

Spectroscopie femtoseconde cohérente

Manuel Joffre

Laboratoire d'Optique et Biosciences

INSERM U451 – CNRS UMR 7645

Ecole Polytechnique – ENSTA

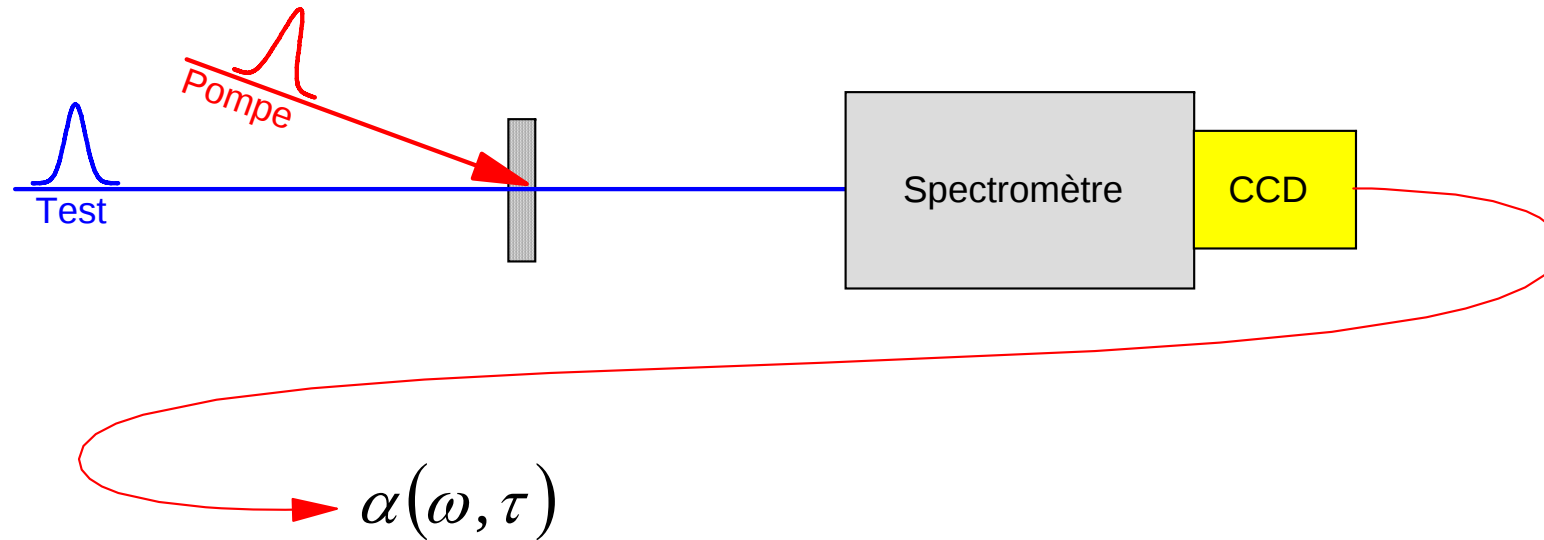
91128 Palaiseau cedex

<http://www.lob.polytechnique.fr>

Spectroscopie femtoseconde cohérente

1. Les limites de l'expérience pompe – sonde ; le régime cohérent
2. Contrôle cohérent et microscopie non-linéaire
3. Spectroscopie multidimensionnelle

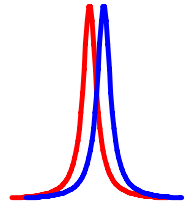
Expérience pompe–sonde résolue spectralement



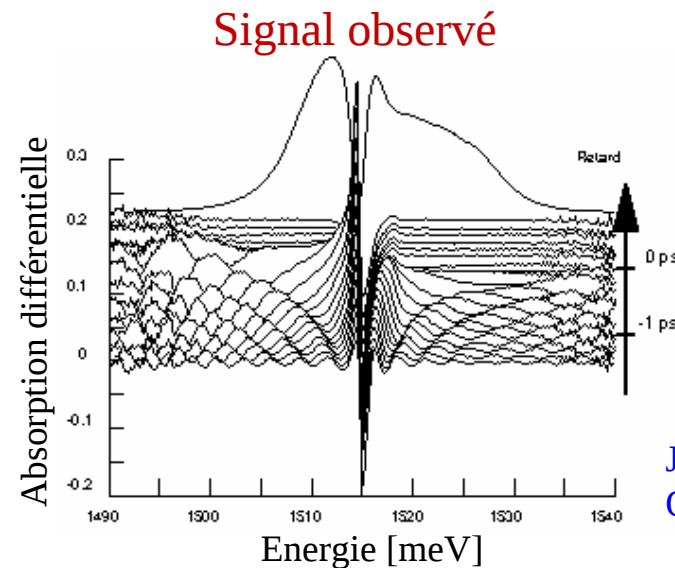
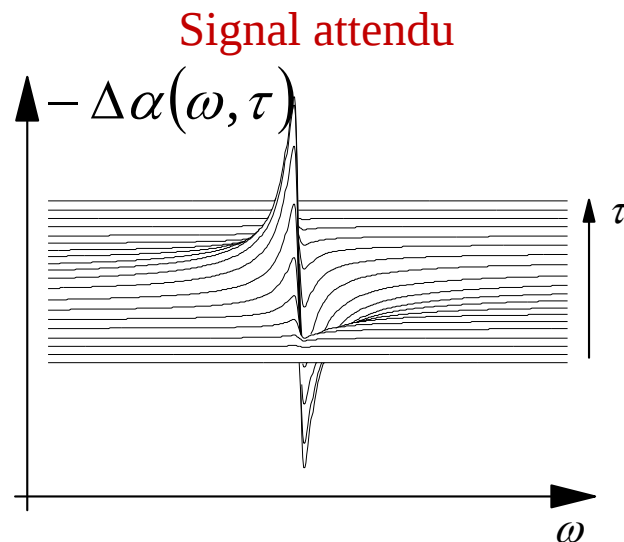
- Résolution temporelle : limitée par la durée des impulsions
- Résolution spectrale : limitée par le spectromètre

$$\Delta\tau\Delta\omega < \frac{1}{2} \quad ?$$

Limites de l'expérience pompe - sonde



Exemple :
Décalage d'une raie
fine en fonction du temps
(effet Stark optique)



J.-P. Likforman et al.,
Opt. Lett. **20**, 2006 (1995)

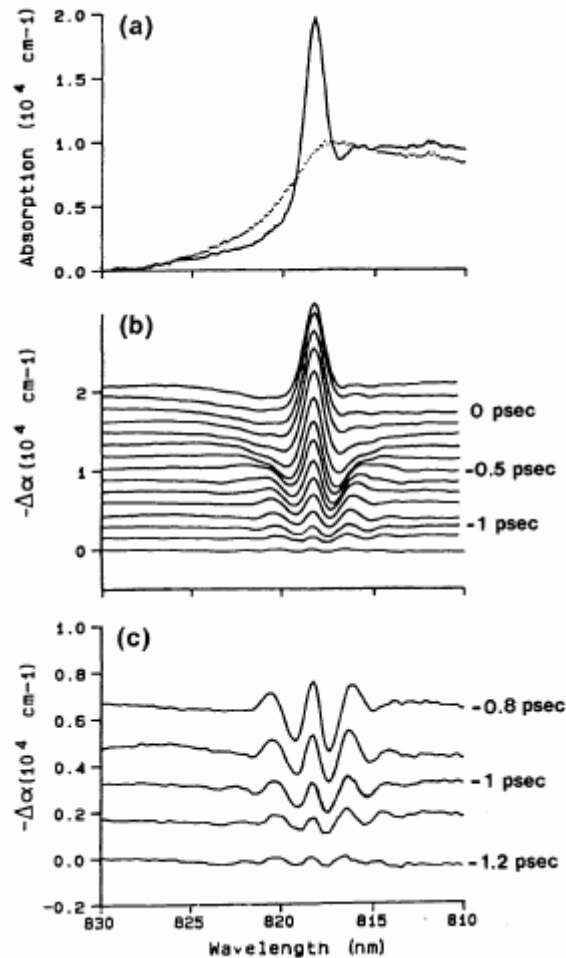
Oscillations de cohérence si : $\Delta\tau\Delta\omega < \frac{1}{2}$

B. Fluegel et al., Phys. Rev. Lett. 59, 2588 (1987)

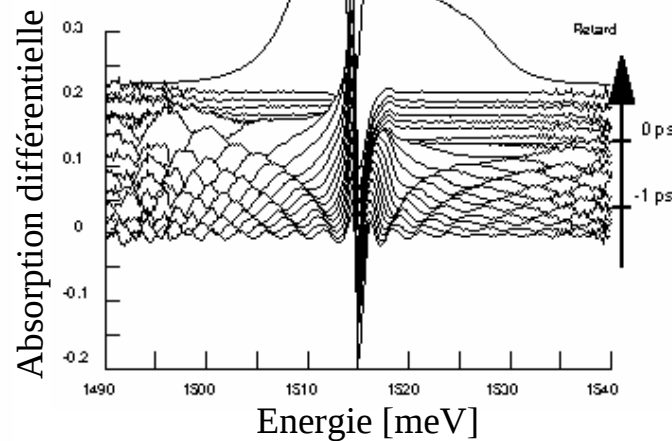
C. H. Brito-Cruz et al., IEEE J. Quant. Electr. 24, 261 (1988)

M. Joffre et al., Opt. Lett. 13, 276 (1988)

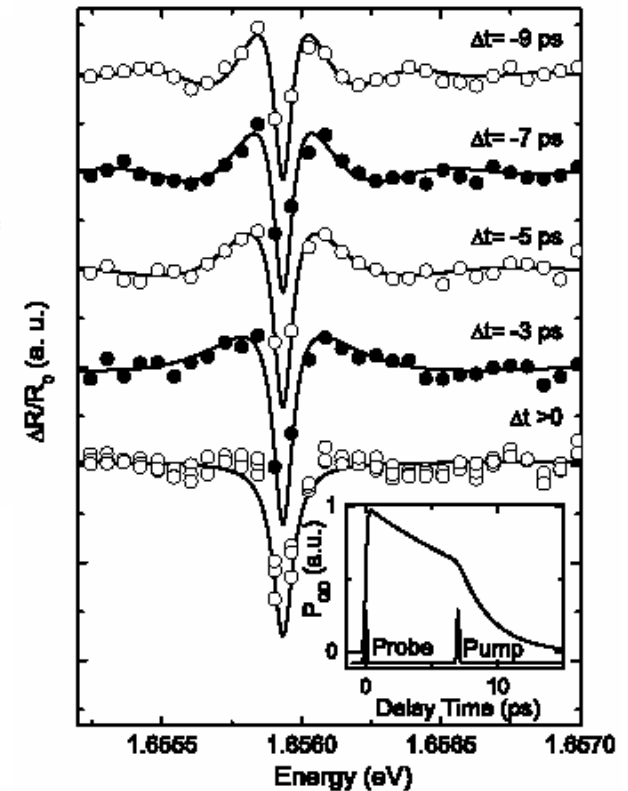
Limites de l'expérience pompe - sonde *un problème général !*



M. Joffre et al.,
Opt. Lett. **13**, 276 (1988)



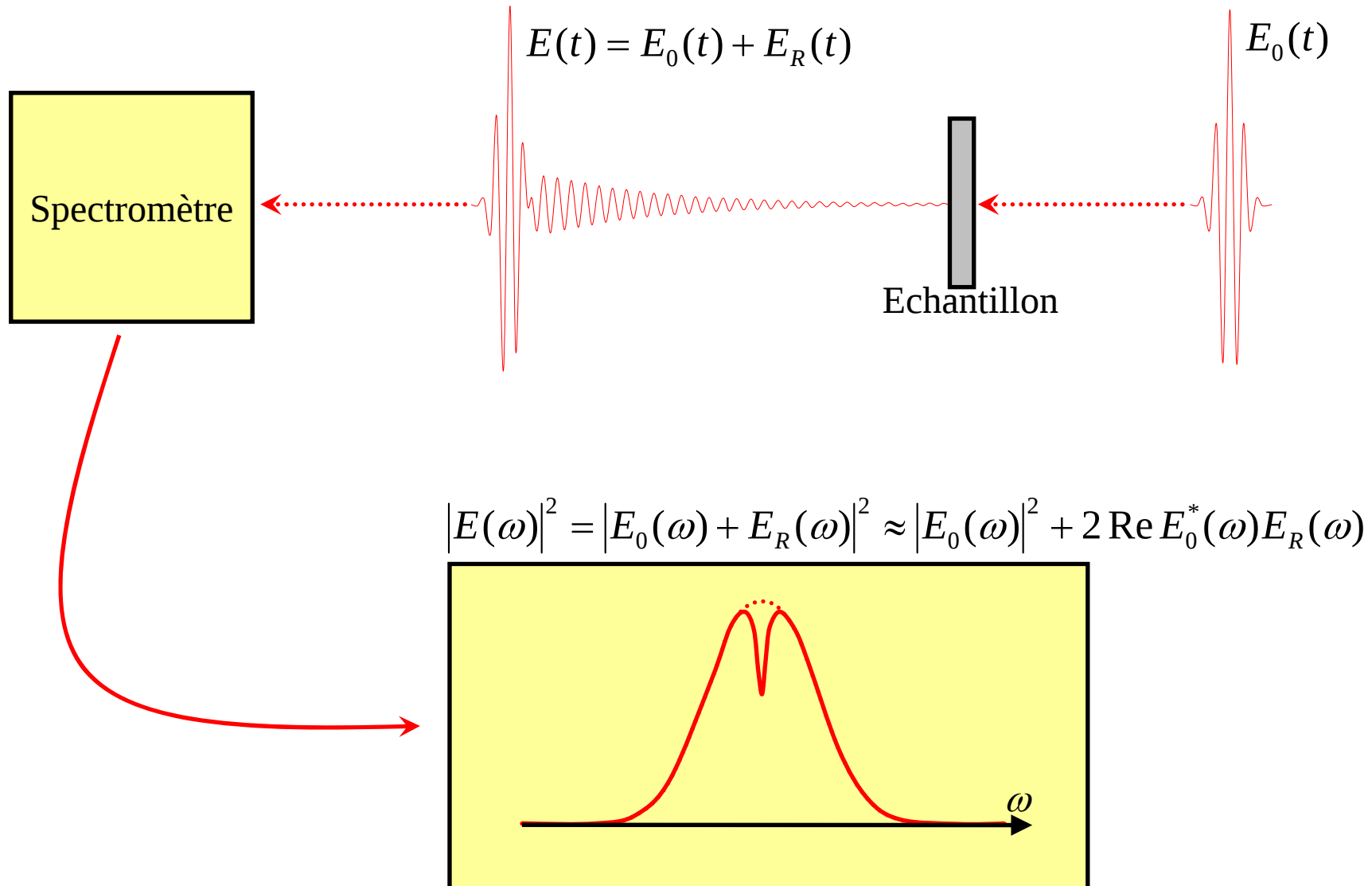
J.-P. Likforman et al.,
Opt. Lett. **20**, 2006 (1995)



T. Guenther et al.,
Phys. Rev. Lett. **89**, 057401 (2002)

Excitation percutielle en régime cohérent

Régime cohérent : Durée d'impulsion inférieure au temps de déphasage T_2

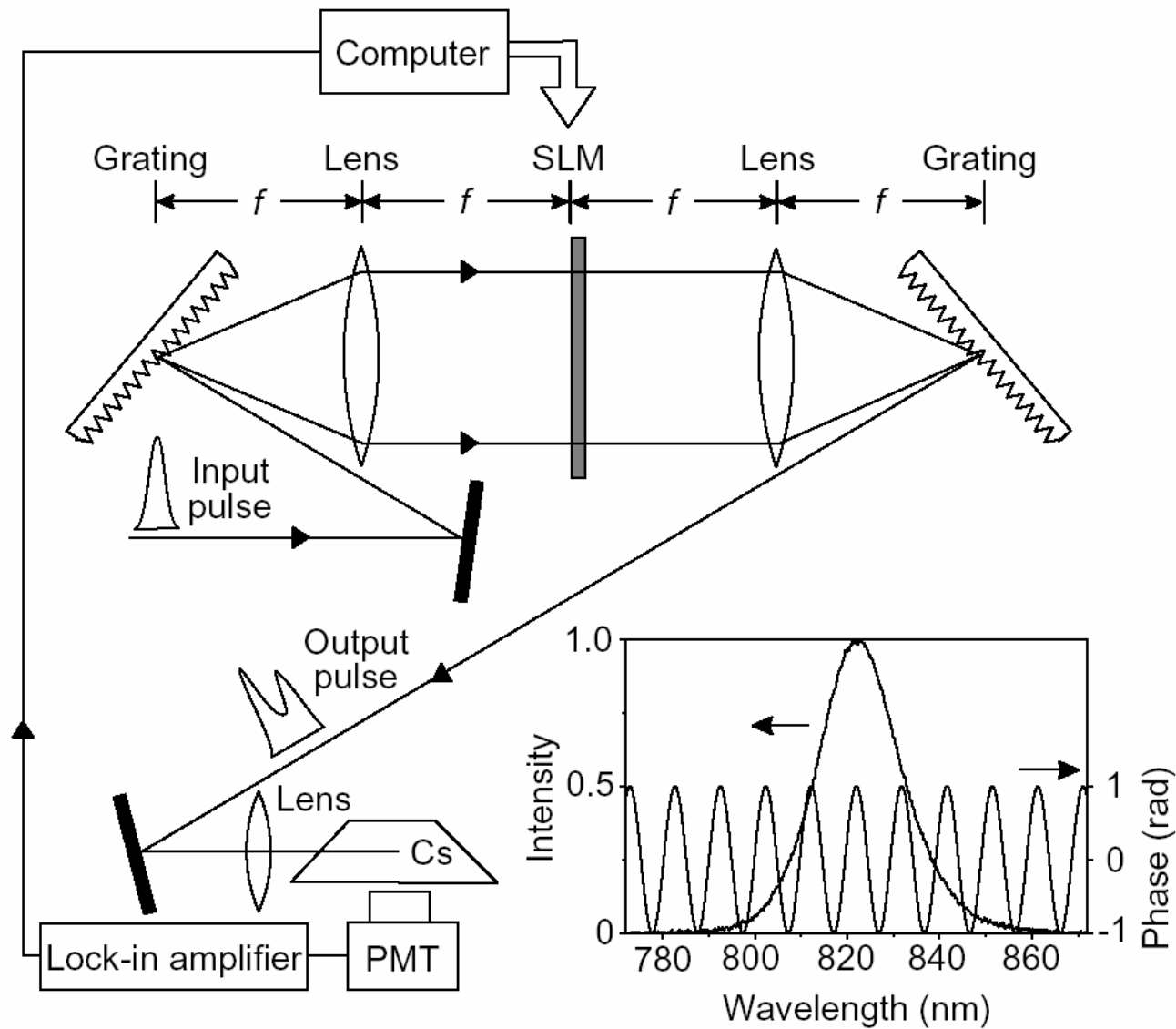


Applications du régime cohérent

- Contrôle cohérent et contrôle optimal
 - Absorption à deux photons
 - Emission CARS
 - ...

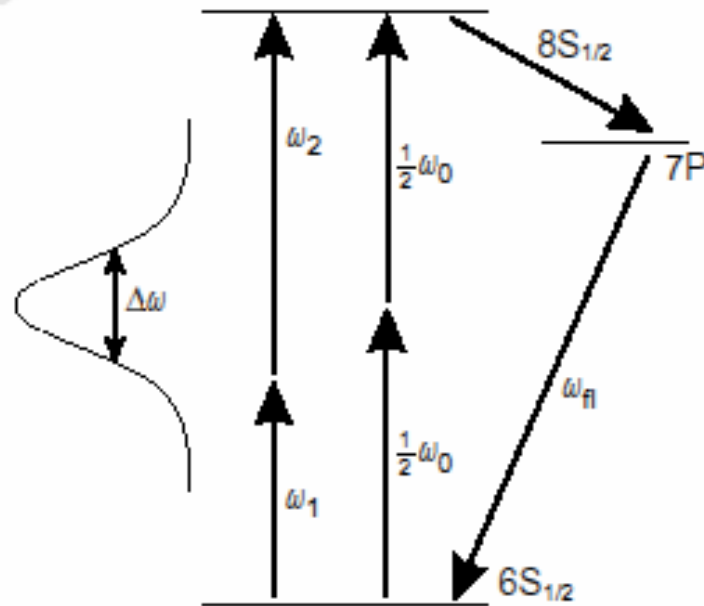
- Spectroscopie cohérente :
 - Echo de photon
 - Spectroscopie multidimensionnelle

Contrôle cohérent de l'absorption à deux photons



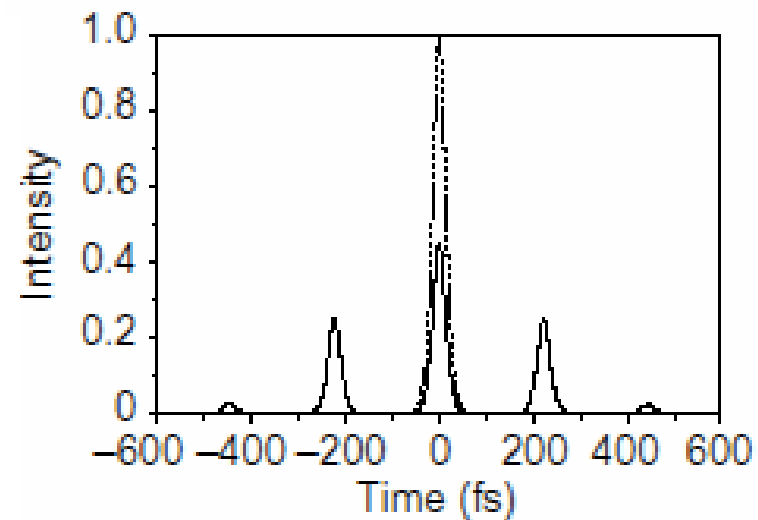
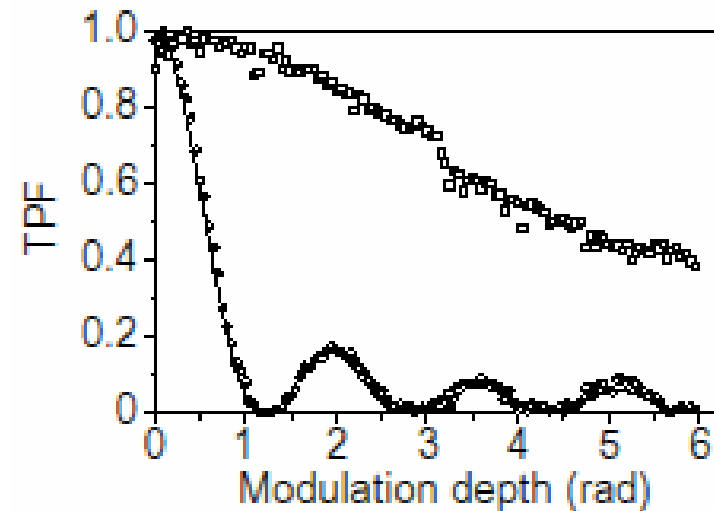
D. Meshulach et Y. Silberberg, *Nature* **396**, 239 (1998)

Contrôle cohérent de l'absorption à deux photons



$$S_2 = \left| \int E(\omega_0/2 + \Omega) E(\omega_0/2 - \Omega) d\Omega \right|^2$$

$$= \left| \int A(\omega_0/2 + \Omega) A(\omega_0/2 - \Omega) \exp \left\{ i[\Phi(\omega_0/2 + \Omega) + \Phi(\omega_0/2 - \Omega)] \right\} d\Omega \right|^2$$



D. Meshulach et Y. Silberberg, Nature **396**, 239 (1998)

Spectre d'absorption à deux photons

Champ du second harmonique : $E^{(2)}(t) \equiv E(t)^2 = \int E^{(2)}(\omega) \exp(-i\omega t) \frac{d\omega}{2\pi}$

$$E^{(2)}(\omega) = \int E\left(\frac{\omega}{2} + \Omega\right) E\left(\frac{\omega}{2} - \Omega\right) \frac{d\Omega}{2\pi}$$

$|E^{(2)}(\omega)|^2$ Spectre de seconde harmonique, ou spectre "à deux photons".

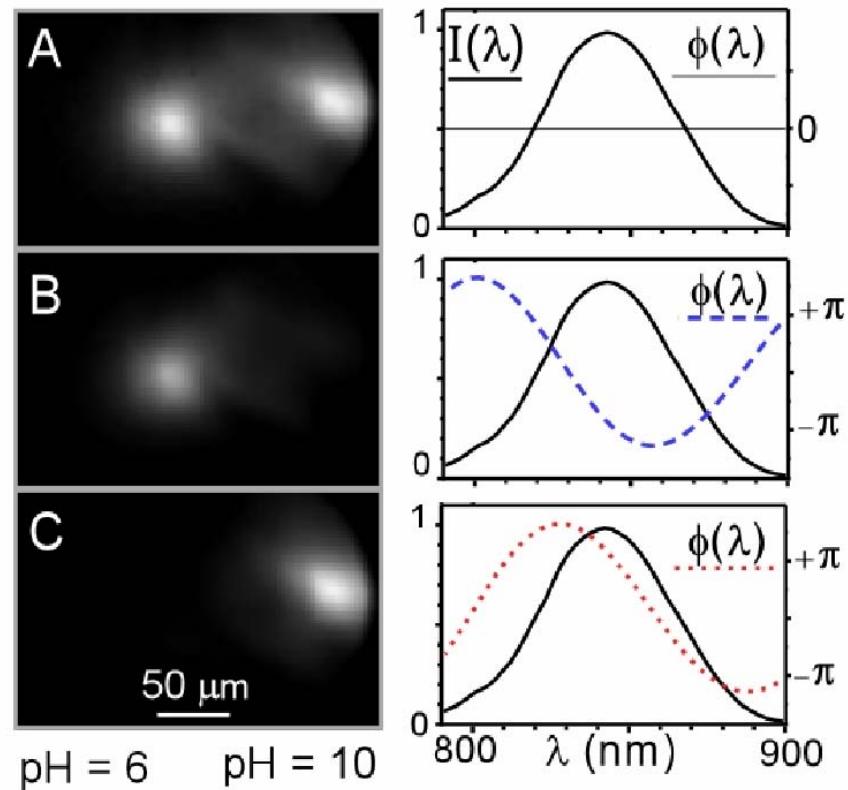
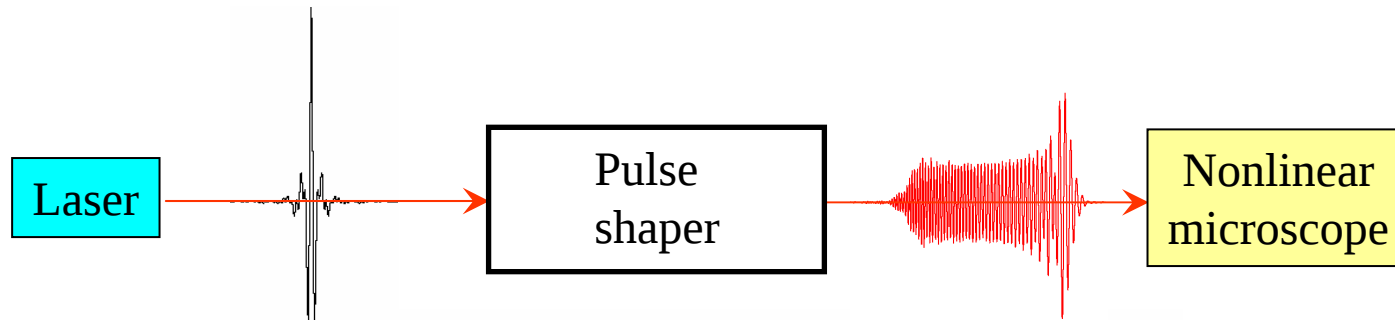
1) Cas Silberberg : une transition fine de fréquence ω_0

$$\text{Signal} \propto |E^{(2)}(\omega_0)|^2 = \left| \int E\left(\frac{\omega_0}{2} + \Omega\right) E\left(\frac{\omega_0}{2} - \Omega\right) \frac{d\Omega}{2\pi} \right|^2$$

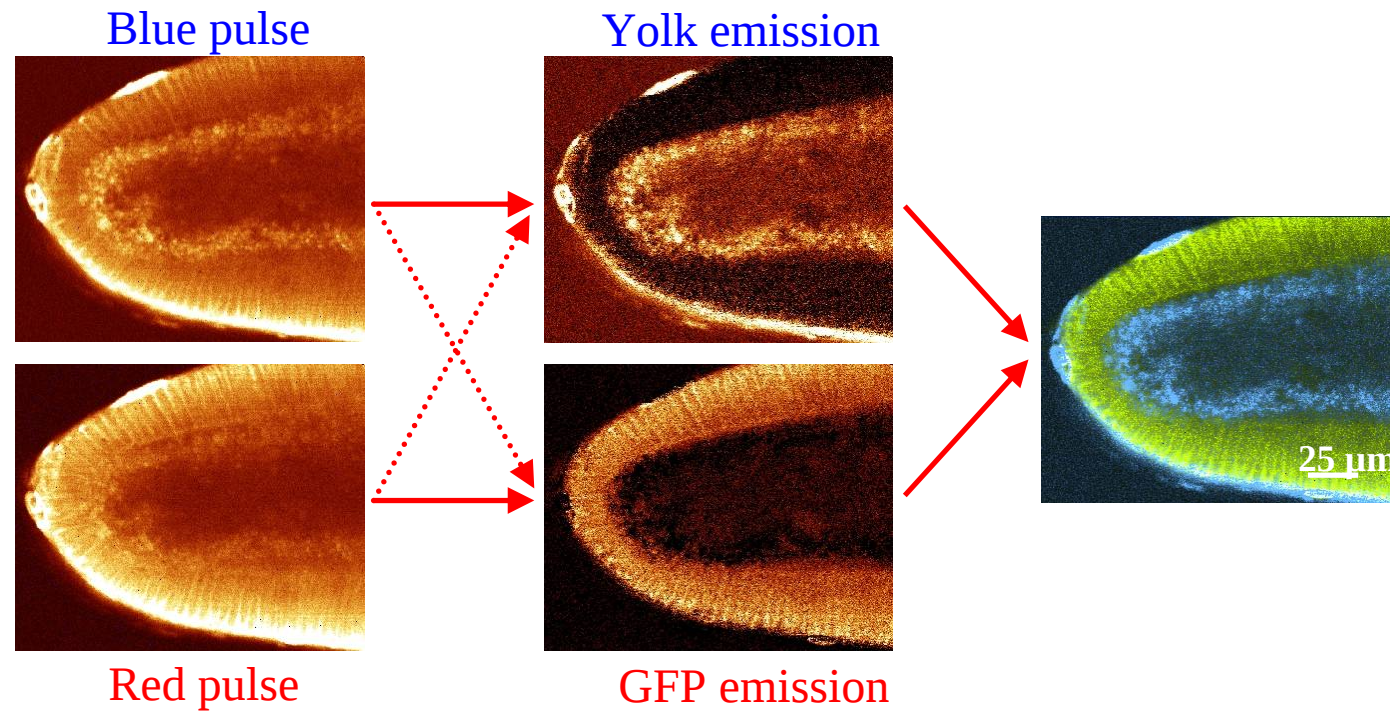
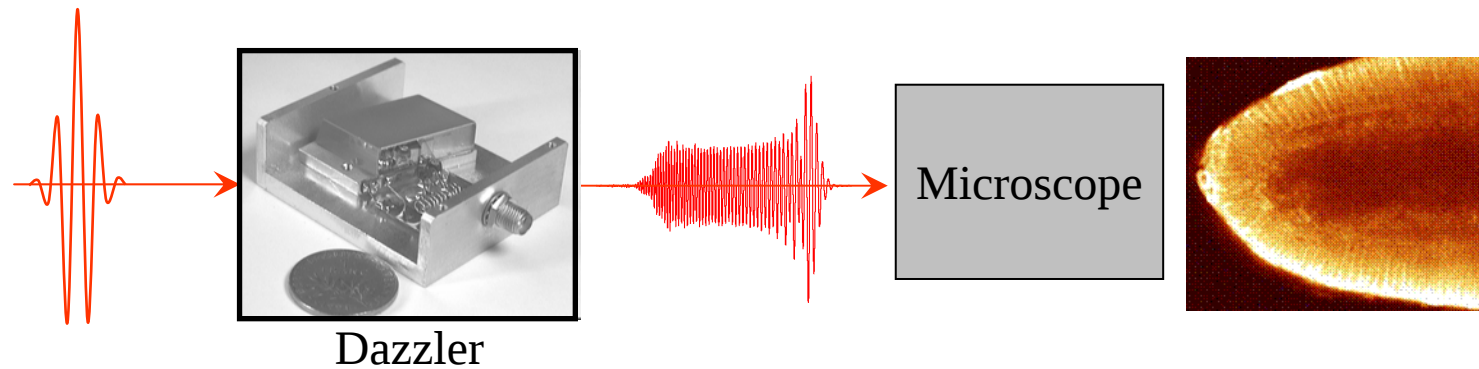
2) Cas général : système caractérisé par son spectre d'absorption à deux photons $g^{(2)}(\omega)$

$$\text{Signal} \propto \int g^{(2)}(\omega) |E^{(2)}(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi}$$

Application à la microscopie sélective



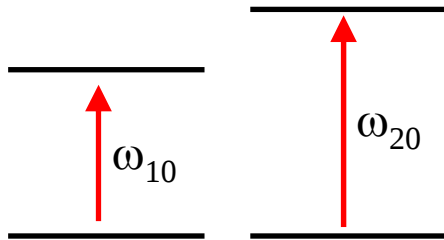
Microscopie sélective d'organismes biologiques



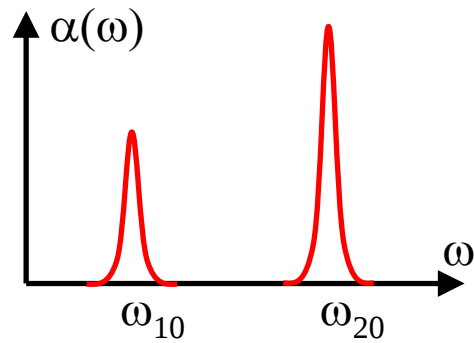
3. Spectroscopie multidimensionnelle

Pourquoi deux dimensions ?

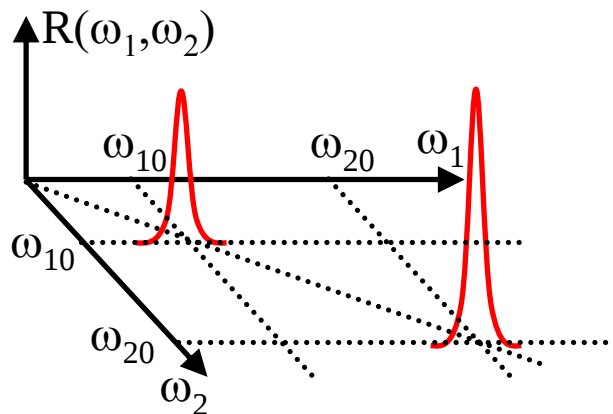
Deux systèmes indépendants



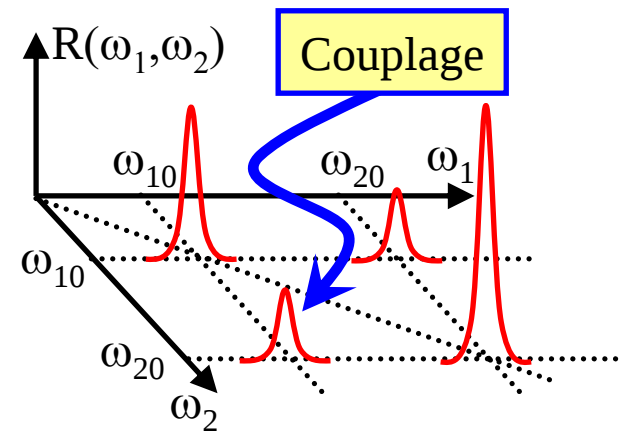
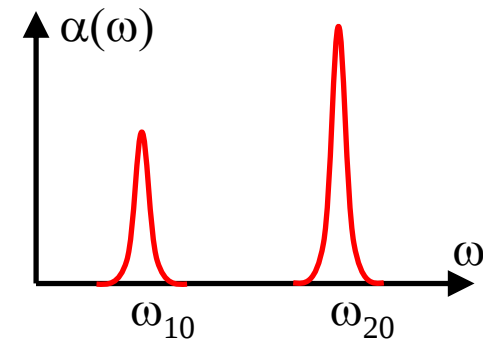
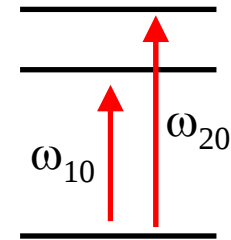
1D



2D

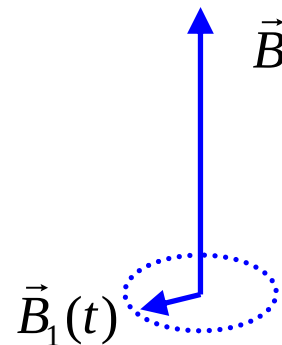


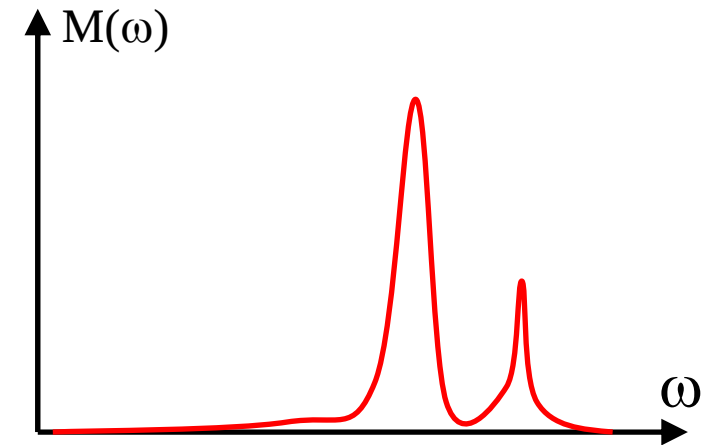
Deux systèmes couplés



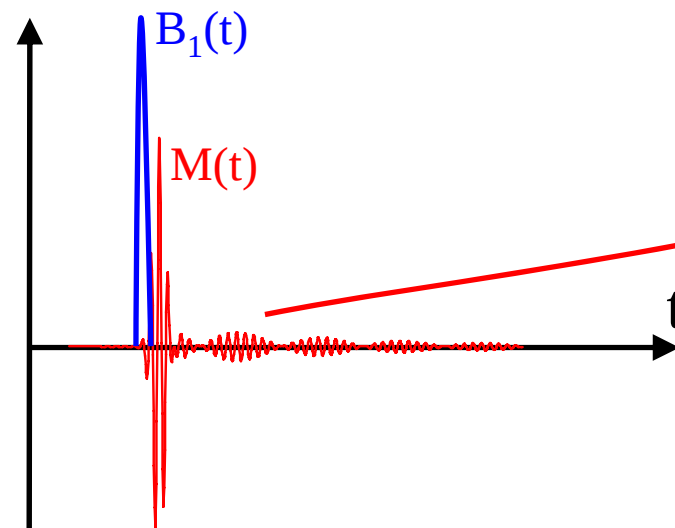
Les deux façons d'enregistrer un spectre RMN

1) Domaine fréquentiel


$$\vec{B}(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos \omega t \\ B_1 \sin \omega t \\ B_0 \end{pmatrix}$$



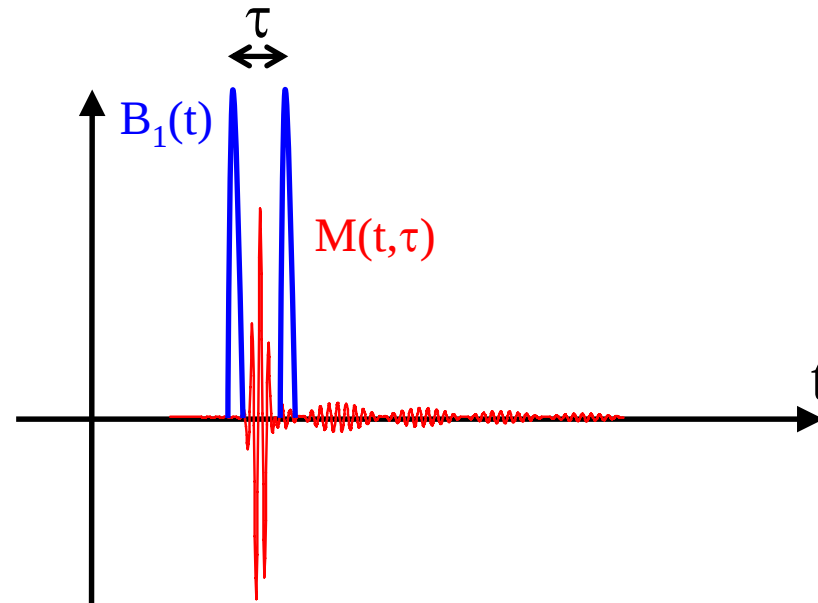
2) Domaine temporel : excitation percutationnelle



Transformation
de Fourier

RMN à deux dimensions

- 1) Application d'une séquence de deux impulsions espacées d'un retard τ
- 2) Mesure de l'aimantation $M(t, \tau)$
- 3) Transformée de Fourier à 2D fournit $R(\omega_1, \omega_2)$



RMN à deux dimensions

Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance

W. P. Aue, E. Bartholdi, and R. R. Ernst

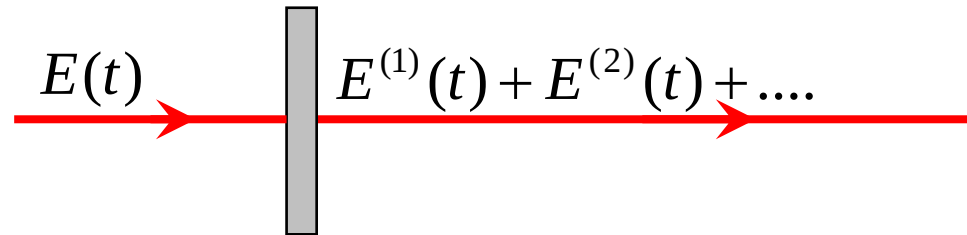
*Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische
Hochschule, 8006 Zürich, Switzerland*

The possibilities for the extension of spectroscopy to two dimensions are discussed. Applications to nuclear magnetic resonance are described. The basic theory of two-dimensional spectroscopy is developed. Numerous possible applications are mentioned and some of them treated in detail, including the elucidation of energy level diagrams, the observation of multiple quantum transitions, and the recording of high-resolution spectra in inhomogeneous magnetic fields. Experimental results are presented for some simple spin systems.

« The basic principles which have been exploited are very general and can be applied to other coherent spectroscopies as well. Applications are conceivable in electron spin resonance, nuclear quadrupole resonance, in microwave rotational spectroscopy, **and possibly in laser infrared spectroscopy.** »

W. P. Aue, E. Bartholdi, R.R. Ernst, J. Chem. Phys. 64, 2229 (1976)

Réponse non-linéaire d'un échantillon



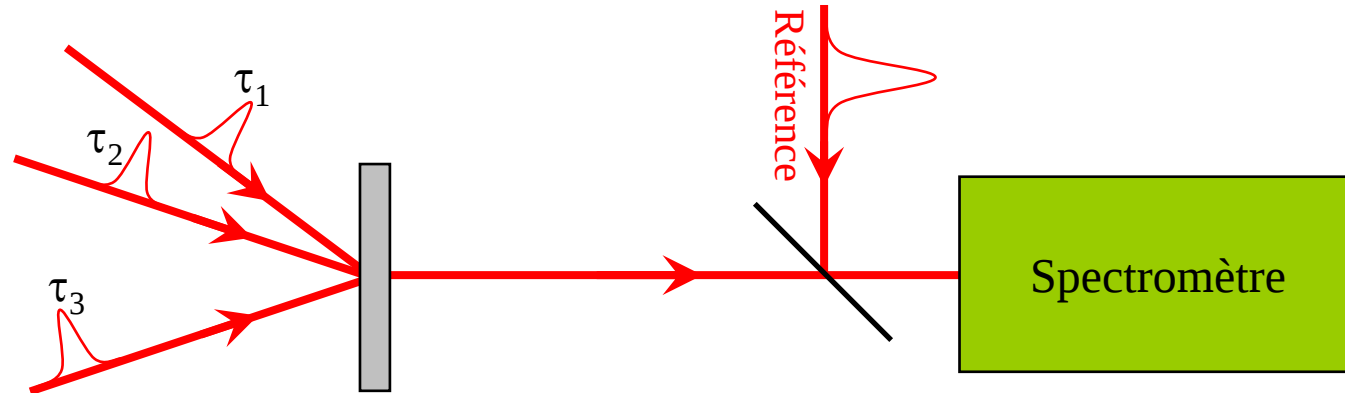
$$E^{(n)}(t) = \iiint \Xi^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) E(\omega_1) \dots E(\omega_n) \exp(-i(\omega_1 + \dots + \omega_n)t) d\omega_1 \dots d\omega_n$$

Exemple : $n=2$

$$\Xi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \propto \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \frac{\exp(i\Delta k(\omega_1, \omega_2)L) - 1}{\Delta k(\omega_1, \omega_2)}$$

Spectroscopie multidimensionnelle

Transposition de la RMN impulsionnelle au domaine de l'optique non-linéaire



$$E^{(n)}(t) = \iiint \Xi^{(n)}(\omega_1, \dots, \omega_n) E(\omega_1) e^{i\omega_1 \tau_1} \dots E(\omega_n) e^{i\omega_n \tau_n} e^{-i(\omega_1 + \dots + \omega_n)t} d\omega_1 \dots d\omega_n$$

$\mathcal{F}_{\tau_2, \dots, \tau_n, t}$

$\Xi^{(n)}(\omega_1, \dots, \omega_n) E(\omega_1) \dots E(\omega_n)$

- ✓ Y. Tanimura et S. Mukamel, J. Chem. Phys. **99**, 9496 (1993)
- ✓ L. Lepetit et M. Joffre, Opt. Lett. **21**, 564 (1996)
- ✓ M.C. Asplund, M.T. Zanni et R.M. Hochstrasser, PNAS **97**, 8129 (2000)
- ✓ J.D. Hybl, A. Albrecht Ferro et D.M. Jonas, J. Chem. Phys. **115**, 6606 (2001)
- ✓ N. Belabas et M. Joffre, Opt. Lett. **27**, 2043 (2002).

Spectroscopies multidimensionnelles

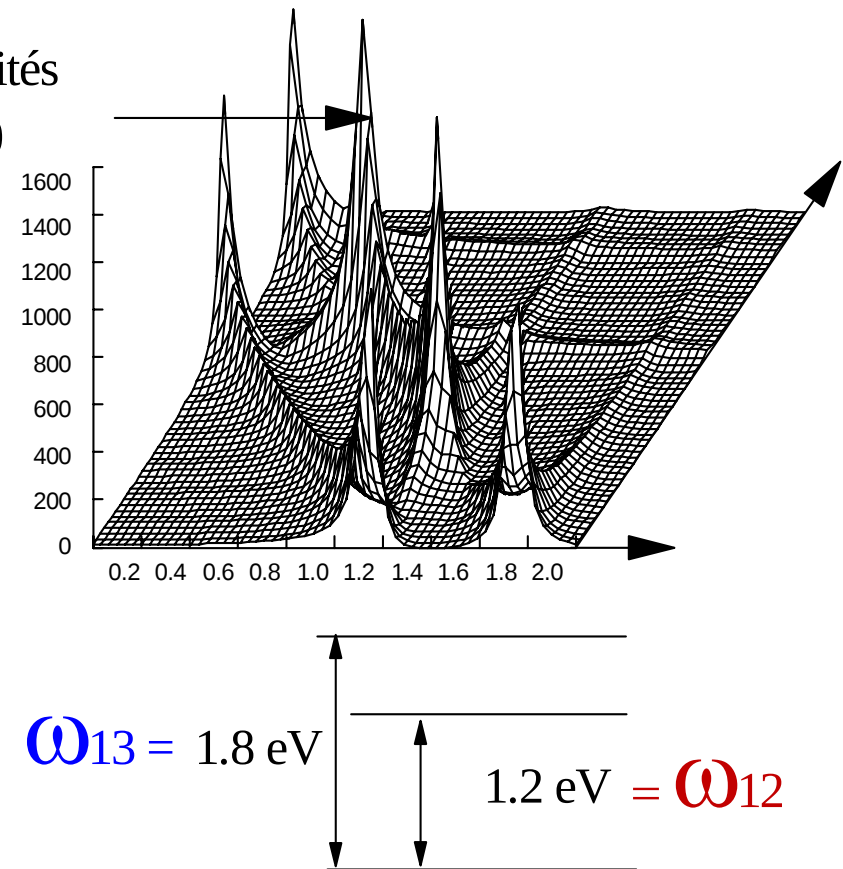
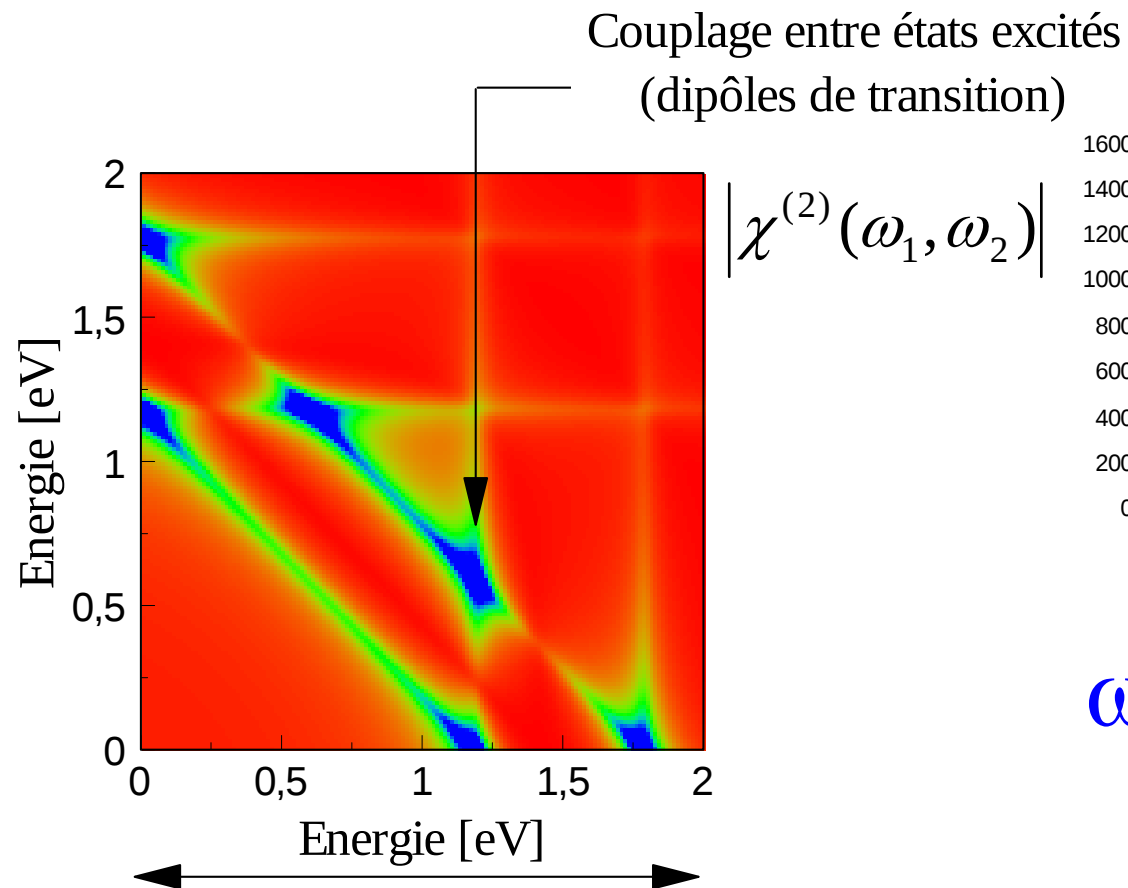
n=2	800 nm 16 fs	KDP	Lepetit et al., Opt. Lett. 21 , 564 (1996)
	800 nm 16 fs	AgGaS ₂	Belabas et al., Opt. Lett. 27 , 2043 (2002)
n=3	800 nm 22 fs	IR 144 dans du méthanol	Hybl et al., J. Chem. Phys. 115 6606 (2001)
	4.9 µm 90 fs	RDC dans de l'hexane	Golonzka et al., PRL 86 2154 (2001)
	6.25 µm 120 fs	1,3-cyclahexanedione	Asplund et al., PNAS 97 8219 (2000)
		Acyl-proline-NH ₂ in CDCl ₃ N-methylacetamide-D	Zanni et al., J. Phys. Chem. B 105 6520 (2001) Zanni et al., J. Chem. Phys. 114 4579 (2001)
n=5	4.9 µm 90 fs	RhCO ₂ acac in PMMA	Merchant et al., PRL 86 3899 (2001)
	800 nm 42 fs	CCl ₄ ,CHCl ₃ ,CS ₂	Tokmakoff et al., PRL 79 2702 (1997)
			Blank et al., J. Chem. Phys. 113 771 (2000) Kubarych et al., J. Chem. Phys. 116 , 2016 (2002)
	532 nm, 4.4 µm, 3.2 µm	CH ₃ CN dans deutero benzène	Zhao et al., PRL 84 1411 (2000)

Cf - thèse Nadia Belabas (<http://tel.ccsd.cnrs.fr/>)

- David M. Jonas, *two-dimensional femtosecond spectroscopy*, Annu. Rev. Phys. Chem. 54, 425 (2003)

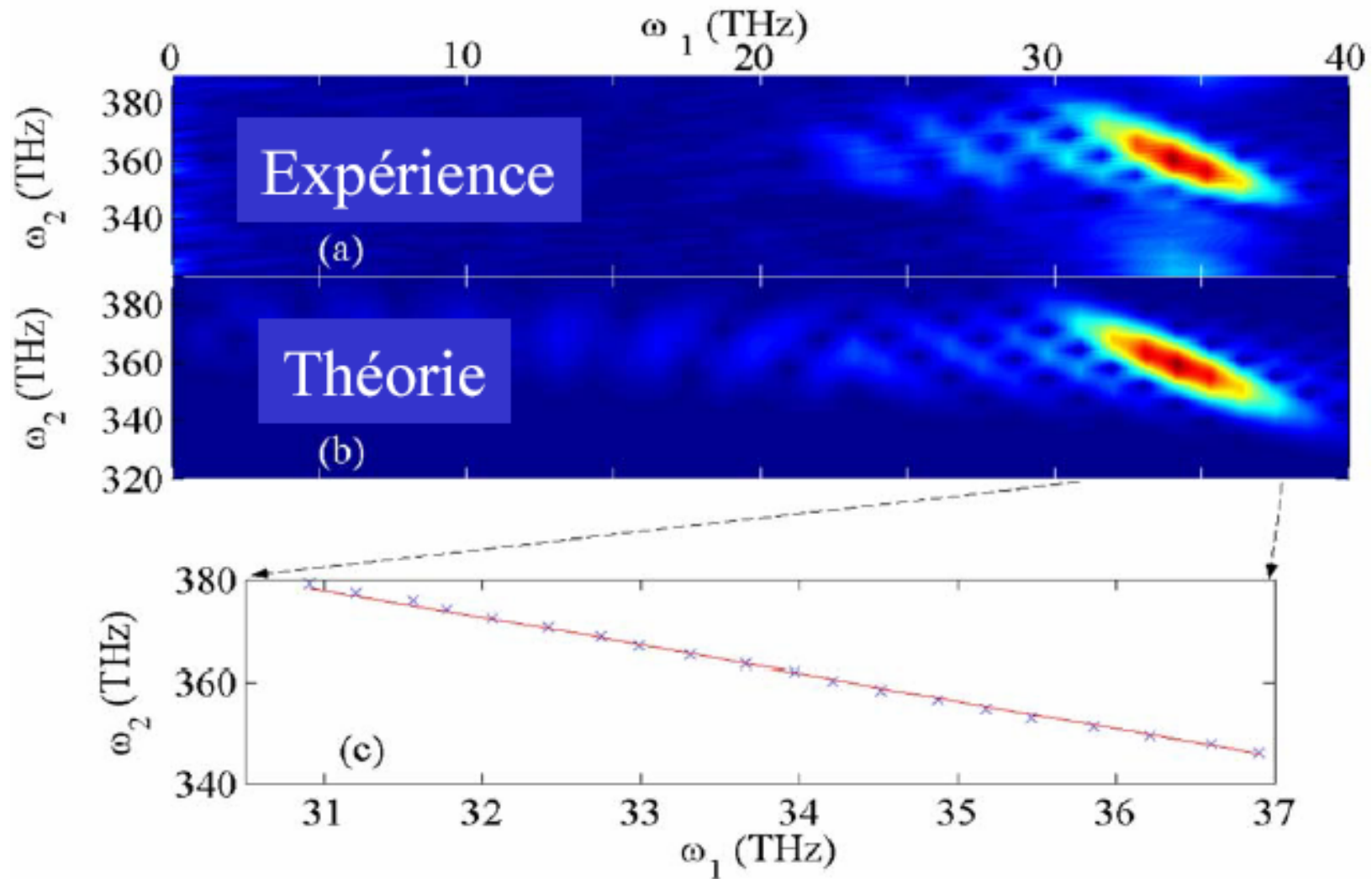
$\chi^{(2)}$

Somme de fréquences $\omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega_3$



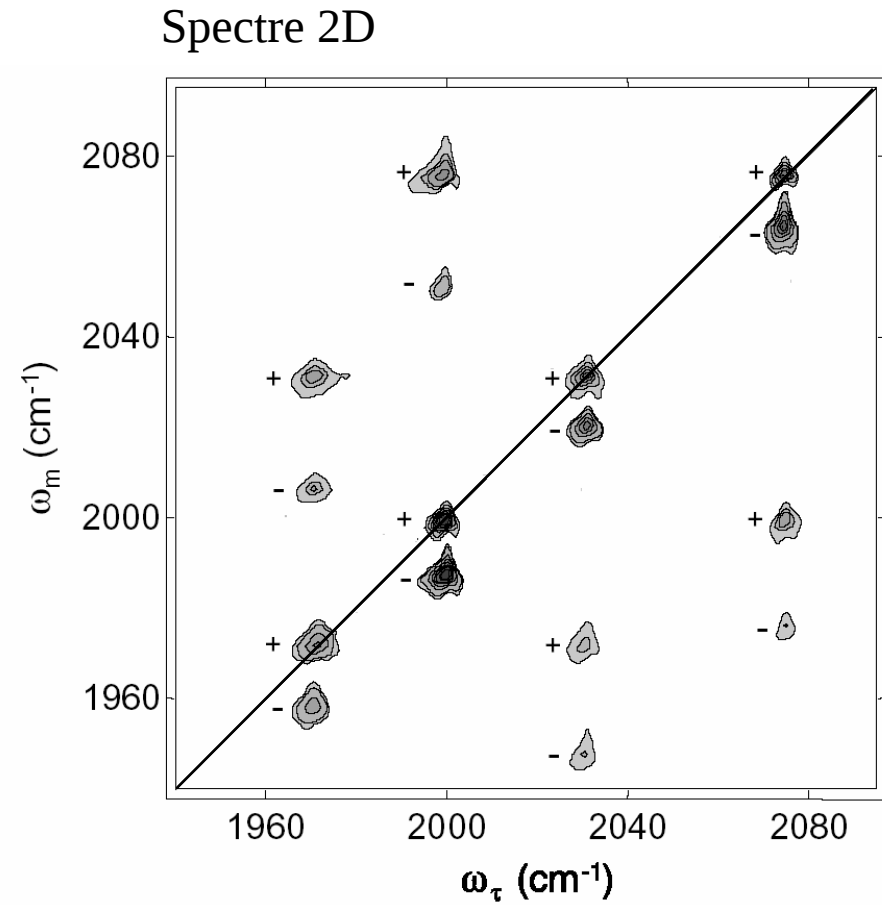
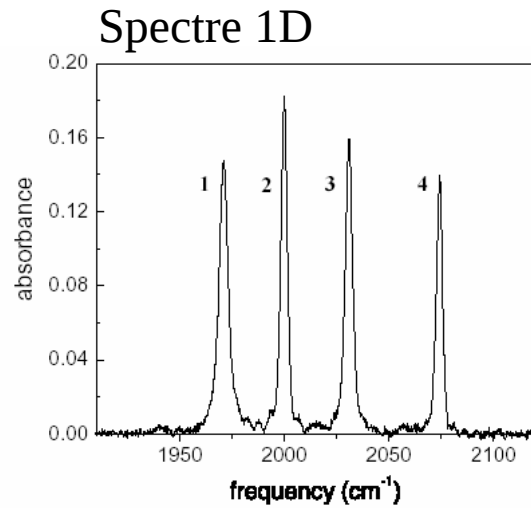
$\Xi^{(2)}$

Carte d'accord de phase dans AgGaS_2



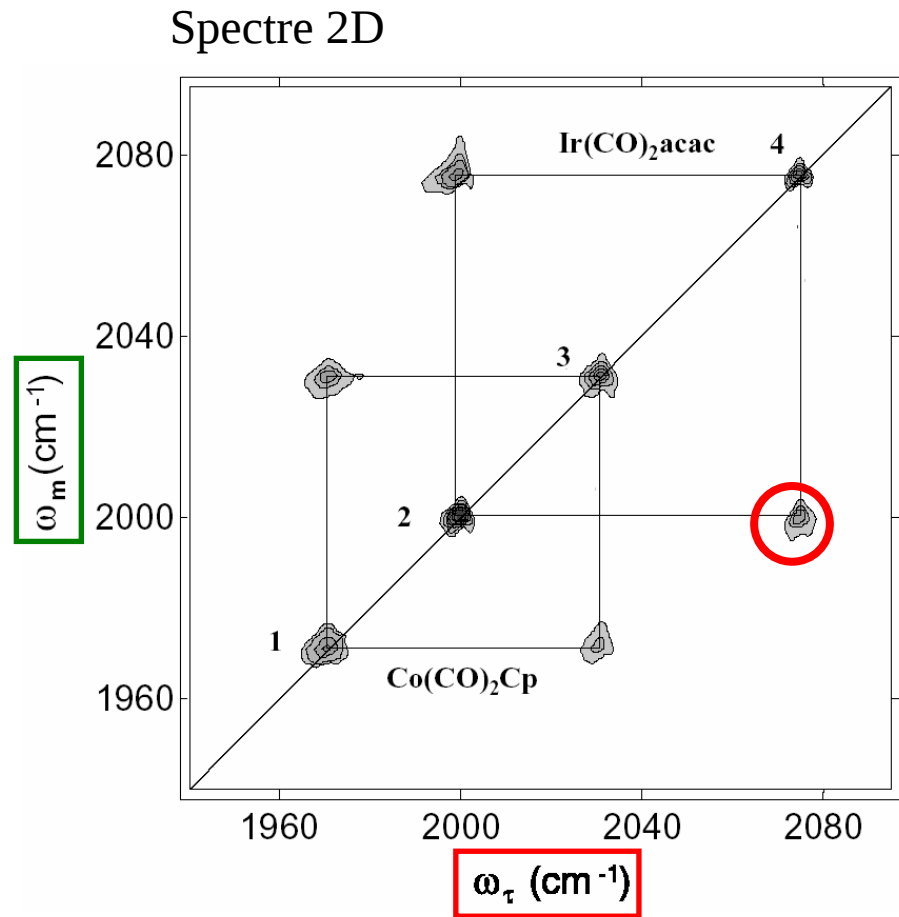
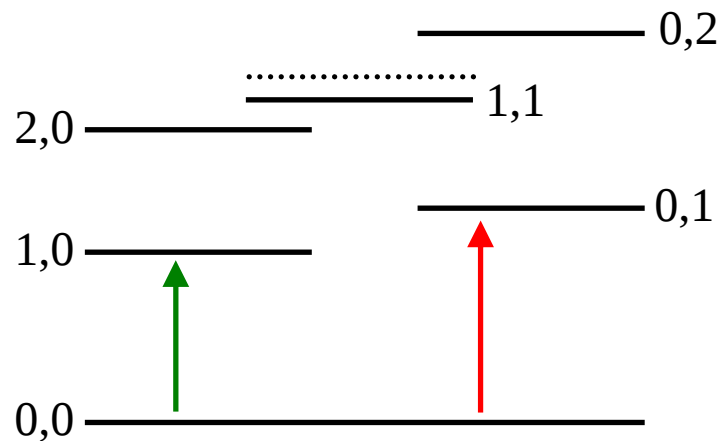
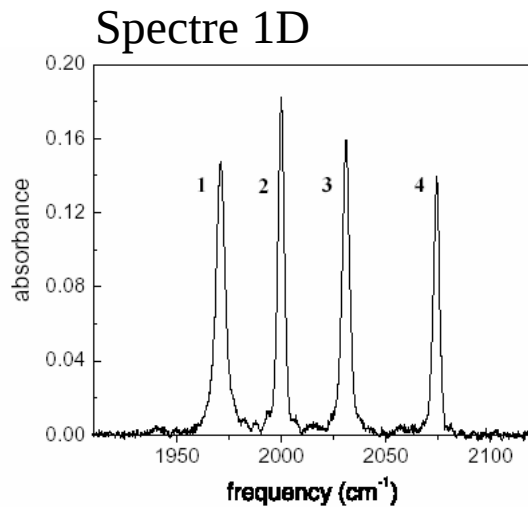
$\chi^{(3)}$

Spectroscopie 2D vibrationnelle



$\chi^{(3)}$

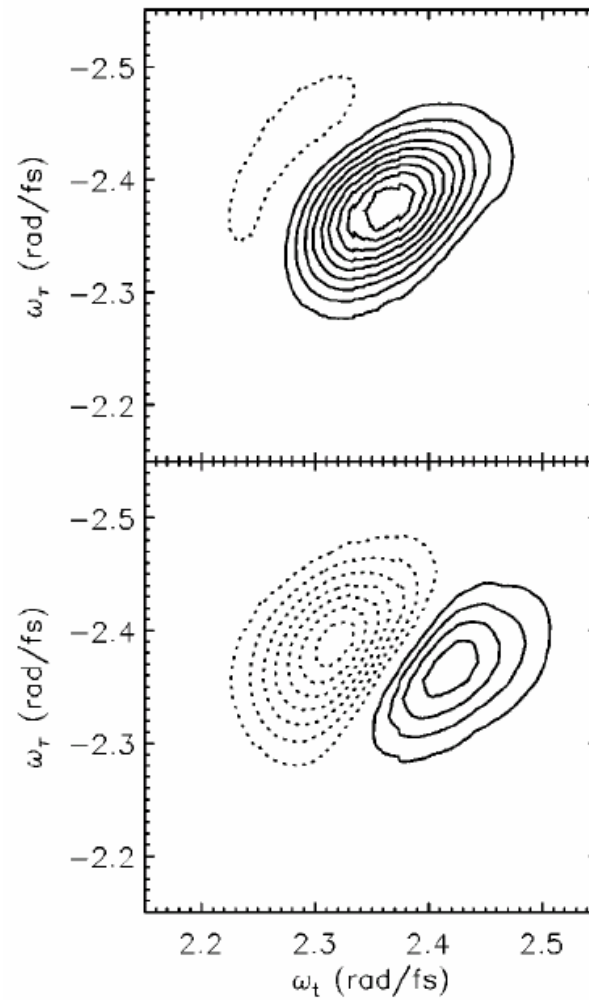
Spectroscopie 2D vibrationnelle



$\chi^{(3)}$

Spectroscopie 2D électronique

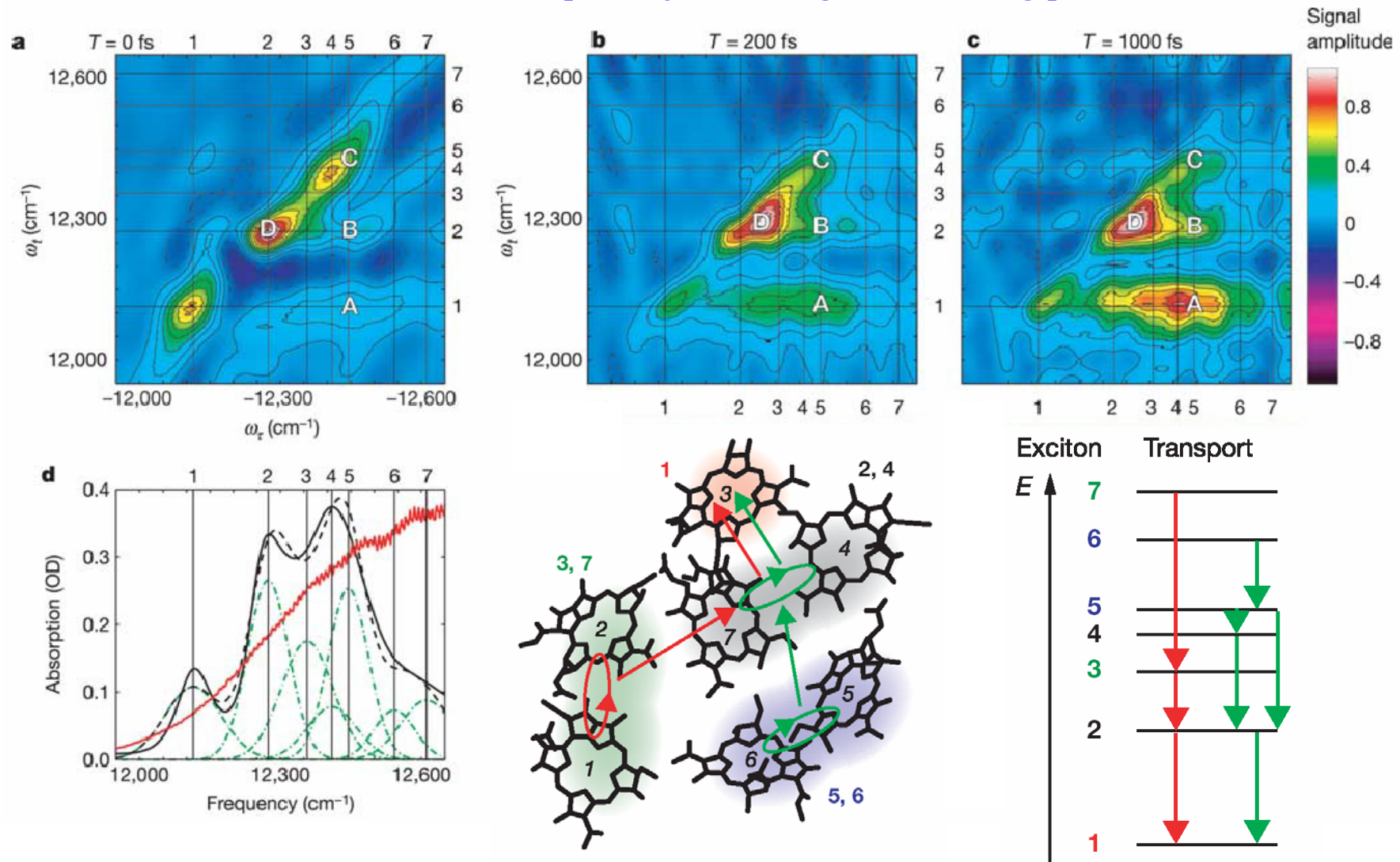
IR 144 in methanol



Hybl, Albrecht et Jonas, J. Chem. Phys. **115**, 6606 (2001)

$\chi^{(3)}$ Couplages électroniques et photosynthèse

Fenna-Matthews-Olson photosynthetic light-harvesting protein



T. Brixner, J. Stenger, H.M. Vaswani, M. Cho, R.E. Blankenship, G.R. Fleming, Nature 434, 625-628 (2005).

Conclusion

- Lorsque la durée des impulsions devient inférieure aux largeurs spectrales du système étudié, des **processus cohérents** rendent délicate l'interprétation des expériences pompe-sonde résolues spectralement.
- L'interaction cohérente entre l'impulsion excitatrice et le milieu peut être mise à profit en **spectroscopie cohérente**.
- En microscopie non-linéaire, l'interaction cohérente entre le milieu observé et une impulsion façonnée permet d'extraire une information spécifique des espèces chimiques excitées (absorption à deux photons, CARS).
- De façon générale, la fonction réponse non-linéaire $\Xi^{(n)}$ peut être mesurée par spectroscopie cohérente multidimensionnelle: excitation par une **séquence de n impulsions** associée à une **mesure cohérente** du champ émis (interférométrie temporelle ou interférométrie spectrale).