lame de quartz cristallin. En particulier, lorsque $\tau = 0$, l'intensité maximale obtenue est égale à 8 fois l'intensité obtenue pour des décalages d'impulsion extrêmes, positifs ou négatifs. Sur la Figure 67, nous observons un facteur légèrement inférieur d'un peu plus de 6. Cette différence est peut-être à chercher du côté de la

stabilité des platines de déplacement qui ne sont pas piézo-mécaniques. L'intensité mesurée est peut-être donc légèrement moyennée sur des positions aléatoires autour de la position vraie.

Cette expérience a été ensuite reproduite sur les différents échantillons et nous les reportons ici sous la même forme pour une meilleure comparaison : quartz cristallin (Figure 68), solution aqueuse de nanoparticules d'argent (Figure 69), solution de DiA dilué dans le chloroforme (Figure 70) et enfin de l'eau pure (Figure 71). Malgré le caractère incohérent du signal SHG, nous avons réalisé les expériences en transmission, car elles sont plus simples à mettre en œuvre que celles à angle droit.

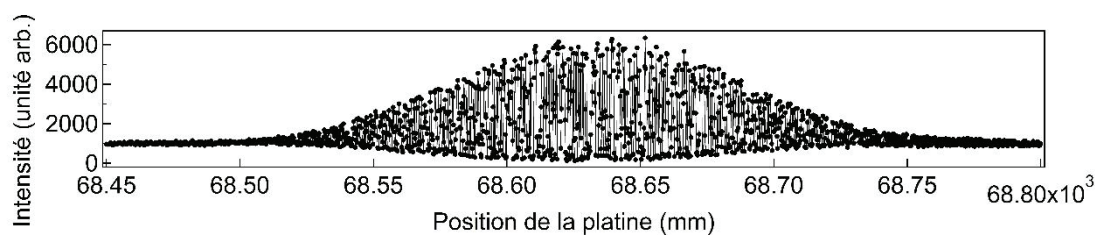


Figure 68 : Intensité en fonction du délai entre les impulsions sur du Quartz

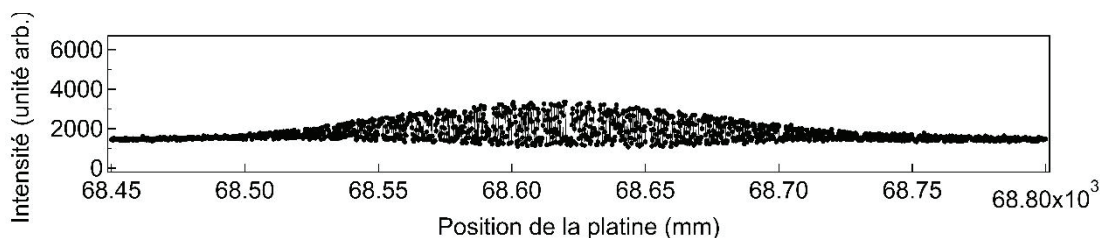


Figure 69 : Intensité en fonction du délai entre les impulsions sur des nanoparticules d'argent

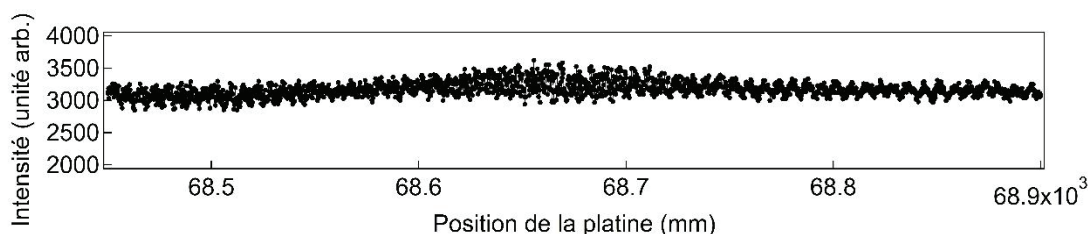


Figure 70 : Intensité en fonction du délai entre les impulsions sur du DiA

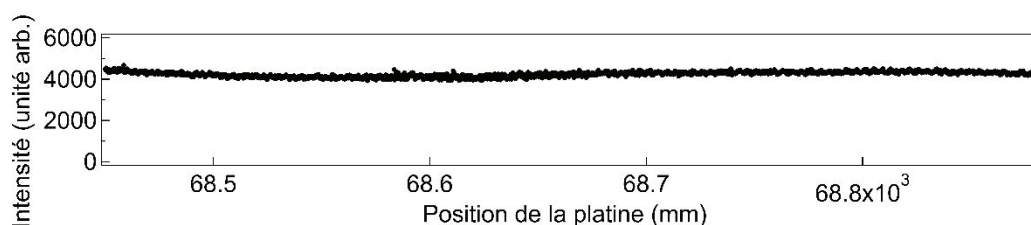


Figure 71 : Intensité en fonction du délai entre les impulsions sur de l'eau pure

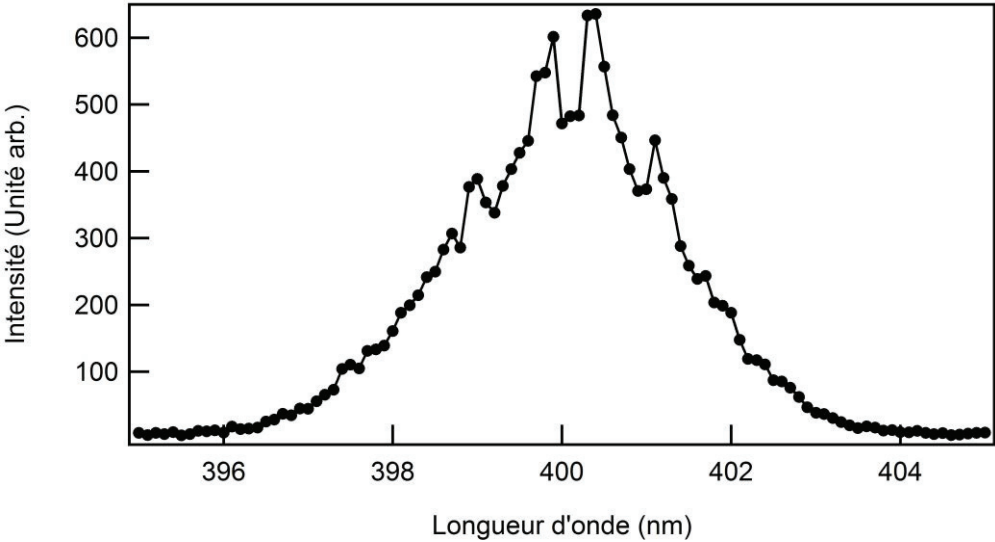
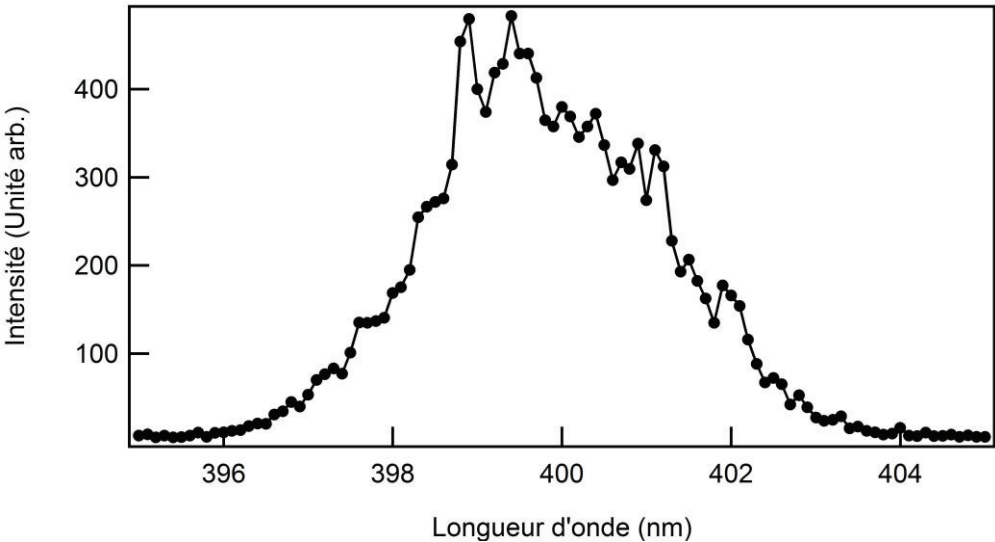
On observe ainsi sur les différents échantillons une décroissance régulière de l'intensité maximale mesurée à $\tau = 0$. Ce maximum d'intensité a même disparu pour la solution d'eau pure.

Malgré un modèle encore absent, nous observons clairement que pour l'eau pure l'intensité à décalage nul des impulsions $\tau = 0$ est identique à l'intensité obtenue en l'absence de superposition, c'est-à-dire pour $\tau \rightarrow \infty$. Ceci n'est pas vrai pour les deux autres cas, pour la solution aqueuse de nanoparticules métalliques et la solution de DiA dispersé dans le chloroforme. Ce résultat semble répondre au but recherché.

B) Mesures spectrales de l'intensité

Ces expériences s'inscrivent logiquement à la suite à celles décrites précédemment. En effet, nous avons réalisé précédemment un façonnage d'impulsion dans le domaine temporel en construisant une impulsion double. Une telle opération n'est pas anodine du point de vue spectral si la phase n'est pas perdue. En effet, la transformée de Fourier d'une impulsion gaussienne dans le temps est une impulsion gaussienne dans le domaine spectral [2]. Les spectres rencontrés jusqu'à présent, par exemple Figure 63, sont en effet très bien décrits par un profil gaussien. Cependant, lorsque nous dédoublons une impulsion gaussienne en deux, dans le temps, le spectre est aussi modulé.

Les spectres de l'impulsion complète à la fréquence harmonique ont été enregistrés avec une résolution de 0.1 nm pour différents délais de mise en forme. Les spectres ont été réalisés sur la plage de longueur d'onde 395-405 nm. La Figure 72 montre le spectre obtenu avec l'impulsion façonnée pour le quartz cristallin. Ce spectre n'est pas ou très peu modulé à faible délai alors qu'il l'est beaucoup plus pour des délais plus importants. Il est ici important de souligner que le principe de la mesure repose sur un système ayant une largeur spectrale d'intégration assez large, probablement de l'ordre du nm. Il est donc illusoire de vouloir observer les modulations proprement.



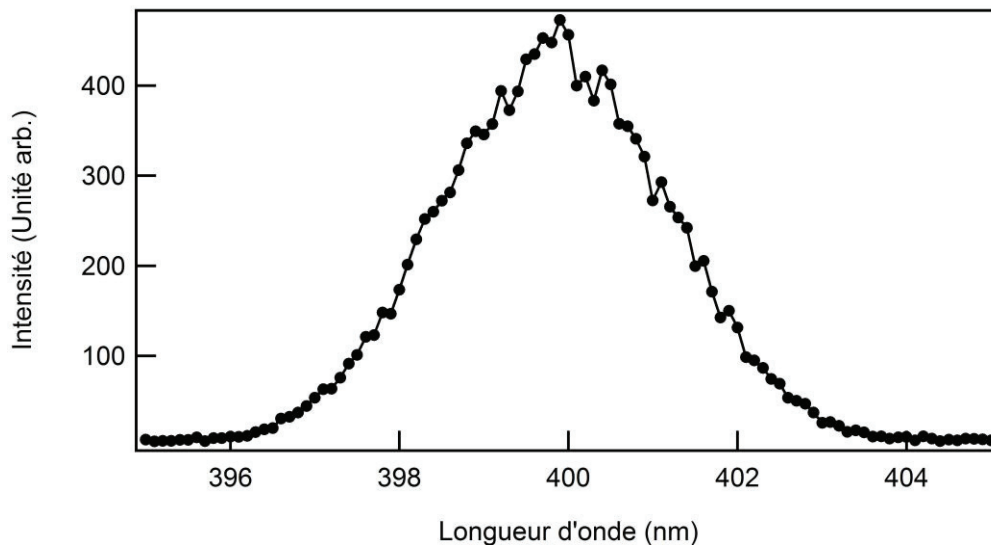


Figure 72 : Spectres SHG du quartz avec deux impulsions en faisant varier le délai entre chaque impulsion.

L'ensemble des spectres obtenus pour le cristal de quartz peut être ainsi rassemblé en une seule figure. On observe bien la décroissance attendue à mesure que le délai augmente.

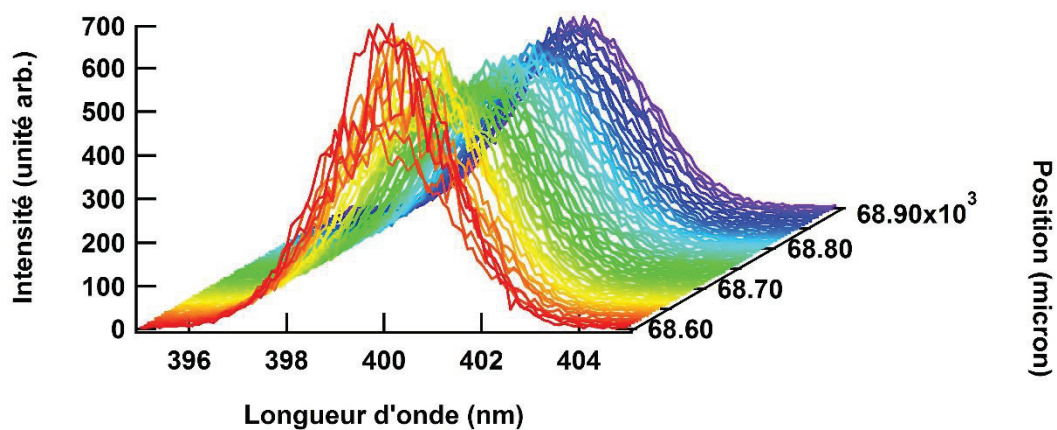


Figure 73 : Spectre SHG pour le quartz cristallin en fonction du délai entre les deux impulsions.

Pour la solution de nanoparticules métalliques et pour l'eau pure, les spectres sont reportés sur les Figure 74 et Figure 75 respectivement. En particulier, dans les deux cas, on constate que le spectre pour des impulsions à délai grand est très fortement gaussien avec une légère modulation au maximum d'intensité, peut être attribuable à des instabilités dans la détection. Par contre, à délais courts, le spectre est fortement non gaussien et semble même convolué avec un déclin exponentiel de la forme $\exp(-|\lambda - \lambda_0|^2 / \Delta\lambda^2)$ où λ_0 est la longueur d'onde centrale de 400 nm environ et $\Delta\lambda$ le déclin.

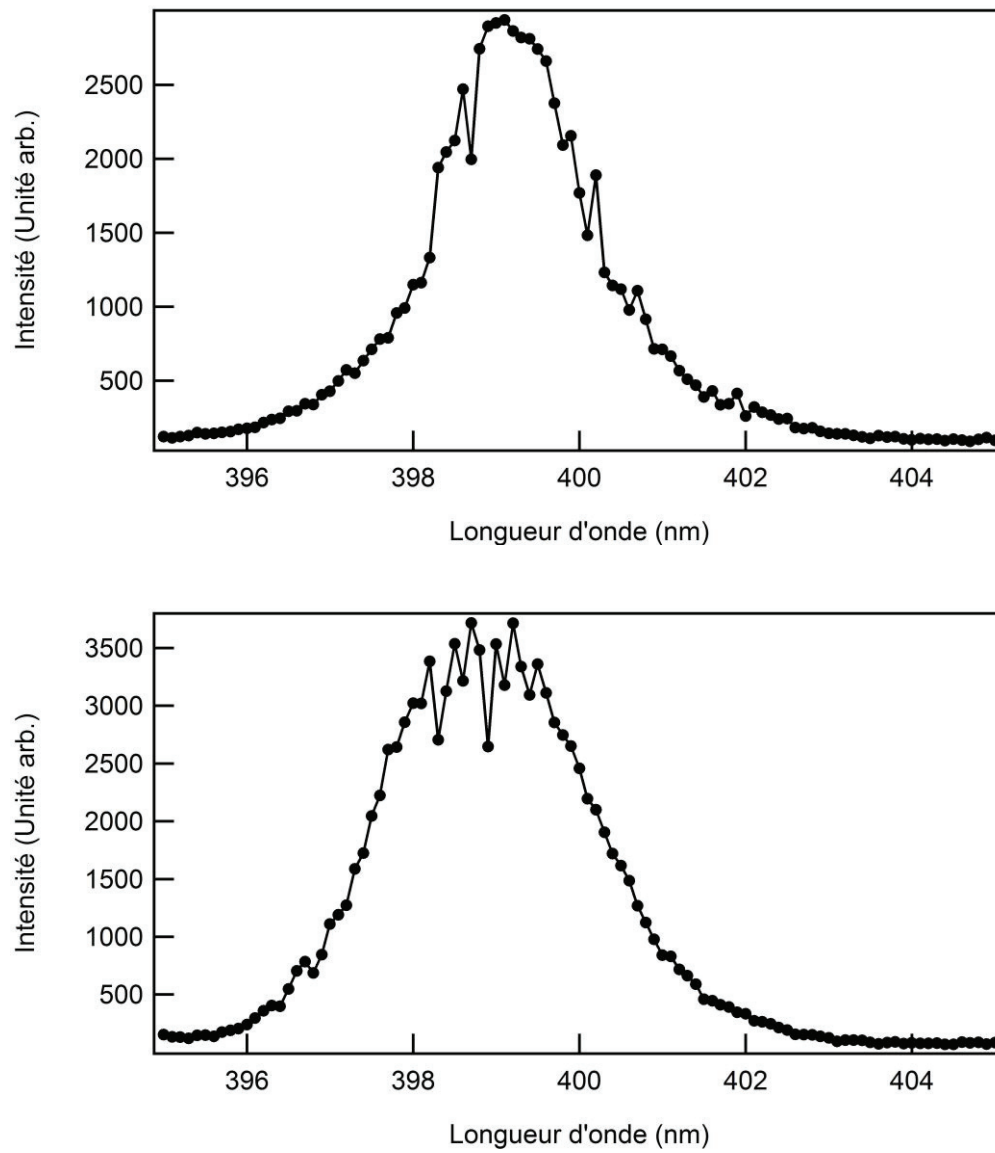


Figure 74 : Spectres HRS d'une solution aqueuse de nanoparticules d'argent de 80 nm avec deux impulsions

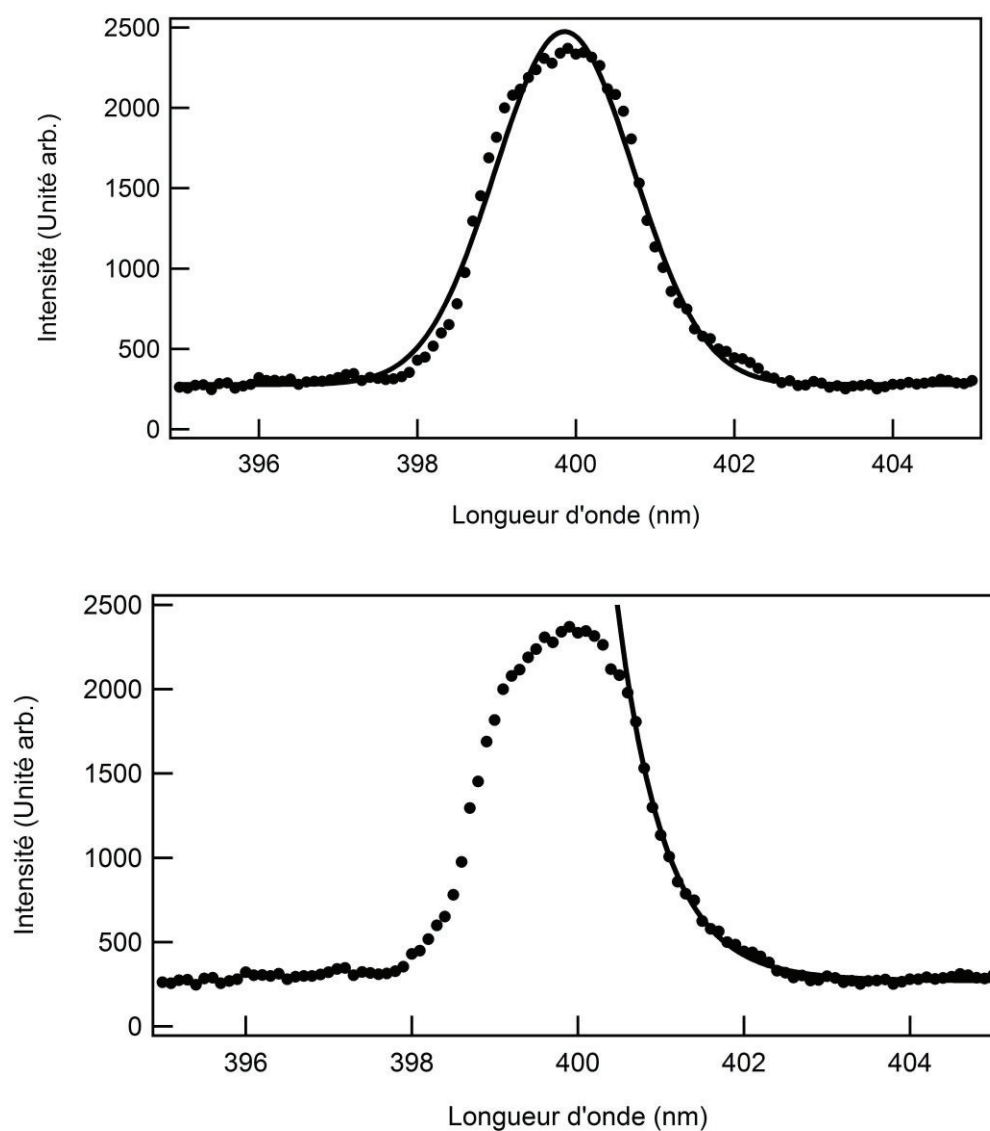


Figure 75 : Spectre HRS de l'eau avec deux impulsions, ajusté par une gaussienne (en haut) et une exponentielle décroissante (en bas).

Comme montré sur la Figure 75, l'ajustement gaussien ne rend pas bien compte des données expérimentales, alors qu'une exponentielle décroissante semble plus adaptée. À titre de comparaison, on peut voir sur la Figure 76 un spectre de l'eau pure excité avec une seule impulsion. Dans ce cas, l'ajustement gaussien rend très bien compte des données expérimentales.

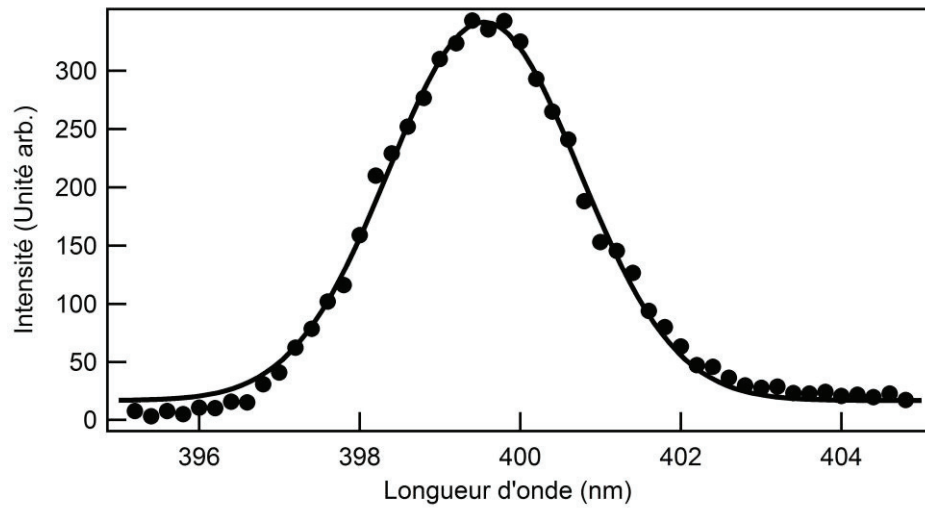


Figure 76 : Spectre HRS de l'eau avec une seule impulsion, ajusté par une gaussienne.