

Université de Montréal

Implantation d'une sonde d'absorption photo-induite dans une expérience de spectroscopie bidimensionnelle d'excitation sur le système polymérique modèle PCDBT:PCBM

par
Aurélie Gauthier-Houle

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

31 août, 2016

© Aurélie Gauthier-Houle, 2016.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Implantation d'une sonde d'absorption photo-induite dans une expérience de spectroscopie bidimensionnelle d'excitation sur le système polymérique modèle PCDBT:PCBM

présenté par:

Aurélie Gauthier-Houle

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Richard Leonelli,	président-rapporteur
Carlos Silva,	directeur de recherche
Andrea Bianchi,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Ce mémoire de maîtrise présente l'implantation d'une sonde d'absorption photo-induite à une expérience de spectroscopie bidimensionnelle d'excitation colinéaire en modulation de phase. Ce type de spectroscopie permet d'étudier les corrélations entre les états électroniques d'un matériau afin d'en connaître mieux la dynamique sur une échelle de temps ultra-rapide. Cette sonde combinée à cette expérience apporte de nouvelles informations sur des matériaux où un couplage nous empêche de bien connaître la dynamique du système. En effet, si un couplage entre deux états du système s'effectue par relaxation, il est impossible de la sonder optiquement. En étudiant les corrélations entre états, on arrive à déduire de l'information sur ce couplage.

Afin de vérifier la véracité des résultats obtenus par cette nouvelle sonde, nous voulons les comparer à ceux obtenus par une sonde de photoluminescence pour un système polymérique pour lequel on s'attend à ce que les différents résultats obtenus soient les mêmes, le PCDTBT:PCBM. En effet, comme l'expérience de spectroscopie non linéaire montre les corrélations entre les états excités et les produits finaux, si l'on sonde les mêmes produits finaux à l'aide de différentes sondes, on s'attend aux mêmes résultats.

Malgré l'impossibilité de comparer les résultats avec la sonde de photoluminescence, comme le signal émis par le système était trop faible pour être détecté, la validité de cette nouvelle sonde a été démontrée en comparant avec les données déjà connues dans la littérature et en s'assurant de la réponse linéaire de l'échantillon. De plus, le signal obtenu avec la sonde d'absorption photo-induite provenait bien des états excités du PCDTBT:PCBM, donc du signal d'absorption. Finalement, ces résultats furent comparés avec ceux obtenus par une sonde de photocourant. L'efficacité quantique des résultats obtenus par les deux sondes était presque identique, prouvant la validité de cette nouvelle sonde pour l'étude des corrélations dans différents matériaux.

Mots clés spectroscopie non linéaire, PCDTBT:PCBM, absorption photo-induite, linéarité, photoluminescence

ABSTRACT

This master's thesis presents the implementation of a photo-induced absorption probe to a collinear phase modulated two-dimensional excitation spectroscopy experiment. This type of spectroscopy studies the correlations between different electronic states of a material on an ultrafast timescale to know better about the system's dynamics. This new probe, combined to this experiment gives insight on materials where a coupling prevents from understanding the dynamic of the system. If there is such coupling between two states, it is impossible to probe the relaxation directly with light. Studying the correlations between the states, is it possible to learn more about this coupling.

To prove that this new technique brings valid information on a studied material, we want to compare the results obtained with the photoinduced absorption probe to those obtained with a photoluminescence one for a system where we expect these results to be the same, PCDTBT:PCBM. Since the two-dimensional spectroscopy experiment enlightens the correlations between the excited states and the final products, if we probe the same final products with different probes, we should obtain the same results.

Even though it was impossible to compare the results with the photoluminescence probe since the emitted signal was too low to be detected, the validity of the new probe was shown by comparing with data already known in the literature and by making sure that the sample's response was linear when it was expected to be. Also, the signal obtained with the new probe came from the excited states of the PCDTBT:PCBM, hence of the absorption. Finally, these results were compared to the ones obtained by a photocurrent probe. The quantum efficiency of the obtained results by the both probes was almost identical, proving the validity of this new probe to study correlations in different materials.

Keywords: non-linear spectroscopy, PCDTBT:PCBM, photo-induced absorption, linearity, photoluminescence

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
DÉDICACE	x
REMERCIEMENTS	xi
CHAPITRE 1: INTRODUCTION ET MISE EN CONTEXTE	1
1.1 But de la démarche	4
CHAPITRE 2: THÉORIE DE LA SPECTROSCOPIE	7
2.1 Spectroscopie linéaire	8
2.2 Spectroscopie non linéaire	13
CHAPITRE 3: SPECTROSCOPIES BIDIMENSIONNELLES	20
3.1 Différentes approches expérimentales	22
3.2 Modulation de phase	25
3.3 Spectroscopie bidimensionnelle et expérience	25
CHAPITRE 4: ABSORPTION PHOTO-INDUITE BIDIMENSIONNELLE 34	
4.1 Introduction à l'absorption photo-induite	35
4.2 Développement de l'expérience	39
4.3 Matériaux candidats	40
4.4 Expérience d'absorption photo-induite bidimensionnelle	41

4.5	Détails expérimentaux	42
4.5.1	Détecteur	42
4.5.2	Lasers	42
4.5.3	Échantillons	43
CHAPITRE 5: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX		44
5.1	Analyse	44
5.2	Résultats	46
5.2.1	Photoluminescence bidimensionnelle	47
5.2.2	Absorption photo-induite bidimensionnelle	47
5.3	Discussion	47
5.3.1	Linéarité des détecteurs	50
5.3.2	Linéarité de l'échantillon	52
5.3.3	Recombinaison bimoléculaire	56
5.3.4	Analyse de la transformée de Fourier	56
5.4	Conclusions	62
CHAPITRE 6: CONCLUSION		65
RÉFÉRENCES		67
I.1	Saturation du compteur de photons à multi-pixels	xii
I.2	Signal non-linéaire en fonction de la puissance	xii

LISTE DES TABLEAUX

4.I	Détails expérimentaux relatifs aux mesures d'absorption photo-induite et de la photoluminescence	43
-----	--	----

LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma énergétique d'un matériau typique	3
1.2	Illustration de sondes pour de mêmes produits finaux	5
2.1	Chemin de Liouville de l'absorption.	14
2.2	Chemins de Liouville de la polarisation de 3e ordre.	17
3.1	Interaction lumière matière pour un signal de mélange de quatre ondes dans le cas du terme rephasant.	22
3.2	Grandes lignes des différentes méthodes expérimentales de spectroscopie électronique bidimensionnelle.	24
3.3	Montage expérimental de spectroscopie bidimensionnelle en modulation de phase	27
3.4	Montage expérimental de spectroscopie bidimensionnelle en détection d'absorption photo-induite	28
3.5	Exemple de résultat brut	31
4.1	Modèle à trois niveaux pour illustrer l'absorption photo-induite.	36
4.2	Chemins de Liouville pour l'absorption photo-induite.	38
5.1	Partie réelle de la fonction de corrélation totale de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle avec l'absorption photo-induite utilisée comme sonde.	48
5.2	Partie réelle de la fonction de corrélation totale de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle avec la photoluminescence utilisée comme sonde.	49
5.3	Test de la linéarité de la réponse du compteur de photon à multipixels	51
5.4	Test de la linéarité de la réponse de la photodiode.	52
5.5	Intensité du laser pulsé en fonction de la position de la lame de rasoir	53

5.6	Intensité du laser continu en fonction de la position de la lame de rasoir	53
5.7	Réponse de l'échantillon à une variation de l'intensité du laser pulsé.	55
5.8	Réponse de l'échantillon à une variation de l'intensité du laser continu.	55
5.9	Modélisation de la saturation d'un signal	58
5.10	Structure du système polymérique et des polymères PIFTO et PIFTEH	60
5.11	Absorption et photoluminescence du PCDTBT:PCBM	60
5.12	Absorption photo-induite du PCDTBT:PCBM	61
5.13	Résultats avec une sonde de photocourant	63
5.14	Résultats avec la sonde d'absorption photo-induite	64
I.1	Test de la linéarité de la réponse du compteur de photon à multi-pixels	xiii
I.2	Puissance de $1P$	xiii
I.3	Puissance de $0.3P$	xiv
I.4	Puissance de $0.1P$	xiv
I.5	Puissance de $0.01P$	xv
I.6	Puissance de $0.001P$	xv
I.7	Réponse de l'échantillon à une variation de l'intensité du laser pulsé.	xvi
I.8	Fluence d'environ 10^1	xvi

À ma famille, pour l'opportunité de ces études.

À toi, sans qui tout cela n'aurait été possible.

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Carlos Silva pour m'avoir donné la chance de réaliser ce projet de maîtrise. Sa passion de la science est contagieuse et fut précieuse dans les moments plus difficiles.

Un merci énorme à Pascal Grégoire, sans qui je n'aurais pu terminer ce projet. Sa disponibilité et sa générosité de son temps sont des exemples à suivre.

Merci à Eleonora Vella pour cette première excursion dans le domaine de la spectroscopie non-linéaire.

Merci à Félix Thouin pour toutes les discussions philosophiques physiques.

Merci à Marie-Lou Gendron-Marsolais pour tous les dîners et le support incroyable.

Merci à Mia Henripin pour sa présence dans ma vie, toutes les montagnes semblent si petites à ses côtés.

Merci au département de physique de m'avoir permis de faire ces études tout en étant plus d'une fois auxiliaire d'enseignement.

Merci à mes professeurs pour avoir su partager leur passion pour la physique.

Merci à ma famille et mes amis qui m'ont écoutée plus d'une fois, en sachant toujours quoi dire pour m'encourager.

Merci à la PHYSUM de m'avoir permis de m'impliquer autant dans tous ces projets connexes, chorale, cacoumadepudem et compagnie, qui m'ont donné l'énergie nécessaire pour poursuivre jusqu'au bout.

Merci à tous ceux que j'oublie, et tous les autres, pour avoir rendu mon parcours en physique beaucoup plus que simplement des études.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION ET MISE EN CONTEXTE

Dans le domaine de la photovoltaïque organique, les matériaux les plus prometteurs présentent souvent un comportement particulier où il y a un couplage entre différents états énergétiques. Lorsque ce genre de matériau est en présence d'excitation lumineuse, une partie non négligeable des états excités va relaxer dans un autre niveau énergétique du système. Ce couplage est souvent intrinsèque au matériau lui-même et est intéressant d'un point de vue scientifique puisqu'il n'est pas aisé à sonder. En effet, ce genre de couplage est impossible à sonder directement de façon optique par l'utilisation de la spectroscopie linéaire comme méthode d'étude. On ne peut provoquer cette relaxation par une interaction entre le matériau et la lumière. Cela résulte du fait que ce couplage est causé par l'hamiltonien du système lui-même, donc par la nature même du matériau. De plus, les états énergétiques dans lesquels relaxent les états excités sont souvent ce que l'on appelle des états sombres. Un état sombre n'interagit pas avec la lumière, que ce soit par absorption, par émission spontanée ou par émission stimulée[1]. Or, ce couplage est primordial dans la séparation de charge de la photovoltaïque et bien d'autres phénomènes similaires dans plusieurs familles de matériaux. Il devient donc important de trouver une façon de sonder ce type de couplage afin de pouvoir mieux comprendre la dynamique ultrarapide dans des matériaux présentant ce genre de comportement.

Les matériaux présentant ce genre de phénomène sont ardu à étudier et nécessitent des techniques de pointe en spectroscopie pour étudier la dynamique du système. Même ces techniques de pointes ne parviennent pas toujours à révéler de nouvelles informations sur ces matériaux. Le but de ce projet de maîtrise est donc le développement et l'implémentation d'un nouveau type de sonde couplé à un système de spectroscopie non linéaire, afin de mieux étudier ce couplage.

Est présenté à la figure 1.1 un diagramme typique des niveaux d'énergie des matéri-

aux à étudier. L'état de relaxation peut être un état à transfert de charge, comme il sera le cas pour le reste de ce présent mémoire, ou bien il peut aussi être un état de spin triplet, comme dans le cas de la fission d'état singulet[2–4]. Dépendant de la classe de matériaux et du phénomène étudié, cet état est légèrement différent mais s'il provient d'un couplage, alors il devient pertinent à étudier pour le développement de notre technique. Dans certains cas, l'état de relaxation est un état sombre, et bien que dans d'autres cas il puisse être sondé directement par de la lumière, son efficacité quantique, l'intensité de son signal, est négligeable et sera noyée par l'émission des autres états du matériau.

Il peut paraître contradictoire d'utiliser la spectroscopie, l'étude de l'interaction entre les ondes électromagnétiques et les matériaux, comme façon de sonder un état qui dont l'émission est nulle ou négligeable, un état qui n'interagit pas avec la lumière. En effet, de façon générale, on envoie une lumière incidente connue sur un matériau, et on la compare avec le spectre d'émission du matériau étudié, afin d'en déduire des informations par rapport au matériau lui-même et de son interaction avec la lumière. Il est vrai que d'utiliser la spectroscopie linéaire pour étudier ce genre de phénomènes présente un défi important puisqu'il sera très difficile d'en retirer des informations sur le couplage intéressant. Or, la spectroscopie d'aujourd'hui est beaucoup plus diversifiée et complexe qu'à ses débuts et permet d'aller sonder des phénomènes de plus en plus pointus et spécifiques pour différents matériaux. C'est le cas de la spectroscopie non linéaire, qui sonde la réponse non linéaire du matériau étudié. Cela est possible en envoyant un champ électrique intense sur un matériau, afin de provoquer une réponse non linéaire du matériau, hors du régime où la polarisation macroscopique est proportionnelle au champ électrique. Concrètement, cela est possible car les lasers actuels sont beaucoup plus puissants et adaptables qu'à leurs débuts, permettant ainsi d'envoyer un champ électrique assez puissant pour que la polarisation ne soit plus proportionnelle à ce champ. De cette façon, on peut étudier des phénomènes précis dans des matériaux, tel ce couplage. Une introduction théorique de la spectroscopie linéaire et non linéaire sera présentée au chapitre 2, suivie d'une courte revue de la littérature actuelle pour bien introduire le contexte théorique et expérimental de la spectroscopie non linéaire bidimensionnelle au

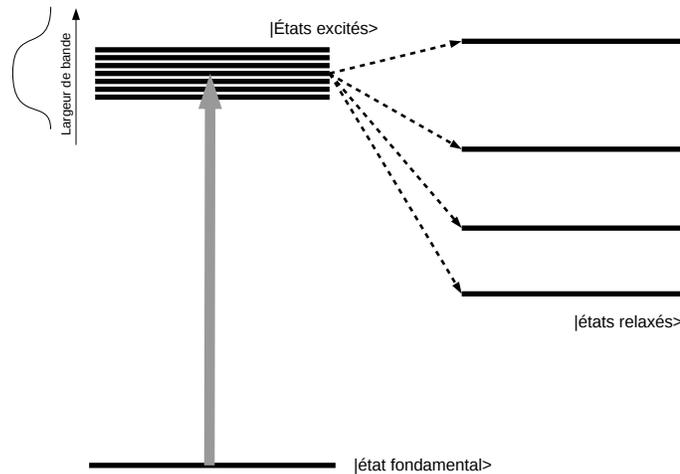


Figure 1.1: **Schéma énergétique d'un matériau typique.**

On peut voir le couplage représenté par les flèches pointillées. Les états relaxés peuvent être des états sombres ou non. Il pourrait également y avoir un continuum d'états, que ce soit les niveaux états où ceux après la relaxation.

chapitre 3.

Il est important d'insister sur la pertinence d'utiliser la spectroscopie non linéaire pour résoudre ce genre de problèmes. La limite de la compréhension des phénomènes en matière condensée réside dans le fait que les problèmes traités sont des problèmes à N corps. En effet, malgré la description exacte de n'importe quel système donnée par l'équation de Schrödinger, il y a trop de particules impliquées dans les problèmes de la matière condensée pour qu'il soit possible de la résoudre exactement. On doit donc utiliser d'autres méthodes afin d'obtenir de nouvelles informations sur les matériaux étudiés. La spectroscopie non linéaire permet d'obtenir des informations directes sur les matériaux étudiés comme les corrélations entre les différents états énergétiques mais aussi les cohérences présentes dans les matériaux. On peut étudier des phénomènes à une seule particule à l'aide de la spectroscopie, en observant la photoluminescence par exemple, où l'on peut voir une seule particule être excitée et réémettre la lumière. Ce genre de phénomène implique normalement d'observer la valeur moyenne de l'observable étudié.

Toutefois, à l'aide de la spectroscopie il est possible d'étudier également la phase du signal, en ayant accès à un signal cohérent émis par le système. Nous avons donc des informations directes concernant la fonction d'onde du système. C'est une technique qui donne accès à des ordres de phénomènes à N corps dans les matériaux étudiés.

1.1 But de la démarche

Il est évidemment impossible d'étudier tous les matériaux présentant un couplage provoquant une relaxation entre différents états. Nous avons donc choisi un matériau déjà bien connu par des techniques de spectroscopies moins poussées, le PCDTBT:PCBM[5–7]. Ce choix fut fait afin de vérifier si la nouvelle sonde proposée par ce travail permet d'obtenir des résultats conformes à ceux attendus. Afin d'étudier l'état à transfert de charge, nous allons utiliser la spectroscopie d'excitation bidimensionnelle en modulation de phase, présentée plus en détail de façon expérimentale au chapitre 4. Cette technique étudie les corrélations entre les états excités et les produits finaux. Cela permet d'étudier la dynamique des charges dans un régime temporel ultrarapide grâce à l'utilisation d'impulsions laser temporellement ordonnées. Cette technique détaillée dans les chapitres suivants permet de tracer une carte bidimensionnelle, un graphique représentant les corrélations entre différents états énergétiques dans le matériau étudié. Il est à noter que la corrélation est entre les états excités et les produits finaux. Ainsi, il se peut qu'en utilisant deux sondes différentes on obtienne la même carte bidimensionnelle si cette dernière est produite par les mêmes états excités et les mêmes produits finaux, comme présenté à la figure 1.2.

Le but de ce mémoire est de comparer le signal obtenu par la spectroscopie bidimensionnelle utilisant l'absorption photo-induite comme sonde, et celui obtenu en utilisant une sonde de photoluminescence. L'utilisation d'une sonde d'absorption photo-induite est une nouvelle technique développée par le présent travail de maîtrise, dans le but de démontrer qu'elle peut être utilisée pour étudier des matériaux plus complexes tels la famille du pentacène et ses dérivées [8]. Pour démontrer la validité de cette nouvelle

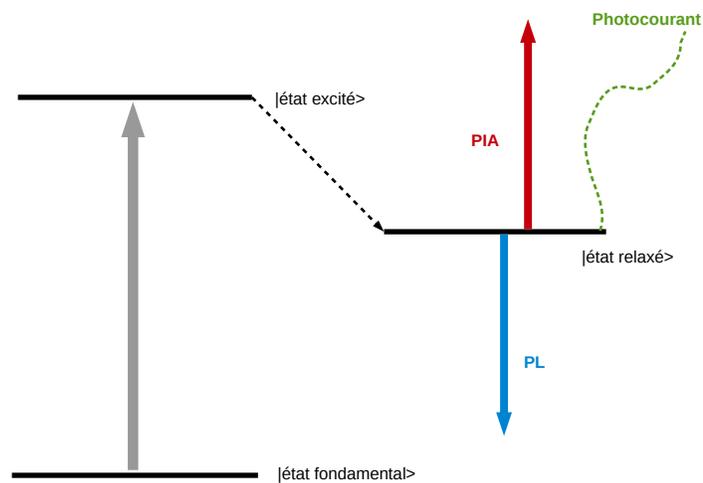


Figure 1.2: **Illustration de sondes pour de mêmes produits finaux.**

Dans ce schéma on peut constater qu'il est possible de sonder les mêmes produits finaux à l'aide de différentes techniques. On pourrait les sonder à l'aide de la photoluminescence, de l'absorption photo-induite ou du photocourant. Comme tous ces signaux proviennent du même état initial $|\text{état excité}\rangle$ qui relaxe dans le même produit final, on obtient donc la même carte 2D.

technique, le PCDTBT:PCBM a été choisi parce que les états excités et produits finaux sont les mêmes, qu'ils soient sondés par absorption photo-induite, par photoluminescence ou par photocourant[9]. Ainsi on devrait obtenir essentiellement les mêmes cartes 2D par les deux méthodes d'études, conformément à ce qui est attendu. Le montage expérimental et son développement seront présentés au chapitre 4 et les résultats seront présentés au chapitre 5.

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA SPECTROSCOPIE

La spectroscopie non linéaire a été choisie comme méthode pour étudier le problème de cette relaxation. Cette technique offre la possibilité d'observer les corrélations entre les états excités et les produits finaux, en plus d'apporter des informations sur la phase du signal. Afin de bien comprendre comment cela est possible, il importe de présenter en détail la théorie derrière cette technique de pointe. Nous allons débiter par présenter les grandes lignes de la spectroscopie linéaire, pour placer les bases, et par la suite nous décrirons les particularités de la spectroscopie non linéaire et comment cette technique peut nous offrir de précieuses informations sur la dynamique des matériaux étudiés.

La spectroscopie, l'étude des interactions lumière matière, permet de connaître la façon dont un matériau réagit en présence d'un champ électromagnétique. Selon la théorie de Maxwell[10], la polarisation décrit la façon dont un matériau réagit sous l'application d'un champ électrique externe. D'un point de vue classique, l'application d'un champ électrique externe induit la création d'un champ électrique interne dans le matériau. Cela est causé par une multitude de dipôles créés grâce à une réorganisation des charges à l'intérieur du matériau. Ainsi en connaissant la polarisation macroscopique du matériau étudié, on détient toutes les informations concernant la réponse du matériau à ce champ électrique, à la lumière.

Au point de vue macroscopique, la polarisation est proportionnelle au champ électrique appliqué sur le matériau. C'est la susceptibilité (χ), propriété intrinsèque de chaque matériau, et la constante diélectrique (ϵ_0) qui dictent le régime dit linéaire, soit lorsque le champ électrique extérieur appliqué n'est pas trop intense (équation 2.1). Lorsque la spectroscopie est utilisée comme méthode d'étude dans ce régime, on parle de spectroscopie linéaire.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

Cependant, à partir d'un certain régime d'intensité, la réponse du matériau commence à être non linéaire. Elle dépend de manière non proportionnelle au champ électrique appliqué. Il se peut que le matériau commence à produire une réponse qui dépend du carré du champ électrique, ou du cube, ou des ordres supérieurs. Ainsi, lorsque l'intensité du champ électrique dépasse cette puissance seuil, il convient d'écrire la polarisation macroscopique comme une série de puissance, tel que présenté à l'équation 2.2. Ainsi, en régime non linéaire, la polarisation macroscopique du matériau est la somme de toutes les contributions des différents ordres de grandeur du champ électrique. Dans ce régime, on parle alors de spectroscopie non linéaire, qui est une méthode d'étude de matériaux plus pointue que son analogue linéaire. Il est à noter que par une simple étude dimensionnelle, on se rend compte que l'on doit également considérer les ordres supérieurs de la susceptibilité pour avoir une polarisation possédant les bonnes unités.

$$P_i = \epsilon_0 \left(\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (2.2)$$

2.1 Spectroscopie linéaire

On parle de spectroscopie linéaire si la puissance de la lumière incidente utilisée est assez faible pour rester dans le régime de réponse linéaire du système. La polarisation sera donnée en ne considérant que le premier terme de la série de Taylor à l'équation 2.2 puisque le matériau est en mesure de compenser le champ électrique externe de façon linéaire. Tous les autres termes d'ordres supérieurs dans la série de puissance seront négligeables ou s'annulent par symétrie. Il est également possible de considérer seulement la réponse linéaire du système dans un cas où les termes supérieurs de la somme ne sont pas forcément tous nuls[11]. On pourrait par exemple vouloir observer la réponse linéaire d'un matériau soumis à un champ électrique intense afin de vérifier la linéarité du système, ce qui peut aussi donner des informations pertinentes sur le

matériau, comme ce sera le cas dans ce travail de maîtrise.

Il existe plusieurs types de spectroscopies linéaires, telles l'absorption ou la réflectance. Sans donner des informations précises sur la dynamique dans les matériaux étudiés, elles sont essentielles afin d'avoir une idée des niveaux énergétiques du matériau étudié. Par exemple, l'absorption est une méthode de base pour être en mesure de connaître les niveaux excités au-dessus de l'état fondamental d'un matériau. C'est une technique robuste qui donne accès à de l'information de base souvent nécessaire avant de pousser l'investigation plus loin.

Les équations présentées précédemment sont valides en régime stationnaire, donc sous l'application d'un champ électrique continu. Or, si l'on souhaite augmenter l'intensité du champ électrique incident sans endommager le matériau étudié, il devient pertinent de penser à utiliser des impulsions lasers comme lumière incidente. En contrôlant la durée des impulsions lasers, il devient possible d'étudier la dynamique dans le matériau sur une échelle temporelle spécifique. En utilisant des impulsions lasers de plus en plus courtes on peut étudier des phénomènes de plus en plus rapides dans des matériaux[12]. Il convient donc de réécrire la polarisation en fonction du temps, pour prendre en considération le fait que la lumière incidente soit sous forme d'impulsions. Pour ce faire, il faut introduire deux concepts importants pour la suite, soit la matrice densité, et l'opérateur dipolaire électrique.

La matrice densité (ρ) est une matrice qui représente un système quantique dans un état dit *mixte*, un ensemble statistique de plusieurs états quantiques. La matrice densité est un outil puissant qui représente tout le système et les différents états accessibles dans ce dernier. D'autre part, l'opérateur dipolaire ($\vec{\mu}$) représente le moment dipolaire électrique pour une transition entre deux états énergétiques. Son carré donne l'intensité de l'interaction entre les deux états. Il peut être lui aussi écrit comme une matrice où chacun des éléments représente le moment dipolaire électrique entre deux états précis. On peut concevoir chacun des éléments de matrice comme la force d'oscillateur entre les deux transitions[13]. En multipliant les matrices, $\vec{\mu} \cdot \vec{\rho}$, on représente l'action de la lumière sur

la matière. Les éléments de $\vec{\mu}$ vont changer les éléments de $\vec{\rho}$: la lumière force des transitions entre différents états électroniques du système. Ainsi, en appliquant l'opérateur dipolaire sur la matrice densité, on est en mesure de voir le système évoluer, puisque l'opérateur dipolaire représente toutes les transitions optiquement permises, et que la matrice densité contient toutes les informations sur le système. Après l'application de l'opérateur dipolaire sur la matrice densité, cette dernière change pour refléter le nouveau système après l'interaction avec la lumière. En répétant cette opération plusieurs fois, on peut voir le système évoluer sous l'action de plusieurs interactions avec la lumière; plusieurs impulsions laser par exemple. De plus, on note que la matrice densité et l'opérateur dipolaire peuvent également être écrit en fonction du temps, de la façon suivante: $\rho(t)$ et $\mu(t)$. Ce sont ces formes qui sont utilisées lorsque l'on traite l'évolution temporelle du système, à l'aide de spectroscopie réalisée avec plusieurs d'impulsions laser.

La polarisation macroscopique dépendant du temps peut être écrite comme la valeur moyenne de l'opérateur dipolaire dépendant du temps appliqué sur la matrice densité initiale du système dépendante du temps, équation 2.3. Les ordres supérieurs de la matrice densité sont donnés par des interactions subséquentes de l'opérateur dipolaire et de la matrice densité décrivant le système après les interactions précédentes. On note que par convention[13], la matrice densité du système à l'équilibre est celle d'un temps infiniment négatif $\rho(-\infty)$, donc avant toute interaction. De plus, le premier temps où l'on applique l'opérateur dipolaire est dénoté t . Ici, comme on traite de spectroscopie linéaire, il n'y aura qu'une seule impulsion appliquée sur le système. On écrit la matrice densité du système au repos $\rho^{(0)}(-\infty)$ et celle après la première impulsion $\rho^{(1)}(t)$.

$$\vec{P}(t) = \text{Tr}(\vec{\mu}\rho(t)) \equiv \langle \vec{H}(t) \rangle \quad (2.3)$$

On peut écrire cette équation sous forme intégrale en faisant l'expansion de la matrice densité par l'équation de Liouville von Neumann ($\frac{d}{dt}\rho_I(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_I(t), \rho_I(t)]$), qui décrit

l'évolution temporelle de la matrice densité si l'hamiltonien de perturbation du système est connu[13, 14]. La perturbation au système, dans le cas d'interaction lumière-matière, peut être définie comme $H_I(t) = -\vec{E} \cdot \vec{\mu}(t)$. En insérant la nouvelle forme de la matrice densité, on réécrit la polarisation comme à l'équation 2.4.

$$\vec{P}^{(1)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_0^{\infty} dt_1 \vec{E}(t-t_1) S^{(1)}(t_1) \quad (2.4)$$

où $S^{(1)}(t_1)$ peut être écrit comme à l'équation 2.5

$$S^{(1)}(t_1) = \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \langle \mu(t_1) [\mu(0), \rho(-\infty)] \rangle \quad (2.5)$$

C'est cette fonction de réponse S qui est à la base de toute la théorie nécessaire pour comprendre et imager la suite des choses. Le commutateur impliqué dans son calcul représente toutes les interactions possibles entre la lumière (μ) et le matériau (ρ). En explicitant chacun des termes de ce commutateur, on peut identifier chacun des termes contribuant au signal final dans l'expérience. En effet, comme la polarisation contient toute l'information relative à la réponse du système, elle va souvent contenir plus d'informations que celle recherchée. Il importe donc de discriminer le signal désiré d'une façon ou d'une autre. Pour ce faire, on doit posséder une façon de représenter tous les signaux émis par le matériau, et de choisir seulement les termes pertinents pour l'étude à accomplir. Il existe plusieurs façons expérimentales pour isoler le signal désiré, et nous y reviendrons plus en détail au chapitre 3. Pour le moment nous allons nous concentrer sur la façon de représenter les signaux émis par le matériau, celle des chemins de Liouville. Il est à noter que les chemins de Liouville, *Liouville pathways*, sont également appelés diagramme de Feynman à deux côtés dans la nomenclature de la spectroscopie non linéaire. Bien que ce ne soit pas réellement des diagrammes de Feynman comme le sous-entend la physique des particules, ce terme est parfois également utilisé en spectroscopie.

Il est beaucoup plus facile d'expliquer cette méthode en se servant d'un exemple, nous allons donc traiter en détails le cas de l'absorption. Débutons par expliciter le

commutateur de la fonction de réponse associée à l'absorption, une technique de spectroscopie linéaire qui nécessite seulement une interaction lumière-matière.

$$\begin{aligned}
S^{(1)}(t_1) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \langle \mu(t_1) [\mu(0), \rho(-\infty)] \rangle \\
&= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \langle \mu(t_1) (\mu(0) \cdot \rho(-\infty) - \rho(-\infty) \cdot \mu(0)) \rangle \\
&= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \langle \mu(t_1) \left(\mu(0) \cdot \rho(-\infty) - \left((\mu(0)^\dagger \cdot \rho(-\infty)^\dagger)^\dagger \right) \right) \rangle \\
&= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \langle \mu(t_1) \left(\mu(0) \cdot \rho(-\infty) - (\mu(0) \cdot \rho(-\infty))^\dagger \right) \rangle
\end{aligned}$$

où la dernière étape est valide car la matrice densité et l'opérateur dipolaire sont toutes deux hermitiens ($A^\dagger = A$).

Parce qu'un terme et son conjugué contribuent au même signal[13], on n'écrit pas le terme *dagger* et on conserve seulement l'autre pour alléger l'écriture. Ainsi, la fonction de réponse de l'absorption peut être écrite comme suit (éq. 2.6).

$$S^{(1)}(t_1) \propto \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \langle \mu(t_1) (\mu(0) \cdot \rho(-\infty)) \rangle \quad (2.6)$$

On peut imaginer cette équation à l'aide du chemin de Liouville, présenté à la figure 2.1. On lit le diagramme de bas en haut, où le bas représente le temps initial du système. L'axe temporel est vertical dirigé vers le haut. Les états projecteurs au centre du diagramme représentent l'état dans lequel se trouve le système. C'est un analogue à la matrice densité. Chaque flèche représente une application de l'opérateur dipolaire, une interaction avec la lumière. Comme l'opérateur dipolaire peut être appliqué sur la matrice densité à gauche ou à droite, les flèches sur le diagramme peuvent interagir à gauche ou à droite. Les flèches qui vont vers le système présentent une absorption et les

flèches qui s'en éloignent présentent une émission. Cette dernière est stimulée suite à une interaction optique. Par exemple, à la figure 2.1, le système est au repos dans l'état $|0\rangle\langle 0|$, puis interagit avec une impulsion lumineuse à gauche, comme dans l'équation, ce qui excite le système et l'amène dans l'état $|1\rangle\langle 0|$. Le système émet ensuite par émission stimulée le signal final, présenté par la flèche pointillée, par convention toujours à gauche, pour éviter la répétition des termes conjugués complexes, qui contribuent au même signal.

Cette façon de représenter le système est tout à fait analogue à l'équation pour la fonction de réponse. On a tout d'abord la matrice densité au repos $\vec{\rho}(-\infty)$ sur laquelle on applique l'opérateur densité à gauche $\vec{\mu}(0)$. Puis, le signal final est toujours représenté par la dernière interaction avec l'opérateur dipolaire, non présent dans le commutateur à la base, et toujours à gauche, ici $\vec{\mu}(t_1)$. Cette dernière interaction présente le signal émis par le système et non pas une autre interaction lumineuse.

Bien entendu, il se peut qu'en appliquant l'opérateur dipolaire sur la matrice densité à gauche on se retrouve avec une émission au lieu d'une absorption. Cela est possible car les mathématiques ne discriminent pas le nombre de termes. Toutefois, au niveau physique, il est impossible qu'un système au repos émette de la lumière. La fonction de réponse permet de considérer toutes les possibilités, mais lors du calcul de l'intégrale avec le champ électrique, la valeur finale de l'intégrale couplée avec un terme physique impossible tombera à zéro, ce pourquoi lors de la représentation avec les chemins de Liouville nous choisissons d'illustrer seulement les termes physiquement possibles.

2.2 Spectroscopie non linéaire

La spectroscopie non linéaire se produit lorsque le champ électrique de la lumière incidente est trop intense pour que la réponse du matériau soit linéaire. Donc, la polarisation macroscopique du matériau ne varie pas de façon proportionnelle à l'intensité du champ électrique appliqué. Lorsque cela se produit, il est possible de sonder les

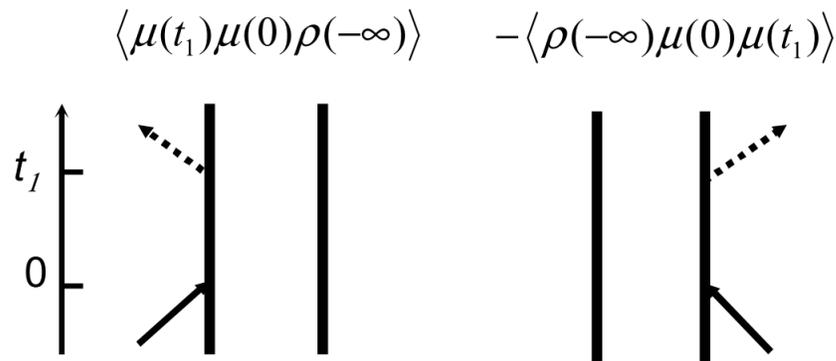


Figure 2.1: **Chemin de Liouville de l'absorption.**

Le système interagit une fois avec la lumière, présentant une technique de spectroscopie linéaire, de $\chi^{(1)}$. Le diagramme à droite présente l'adjoint du terme de gauche, et n'est habituellement pas représenté par convention.[13, 14]

ordres supérieurs de la susceptibilité. Cela permet d'avoir accès à un tout autre ensemble de phénomènes qui se produisent seulement lorsque la réponse du matériau est non linéaire. On peut donc en tirer plus d'informations sur la réponse du matériau en présence de champ électrique, de lumière. On peut par exemple penser à la génération de seconde harmonique, qui est causé par un effet dit de χ^2 . Ce phénomène se produit lorsque le matériau combine deux photons incidents pour en émettre un seul d'énergie deux fois plus élevée. Dans ce cas, la réponse du matériau varie avec le carré du champ électrique. Plus l'intensité est élevée, plus la probabilité de combiner deux photons augmente. Il est également à noter que l'on ne peut observer de la génération de seconde harmonique que dans des matériaux non invariants sous symétries, tel le quartz et le phosphate de monopotassium. Il est donc essentiel d'avoir la bonne combinaison de puissance et matériau afin d'observer ce phénomène.

Dans le cas de la spectroscopie non linéaire, la polarisation devient le résultat d'une somme (équation ??). Chaque ordre de polarisation donne lieu à des phénomènes différents, il devient donc intéressant d'étudier un seul ordre à la fois dans certains cas, afin de bien comprendre la dynamique du matériau. Chaque ordre de spectroscopie permet d'observer des phénomènes différents et de mieux comprendre certains phénomènes spé-

cifiques. C'est pourquoi il est pertinent d'utiliser plusieurs techniques de spectroscopie différentes, pour différents ordres de susceptibilité pour obtenir le plus d'information possible sur le matériau étudié.

Il est à noter que pour des matériaux isotropes, les polarisations d'ordre pair s'annulent par symétrie. Cela est causé par le fait que la polarisation doit changer de signe quand le champ électrique change de direction. On a donc que $P_i^{(2)} = \epsilon_0 \left(\chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \right) = -\epsilon_0 \left(\chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \right)$ et comme tous les termes impliqués sont positifs, $P_i^{(2)}$ doit être nul. On peut généraliser aux polarisations pairs. Dans le cas où la polarisation n'est pas le signal total observé, comme pour l'expérience de spectroscopie non linéaire au coeur de projet de maîtrise, on peut observer les signaux d'ordre pair. On peut par exemple regarder le photocourant produit par un matériau plutôt que la polarisation émise.

En suivant le même cheminement mathématique que pour la spectroscopie linéaire, mais cette fois en admettant plusieurs interactions lumière-matière ordonnées dans le temps et ne se chevauchant pas, on obtient les équations suivantes. La polarisation macroscopique reste la même que dans le cas linéaire à l'équation 2.3. En procédant de la même façon à l'aide de l'équation de Liouville von Neumann [13, 14], on peut réécrire sous forme intégrale la polarisation macroscopique, équation 2.7.

$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \dots \int_0^\infty dt_1 E(t-t_n) E(t-t_n-t_{n-1}) \dots E(t-t_n-\dots-t_1) S(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) \quad (2.7)$$

où $S^{(n)}(t_n, \dots, t_1)$, la fonction de réponse peut être écrite comme à l'équation 2.8

$$S^{(n)}(t_n, \dots, t_1) = \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \langle \vec{\mu}(t_n + \dots t_1) [\vec{\mu}(t_{n-1} + \dots + t_1), \dots [\vec{\mu}(0), \vec{p}(-\infty)] \dots] \rangle \quad (2.8)$$

De façon tout à fait analogue au cas de la spectroscopie linéaire, c'est en exprimant le commutateur qu'on obtient toutes les interactions possibles entre la lumière et la matière.

La grande différence résulte dans le fait qu'il peut y avoir plusieurs interactions lumière-matière, si par exemple on se retrouve avec plusieurs impulsions consécutives. De plus, comme l'opérateur dipolaire peut encore une fois agir à gauche ou à droite, il existe une grande possibilité de *chemins optiques* possibles. Par un exemple, considérons la polarisation de 3^e ordre avec trois impulsions lasers et explicitons tous les termes de la fonction de réponse. La polarisation de 3^e ordre est aussi connue sous le nom de mélange de quatre ondes: les trois impulsions lasers et l'onde émise par le matériau.

$$\begin{aligned}
S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1 + 1) [\vec{\mu}(t_2 + t_1), [\vec{\mu}(t_1), [\vec{\mu}(0), \vec{\rho}(-\infty)]]] \rangle \\
S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \{ \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \vec{\mu}(t_2 + t_1) \vec{\mu}(t_1) \vec{\mu}(0) \vec{\rho}(-\infty) \rangle \Rightarrow R_4 \\
&\quad - \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \vec{\mu}(t_2 + t_1) \vec{\mu}(t_1) \vec{\rho}(-\infty) \vec{\mu}(0) \rangle \Rightarrow R_1^* \\
&\quad - \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \vec{\mu}(t_2 + t_1) \vec{\mu}(0) \vec{\rho}(-\infty) \vec{\mu}(t_1) \rangle \Rightarrow R_2^* \\
&\quad + \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \vec{\mu}(t_2 + t_1) \vec{\rho}(-\infty) \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t_1) \rangle \Rightarrow R_3 \\
&\quad - \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \vec{\mu}(t_1) \vec{\mu}(0) \vec{\rho}(-\infty) \vec{\mu}(t_2 + t_1) \rangle \Rightarrow R_3^* \\
&\quad + \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \vec{\mu}(t_1) \vec{\rho}(-\infty) \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t_2 + t_1) \rangle \Rightarrow R_2 \\
&\quad + \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \vec{\mu}(0) \vec{\rho}(-\infty) \vec{\mu}(t_1) \vec{\mu}(t_2 + t_1) \rangle \Rightarrow R_1 \\
&\quad - \langle \vec{\mu}(t_3 + t_2 + t_1) \vec{\rho}(-\infty) \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t_1) \vec{\mu}(t_2 + t_1) \rangle \} \Rightarrow R_4^*
\end{aligned}$$

On se retrouve avec 8 termes, dont la moitié peut être exprimée comme le conjugué complexe d'un autre terme. On a donc 4 termes non nuls à considérer plutôt qu'un seul comme la spectroscopie linéaire. Les chemins de Liouville de ces quatre termes non nuls sont présentés à la figure 2.2.

En ajoutant plus d'impulsions, ou différent type de sources lumineuses incidentes, pulsée ou continue par exemple, on se retrouve vite fait avec des dizaines, voir des centaines de termes non nuls à considérer. Cela devient très rapidement complexe, mais

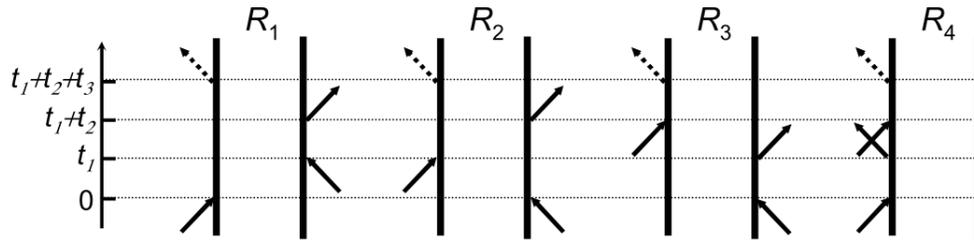


Figure 2.2: **Chemins de Liouville de la polarisation de 3e ordre.**

Le système interagit trois fois avec la lumière avant d'émettre le signal final, présentant une technique de spectroscopie non linéaire de $\chi^{(3)}$. Les flèches représentent les interactions lumière-matière et la flèche pointillée représente l'émission du signal final, ici la polarisation. [14]

d'autant plus précis. Il est donc possible de conceptualiser plusieurs expériences différentes de spectroscopie multidimensionnelle et de les modéliser avec les chemins de Liouville pour être en mesure de sonder différentes dynamiques d'un même système, et ainsi accroître la connaissance que nous en avons.

Cependant, si l'on s'attarde un peu plus à l'intégrale entière pour une expérience de spectroscopie non linéaire comportant plusieurs champs électriques, on peut se rendre compte qu'il y a beaucoup plus de termes que ceux représentés seulement par le calcul de la fonction de réponse. En effet, en considérant par exemple trois champs électriques oscillant selon un cosinus et en décomposant chacun des termes en deux exponentielles oscillant à différentes fréquences, on se retrouve avec 6 termes: $E_1 \cos(\omega_1 t) \cdot E_2 \cos(\omega_2 t) \cdot E_3 \cos(\omega_3 t) = (e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t}) \cdot (e^{i\omega_2 t} + e^{-i\omega_2 t}) \cdot (e^{i\omega_3 t} + e^{-i\omega_3 t})$. Comme ces 6 termes interagissent 3 fois avec le matériau, on se retrouve avec $(6^3 \cdot \text{le nombre de termes dans la fonction de réponse})$ ce qui donne énormément de possibilités. Toutefois, il est possible de réduire grandement ce nombre de termes par quelques approximations physiques.

- La première est causés par le fait expérimental qu'en utilisant des impulsions, il est possible de discriminer l'ordre temporel des impulsions. Si les impulsions lasers sont plus courtes que le temps qui les séparent, alors elle sont ordonnées dans le temps et ne se chevauchent pas. Cela permet de considérer seulement un champ

électrique pour la première interaction, un deuxième pour la suivante, etc. au lieu de considérer l'action possible de tous les champs avec la matière.

- La deuxième réside dans l'approximation du champ tournant. Dans cette approximation, on se place dans un référentiel qui tourne à la fréquence du champ électrique. Lors de l'interaction d'une impulsion avec la matière, cela crée une réponse qui oscille à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Ainsi, si on se place dans un référentiel qui tourne à la fréquence du champ électrique, près de $\omega \approx \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\hbar}\right)$, on est en résonance. Cela signifie qu'il y a une composante du champ électrique (par exemple $+\omega$) qui va osciller lentement et l'autre composante ($-\omega$) va osciller beaucoup plus rapidement. En résumé, dans le référentiel de l'onde tournante, toutes les fréquences sont modifiées par l'ajout de ω , laissant un terme du champ électrique constant et l'autre terme qui oscille à deux fois la fréquence initiale. Cela permet de ne pas considérer la moitié des termes, ceux qui oscillent rapidement, compte tenu de leur contribution nulle à l'intégrale.
- Finalement, on peut encore discriminer des termes par l'accord de phase. En ajoutant un vecteur d'onde à chacun des termes du champ électrique, chaque interaction va porter dans sa phase un vecteur d'onde du genre $\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3$, toujours dans le cas de trois impulsions. Cela signifie que le signal final se propage dans une direction précise donnée par le vecteur d'onde final \vec{k} . On peut donc se servir de ce fait pour construire la géométrie de l'expérience de façon à isoler le signal voulu en détectant dans la direction \vec{k} . Il est à noter aussi que le signal émis dans la direction du vecteur d'onde parallèle à celui énoncé plus haut, $\vec{k}' = -\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ sera nul à cause de l'approximation de l'onde tournante, puisqu'un seul des signes de la phase survit dans cette approximation. Pour toutes les paires de vecteurs d'onde, un seul signe survit.

En utilisant ces approximations, il est possible de réduire le nombre de termes à considérer.

En connaissant bien un matériau, donc ses niveaux d'énergie de façon précise, il est possible de modéliser la réponse du système. Puisque la fonction de réponse détient toute l'information de l'interaction entre la lumière et la matière, il suffit de connaître la lumière et le matériau. La lumière est généralement bien connue et caractérisée tandis que le matériau est souvent ce que l'on cherche à connaître. Si l'on est en présence d'un matériau assez simple, donc sans couplage, alors le calcul de la fonction de réponse est aisé. C'est dans le cas où il y a un couplage entre différents états, entre différents niveaux d'énergie causé par l'hamiltonien du matériau, que le tout se complique grandement. Comme il a été dit auparavant, il est impossible de forcer une transition de relaxation de manière optique. Ainsi, on doit considérer qu'entre chaque impulsion laser, le système a le temps d'évoluer par couplage, créant ainsi de nouveaux états et une nouvelle distribution de charges dans le matériau. C'est la matrice densité du système qui a le temps de changer entre chaque impulsion laser à cause de l'interaction lumière-matière mais aussi par relaxation à cause du couplage. C'est en étudiant l'évolution de la matrice densité que nous sommes en mesure d'étudier la fonction de réponse du système permettant ainsi d'étudier le matériau. C'est ce couplage qui est mal compris et qui devient pertinent d'étudier de façon expérimentale, pour pouvoir mieux comprendre les matériaux complexes à la fine pointe de la technologie. Au prochain chapitre nous parlerons des différents techniques de spectroscopies bidimensionnelles qui nous aident à en connaître plus sur ces matériaux présentant ce genre de comportement.

CHAPITRE 3

SPECTROSCOPIES BIDIMENSIONNELLES

La spectroscopie multidimensionnelle est un moyen robuste et novateur d'obtenir des informations sur la dynamique ultrarapide d'un système. Elle peut révéler des informations précieuses quant à la corrélation entre différents états, ainsi que sur la décohérence homogène et inhomogène du système. En laboratoire, nous avons développé la technique qu'Andy Marcus a été le premier à mettre en place, la spectroscopie en modulation de phase [16]. Cette technique permet de mesurer un signal de population de 4^e ordre. Nous allons traiter plus en détail de notre méthode après une introduction théorique plus générale, suivi d'un survol des différents types de spectroscopies bidimensionnelles utilisées de nos jours.

Présentons un peu plus en détail la technique du mélange de quatre ondes, aussi brièvement présenté comme la polarisation de 3^e ordre au chapitre précédent (2). On parle d'un mélange à quatre ondes puisque le système interagit avec 3 impulsions et émet par la suite un signal, ce qui cause un mélange de 4 ondes différentes.

C'est à partir de ce mélange à 4 ondes que l'on a défini les deux termes les plus importants en spectroscopie multi-dimensionnelles, soit les termes rephasant et non rephasant. Ils sont essentiels afin d'isoler l'élargissement homogène et inhomogène, qui donnent tout deux des informations supplémentaires sur le système. Commençons par observer le cas du terme dit rephasant puis le terme non rephasant.

Supposons l'interaction de 3 impulsions avec un certain matériau. Avant l'action de la lumière, le système se trouve dans l'état fondamental, soit un état pur ou une population $(|0\rangle\langle 0|)$. Après l'action d'une impulsion, le système se trouve dans un état mixte ou une cohérence $(|0\rangle\langle m|$ par exemple). Cela cause une oscillation du signal à la différence d'énergie entre les deux états. Puis, il se peut que suite à la deuxième interaction, le système se trouve à nouveau dans un état de population $(|m\rangle\langle m|)$. Si à la

troisième interaction le système est amené dans un état de cohérence, et que la phase du signal évolue dans le sens opposé qu'après la première interaction, on parle de signal rephasant. Cela rappelle le phénomène d'écho de photons [1, 15]. Lorsqu'on parle de terme non rephasant, c'est que la phase évolue dans la même direction. On considère toutefois le même chemin optique, donc les mêmes états après chacune des interactions, ce n'est que la direction de la phase qui détermine si l'on parle de terme rephasant ou non rephasant.

On peut voir l'interaction des trois impulsions avec le matériau à la figure 3.1. On peut voir le signal total osciller à la différence d'énergie entre les deux niveaux de cohérence. Durant le temps T on peut voir que le signal relaxer sans oscillations car le système se trouve dans un état de population. On ne voit pas d'oscillations puisque la différence d'énergie entre les deux niveaux est nulle.

En observant la polarisation de troisième ordre, on observe un signal non linéaire cohérent, dans une direction bien précise imposée par les vecteurs d'ondes des impulsions laser, on observe une radiation cohérente. Comme le signal non linéaire est causé par l'influence de trois sources cohérentes, la radiation émise par le matériau sera cohérente elle aussi. Cela se produit seulement si à la fin de l'interaction avec les trois impulsions, le système se trouve dans un état de cohérence. Ainsi, comme mentionné au chapitre 2, les polarisations non linéaires d'ordre pair sont nulles, à cause de la considération des signes comme déjà expliqué, mais aussi que ce n'est que dans le cas où l'état final est un état de cohérence qu'on peut observer un signal non linéaire comme décrit par la polarisation de troisième ordre par exemple.

Cependant, il est possible d'utiliser un ordre de polarisation pair afin d'obtenir d'autres informations sur un certain matériau. Il est certain que nous ne pourrons pas observer un signal de polarisation non linéaire, pour les raisons expliquées plus haut. Toutefois, avec un nombre pair d'impulsions, il est possible d'amener le système dans un état final de population. Dans un état de population, le système va émettre de la lumière de façon isotrope et non cohérente, par émission spontanée. Cela est causé par la relaxation des

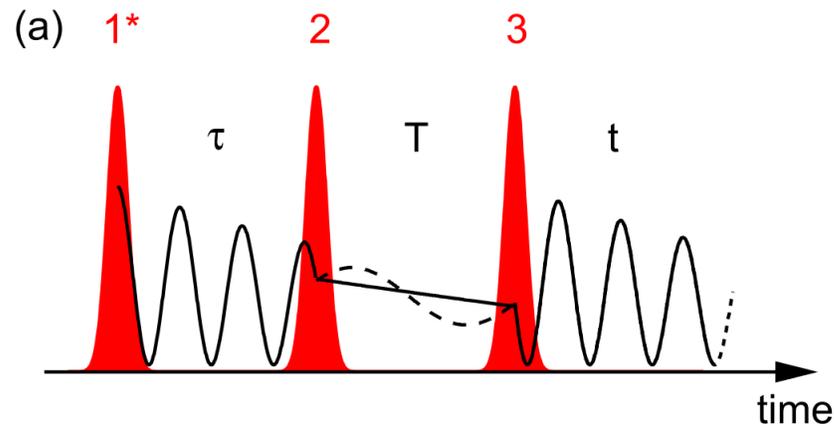


Figure 3.1: **Interaction lumière matière pour un signal de mélange de quatre onde dans le cas du terme rephasant.**

On présente ici la phase de la polarisation en fonction du temps suite à l'action de trois impulsions laser. Le terme est dit rephasant car il y a une évolution de phase contraire entre le temps τ et le temps t . Le terme non rephasant ferait évoluer la phase dans la même direction.[15]

excitons dans le matériau et on peut relier les deux phénomènes de façon proportionnelle [16]. Ainsi, en utilisant un ordre de polarisation pair, on arrive quand même à extraire des informations sur le matériau. On peut donc étudier le signal de photoluminescence de l'échantillon par exemple, afin d'observer les corrélations entre les états qui produisent un tel signal. Toutefois, comme le signal est émis de façon isotrope, on doit trouver une autre façon que la géométrie de l'expérience pour isoler le signal étudié. La modulation de phase est un moyen robuste d'isoler un tel signal et nous en parlerons plus en détail dans ce qui suit.

3.1 Différentes approches expérimentales

Il existe plusieurs façons d'effectuer une expérience de spectroscopie électronique bidimensionnelle et dans la section suivante nous en présenterons les grandes lignes ainsi que les avantages et inconvénients pour les méthodes les plus populaires [17].

Method	Benefits	Drawbacks	Bandwidth limitations	Bandwidths used in various demonstrations ^a
Standard interferometer	Broadband	Motorized delays can cause time zero uncertainties and timing errors Requires either active stabilization to achieve linearly spaced time delays or high-precision time-delay measurements Rephasing and nonrephasing spectra are not acquired simultaneously Requires phasing to obtain absorptive spectra	Limited only by optical components (beam splitters, mirrors)	724–875 nm (178) 765–805 nm (88)
Diffractive optics	High passive phase stability, ease of alignment and heterodyne detection	Requires phasing to obtain absorptive spectra Rephasing and nonrephasing spectra are not acquired simultaneously	Limited by overlapping octaves and optical components (grating efficiency, mirrors, etc.)	505–585 nm (92) 500–580 nm (179) 575–615 nm (95) 510–610 nm (26) 735–830 nm (21) 500–690 nm (96) 540–600 nm (33) 258–270 nm (152) Pump 199–202 nm, probe 260–275 nm (22)
Pulse shaping	Phase cycling to remove scatter and separate signals Automatic absorptive spectra in pump-probe geometry No uncertainty in interpulse pump delay Phase locking allows spectra to be collected in fewer time steps	Polarization control may be difficult, depending on pulse shaper and geometry May require phasing to obtain absorptive spectra, depending on geometry Pulse shapers can be lossy	Likely limited by pulse shaper Often limited by coatings for spatial-light-modulator shapers	750–850 nm (107) 590–710 nm (63) Pump 470–540 nm, probe 425–825 nm (139) Pump 303–329 nm, probe 250–720 nm (140)

Fluorescence-detected 2D Fourier transform via phase modulation	<p>Insensitive to mechanical/phase instabilities</p> <p>1/f noise suppressed by lock-in detection</p> <p>No need for phasing data</p> <p>Single element detector, facilitating use with high-repetition-rate laser sources</p>	<p>Requires the construction of reference signals</p> <p>Requires an additional motorized time delay to be scanned</p>	Likely limited by acousto-optic modulators	<p>570–640 nm (36)</p> <p>312–333 nm (20)</p>
Single shot	<p>Reduced acquisition time, insensitive to laser noise</p>	<p>Requires separate recording of rephasing and nonrephasing signals</p> <p>Requires phasing to obtain absorptive spectra</p> <p>Laser spatial mode quality requirements are more stringent</p> <p>Requires a 2D camera to record the spatial dimension</p>	Limited only by optical components (beam splitters, mirrors)	<p>760–860 nm (130)</p> <p>Pump 600–815 nm, probe 500–810 nm (180)</p> <p>750–900 nm (131)</p>
All reflective approaches	Broadband	<p>Requires phasing to obtain absorptive spectra, depending on geometry</p> <p>May have reduced phase stability, depending on exact approach used</p> <p>Rephasing and nonrephasing spectra are not acquired simultaneously</p> <p>Motorized delays can cause time zero uncertainties</p>	Limited only by optical components (beam splitters, mirrors)	<p>520–700 nm (104)</p> <p>570–638 nm (100)</p> <p>555–645 nm (101)</p> <p>283–292 nm (19)</p>
Birefringent interferometer (TWINS)	<p>Collection in a partially rotating frame allows spectra to be collected in fewer time steps</p> <p>Compensates for group delay</p> <p>Dispersion introduced by changing the wedge thickness over a time scan</p> <p>Permits pump-probe geometry measurements without the need for a pulse shaper</p>	<p>Cannot implement phase cycling or modulation of single pulses in a pulse pair</p> <p>Motorized delays can cause time zero uncertainties and timing errors</p>	Limited only by optical components (beam splitters, mirrors)	833–1,110 nm (125)

Figure 3.2: **Grandes lignes des différentes méthodes expérimentales de spectroscopie électronique bidimensionnelle.**

Ce tableau présente les grandes lignes des différentes approches expérimentales possibles pour l'implantation d'une technique de spectroscopie bidimensionnelle en citant brièvement les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes. Le tableau présente également les longueurs d'ondes utilisables et donne les mots clés de la théorie à la base de chacune des expériences.[17]

3.2 Modulation de phase

La technique de modulation de phase[16, 27] est robuste puisqu'elle permet d'isoler efficacement le signal étudié en géométrie colinéaire. Utiliser cette géométrie permet de ne pas travailler dans une géométrie particulière afin d'observer le signal non linéaire. Le champ créé par le matériau sous l'influence des impulsions lasers n'est pas émis dans une direction bien précise donnée par le vecteur d'onde. Pour isoler le signal non cohérent émis par le matériau, Marcus et coll.[16] proposent d'utiliser la technique de modulation de phase. Cette approche implique de moduler une partie des impulsions laser à une fréquence connue, et l'autre partie à une autre fréquence, afin de pouvoir travailler dans un régime de double modulation. En double modulation, on observe le signal désiré à la somme ou à la différence des deux fréquences utilisées. Cela impose que le signal observé provienne bien de l'influence des deux fréquences, donc de tout le système dans notre cas, et pas seulement une partie de la lumière incidente. Comme la radiation émise par l'échantillon n'est pas cohérente, on ne pourrait pas se fier sur la phase du signal. Comme elle est isotrope, on ne pourrait pas se fier à la géométrie du système pour l'isoler. En modulant les impulsions lasers, on s'assure que le signal recherché sera lui aussi modulé selon ces fréquences prédéfinies. La somme et la différence des deux fréquences utilisées sont celles auxquelles nous pourrions observer la relaxation des excitons dans le matériau étudié. À la figure 3.3 est présenté le schéma du montage expérimental en laboratoire. Nous nous servirons de cette figure afin de bien expliquer le fonctionnement de l'expérience.

3.3 Spectroscopie bidimensionnelle et expérience

Dans cette section sera présenté en détails le montage expérimental de spectroscopie bidimensionnelle utilisé en laboratoire dans le cadre de ce projet. Nous suivons les impulsions laser de leur création par le laser PHAROS jusqu'à leur arrivée sur l'échantillon en passant par chacun des appareils et optiques nécessaires à la réalisation de cette expérience. Une représentation du montage est présenté à la figure 3.3 et une schématisation

de la détection l'est à la figure 3.4.

Le laser PHAROS est basé sur le fonctionnement d'un amplificateur régénératif. Cette technique est utilisée pour obtenir une forte amplification d'impulsions laser de courte durée (picoseconde ou femtoseconde). Le milieu de gain étant placé dans un résonateur optique possédant un interrupteur optique permet de contrôler le nombre de passages dans le milieu de gain. C'est ce nombre de passages qui détermine le facteur d'amplification total. Les impulsions initialement envoyée dans l'amplificateur régénératif proviennent d'un oscillateur.

À la sortie du PHAROS se trouve un amplificateur paramétrique optique non colinéaire (NOPA). C'est à l'aide de ce dernier que l'on arrive à obtenir les impulsions laser avec lesquelles travailler. On envoie la sortie du PHAROS (à 1030nm) sur un cristal afin de générer de la lumière blanche. Puis, on superpose cette lumière blanche et la troisième harmonique de la pompe sur deux cristaux consécutifs, afin d'amplifier la lumière blanche. On obtient ainsi des impulsions que nous pouvons modifier selon les besoins, en changeant la longueur du parcours de la lumière et l'angle des cristaux. On peut générer des impulsions de quelques nanomètres de large jusqu'à des impulsions de très large bande (environ 100 nm), dépendant des besoins de l'expérience.

Juste avant l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle, on utilise également un procédé de balayage de phase d'interférence intra-impulsion multiphotonique (MI-IPS), qui permet d'ajuster la phase de chacune des longueurs d'onde afin de réduire la durée temporelle du pulse le plus possible. Ce dispositif est composé d'un cristal liquide en géométrie 4f [37]. En générant la seconde harmonique de la lumière blanche, on peut procéder à une autocorrélation. En optimisant la phase de chacune des longueurs d'onde de façon à maximiser le signal de la deuxième harmonique, on raccourcit le plus possible la durée des impulsions, pour les ramener à une durée de moins de 30 femtosecondes habituellement.

À la sortie de ces 3 appareils, le faisceau laser principal est par la suite divisé en

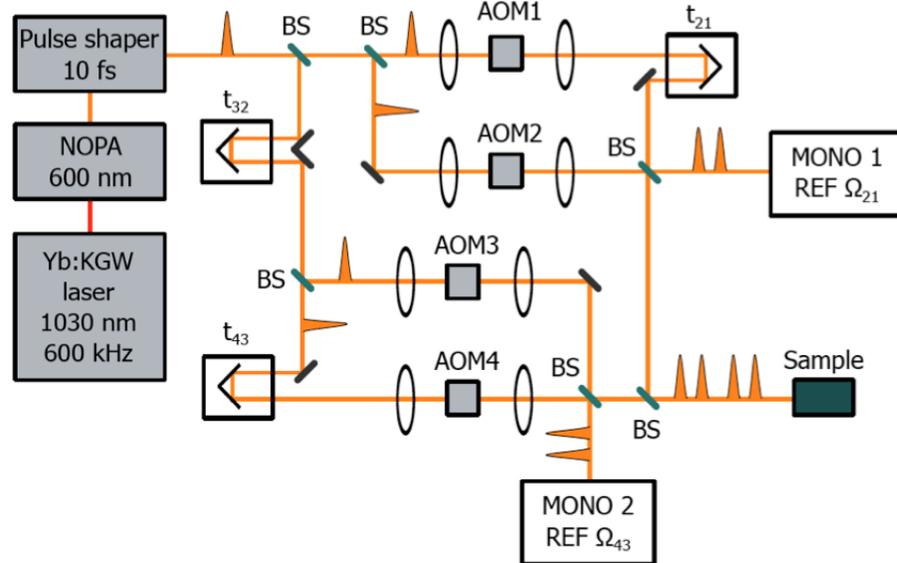


Figure 3.3: **Montage expérimental de spectroscopie bidimensionnelle en modulation de phase.**

Le schéma représenté le montage expérimental de l'expérience de spectroscopie électronique en modulation de phase. La première boîte grise en bas à gauche représente le laser qui envoie les impulsions à un NOPA pour modifier la largeur de bande et l'intensité des impulsions. Puis, les impulsions passent par le *pulse shaper*, correspondant à notre MIIPS pour modifier la forme des impulsions. Le faisceau laser principal est divisé en 4 bras égaux par des lames séparatrices (BS). Dans chaque bras on retrouve des cellules acousto-optique permettant la modulation de phase sont dénotées (AOM) et des délais temporels (t_{21}, t_{32}, t_{43}) pour changer le temps entre chaque impulsions. On se sert de spectromètres (MONO REF Ω_{21} et MONO REF Ω_{43}) pour réduire la fréquence oscillation du signal observé, permettant d'étudier les phénomènes très rapides. On recombine ensuite les faisceaux à l'aide de lames séparatrices et on envoie les quatre impulsions sur l'échantillon (SAMPLE). Suite à ce dernier, on détecte le signal désiré à l'aide de la sonde voulue (pas représenté sur le schéma). [28]

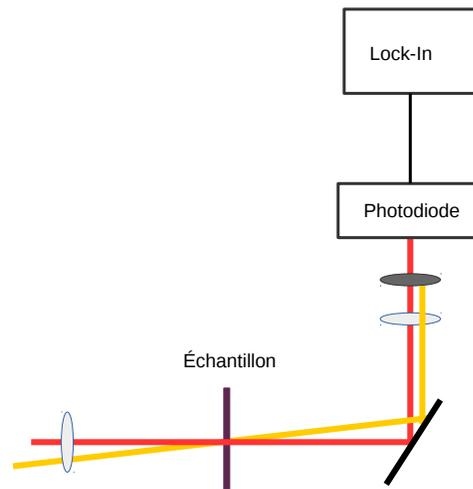


Figure 3.4: **Montage expérimental de spectroscopie bidimensionnelle en détection d'absorption photo-induite.**

On présente ici ce qui est à la suite du montage de la figure 3.3. La ligne jaune représente le montage de spectroscopie bidimensionnelle et la ligne rouge représente le deuxième laser nécessaire à la réalisation d'une expérience d'absorption photo-induite. L'échantillon est représenté par la ligne mauve. Une superposition parfaite des 2 faisceaux lasers est nécessaire pour la bonne réussite de cette expérience. La détection se fait à l'aide d'une photodiode. Le filtre devant la photodiode coupe tout à fait le laser de la pompe, en laissant passer la sonde afin de voir un changement dans la transmission.

deux à l'aide d'une lame séparatrice. Les deux chemins ainsi créés constituent ce que l'on appelle les bras du système. Chaque bras est séparé encore une fois en deux, afin de créer les quatre impulsions nécessaires au fonctionnement de l'expérience. Chacun de ces chemins optiques possède le même nombre d'optiques afin de ne pas modifier la phase d'une impulsion sans changer les autres par exemple. Chaque impulsion traverse un modulateur acousto-optique, qui permet contrôler la différence de fréquence entre les impulsions de chaque paire [29, 30]. On impose la fréquence de modulation des deux paires d'impulsions. Chaque bras du système possède ainsi une fréquence définie. Dans chaque bras du système se trouve un interféromètre de Mach Zender, permettant de varier le temps entre chaque impulsions dans chaque bras. Ces deux interféromètres sont nichés à l'intérieur d'un troisième, de façon à pouvoir varier le délai temporel entre les deux paires, entre les deux bras du système. C'est ce délai qui est supplémentaire, comme indiqué dans le résumé présenté à la section précédente. De cette façon, il est possible de contrôler individuellement le délai temporel entre chaque impulsion. On recombine ensuite de façon colinéaire les paires d'impulsions, puis les deux bras du système, afin d'avoir un train de 4 impulsions colinéaires à envoyer sur l'échantillon étudié. On se sert également de spectromètres afin de vérifier la fréquence de modulation de chaque paire d'impulsions et d'ainsi construire le signal de référence. Cela permet aussi de résoudre la fréquence d'oscillation du signal observé. Ces fréquences de référence sont envoyées à un amplificateur à détection synchrone afin de pouvoir étudier les signaux à la somme et à la différence de ces fréquences.

C'est en variant le délai entre chacune des impulsions que nous parvenons à construire les cartes bidimensionnelles révélatrices des corrélations entre les états. En variant le temps, on obtient une carte temporelle où les deux axes sont les délais entre les impulsions 1 et 2 (t_{21}), et 3 et 4 (t_{43}). On fixe généralement le temps entre les deux bras du système (t_{32}) pour l'expérience en laboratoire. Cela permet d'obtenir une carte bidimensionnelle pour différent t_{32} précis. Le temps t_{32} est important pour voir s'il y a des oscillations dans le temps de population, donc pour observer la présence de fluctuations de la population d'excitons après les deux premières impulsions [31]. Ceci indiquerait

que ce n'est pas une population pure. Normalement, si c'est vraiment un état de population pur, on n'observera pas d'oscillations, mais simplement une diminution du signal à mesure que t_{32} devient grand, de façon conforme à la relaxation du système. Toutefois, il se peut qu'en étant à la même énergie, par exemple $|m\rangle\langle m|$, un de ces états possède également de l'énergie vibrationnelle ou d'un autre type (ici dénotée E'), $|m\rangle\langle m + E'|$. Cela signifie qu'il y aura un léger décalage en énergie, et comme ce ne serait pas un état de population pur, on va observer de légères oscillations dans le temps t_{32} .

Le résultat brut obtenu par une mesure de spectroscopie d'excitation bidimensionnelle en modulation de phase est une carte bidimensionnelle où les axes sont temporels. Un exemple de résultats brut est présenté à la figure 3.5.

En prenant la transformée de Fourier des deux axes temporels, on obtient une carte en énergie où l'axe des abscisses, associé à t_{21} , représente l'énergie d'excitation du matériau, donc quels sont les états qui ont absorbé la lumière incidente. L'axe des ordonnées, associé à t_{43} , représente quant à lui les états qui ont émis le signal observé par photocourant, absorption photo-induite, photoluminescence ou autre. On peut donc facilement observer les corrélations entre les états du système en recherchant la présence de pics hors-diagonaux qui représentent une corrélation entre ces deux états. Cela signifie que ce ne sont pas les mêmes états qui absorbent et qui émettent la lumière. On peut donc supposer dans certains cas l'influence du fameux couplage hamiltonien que l'on cherche à étudier depuis le début de ce travail.

On utilise les spectromètres pour détecter les références pour connaître les fréquences auxquelles détecter le signal, mais aussi dans le but de ralentir les oscillations du système. En effet, lorsque le système se trouve dans un état de cohérence, soit pendant le temps t_{21} et t_{43} normalement, le signal oscille à la différence d'énergie entre les deux états constituant la cohérence. Or, si la différence d'énergie entre les deux états n'est pas très petite, les oscillations du signal seront trop rapides pour que l'on puisse détecter quelque chose. De telles oscillations imposent de varier le temps t_{21} et t_{43} à des intervalles vraiment très petits, donc de bouger les délais des interféromètres de Mach

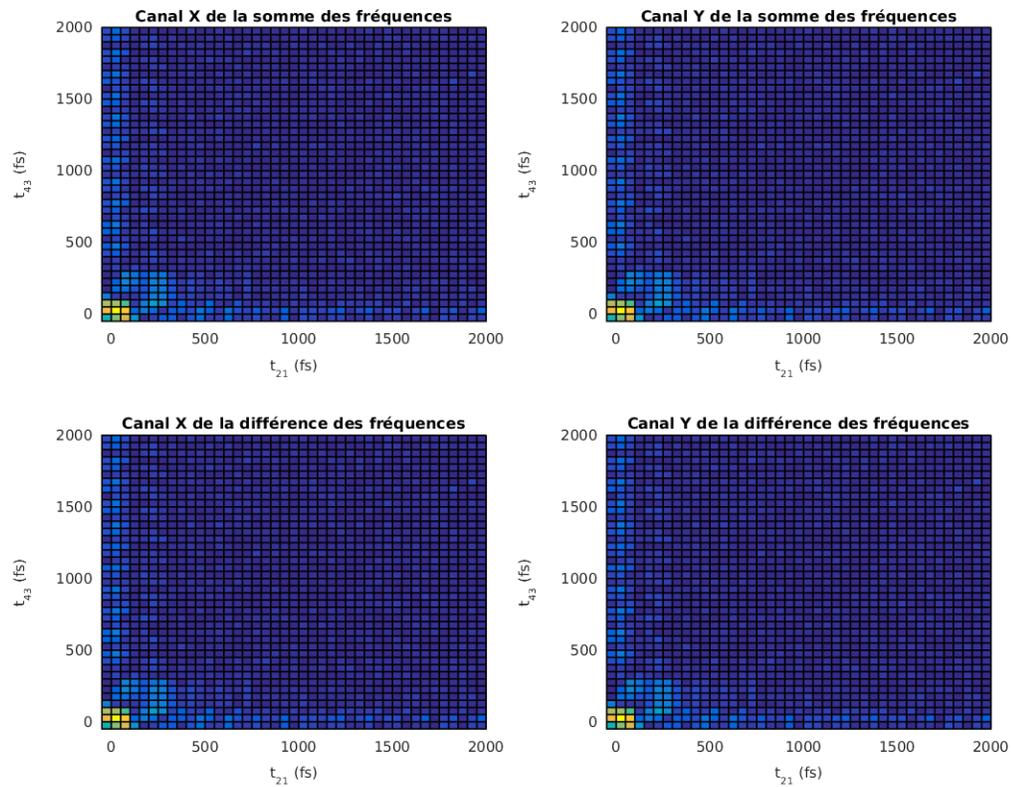


Figure 3.5: **Exemple de résultat brut**

Ces données ont été obtenues à l'aide de l'expérience de spectroscopie d'excitation bidimensionnelle en modulation de phase à l'aide d'une sonde quelconque. On y représente l'intensité du signal observé en fonction du délai temporel entre chaque paire d'impulsion. On peut observer à temps zéro ($t_{21} = 0$ et $t_{43} = 0$) que l'intensité du signal est maximale. On peut également voir à de long temps entre les impulsions de chaque paire qu'il y a des oscillations lentes sur toute la plage visible, témoignant que nous ne sommes pas en présence d'une population pure après l'action de 2 impulsions.

Zander sur des distances trop petites pour avoir une bonne précision et pour être réalisées au niveau de l'ingénierie de tels délais. Il y aurait beaucoup trop de bruit dans le signal pour être en mesure de détecter quoi que ce soit car on ne peut bouger les délais à des fractions assez petites de longueurs d'onde pour observer tout un cycle du signal. On aurait donc un point par cycle de sélectionné un peu au hasard, rendant possible la détection du signal. La façon de passer par dessus ce problème est de se servir des spectromètres pour observer les références, et envoyer ces références à l'amplificateur à détection synchrone. De cette façon, comme la phase du signal oscille rapidement, mais que la phase de la référence oscille rapidement également, le signal total va osciller à la petite différence de fréquence entre les deux, permettant de détecter un signal. [16].

En observant un spectre bidimensionnel, on peut tirer plusieurs informations supplémentaires à la présence de corrélation. Il est possible de relier la largeur du pic central dans le sens opposé à la diagonale à l'élargissement homogène du système. La relaxation homogène du système est due au temps de vie des espèces étudiées. Ainsi, en observant cette largeur pour certains spectres, on arrive à extraire le temps de vie des espèces étudiées [32, 33]. De façon analogue, l'étalement du pic central de façon parallèle à la diagonale peut être relié à l'élargissement inhomogène du système, qui regroupe toutes les perturbations extrinsèques au matériau qui déstabilisent le système. Ainsi, plus le pic central est allongé dans le sens de la diagonale, plus le système est perturbé à cause de contacts avec le monde extérieur. En plus des corrélations, les largeurs homogènes et inhomogènes d'un système nous renseignent sur la dynamique des matériaux.

En recomposant le signal afin de créer les cartes bidimensionnelles, on a accès aux informations concernant l'amplitude et la phase du signal. Il est possible de tracer la partie réelle et la partie imaginaire de ce signal. On peut également reconstituer le signal provenant seulement des termes rephasant et non rephasant. Il est également possible de tracer la somme des termes rephasant et non rephasant, qu'on appelle la fonction de corrélation totale[28]. On associe la partie réelle de la fonction de corrélation totale à l'absorption du système et la partie imaginaire à la dispersion. Donc, avec 1 seul spectre

bidimensionnel, on a en réalité accès à au moins 6 différents spectres (partie réelle et imaginaire des termes rephasants, non rephasant et de la fonction de corrélation totale) qui fournissent de l'information sur la dynamique du matériau.

Il est important de noter qu'il est possible d'utiliser plusieurs sondes avec cette technique, ce qui la rend encore plus puissante et robuste. On a parlé ici de radiation non cohérente émise de façon isotrope par le matériau, mais il est possible de sonder la population d'excitons différemment. Si l'échantillon est préparé comme une cellule solaire, il est possible de mesurer le courant électrique créé par ce dispositif. Comme le courant peut-être relié au nombre de charges libres, on peut également le relier au nombre d'excitons, et ainsi voir quels sont les états qui absorbent la lumière et quels sont les états qui produisent les charges qui serviront à produire un courant. C'est justement la possibilité d'utiliser différentes sondes qui permet de réaliser un projet de maîtrise comme celui-ci. En comparant les résultats expérimentaux avec l'utilisation de la sonde d'absorption photo-induite à ceux obtenus par d'autres sondes, comme celle de la photoluminescence par exemple, on a directement accès à une preuve de la faisabilité d'implémenter cette nouvelle sonde.

CHAPITRE 4

ABSORPTION PHOTO-INDUITE BIDIMENSIONNELLE

Nous avons conclu dans le chapitre précédent que la spectroscopie bidimensionnelle est une méthode adéquate qui permet de détecter les corrélations entre les états excités et les produits finaux. Dans le cas précis de l'expérience en laboratoire, c'est une spectroscopie bidimensionnelle d'excitation en modulation de phase qui est utilisée. À l'aide des quatre impulsions, on peut sonder la population de 4^e ordre ($\chi^{(4)}$) de matériaux en photoluminescence et en photocourant. Comme le problème initial est de mieux comprendre la dynamique de relaxation hamiltonienne dans des matériaux, on se concentre sur les produits finaux et différentes façons de les sonder. Comme l'absorption du matériau reste la même puisque la même source lumineuse est utilisée pour exciter le matériau, les mêmes états sont excités par la plage spectrale accordable du laser utilisé. Il importe donc de se concentrer sur les différentes sondes possibles.

En général, lorsqu'on veut dresser le portrait d'un matériau inconnu, les techniques de base sont l'absorption et la photoluminescence. Ainsi, on peut connaître quels sont les états qui absorbent et quels sont les états qui émettent. Comme cela est un premier contact robuste avec le matériau, nous voudrions être en mesure de faire la même chose avec les espèces intéressantes et sondables du problème étudié, soit les états après la relaxation par l'hamiltonien. En utilisant une sonde de photoluminescence couplée à l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle, on sonde la photoluminescence de tous les états qui peuvent émettre, donc également de ceux après la relaxation causée par l'hamiltonien du système. On peut donc observer la photoluminescence des états étudiés. Il ne manque plus qu'une façon d'observer l'absorption de ces états, et c'est par l'absorption photo-induite que nous allons y arriver. Avant d'en introduire le concept couplé à l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle, commençons par en présenter le concept de base.

4.1 Introduction à l'absorption photo-induite

L'absorption photo-induite est une expérience de type *pompe-sonde*, ou *pump-probe* en anglais. C'est une technique de spectroscopie non linéaire de troisième ordre ($\chi^{(3)}$). Cette expérience, et toutes celles du genre pompe-sonde, requiert deux interactions lumière-matière. La première sert à exciter le matériau et la deuxième sert à le sonder. Le genre d'expérience sur lequel nous allons nous baser pour développer la nouvelle sonde de spectroscopie bidimensionnelle requiert que nous ayons 2 sources lumineuses. La première sera en résonance avec l'absorption du matériau et la deuxième sera en résonance avec la transition des états étudiés, post-relaxation hamiltonienne, et leurs états excités. Il est toutefois à noter qu'il est possible d'effectuer des mesures d'absorption photo-induite à l'aide de différentes sources lumineuses. On pourrait par exemple utiliser une lampe blanche comme pompe, comme sonde, ou les deux, dépendant de ce que l'on désire observer.

Une version simpliste d'une expérience de ce genre peut être modélisée à l'aide d'un système à trois niveaux. La pompe excite le matériau de son état fondamental $|0\rangle$ à son état excité $|1\rangle$ et la sonde permet d'aller sonder la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, où la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ n'est pas en résonance avec la pompe et la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ n'est pas en résonance avec la sonde. Donc, ce n'est que par l'interaction avec la pompe et la sonde, que le système peut se retrouver dans l'état $|2\rangle$. Un tel système est présenté à la figure 4.1.

Au niveau expérimental, il y a plusieurs façons différentes de réaliser cette expérience selon ce que l'on désire étudier. Une façon typique consiste à utiliser une source monochromatique comme pompe, qu'elle soit de type laser ou non, que l'on accorde au centre du spectre d'absorption du matériau étudié. De cette manière, on est certain que le maximum de lumière incidente sera absorbé par le matériau pour avoir le plus grand nombre possible d'états pouvant être excités à nouveau à des niveaux supérieurs par la sonde. Puis, on envoie de la lumière blanche afin de voir quelles longueurs d'onde seront absorbées par les états excités préalablement créés. De cette façon, on sonde

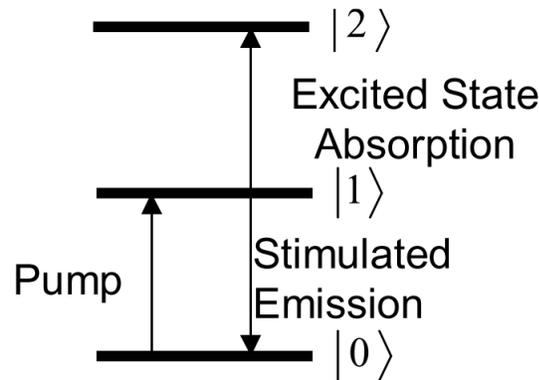


Figure 4.1: **Modèle à trois niveaux pour illustrer l'absorption photo-induite.**

La pompe est en résonance avec la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ et la sonde est en résonance avec la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$. Seule l'action des deux sources lumineuses combinées au bon moment peut donner un signal de PIA. [14]

les transitions du type $|1\rangle \rightarrow |n\rangle$ où $|n\rangle$ représente un état de plus haute énergie que l'état $|1\rangle$. Ainsi, une mesure d'absorption photo-induite est une mesure du changement en transmission, tout comme l'est l'absorption. Ce qui différencie l'absorption de son homologue photo-induite, c'est que nous devons effectuer le ratio entre le changement en transmission et la transmission elle-même. En effet, tout comme l'absorption classique où l'on doit diviser le spectre de la lumière transmise par le spectre de la lumière incidente de façon à obtenir les bons coefficients d'absorption sur toute la plage du spectre, nous devons faire le même genre de calcul pour l'absorption photo-induite. Or, ici l'intensité de la source lumineuse incidente n'est pas ce qui va nous intéresser. Comme nous voulons mesurer l'absorption des états excités, c'est l'intensité de la transmission que nous devons prendre en considération. Une façon de faire consiste à mesurer le changement de transmission et à le diviser par la transmission, tel que présenté à l'équation 4.1, pour avoir les bons coefficients d'absorption photo-induite.

$$PIA \equiv \frac{\Delta T}{T} \quad (4.1)$$

On peut représenter les signaux obtenus comme au chapitre 2. À l'aide chemins de Liouville et en éliminant les termes contribuant au même signal à l'aide de la discrimi-

nation du conjugué complexe, de l'ordre temporel défini, de l'approximation du champ tournant et de l'accord de phase on se retrouve avec 6 termes contribuant au signal total émis par le matériau. Ces six termes sont présentés à la figure 4.2.

Un signal d'absorption photo-induite sera donc négatif. En effet, si une transition du genre $|1\rangle \rightarrow |n\rangle$ est causée par la lumière de la sonde, la transmission va diminuer, comme des photons seront absorbés. Le changement en transmission sera donc négatif, créant ainsi un creux dans le spectre d'absorption photo-induite. Ce sont les termes de droite dans la figure 4.2 qui contribuent au signal d'absorption photo-induite. Si au contraire on observe un pic positif, cela est dû au blanchiment de l'état fondamental, ou à l'émission stimulée, représentés par les schémas au centre et à gauche dans la figure 4.2. Dans les deux cas, la transmission est plus grande, causant ainsi un changement positif dans la transmission. L'émission stimulée se trouve où est normalement le signal de photoluminescence, étant donné que cette émission stimulée est causée par une désexcitation suite à une absorption. Le signal du blanchiment de l'état fondamental se trouve là où l'absorption se trouve normalement [34].

Une façon d'effectuer une mesure d'absorption photo-induite est d'utiliser une pompe monochromatique et de scanner une large bande de longueurs d'onde avec la sonde. Expérimentalement, une autre façon utilise une pompe à large bande et une sonde monochromatique. De cette façon, on fixe la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ mais on laisse toute la liberté de transition électronique entre l'état $|0\rangle$ et l'état $|1\rangle$. Cela est donc une bonne technique dans le cas où l'on ne connaît pas exactement quel état du plus bas niveau d'énergie amène à l'état $|1\rangle$. Cela est également utilisé dans le cas du problème central de ce projet de maîtrise, où l'on connaît très bien la transition $|\text{état fondamental}\rangle \rightarrow |\text{état excité}\rangle$ et la transition $|\text{état à transfert de charges}\rangle \rightarrow |\text{état à transfert de charges excité}\rangle$ mais où l'on ne connaît pas précisément la transition $|\text{état excité}\rangle \rightarrow |\text{état à transfert de charges}\rangle$, qui peut être possible par exemple par un couple hamiltonien dans le cas d'un système à quatre niveaux, rendant donc cette transition optiquement insondable.

Au point de vue temporel, il est possible de faire de l'absorption photo-induite en

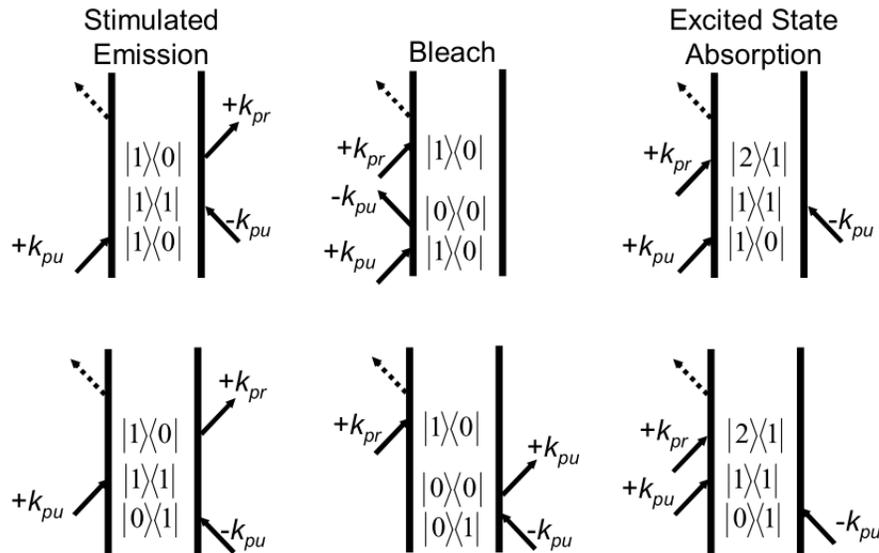


Figure 4.2: **Chemins de Liouville pour l'absorption photo-induite.** On peut voir les différents chemins optiques causés par l'émission stimulée, le blanchiment de l'état fondamental et l'absorption photo-induite. [14]

régime stationnaire ou alors ce qu'on appelle de l'absorption photo-induite transitoire. La première façon utilise de la lumière continue et permet de sonder les espèces à plus long temps de vie tels les triplets ou les polarons. Il est également possible de faire de l'absorption photo-induite en régime quasi continu, en modulant la lumière incidente de la pompe et de la sonde à l'aide de hacheurs mécaniques. On sonde ainsi l'état d'équilibre du matériau. Comme la modulation causée par le ou les hacheurs est beaucoup plus lente que le temps de vie des espèces les plus longues, on parle de régime quasi continu. Travailler en régime quasi continu permet d'éliminer beaucoup de bruit de fond car cela permet d'isoler le signal désiré à l'aide d'une modulation de phase simple ou double[35]. Toutefois, il est intéressant de sonder des espèces au temps de vie beaucoup plus court. Cela peut être fait en absorption photo-induite transitoire[36]. Ceci consiste au même genre d'expérience que l'absorption photo-induite continue, donc deux sources lumineuses envoyées sur un échantillon, mais cette fois, ces sources lumineuses seront pulsées. Plus courte est la durée temporelle des impulsions, plus grande sera la résolution. On peut utiliser l'absorption photo-induite transitoire pour sonder des espèces à

court temps de vie comme les excitons par exemple.

4.2 Développement de l'expérience

Comme mentionné plus haut, le but de cette expérience est d'utiliser le signal d'absorption photo-induite comme sonde de spectroscopie bidimensionnelle. Nous allons donc implanter cette sonde à l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle déjà en place. La différence majeure, et le défi de ce projet réside dans le fait que l'absorption photo-induite requiert deux sources lumineuses. L'expérience bidimensionnelle joue le rôle de pompe et un laser accordable continu joue le rôle de sonde. Nous superposons les deux faisceaux lasers et pouvons détecter le bon signal. L'expérience réalisée est une expérience de $\chi^{(3)}$, car la réponse du matériau ne dépend pas de la phase de la sonde.[9]

Il a été choisi d'utiliser un laser accordable de type titane-saphir pour avoir une grande flexibilité au niveau de la plage spectrale atteignable. Ce laser est la sonde, et les 4 impulsions laser du système de spectroscopie bidimensionnelle agissent en tant que pompe. Nous sommes donc en train de sonder une transition très précise de type $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$. Nous voulons exciter le plus intensément possible et le plus largement possible l'échantillon, en fonction de son spectre d'absorption initial, de façon à avoir le plus d'espèces excitées possible. Cela augmente le signal d'absorption photo-induite. Il est possible de modifier le spectre des impulsions laser afin d'exciter le centre du spectre d'absorption de l'échantillon, de façon plus ou moins large selon les besoins. Ensuite, le laser continu est utilisé pour sonder une seule transition. Autrement dit, on identifie l'énergie du niveau à exciter pour observer une transition d'énergie précise imposée par la longueur d'onde choisie du laser Ti:Saph.

4.3 Matériaux candidats

Comme mentionné, cette expérience permet de sonder des espèces qui ont une absorption photo-induite bien définie. Ainsi, lorsqu'on connaît bien l'absorption photo-induite d'un matériau, mais que la dynamique des charges dans le matériau est méconnue, l'expérience d'absorption photo-induite bidimensionnelle apporte de nouvelles informations sur la dynamique du système. La dynamique du système peut être connue par l'entremise de l'étude des corrélations entre les états excités et l'intensité du signal d'absorption photo-induite, donc des produits finaux[16]. Par exemple, le phénomène de fission d'états singulets en états triplets, très présent dans le pentacène et ses dérivés, laisse perplexe la communauté scientifique quant à la nature de la dynamique entre les états de spin singulet et les états de spin triplets. Cependant, il est très aisé d'exciter les états singulets avec une source lumineuse, et il est aussi aisé d'observer le signal d'absorption photo-induite des états triplets dissociés, qui ont plusieurs transitions bien définies entre un état triplets de plus basse énergie et des niveaux triplets d'énergie supérieure. Ainsi, en utilisant l'absorption photo-induite bidimensionnelle, nous serions en mesure de voir quels états singulets produisent un plus fort signal d'absorption photo-induite, donc quels états singulets se couplent le plus fortement à quels états triplets. Cela permettrait d'en connaître un peu plus sur la dynamique du phénomène.

Plusieurs phénomènes du genre où l'hamiltonien du système induit un couplage entre deux états possèdent une dynamique peu connue. Dans le cas précis de cette expérience, nous voulons simplement démontrer que la nouvelle sonde est un bon outil d'étude de ce genre de système. Ainsi, le but n'est pas de découvrir de la nouvelle science, mais bien de concevoir et implanter une nouvelle sonde. Nous avons donc choisi d'utiliser le système polymérique appelé PCDTBT:PCBM, d'appellation chimique Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole]: Phenyl-C61-butyric acid methyl ester, qui possède un signal d'absorption photo-induite très intense et bien connu. Si l'expérience fonctionne bien, en comparant la photoluminescence bidimensionnelle et l'absorption photo-induite bidimensionnelle du matériau, on devrait

être en mesure d'observer le même spectre. Dans le cas de ce matériau particulier, les signaux de l'absorption photo-induite et de la photoluminescence proviennent des mêmes produits finaux. Ainsi, puisque l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle montre les corrélations entre les états excités et les produits finaux, on devrait donc observer la même signature, donc essentiellement la même carte 2D, avec les mêmes pics et la même efficacité quantique, quelle que soit la sonde choisie. Ayant réussi à démontrer que cela est bien le cas, cela devient une preuve expérimentale que cette nouvelle méthode d'étude de matériaux fonctionne bel et bien.

4.4 Expérience d'absorption photo-induite bidimensionnelle

Suite à l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle en modulation de phase, il s'agit de construire l'expérience d'absorption photo-induite, donc d'ajouter une nouvelle source lumineuse. Comme mentionné plus haut, l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle joue le rôle de la pompe, et le laser accordable de type Ti:saphir joue de rôle de la sonde. Afin d'optimiser la création d'états excités, nous avons centré le spectre du laser autour de 590 nm, de façon à être centrés sur le maximum du spectre d'absorption du PCDTBT:PCBM. De plus, l'absorption photo-induite de l'échantillon est assez large et plate, de sorte que nous pouvons utiliser une large bande de longueurs d'onde pour le laser monochromatique Ti:Saph. Nous avons choisi de travailler avec la longueur d'onde 747 nm de façon arbitraire puisque le changement de longueur d'onde n'influçait ni les spectres obtenus, ni l'intensité du signal. Nous rappelons que cette sonde est ajoutée à la toute fin de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle, à la figure 3.3.

La configuration de l'expérience a été conçue de façon non colinéaire en transmission. Toutefois, la superposition des deux faisceaux lasers est cruciale pour le bon succès de l'expérience. L'expérience a donc été conçue de façon à faire passer les deux faisceaux lasers par la même lentille pour à avoir le plus petit angle possible entre les faisceaux à la surface de l'interface, améliorant ainsi le plus possible la superposition à la surface de l'échantillon. Afin d'être certain de la superposition, un trou de 100 μm fut

utilisé, correspondant grossièrement à la taille de la pompe au point focal. Un schéma de cette partie de l'expérience est présenté à la figure 3.4.

4.5 Détails expérimentaux

Pour assurer la plus grande stabilité de l'échantillon, l'expérience fut réalisée sous vide. L'échantillon est placé dans un porte-échantillon à l'intérieur d'une petite chambre sous vide. Le tout est placé sur une plateforme mobile, pour permettre un ajustement plus fin. L'ajustement est tout d'abord fait à l'aide du trou de $100\ \mu\text{m}$, également placé à l'intérieur de la chambre, puis la chambre entière est déplacée pour permettre d'amener la surface de l'échantillon au point de superposition.

Dans le tableau 4.I sont présentés tous les détails expérimentaux de l'expérience. Le calcul des valeurs pour la taille du rayon des faisceaux laser est présenté à la section 5.3.2. Les rayons ont été mesurés à la surface de l'échantillon.

4.5.1 Détecteur

Les détecteurs utilisés pour les deux différentes mesures, soit pour la photoluminescence et l'absorption photo-induite, ont chacun leur particularité et sensibilité qui les rendent adéquats pour le genre de signal. Dans le cas de l'absorption photo-induite, le détecteur devait être assez précis pour être sensible aux petites fluctuations dans la transmission, sans toutefois être près de son niveau de saturation. Une photodiode a été choisie dans ce cas.

Une étude plus détaillée de la pertinence d'utiliser ces détecteurs est présentée à la section 5.3.1.

4.5.2 Lasers

La partie pompe de l'expérience est générée par la sortie du montage de spectroscopie bidimensionnelle (voir section 3.3).

Température	300K
Pression	sous vide
Durée des impulsions laser	17 femtosecondes
Rayon de la pompe	$27 \pm 1 \mu\text{m}$
Rayon de la sonde	$62 \pm 5 \mu\text{m}$
Angle entre les deux faisceaux lasers	≈ 5 degrés
Longueur focale de la lentille	7.5 cm
Taille du trou d'alignement	$\approx 100 \mu\text{m}$
Temps d'acquisition	$1000 \frac{\text{ms}}{\text{point}}$
Détecteur pour absorption photo-induite	Photodiode
Détecteur pour PL	Compteur de photons à multipixels

Tableau 4.I: **Détails expérimentaux relatifs aux mesures d'absorption photo-induite et de la photoluminescence.**

Le laser sonde de l'expérience est un laser continu de type titane-saphir est pompé par un laser continu de type Nd:YVO₄ qui émet à 532 nm. La cavité du laser titane-saphir peut être modifiée de façon à changer la longueur d'onde sortie. Le laser peut émettre entre 740 et 800 nm environ.

4.5.3 Échantillons

Les échantillons de PCDTBT:PCBM ont été préparés de la façon suivante, dans une proportion 1 pour 4. Une solution de PCDTBT est d'abord préparée, à une concentration de 8mg par ml. La solution de PCDTBT est brassée pendant quelques heures à une température de 60 Celsius. Puis, on ajoute à 0.5ml de la solution de PCDTBT 16 mg de PCBM, en ajustant les volumes pour avoir un ratio 1 pour 4. Le mélange est ensuite brassé pendant quelques heures à une température de 60 Celsius. Par la suite, la solution est déposée à l'aide d'une pipette de verre sur un substrat de quartz à 40 Celsius. On laisse l'échantillon humide déposé sur la plaque chauffante, le tout couvert d'un bécber jusqu'à ce que la solution soit sèche, formant ainsi un film de PCDTBT:PCBM d'environ une centaine de microns d'épaisseur.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce chapitre seront présentés les résultats de ce mémoire. Une description de l'analyse utilisée pour obtenir les spectres bidimensionnels en énergie est présentée à la section 5.1. Par la suite, les spectres bidimensionnels obtenus à l'aide de deux différentes sondes sont présentés à la section 5.2. Une longue discussion sur la validité des résultats obtenus, en plus d'une analyse plus poussée pour appuyer la discussion est présentée à la section 5.3. Nous concluons finalement à la section 5.4.

5.1 Analyse

Comme il a été mentionné au chapitre 3, le résultat brut obtenu par une mesure de spectroscopie d'excitation bidimensionnelle en modulation de phase est une carte bidimensionnelle où les axes sont temporels. Afin d'obtenir le graphique en énergie, il faut effectuer une transformée de Fourier sur les données brutes. Cependant, il convient de faire une analyse supplémentaire préalable à la transformée de Fourier pour obtenir des cartes énergétiques plus parlantes. La méthode utilisée pour chaque traitement de données brutes pour obtenir leur spectre bidimensionnel est la suivante.

- On commence par fixer le maximum d'intensité du signal linéaire, qui correspond avec la position du temps zéro, soit quand une paire d'impulsions est superposée temporellement. Il y a donc un temps zéro pour chaque bras, $t_{21} = 0$ et $t_{43} = 0$, et un pour le temps $t_{32} = 0$. L'amplificateur à détection synchrone possède assez de canaux pour pouvoir observer un signal à la fréquence f_1 , à f_2 , à $f_1 + f_2$ et à $f_1 - f_2$. On se sert des deux signaux linéaires, ceux détectés à f_1 et à f_2 , provenant des démodulateurs de l'amplificateur à détection synchrone. En se servant du signal pour chacune des fréquences individuelles, on se retrouve avec deux signaux linéaires et en prenant le maximum d'intensité de chacun, on

positionne le temps zéro dans les deux dimensions.

- Ayant fait cela, on peut enlever les temps négatifs des données brutes. En effet, en laboratoire on fait varier le délai temporel entre une paire d'impulsions sur une plage un peu plus large que nécessaire. Afin d'avoir le temps zéro de chaque bras dans le scan, nous débutons par légèrement inverser l'ordre des impulsions en imposant un délai interimpulsion négatif avant de les ramener de la façon conventionnelle, s'assurant ainsi d'avoir scanné le maximum de l'intensité du signal, à temps zéro. Ayant enlevé les temps négatifs on se retrouve à positionner le maximum d'intensité du signal à (0,0). On enlève les temps négatifs des scans expérimentaux pour conserver l'ordre des impulsions. On enlève ainsi le signal où les impulsions lasers ne sont pas dans le bon ordre.
- Par soucis de simplicité et d'élégance des données finales, on ajuste la longueur des vecteurs des données, de façon à ce que les résultats finaux soient carrés. Par exemple, si le temps zéro avait été déplacé d'un nombre différent de femtosecondes dans un bras par rapport à l'autre, en enlevant les temps négatifs on se retrouve à avoir des vecteurs de différente longueur dans les deux dimensions. On enlève donc les dernières données à la fin du vecteur le plus long.
- Par la suite, on doit ajuster la phase des signaux de façon à ce qu'à temps zéro, tout le signal soit dans un seul des axes, par exemple dans le canal X. Pour y arriver, on multiplie par un facteur $e^{-i\theta}$ les deux signaux non linéaire, soit la somme et la différence. Cela est fait dans le but d'isoler correctement les signaux en phase et hors phase.
- On ajoute ensuite des zéros à la fin des vecteurs de données. Cela permet de lisser les données suite à la transformée de Fourier. On n'ajoute pas de nouvelle information, c'est simplement un artifice mathématique afin d'avoir de plus beaux résultats.
- On ajoute une fonction fenêtre aux données, pour lisser la coupure entre la fin des données et les débuts des zéros. Sans raison particulière, cette fonction est un

polynôme du sixième degré. Cette fonction ressemble à une fonction marche, tout en offrant une pente assez douce pour la jonction entre les données et les zéros. On ajuste où on coupe avec cette fonction compte tenu des données.

- On fait la transformée de Fourier sur les données ainsi modifiées.
- Finalement, on ajuste les axes d'énergie avec la longueur d'onde de référence. Comme les oscillations des différents signaux oscillent à la différence de fréquence entre la fréquence optique du signal et la fréquence de la référence, on place le temps zéro vis-à-vis l'énergie des références. Cela permet d'avoir les bons axes suite à la transformée de Fourier.

En effectuant cette analyse pour les résultats bruts obtenus en laboratoire, on obtient beaucoup d'informations sur le matériau étudié. Nous pouvons tracer 6 graphiques différents à partir d'une même série de mesures, 6 graphiques présentant tous les informations différentes. En effet, comme on obtient de l'information sur la phase du signal, il est donc possible de tracer la partie réelle et la partie imaginaire de chacun des signaux observés. Cela permet d'observer l'absorption et la dispersion du matériau à travers la partie réelle et imaginaire de la fonction de corrélation totale. En effet, en faisant la somme des signaux rephasant et non-rephasant, on obtient la fonction de corrélation totale. Cette somme, si on en prend la partie réelle, annule chaque partie dispersive des termes rephasant et non-rephasant, traçant ainsi l'absorption du matériau étudié. Par le même principe, on peut observer la dispersion du matériau en prenant la partie imaginaire de la fonction de corrélation totale.

5.2 Résultats

Nous présentons dans les sections suivantes, les résultats obtenus en laboratoire, après l'analyse décrite précédemment. Ces mesures furent prises dans les conditions suivantes, soit à température pièce et sous vide. La puissance de la pompe était d'environ $370 \mu\text{W}$ lorsqu'à intensité maximale et la puissance de la sonde était d'environ 1.2 mW . Le temps de population entre les deux paires d'impulsions était de 50 femtosecondes.

Les fréquences des deux paires d'impulsions étaient de 14000 Hz pour la première paire et de 6783 Hz pour la deuxième. Le spectre laser utilisé dans les deux mesures est superposé en haut des deux graphiques respectifs.

5.2.1 Photoluminescence bidimensionnelle

À la figure 5.1 on peut observer la photoluminescence bidimensionnelle. On voit la partie réelle de la fonction de corrélation totale. On peut voir un maximum à 2.12 eV (585 nm), où se trouve environ le maximum du spectre d'absorption de l'échantillon.

5.2.2 Absorption photo-induite bidimensionnelle

À la figure 5.2 on peut observer la photoluminescence bidimensionnelle. On voit la partie réelle de la fonction de corrélation totale. On peut voir un maximum à (2.05, 2.12) eV ou (605, 585) nm, où se trouve environ en y le maximum du spectre d'absorption de l'échantillon.

5.3 Discussion

Avant de pousser plus loin l'interprétation des graphiques présentés ci-dessus, il est primordial de vérifier la validité de ces résultats. Pour éliminer toute sources de faux résultats, nous voulons tout d'abord nous assurer de la validité de la réponse des détecteurs utilisés. Une fois que cela est fait, nous voulons nous assurer également de la validité de la réponse de l'échantillon. Une fois que nous nous aurons vérifié ces deux sources d'erreurs importantes, nous pourrons poser un avis concernant la validité des résultats. Compte tenu de la sensibilité très élevée du détecteur utilisé pour la photoluminescence, nous allons débiter par vérifier la linéarité de la réponse des détecteurs. Par la suite, nous allons également vérifier la réponse linéaire de l'échantillon, et discuter des conséquences dans le cas où cette réponse n'est pas linéaire.

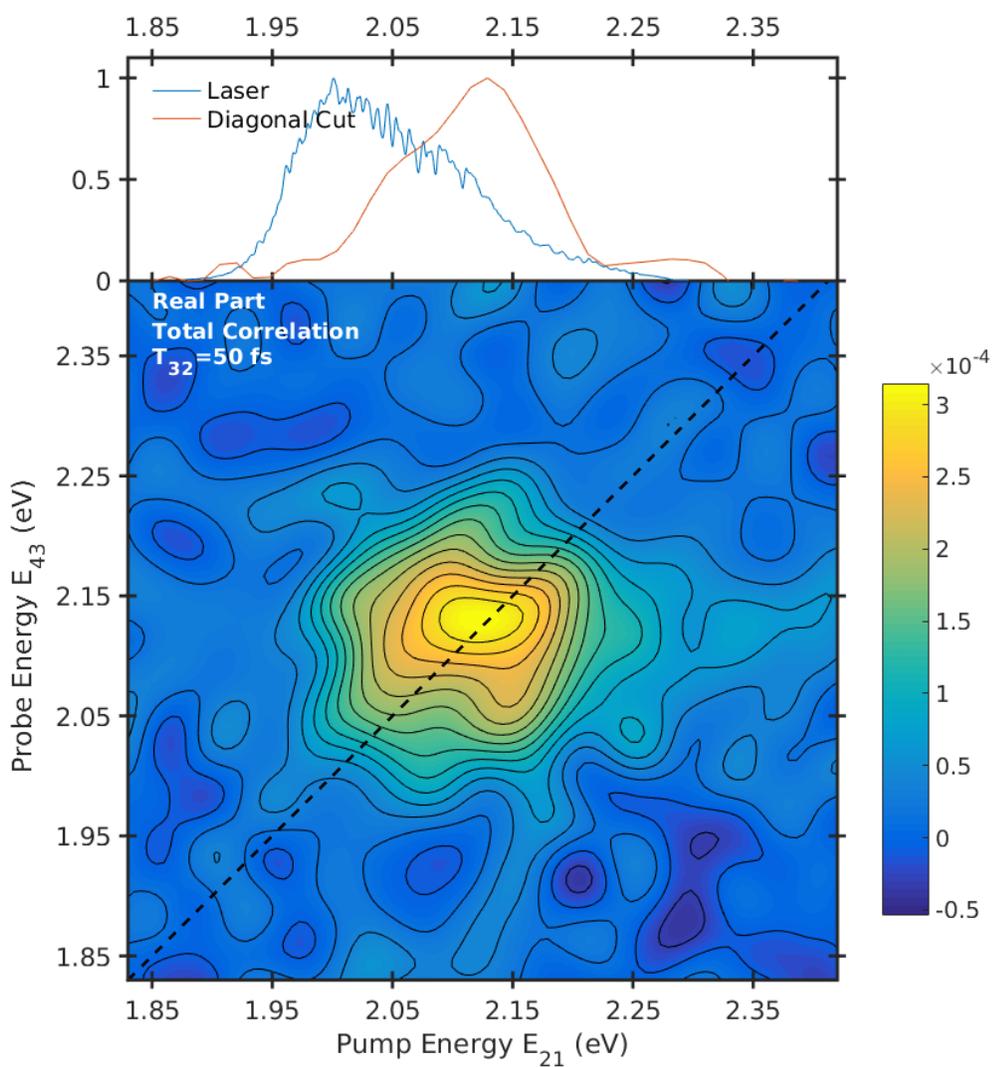


Figure 5.1: **Partie réelle de la fonction de corrélation totale de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle avec l'absorption photo-induite utilisée comme sonde.**

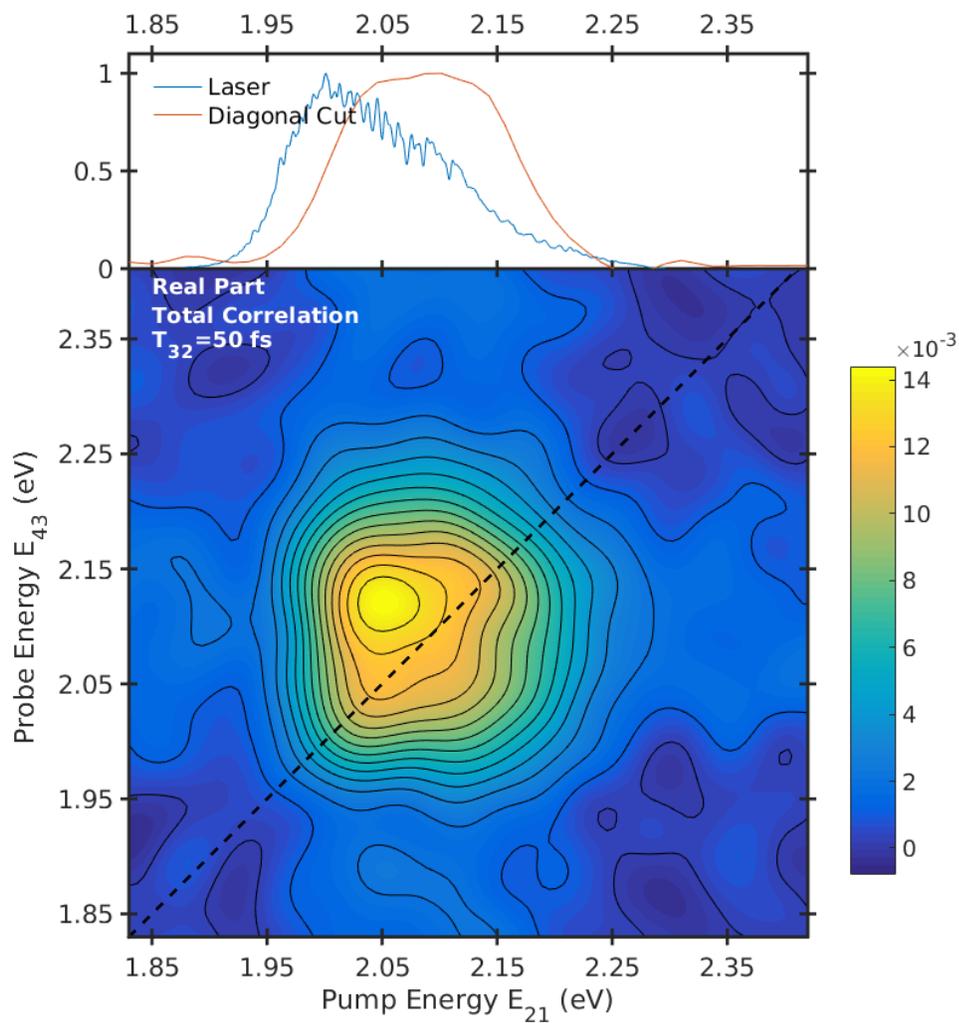


Figure 5.2: **Partie réelle de la fonction de corrélation totale de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle avec la photoluminescence utilisée comme sonde.**

5.3.1 Linéarité des détecteurs

Afin de vérifier la linéarité des détecteurs, nous avons mesuré l'intensité du signal détecté pour différentes puissances incidentes sur le détecteur. Les différentes puissances furent déterminées par l'ajout de différents filtres à densité neutre devant le détecteur, après l'échantillon. En utilisant des filtres, nous avons donc une gamme de facteurs d'intensité maximale du signal assez grande pour vérifier la linéarité. L'intensité du signal est calculée en additionnant tous les points d'un scan d'un signal linéaire (à f_1 ou à f_2) pour une puissance donnée. Cela revient à faire l'intégrale du signal linéaire, une façon plus exacte d'avoir une idée de la linéarité que si l'on avait pris seulement le maximum d'intensité à temps zéro par exemple. Cela est dû au fait qu'avec les légers décalages inévitables dans les temps zéro, il se peut que le scan n'ait pas mesuré un point exactement à temps zéro, mais de part et d'autre du maximum d'intensité. Dans les figures 5.3 et 5.4 sont présentés les résultats pour les deux détecteurs utilisés: une photodiode pour l'absorption photo-induite et un compteur de photons à multi-pixels (MPPC) pour la photoluminescence. Les incertitudes proviennent de la variance calculée pour plusieurs séries de mesures.

Pour être certains que le détecteur ne sature pas, il faut être dans un régime linéaire sur toute la plage de puissance étudiée. On peut constater que la réponse du détecteur pour la photoluminescence (figure 5.3) est non linéaire pour de hautes intensités (à noter que le point à la plus faible intensité n'est que du bruit). On peut donc conclure que le détecteur commence à saturer pour une atténuation entre un facteur 3.1625 et un facteur 10. La courbe rouge, ajustée de façon à être une droite, possède une pente de 0.76 ± 0.06 à intervalle de confiance 95%. Cela confirme donc que nous ne sommes pas en régime linéaire.

En comparant le signal non linéaire obtenu pour chacune des puissances présentées à la figure 5.3, nous pouvons nous rendre compte que le signal non linéaire commence à apparaître à partir d'une atténuation d'un facteur 10 et pour des puissances plus élevées (voir I.1). Dans le régime où la réponse du détecteur est linéaire, soit entre

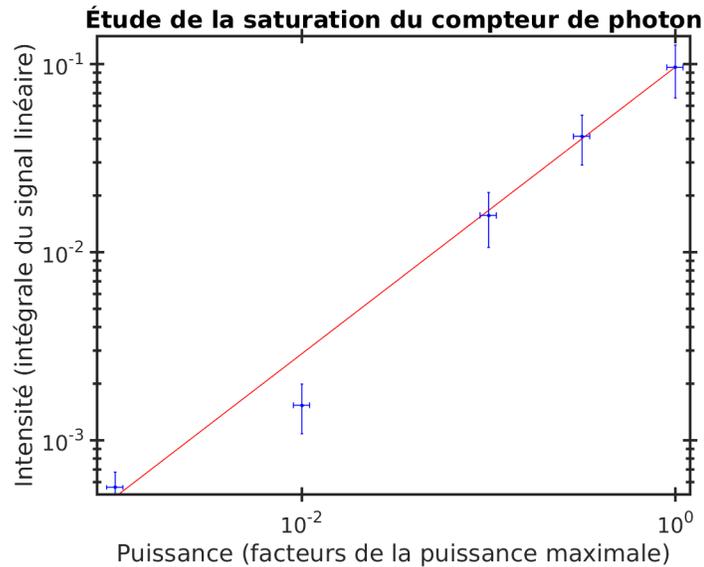


Figure 5.3: **Test de la linéarité de la réponse du compteur de photon à multi-pixels**
 En graphique log-log, la ligne rouge représente une ligne droite dont la pente ajustée est de 0.76 ± 0.06 .

une atténuation d'un facteur 10 et d'un facteur 100, il n'y a aucun signal non linéaire. Nous pouvons donc supposer que le signal non linéaire de photoluminescence observé pour cet échantillon est un faux signal, et que nous observons probablement en fin de compte la réponse non linéaire du détecteur lui-même, saturé par la réponse linéaire de l'échantillon. Nous sommes convaincus que le détecteur était saturé par la photoluminescence de l'échantillon. Avec un jeu de filtres après l'échantillon, nous nous sommes assurés que le signal détecté par le compteur de photons à multi-pixels était bien la photoluminescence de l'échantillon. Il est à noter qu'il était impossible d'utiliser un autre détecteur en laboratoire vu la très faible intensité de la photoluminescence émise par l'échantillon.

Dans le cas de l'absorption photo-induite (figure 5.4), on peut constater que la réponse du détecteur est linéaire sur toute la plage de puissance étudiée. La courbe rouge possède une pente de 0.9 ± 0.2 à intervalle de confiance 95%. Le point à plus faible puissance peut être discriminé à cause du bruit important. Nous pouvons donc nous fier au détecteur pour la validité des résultats.

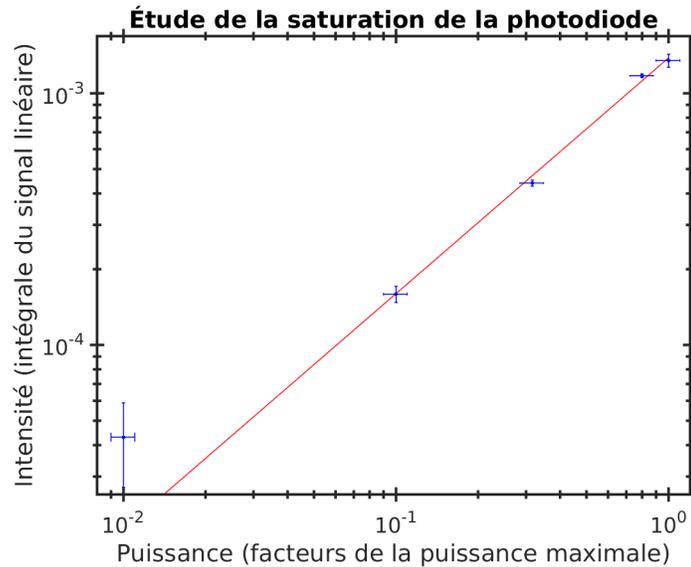


Figure 5.4: **Test de la linéarité de la réponse de la photodiode**

En graphique log-log, la ligne rouge représente une ligne droite, donc une réponse linéaire. La pente est de 0.9 ± 0.2 .

5.3.2 Linéarité de l'échantillon

Pour ce qui est de la linéarité de la réponse linéaire du matériel lui-même, nous avons utilisé la même technique: la somme de tous les points d'un scan du signal linéaire et ce pour différentes puissances. Afin de pouvoir comparer les intensités du signal avec la littérature, nous avons choisi de tracer l'intensité du signal divisée par la taille du faisceau laser sur l'échantillon dans le cas du laser continu, et en fonction de la fluence pour le laser pulsé. Nous allons donc débuter par présenter les résultats obtenus par le calcul de la taille du faisceau laser, pour chacune des deux sources lumineuses utilisées. Pour ce faire, nous avons mesuré l'intensité lumineuse du faisceau laser en fonction de la position d'une lame de rasoir placée devant le faisceau, au même point focal que l'échantillon. En bougeant la lame, et en supposant que le faisceau est de forme gaussienne, nous pouvons retrouver le rayon du faisceau laser.

Aux figures 5.5 et 5.6 on peut voir l'ajustement de la fonction présentée à l'équation 5.1 aux données expérimentales. Les erreurs expérimentales sont données par les fluctu-

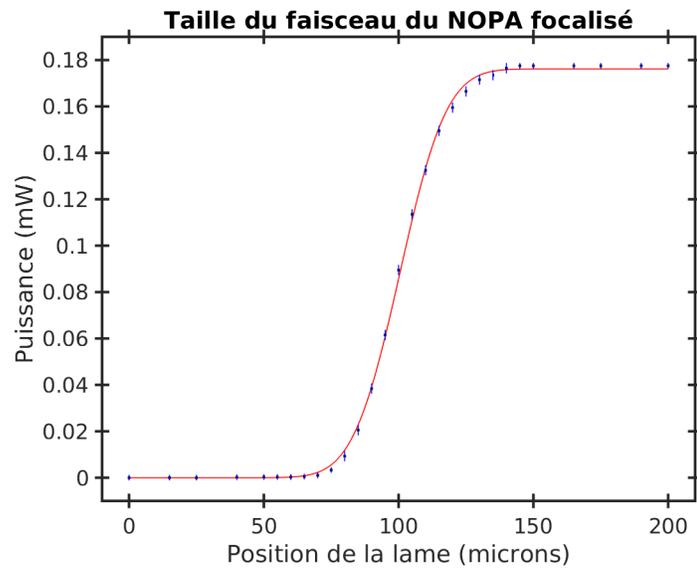


Figure 5.5: **Intensité du laser pulsé en fonction de la position de la lame de rasoir**
On trouve un rayon d'environ $27 \pm 1 \mu\text{m}$.

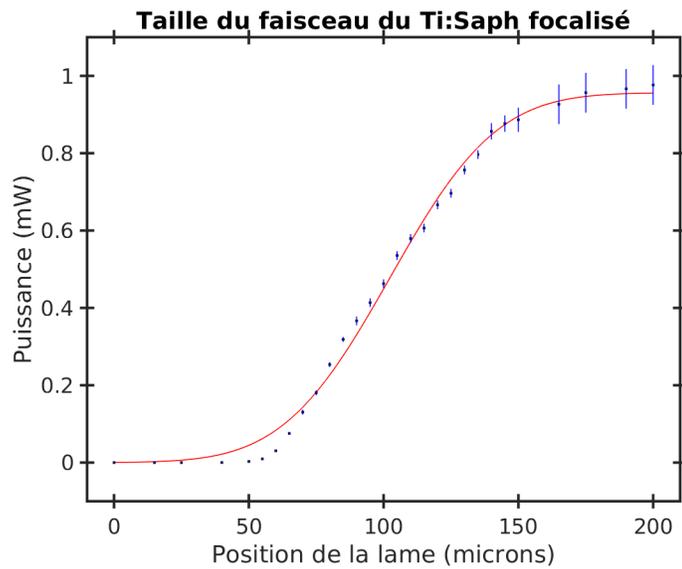


Figure 5.6: **Intensité du laser continu en fonction de la position de la lame de rasoir**
On trouve un rayon d'environ $62 \pm 5 \mu\text{m}$.

ations à la lecture de l'intensité du signal au capteur de puissance. Le laser continu, étant âgé, présentait plus de fluctuations, surtout à hautes puissances. De plus, l'incertitude au niveau de la position de la vis micrométrique a été évaluée à 0.5 microns, soit une demi-graduation.

$$P = \frac{P_1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{2}(x - P_2)}{P_3} \right) \right) \quad (5.1)$$

Ayant le rayon de chacun des faisceaux lasers en main, nous pouvons donc maintenant tracer la linéarité de la réponse de l'échantillon comme une fonction de l'intensité du signal d'absorption photo-induite en fonction de la fluence ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) dans le cas du laser pulsé, et en μW par cm^2 dans le cas du laser continu. On ne peut parler de fluence dans le cas d'un laser continu, puisque nous ne pouvons pas diviser la puissance par une unité de temps, compte tenu du fait que le laser est continu.

Nous avons utilisé une façon analogue à celle citée ci-haut pour obtenir l'intensité d'un signal en fonction d'une puissance. L'erreur expérimentale sur la puissance et la fluence provient de la lecture au capteur de puissance. L'erreur au niveau de l'intensité du signal est calculée à partir de la variance des quatre séries de mesures prises en laboratoire, pour des puissances équivalentes. Les résultats pour la réponse de l'échantillon en fonction de la fluence du laser pulsé et de la puissance par aire du laser continu sont présentés aux figures 5.7 et 5.8.

Dans le cas du laser continu, donc de la sonde, on constate que la réponse du système est linéaire sur toute la plage étudiée. La courbe, ajustée pour être une droite, possède une pente de 1.00 ± 0.09 à intervalle de confiance 95%. Dans le cas du laser pulsé, de la pompe, nous constatons que la réponse n'est pas linéaire, et ce à aucun moment sur toute la plage étudiée. La droite rouge possède une pente de 0.5 ± 0.1 à intervalle de confiance 95%. Nous semblons saturer l'échantillon, et ce, même à basse puissance où il n'y a aucun signal non linéaire (voir I.2). Il importe donc de vérifier, avec le coefficient d'absorption du matériel, si nous sommes en effet en train de saturer l'échantillon.

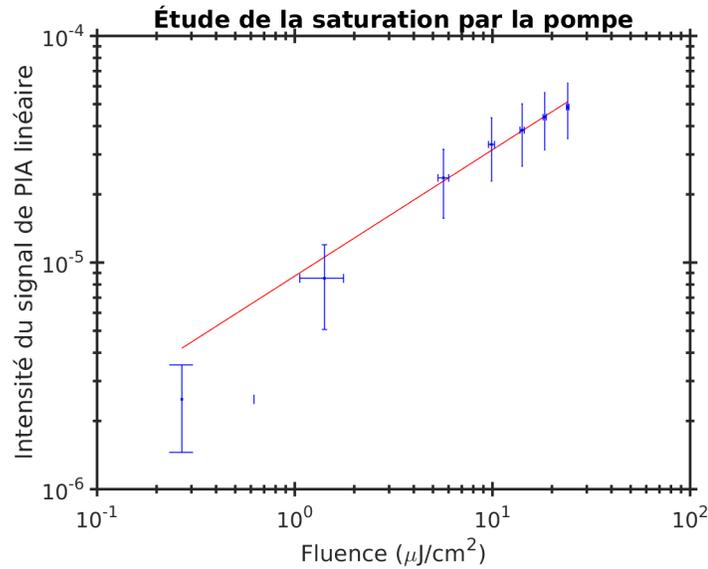


Figure 5.7: **Réponse de l'échantillon à une variation de l'intensité du laser pulsé**
 L'intensité du signal est la somme de tous les points d'un même scan linéaire. La ligne rouge représente une droite, donc une réponse linéaire. La pente est de 0.5 ± 0.1 .

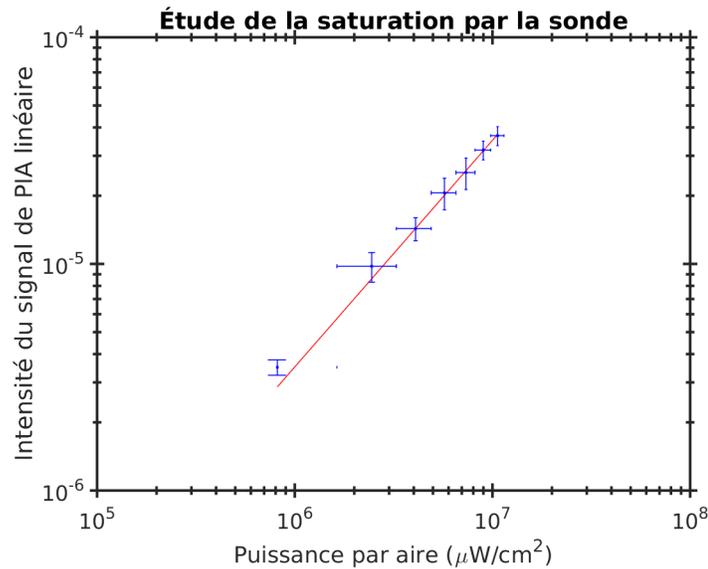


Figure 5.8: **Réponse de l'échantillon à une variation de l'intensité du laser continu**
 L'intensité du signal est la somme de tous les points d'un même scan linéaire. La ligne rouge représente une droite, donc une réponse linéaire. La pente est de 1.00 ± 0.09 .

Il se pourrait également qu'un phénomène tel la recombinaison bimoléculaire ait lieu comme nous sommes en régime sublinéaire. Ce genre de phénomène fait compétition à la génération des espèces qui peuvent produire le signal étudié, dans notre cas la photoluminescence ou l'absorption photo-induite. La recombinaison bimoléculaire est importante à considérer dans tous les cas où le régime n'est pas linéaire.[38]

5.3.3 Recombinaison bimoléculaire

La recombinaison bimoléculaire est un phénomène qui prend place dans la dynamique de l'absorption photo-induite continue. Ce phénomène constitue la recombinaison d'un électron et d'un trou dans le matériau, qu'elle soit faite directement ou par l'entremise d'un défaut dans le matériau [38]. On peut modéliser la population d'espèces à long temps de vie produite par recombinaison bimoléculaire en prenant en considération les contributions à la création de ces espèces et les phénomènes qui vont à l'encontre de cette création. En écrivant une équation différentielle où l'on illustre le nombre d'espèces créées dans le temps, on peut considérer un terme du nombre d'espèces créer par le laser comme constant(α), un terme de recombinaison moléculaire(β) comme proportionnel à la population d'espèces et un terme de recombinaison bimoléculaire(γ) proportionnel à la population au carré (équation 5.2). En résolvant cette équation différentielle, on se rend compte que la contribution de la recombinaison bimoléculaire peut amener une dépendance sublinéaire à la population d'espèces à long temps de vie.[39–41]

$$\frac{dn}{dt} = \alpha - \beta n - \gamma n^2 \quad (5.2)$$

5.3.4 Analyse de la transformée de Fourier

En plus de la recombinaison bimoléculaire, il existe d'autres raisons pour laquelle la réponse de l'échantillon ne montre pas un comportement linéaire. L'hypothèse la plus évidente pour expliquer ce phénomène est la saturation de l'échantillon. Si tel est le cas, alors il y a une note très importante à ajouter pour l'étude du signal non linéaire. Nous avons décider de simuler une réponse linéaire et une réponse non linéaire, et d'en faire

le même genre d'analyse que lorsque l'on traite les données expérimentales. Dans tout ce qui suit, nous supposons une réponse linéaire au niveau du détecteur.

Nous allons modéliser un signal de forme 5.3. Cette forme représente un signal à la somme des deux fréquences utilisées en laboratoire, donc un signal non linéaire. Pour les besoins de la modélisation, on suppose $\omega_1 = 1 \cdot 2\pi$, $\omega_2 = 3 \cdot 2\pi$ et $A = 1$. A représente l'amplitude du signal, et l'ajout de $2A$ est effectué dans le but de ne pas avoir aucun signal négatif.

$$\text{modulation} = 2A + A \cos(\omega_1 t) + A \cos(\omega_2 t) \quad (5.3)$$

Pour arriver à représenter un signal saturé, nous allons supposer une fonction enveloppe à ce signal de forme arc-tangente. On peut voir à la figure 5.9. Sur un signal non saturé, prendre la transformée de Fourier retourne les deux fréquences impliquées dans la somme, soit 1 et 3 sur un axe en radian. Mais en prenant la transformée de Fourier sur le signal saturé, on se rend compte qu'il y a un mélange des fréquences et qu'il apparaît un terme à la somme et à la différence des fréquences, soit ici 4 et 2 respectivement, créant donc une illusion de signal non linéaire, alors que c'est un faux signal dû à ce mélange des fréquences causé par la saturation. Une illustration de cet exemple est présentée à la figure 5.9.

Donc, si nous sommes en train de saturer l'échantillon, la réponse se trouvera modifiée, conséquence de cette saturation. Il importe donc de trouver une façon de savoir si nous sommes en régime de saturation ou non. Comparons avec la fluence maximale du PCDTBT:PCBM. Étant donné que le calcul de la concentration dans un film demande un travail supplémentaire qui n'a pas pu être réalisé dans le cadre de ce travail de maîtrise, nous allons nous baser sur la littérature afin de comparer la section efficace de polymères semblables à PCDTBT:PCBM. La section efficace (σ) dont on parle ici est définie comme le nombre de photons qui peuvent être envoyés par aire sur le matériau et être tous absorbés. Une fois qu'on a cette section efficace, il est aisé d'y relier la fluence

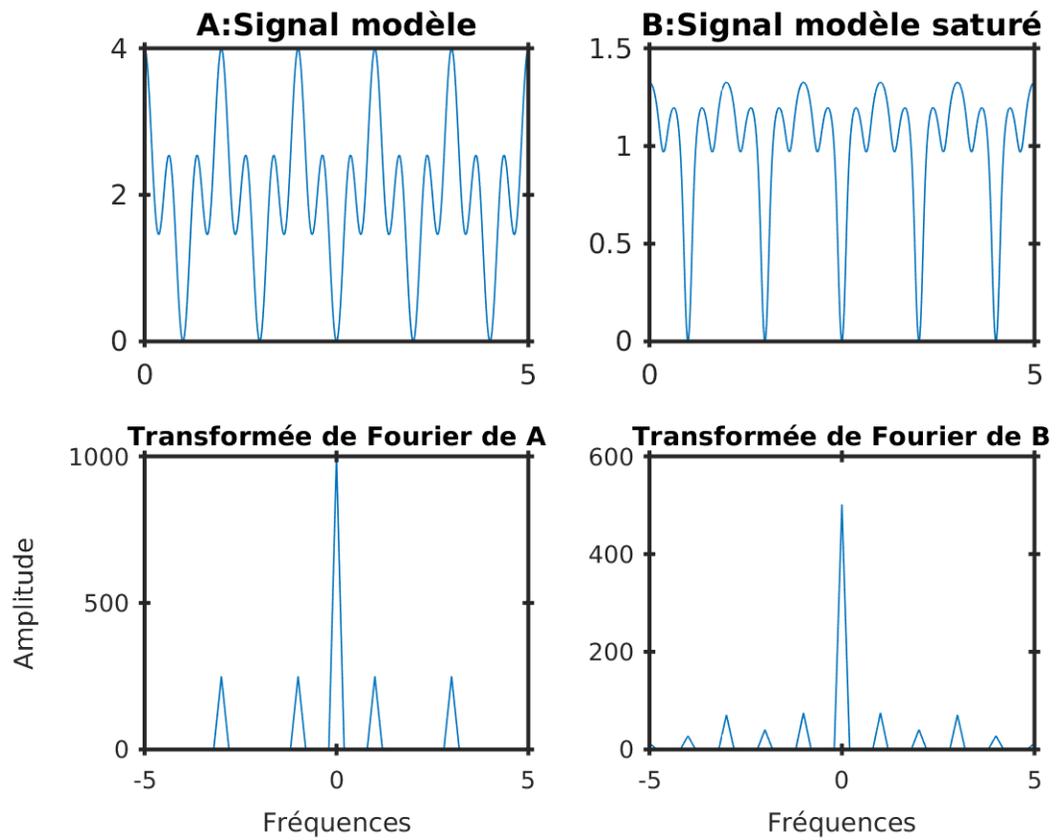


Figure 5.9: **Modélisation de la saturation d'un signal**

Exemple de signal linéaire et saturé, et l'influence sur le signal non linéaire à la somme des fréquences et leur transformées de Fourier

maximale pouvant être reçue par l'échantillon avant que ce dernier ne sature (équation 5.4).

$$F_{SAT} = \frac{h\nu}{\sigma_{abs}} \quad (5.4)$$

Selon la littérature[41], on peut s'attendre à une section efficace d'un ordre de grandeur d'environ 10^{-15} . En effet, la section efficace d'absorption trouvée pour les polymères PIFTO et PIFTEH est de $2 \cdot 10^{-15}$. La structure du PCDTBT, le polymère qui absorbe, est similaire à la structure du PIFTO et PIFTEH (voir figure 5.10). On peut donc s'attendre à ce que la section efficace soit du même ordre de grandeur pour les 3 polymères. En sachant que le centre du spectre laser utilisé était autour de 2 eV, nous pouvons calculer la fluence suivante: $F_{SAT} = \frac{h\nu}{\sigma_{abs}} = \frac{2\text{eV} \cdot eJ}{10^{-15}\text{cm}^2} \approx 3 \cdot 10^{-4} \frac{J}{\text{cm}^2} = 300 \cdot \frac{\mu J}{\text{cm}^2}$. En comparant ces valeurs avec les valeurs de fluences que l'on obtient, il est clair que nous ne sommes pas en régime de saturation. La fluence maximale en laboratoire fut de l'ordre des dizaines de μJ . On se trouve donc 1 ordre de grandeur en-dessous de la fluence seuil. Il n'y a pas encore d'évidences de saturation photo-physique. Ainsi, nous pouvons conclure que c'est la dynamique même du matériau qui est responsable de la pente sublinéaire.

Ainsi, après avoir vérifié la validité des résultats, nous pouvons maintenant nous intéresser à leur signification physique. On peut voir à la figure 5.1 que nous avons un pic central autour de 2.12 eV, soit environ 585 nm. En regardant le spectre d'absorption du PCDTBT:PCBM (en b) à la figure 5.11), nous pouvons constater que le pic central représente principalement l'absorption du PCDTBT:PCBM. Cela est attendu dans le cas de ce matériau, puisqu'on s'attend à ce que ce soit les porteurs de charge, donc les états excités dans ce cas, qui produisent un signal d'absorption photoinduite. Cette dernière a été détectée à une longueur d'onde de 747 nm, en concordance avec ce qui est attendu (voir figure 5.12). De plus, en laboratoire le signal semblait bien être un signal d'absorption photo-induite, disparaissant si l'action des deux sources n'était pas simultanée. Nous pouvons donc raisonnablement présumer que cette nouvelle sonde fonctionne.

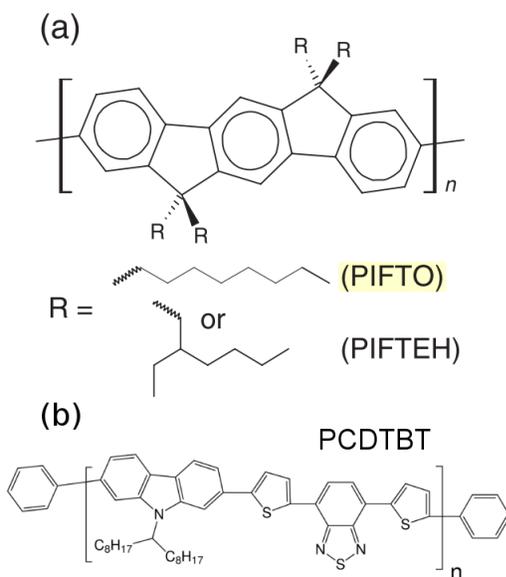


Figure 5.10: **Structure du système polymérique et des polymères PIFTO et PIFTEH**
 On peut voir que la structure des trois polymères ((a) PIFTO et PIFTEH (b) PCDTBT:PCBM) possède des ressemblances notables qui nous permettent de croire que la section efficace d'absorption sera raisonnablement du même ordre de grandeur.

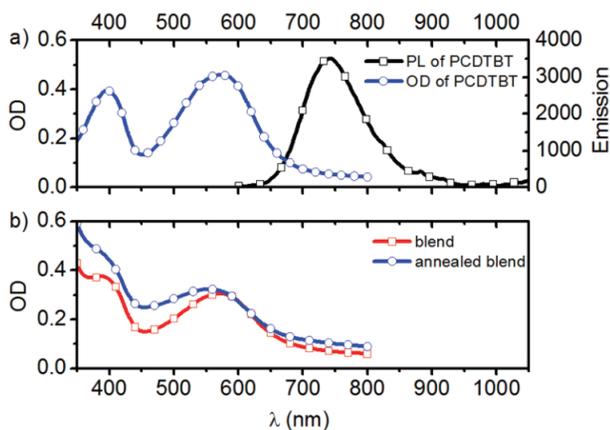


Figure 5.11: **Absorption et photoluminescence du PCDTBT:PCBM**

On peut voir l'absorption du PCDTBT:PCBM être maximale autour de 585 nm. L'absorption est assez large, de façon conforme aux données bidimensionnelles obtenues en laboratoire.[5]

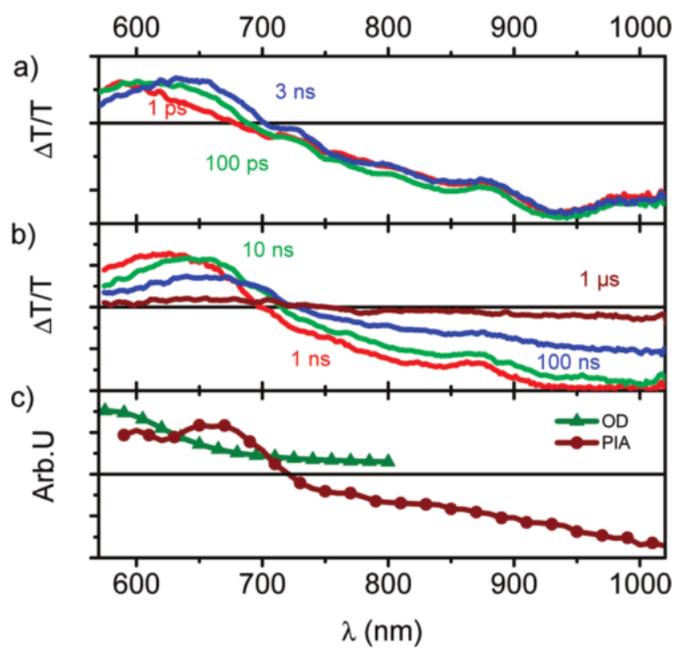


Figure 5.12: **Absorption photo-induite du PCDTBT:PCBM**

L'absorption photo-induite du PCDTBT:PCBM est très large, et la longueur d'onde de 747 nm est située dans le signal de PIA.[5]

5.4 Conclusions

Dans la dernière section, nous nous sommes assurés que nous n'étions pas en présence d'artefacts puisque la recombinaison bi-moléculaire est responsable de la pente sub-linéaire et que nous n'étudions pas un faux signal ne provenant pas de l'échantillon en mettant de côté les résultats obtenus par la sonde de photoluminescence. Nous pouvons donc nous fier aux résultats obtenus par la photodiode, donc pour la sonde d'absorption photo-induite. Malgré le fait que nous n'ayons pu obtenir en laboratoire une comparaison efficace entre les résultats obtenus par la photoluminescence et par l'absorption photo-induite, il est quand même possible de pousser l'analyse un peu plus loin en comparant les résultats valides de l'absorption photo-induite avec ceux obtenus avec une sonde de photocourant. Il est à noter que ces derniers n'ont pas été obtenus dans le cadre de ce projet de maîtrise, mais dans le cadre de l'étude de cellules solaires de PCDTBT:PCBM dans le même laboratoire avec la même expérience. Les résultats du photocourant sont présentés à la figure 5.13 et les résultats obtenus avec la nouvelle sonde d'absorption photo-induite sont présentés à la figure 5.14.

En comparant les graphiques respectifs obtenus par les deux différentes sondes, on peut se rendre compte qu'ils sont très similaires en tous points, que ce soit au niveau de l'énergie, de la forme, des maximums et minimums ou de l'efficacité quantique générale des régions où on observe un signal. Ceci témoigne du fait que ces cartes bidimensionnelles ont été construites à partir des mêmes états initiaux et des mêmes produits finaux pour le matériau PCDTBT:PCBM, montrant que la sonde d'absorption photo-induite est une sonde viable et utile pour l'étude des différents matériaux, en particulier où il y a présence de couplage.

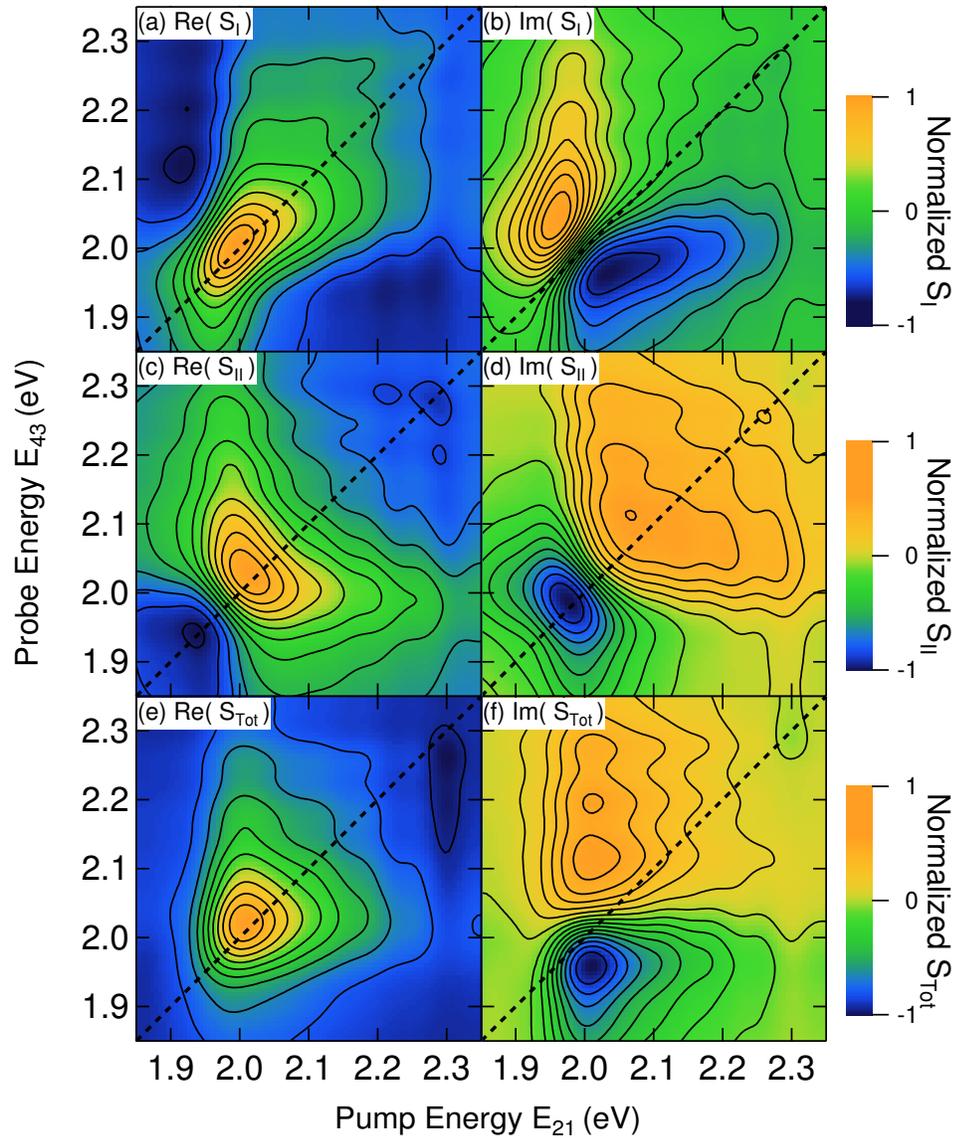


Figure 5.13: **Résultats avec une sonde de photocourant.**

La figure présente différents graphiques de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle avec une sonde de photocourant. On peut voir la partie réelle et imaginaire des signaux rephasant (S_I) et non-rephasant (S_{II}). S_{TOT} représente la somme des signaux rephasant et non-rephasant. Ces données ont été prises avec une sonde de photocourant sur une cellule solaire de PCDTBT:PCBM par Eleonora Vella avec l'expérience utilisée pour ce travail de maîtrise [9, 28].

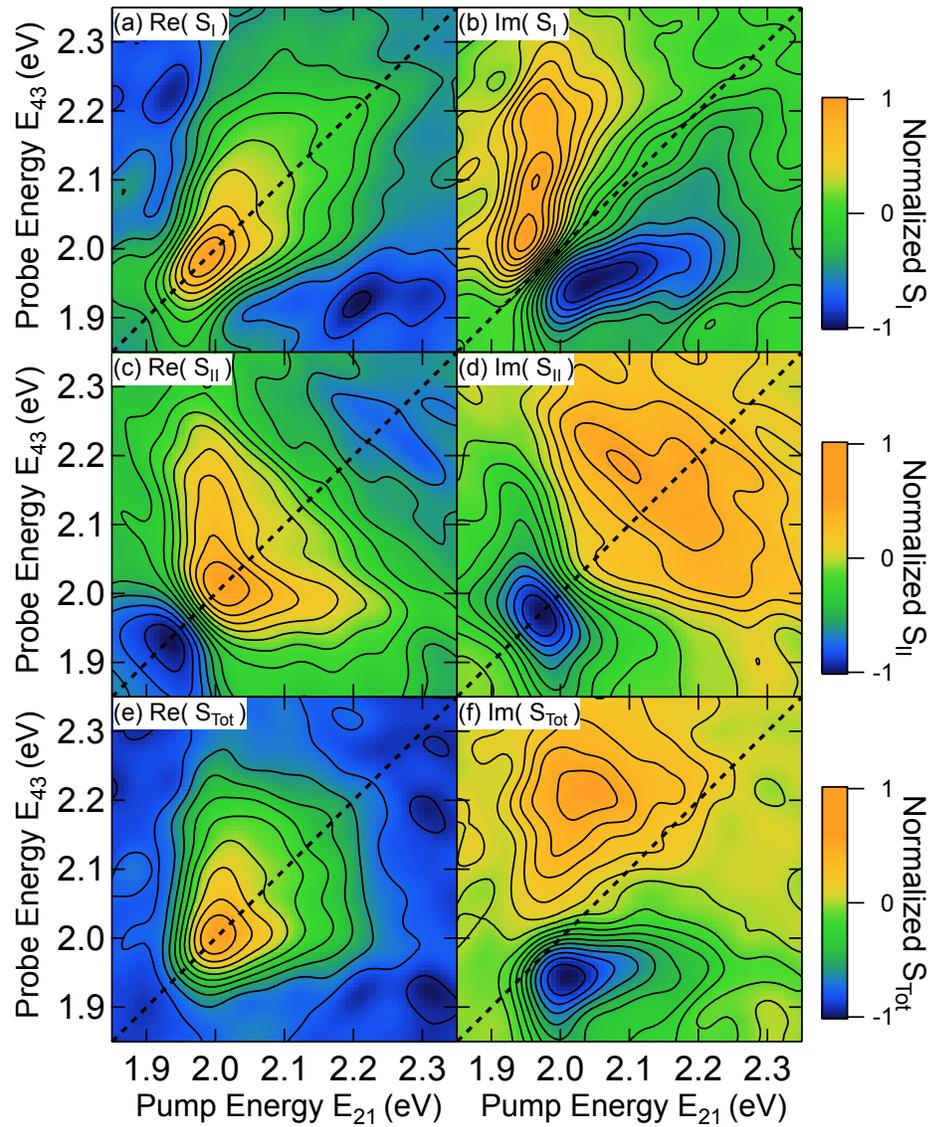


Figure 5.14: **Résultats avec la sonde d'absorption photo-induite.**

La figure présente différents graphiques de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle avec la sonde d'absorption photo-induite. On peut voir la partie réelle et imaginaire des signaux rephasant (S_I) et non-rephasant (S_{II}). S_{TOT} représente la somme des signaux rephasant et non-rephasant. [9].

CHAPITRE 6

CONCLUSION

La spectroscopie multidimensionnelle est une technique de pointe robuste pour étudier des phénomènes de type relaxation hamiltonnienne dans des matériaux méconnus. Cette technique permet de voir les corrélations entre les états excités et les produits finaux de différents matériaux. On obtient ainsi un peu plus d'informations sur la dynamique du système, surtout si ce dernier est étudié à l'aide de courtes impulsions laser, comme ce fut le cas dans l'expérience de ce mémoire.

Généralement, les états finaux n'émettent pas du tout ou très peu, rendant donc difficile l'étude de leurs corrélations avec les états initiaux. C'est ici qu'entre en scène l'implémentation d'une sonde d'absorption photo-induite, jumelée à une expérience de spectroscopie bidimensionnelle. L'absorption photo-induite a l'avantage de sonder l'absorption des états finaux, permettant donc leur étude même si leur émission est très faible. Afin de vérifier la validité de cette nouvelle expérience, nous avons choisi un matériau pour lequel les produits finaux sont les mêmes sous la sonde d'absorption photo-induite et de photoluminescence, le PCDTBT:PCBM. Cela permet de comparer les résultats et en obtenant les mêmes avec les deux sondes, d'apporter une preuve solide en faveur de la validité de cette nouvelle expérience.

Dans le cas de la photoluminescence, il fut possible d'observer un signal linéaire provenant de l'échantillon, à la longueur d'onde attendue pour le PCDTBT:PCBM. Malgré le fait que le signal observé soit bel et bien de la photoluminescence, il était trop faible pour que l'on puisse observer l'émission non linéaire du matériau et ainsi pouvoir comparer les deux types de sondes.

Pour ce qui est de la sonde d'absorption photo-induite, nous avons bien observé un vrai signal. Nous avons conclu que c'était un vrai signal en laboratoire puisque ce dernier disparaissait si l'action d'une des deux sources lumineuses était bloquée. De

plus, l'absorption photo-induite était détectée à la bonne longueur d'onde préalablement choisie par le laser continu, en concordance avec la littérature. Toutefois, en observant la linéarité de la réponse de l'échantillon, nous avons conclu que sous l'effet de la pompe, la dynamique de recombinaison du système rendait plus difficile la détection du signal. Le calcul de la fluence maximale du PCDTBT nous confirme que nous sommes bel et bien sous cette fluence, donc que c'est la dynamique intrinsèque du matériel qui influence la linéarité de la réponse du système. Des analyses et expérimentations plus poussées seraient nécessaires afin d'étudier ces phénomènes plus en profondeur pour comprendre l'impact de cette dynamique sur le signal bidimensionnel.

Nous avons pu comparer les résultats obtenus avec la sonde d'absorption photo-induite avec d'autres résultats obtenus par Eleonora Vella, en utilisant la même expérience mais avec une sonde de photocourant sur des cellules solaires composées de PCDTBT:PCBM. On obtient une efficacité quantique générale presque exacte avec les deux sondes, montrant que les cartes bidimensionnelles sont construites par les mêmes états initiaux et les mêmes produits finaux dans les deux cas. Cela confirme que la nouvelle sonde est viable et utile pour l'étude des corrélations de différents matériaux.

RÉFÉRENCES

- [1] Gilbert Grynberg, Alain Aspect, and Claude Fabre. *Introduction to Quantum Optics*. Cambridge university press edition, 2010.
- [2] Millicent B Smith and Josef Michl. Singlet fission. *Chemical reviews*, 110(11):6891–936, nov 2010.
- [3] Paul M Zimmerman, Zhiyong Zhang, and Charles B Musgrave. Singlet fission in pentacene through multi-exciton quantum states. *Nature chemistry*, 2(August):648–652, 2010.
- [4] Wai Lun Chan, Timothy C. Berkelbach, Makenzie R. Provorse, Nicholas R. Monahan, John R. Tritsch, Mark S. Hybertsen, David R. Reichman, Jiali Gao, and X. Y. Zhu. The quantum coherent mechanism for singlet fission: Experiment and theory. *Accounts of Chemical Research*, 46(6):1321–1329, 2013.
- [5] Fabian Etzold, Ian A. Howard, Ralf Mauer, Michael Meister, Tae Dong Kim, Kwang Sup Lee, Nam Seob Baek, and Frédéric Laquai. Ultrafast exciton dissociation followed by nongeminate charge recombination in PCDTBT:PCBM photovoltaic blends. *Journal of the American Chemical Society*, 133(24):9469–9479, 2011.
- [6] Fabian Etzold, Ian A. Howard, Nina Forler, Don M. Cho, Michael Meister, Hannah Mangold, Jie Shu, Michael Ryan Hansen, Klaus Müllen, and Frédéric Laquai. The effect of solvent additives on morphology and excited-state dynamics in PCPDTBT:PCBM photovoltaic blends. *Journal of the American Chemical Society*, 134(25):10569–10583, 2012.
- [7] Paul A. Staniec, Andrew J. Parnell, Alan D F Dunbar, Hunan Yi, Andrew J. Pearson, Tao Wang, Paul E. Hopkinson, Christy Kinane, Robert M. Dalgliesh, Athene M. Donald, Anthony J. Ryan, Ahmed Iraqi, Richard A L Jones, and

- David G. Lidzey. The nanoscale morphology of a PCDTBT:PCBM photovoltaic blend. *Advanced Energy Materials*, 1(4):499–504, 2011.
- [8] Brian J Walker, Andrew J Musser, David Beljonne, and Richard H Friend. Singlet exciton fission in solution. *Nature Chemistry*, 5(12):1019–1024, 2013.
- [9] Hao Li, Aurélie Gauthier-Houle, Pascal Grégoire, Eleonora Vella, Carlos Silva, and Eric R. Bittner. Probing polaron excitation spectra in organic semiconductors by photoinduced-absorption-detected two-dimensional coherent spectroscopy. 2016.
- [10] Claus F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Berlin, springer edition, 2007.
- [11] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic press edition, 2008.
- [12] Lijuan Zhao, J Luis Pérez Lustres, Vadim Farztdinov, and Nikolaus P Ernsting. Femtosecond fluorescence spectroscopy by upconversion with tilted gate pulses. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 7(8):1716–1725, 2005.
- [13] Shaul Mukamel. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [14] Peter Hamm. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy : A Practical Approach or : Mukamel for Dummies*. 2005.
- [15] Gaël Nardin. Multidimensional coherent optical spectroscopy of semiconductor nanostructures: a review. *Semiconductor Science and Technology*, 31(2):023001, 2016.
- [16] Patrick F Tekavec, Geoffrey a Lott, and Andrew H Marcus. Fluorescence-detected two-dimensional electronic coherence spectroscopy by acousto-optic phase modulation. *The Journal of chemical physics*, 127(21):214307, dec 2007.
- [17] Franklin D Fuller and Jennifer P Ogilvie. Experimental implementations of two-dimensional fourier transform electronic spectroscopy. *Annual review of physical chemistry*, 66:667–90, 2015.

- [18] L. Lepetit and M. Joffre. Two-dimensional nonlinear optics using Fourier-transform spectral interferometry. 1996.
- [19] JD. Hybl, AW. Albrecht, SMG. Faeder, and DM. Jonas. Two-dimensional electronic spectroscopy. 1998.
- [20] JP. Ogilvie, ML. Cowan, M. Armstrong, A. Nagy, and RJD. Miller. Diffractive optics-based heterodyne detected three-pulse photon echo. 2002.
- [21] ML. Cowan, JP. Ogilvie, and RJD. Miller. Two-dimensional spectroscopy using diffractive optics based phased-locked photon echoes. 2004.
- [22] PF. Tian, D. Keusters, Y. Suzuki, and WS. Warren. Femtosecond phase-coherent two-dimensional spectroscopy. 2003.
- [23] D. Keusters, HS. Tan, and WS. Warren. Role of pulse phase and direction in two-dimensional optical spectroscopy. 1999.
- [24] VP. Singh, AF. Fidler, BS. Rolczynski, and Engel GS. Independent phasing of rephasing and non-rephasing 2D electronic spectra. 2013.
- [25] HB. Zheng, JR. Caram, PD. Dahlberg, BS. Rolczynski, and S. Viswanathan. Dispersion-free continuum two-dimensional electronic spectrometer. 2014.
- [26] D. Brida, C. Manzoni, and G. Cerullo. Phase-locked pulses for two-dimensional spectroscopy by a birefringent delay line. 2012.
- [27] Gaël Nardin, Travis M Autry, Kevin L Silverman, and S T Cundiff. Multidimensional coherent photocurrent spectroscopy of a semiconductor nanostructure. *Optics express*, 21(23):28617–27, 2013.
- [28] Eleonora Vella, Pascal Grégoire, Hao Li, Sachetan M. Tuladhar, Michelle Vezie, Sheridan Few, Jenny Nelson, Eric R. Bittner, and Carlos Silva. Two-dimensional coherent photocurrent excitation spectroscopy in a polymer solar cell. *arXiv*, pages 1–12, 2015.

- [29] B.E.A Saleh and M.C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. 2007.
- [30] Robert G. Hunsperger. *Integrated Optics: Theory and Technology*. 2008.
- [31] Yin Song, Christoph Hellmann, Natalie Stingelin, and Gregory D. Scholes. The separation of vibrational coherence from ground- and excited-electronic states in P3HT film. *Journal of Chemical Physics*, 142(21), 2015.
- [32] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock, and P. Hamm. Hydrogen-bond lifetime measured by time-resolved 2D-IR spectroscopy: N-methylacetamide in methanol. *Chemical Physics*, 266(2-3):137–147, 2001.
- [33] Matt W. Graham, Tessa R. Calhoun, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, and Graham R. Fleming. Two-dimensional electronic spectroscopy reveals the dynamics of phonon-mediated excitation pathways in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 12(2):813–819, 2012.
- [34] Fei Dou, Ester Buchaca-Domingo, Maciej Sakowicz, Elham Rezasoltani, Thomas McCarthy-Ward, Martin Heeney, Xinping Zhang, Natalie Stingelin, and Carlos Silva. The effect of phase morphology on the nature of long-lived charges in semiconductor polymer:fullerene systems. *J. Mater. Chem. C*, 2015.
- [35] Housseem Kallel, Gianluca Latini, Francis Paquin, Robert Rinfret, Natalie Stingelin, and Carlos Silva. Background-free quasi-steady-state photoinduced absorption spectroscopy by dual optical modulation. page 17, 2010.
- [36] Rudi Berera, Rienk van Grondelle, and John T M Kennis. Ultrafast transient absorption spectroscopy: Principles and application to photosynthetic systems. *Photosynthesis Research*, 101(2-3):105–118, 2009.
- [37] a. M. Weiner. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, 71(5):1929, 2000.
- [38] Girish Lakhwani, Akshay Rao, and Richard H Friend. Bimolecular recombination in organic photovoltaics. *Annual review of physical chemistry*, 65:557–81, 2014.

- [39] Carlos Silva, David M Russell, Mark a Stevens, J.Devin Mackenzie, Sepas Setayesh, Klaus Müllen, and Richard H Friend. Excited-state absorption in luminescent conjugated polymer thin films: ultrafast studies of processable polyindenofluorene derivatives. *Chemical Physics Letters*, 319(5-6):494–500, 2000.
- [40] Carlos Silva, Anoop Dhoot, David Russell, Mark Stevens, Ana Arias, J. MacKenzie, Neil Greenham, Richard Friend, Sepas Setayesh, and Klaus Müllen. Efficient exciton dissociation via two-step photoexcitation in polymeric semiconductors. *Physical Review B*, 64(12):125211, 2001.
- [41] Carlos Silva, David M Russell, Anoop S Dhoot, Laura M Herz, Clément Daniel, Neil C Greenham, Ana C Arias, Sepas Setayesh, Klaus Müllen, and Richard H Friend. Exciton and polaron dynamics in a step-ladder polymeric semiconductor: the influence of interchain order. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(42):9803–9824, 2002.

Annexe I

Annexe 1

I.1 Saturation du compteur de photons à multi-pixels

Sont présentés ci-dessous (figures I.2 à I.6) les cartes bi-dimensionnelles obtenues en variant la puissance envoyée au détecteur de photoluminescence, le compteur de photons à multi-pixels. On peut ainsi voir que le signal non-linéaire apparaît lorsque le détecteur commence à saturer, à partir d'une puissance supérieure à $0.1P$. Avant de présenter les cartes bi-dimensionnelles, on présente à nouveau la figure de la saturation du compteur de photons à multi-pixels pour être en mesure de comparer (figure I.1).

I.2 Signal non-linéaire en fonction de la puissance

On présente ci-dessous la preuve que même pour une fluence basse où l'échantillon est déjà saturé par l'action de la pompe, on n'observe quand même aucun signal non-linéaire. La figure suivante (figure I.8) présente le signal non-linéaire pour une fluence d'environ 10^1 , soit une basse fluence où l'on sature pourtant déjà l'échantillon. On constate bien qu'il n'y a aucun signal non-linéaire. À titre référentiel, la figure de la saturation de l'échantillon sous l'influence de la pompe est incluse à nouveau (figure I.7).

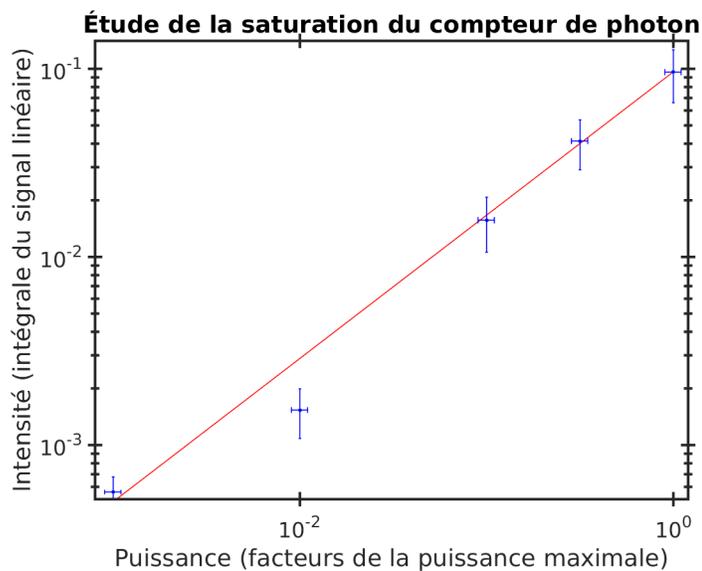


Figure I.1: Test de la linéarité de la réponse du compteur de photon à multi-pixels
 On commence à voir une saturation à partir d'une puissance supérieure à $0.1P$. Entre les points à $0.01P$ et $0.1P$ on observe une pente d'environ 1. Le point à $0.001P$ est tout à fait dans le bruit de fond.

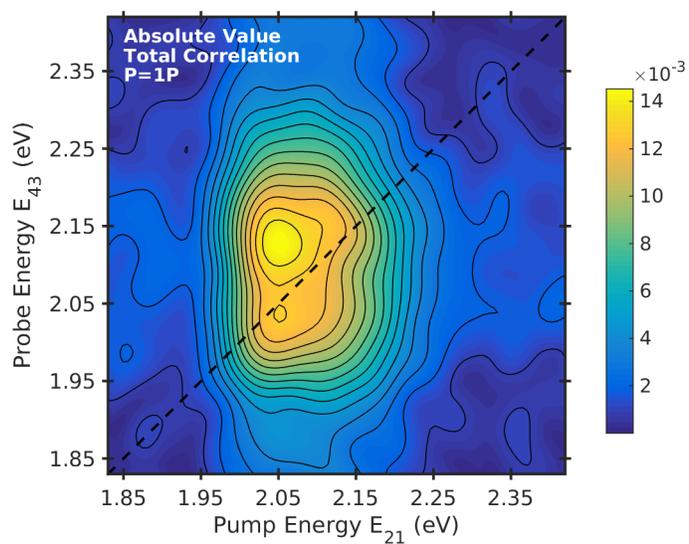
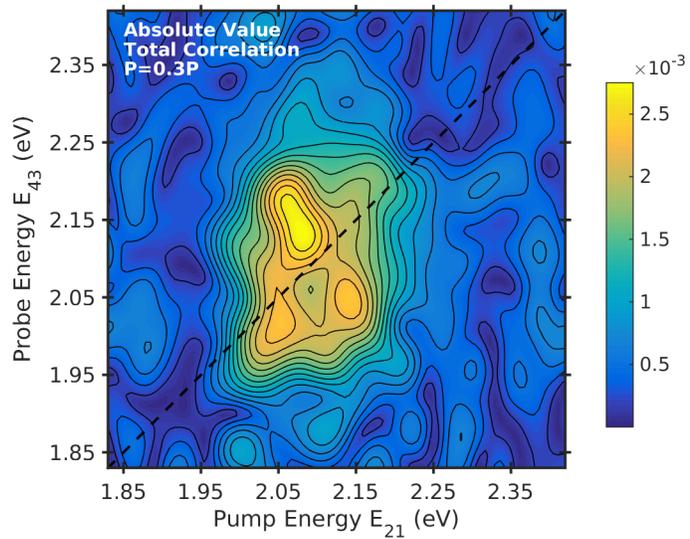
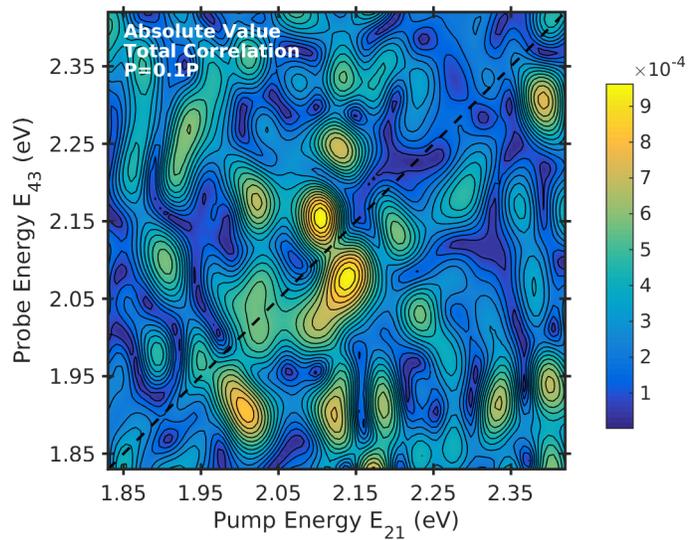
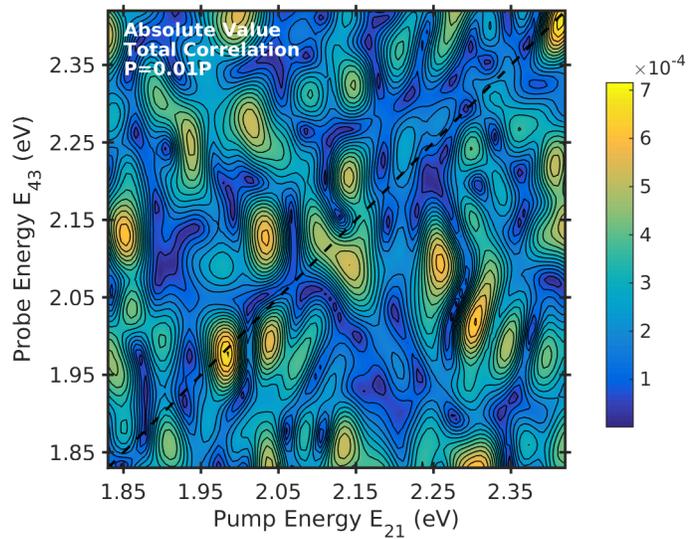
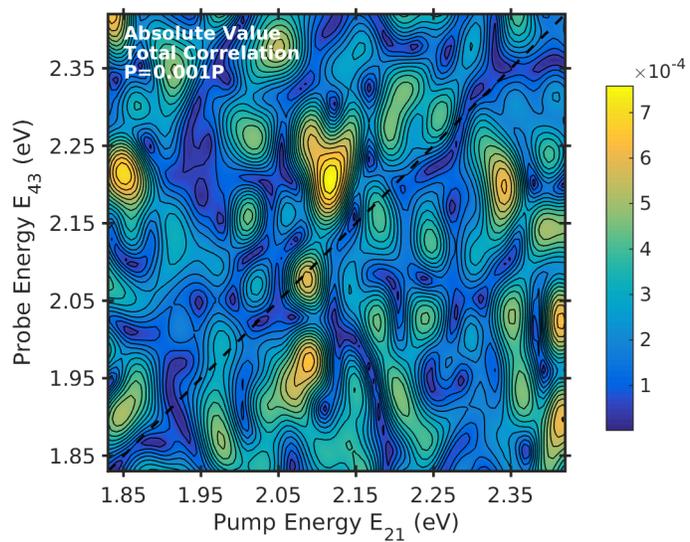


Figure I.2: Puissance de $1P$

Figure I.3: Puissance de $0.3P$ Figure I.4: Puissance de $0.1P$

Figure I.5: Puissance de $0.01P$ Figure I.6: Puissance de $0.001P$

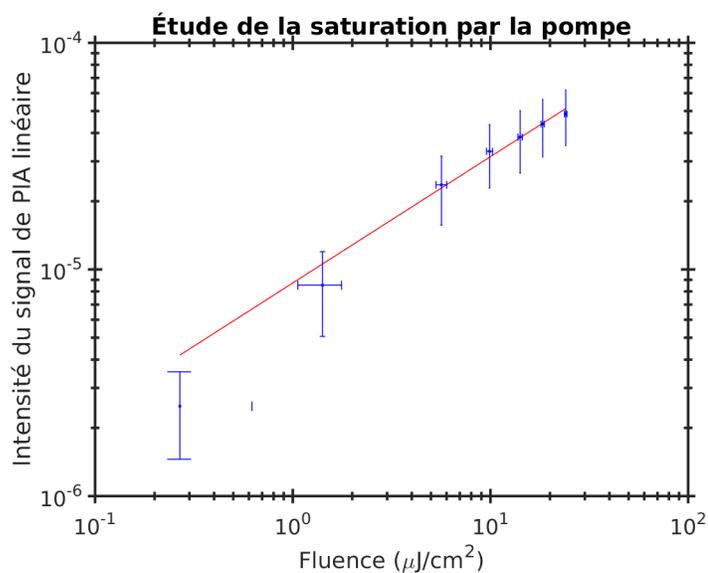


Figure I.7: **Réponse de l'échantillon à une variation de l'intensité du laser pulsé**
 L'intensité du signal est la somme de tous les points d'un même scan linéaire. La ligne rouge représente une droite, donc une réponse linéaire. La pente est de 0.5 ± 0.1 .

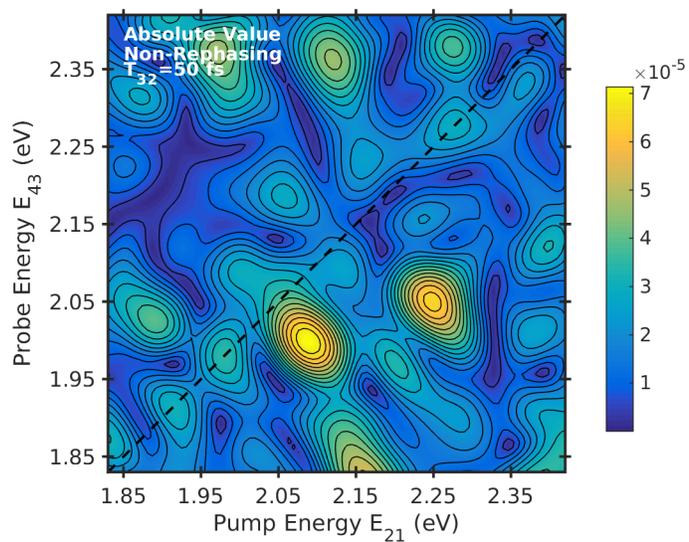


Figure I.8: **Fluence d'environ 10^1**