

Spectroscopie ultrarapide cohérente et non linéaire dans les semiconducteurs organiques

Olivier Paré-Labrosse

sous la supervision de

Professeur Carlos Silva

Mémoire de maîtrise

Université de Montréal

Faculté des Arts et Sciences

Département de Physique

1er septembre 2013

©Olivier Paré-Labrosse, 2013



Table des matières

1	Mise en contexte	7
1.1	Introduction	7
1.2	Contexte actuel	8
1.3	Motivation	8
1.4	Notre approche	13
2	Montage expérimental	15
2.1	Notre laser	15
3	Photoluminescence, absorption et photoluminescence résolue en temps	19
3.1	Contexte	19
3.2	Le PCDTBT	20
3.2.1	Absorption et photoluminescence	20
3.3	Théorie	23
3.3.1	Excitation d'un système à deux niveaux.	23
3.3.2	Excitation avec une impulsion contenant un pépiement	26
3.3.3	Décroissance des populations en PLRT	29
4	Écho de photon	35
4.1	Introduction	35
4.2	Théorie	35
4.2.1	La sphère de Bloch	36
4.2.2	Évolution temporelle de l'opérateur \vec{r}	38

4.2.3	Analyse de la réponse d'un système à deux niveaux à différentes perturbations	40
5	Photoluminescence et photocourant à deux pulses définis en phase	47
5.1	Théorie et mesures	48
5.1.1	Rotation du vecteur de Bloch	48
5.1.2	Réponse du système	48
5.1.3	Décrire la cohérence	49
5.2	Mesures expérimentales de la cohérence	50
6	Fin	57
6.1	Conclusions	57
6.2	Remerciements	58

*À toutes les machines
qui ont déjà brisées,
je vous haïs !*

Chapitre 1

Mise en contexte

1.1 Introduction

Depuis les années 80, la recherche sur les semiconducteurs organiques est de plus en plus répandue. En effet, une quantité impressionnante de polymères, tous un peu différents les uns des autres, est aujourd’hui disponible pour les chercheurs. Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) en plusieurs couleurs, cellules photovoltaïques organiques (OPVs) et mélanges polymères-oxydes métalliques ont présentement la cote dans la communauté scientifique. Leur polyvalence et leur efficacité, toujours grandissante, à convertir la lumière du Soleil en électricité nous donnent espoir que ces dispositifs révolutionneront le monde de l’Énergie et pourront remplacer les panneaux solaires existants, lourds et encombrants, par des panneaux solaires « organiques » versatiles, flexibles et légers.

Les enjeux ci-haut motivent des centaines de chercheurs de par le monde et nous faisons partie de ce lot. Nous croyons que ces matériaux sont très prometteurs dans un avenir rapproché et que la compréhension de la physique inhérente à ceux-ci est primordiale afin qu’ils puissent sortir des laboratoires et être utilisés dans la vie courante. Alors que les OLEDs ont déjà une place assez bien établie sur le marché, beaucoup de travail reste à faire afin qu’on puisse en dire autant des OPVs.

Nous nous sommes donnés comme objectif de raffiner nos techniques de mesure afin d'obtenir des informations encore jamais obtenues sur les cellules photovoltaïques. Plus précisément, nous souhaitons déterminer quels sont les mécanismes permettant de transformer la lumière du Soleil en énergie électrique. Les mécanismes permettant l'absorption de la lumière sont bien connus, cependant les mécanismes permettant de transformer une excitation photo-induite dans un polymère (exciton) en un photocourant forment plutôt un chaînon manquant dans la compréhension actuelle des OPVs.

1.2 Contexte actuel

À ce jour, plusieurs phénomènes sont incompris en ce qui attrait aux OLEDs et aux OPVs. Plusieurs groupes de recherche se risquent à expliquer ces différents phénomènes et soulèvent des débats dans la littérature. Dans notre cas, nous tenterons de répondre à la question suivante : « Quel est le mécanisme de génération de charges dans les cellules photovoltaïques organiques ? »

Plusieurs groupes de recherche se sont penchés sur la question sans toutefois avoir de réponse claires. Certains croient que les charges générées découlent des états excitoniques alors que d'autres croient que les charges peuvent être générées directement, sans nécessité d'états intermédiaire [1–3, 5–7, 10, 12–14, 16, 20, 21, 23]. La différence fondamentale entre ces deux théories est que pour la première, les états à transfert de charges sont formés car les électrons et les trous, qui existent d'abord sous forme de d'exciton, cherchent à minimiser leur énergie respectives dans le paysage énergétique qui les contient : ce qui les sépare spatialement l'un de l'autre. La seconde théorie suppose que les états à transfert de charges se forment directement à partir de l'état fondamentale, ce qui implique un couplage quantique entre ces deux états.

1.3 Motivation

La principale question à laquelle nous tenterons de répondre et qui motive notre recherche est celle énoncée ci-haut. En bref : *Comment l'état à transfert de charge est-il créé ? Vient-il de l'état singulet ou est-il généré directement à partir de l'état fondamental ?*

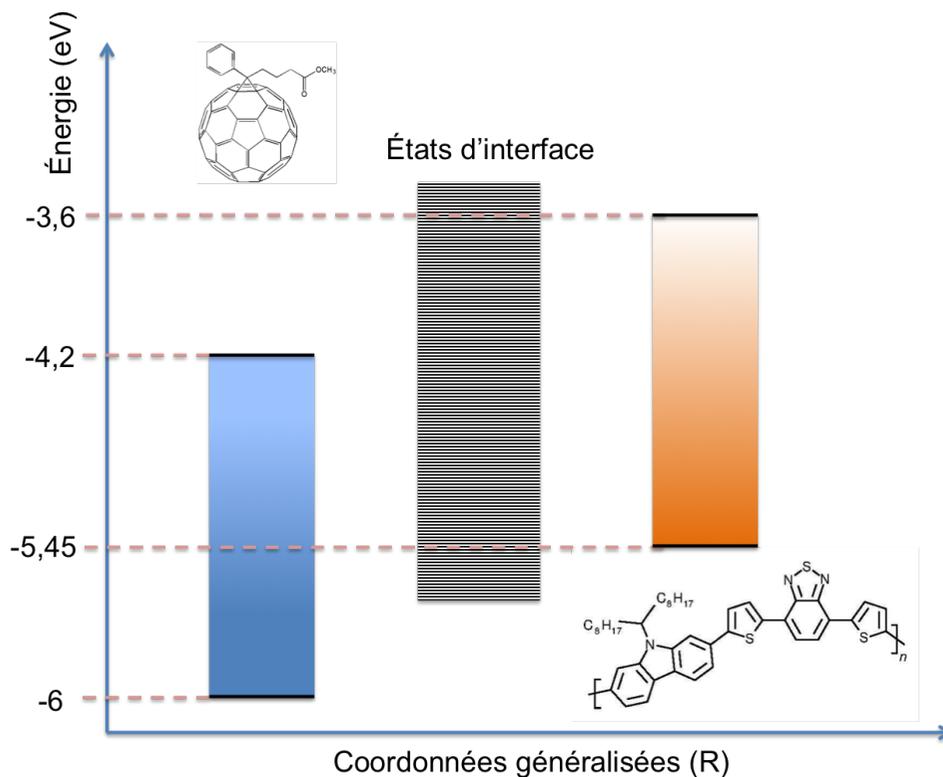


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du paysage énergétique du mélange des polymères de PCDTBT et de PCBM. Les rectangles à gauche et à droite représentent le « gap » de chacun des polymères et les états d'interface sont représentés par un quasicontinuum d'états.

Afin de clarifier le tout, la figure 1.1 dépeint le paysage énergétique du mélange de PCDTBT et de PCBM. Aussi, les figures 1.2 et 1.3 explicitent respectivement ce que nous décrivons au fil du texte comme étant un exciton et un état à transfert de charge. Ainsi, avec les trois figures précédentes comme prémisse, la question à laquelle nous tentons d'afficher clairement sous la forme d'une seule figure, soit la figure 1.4.

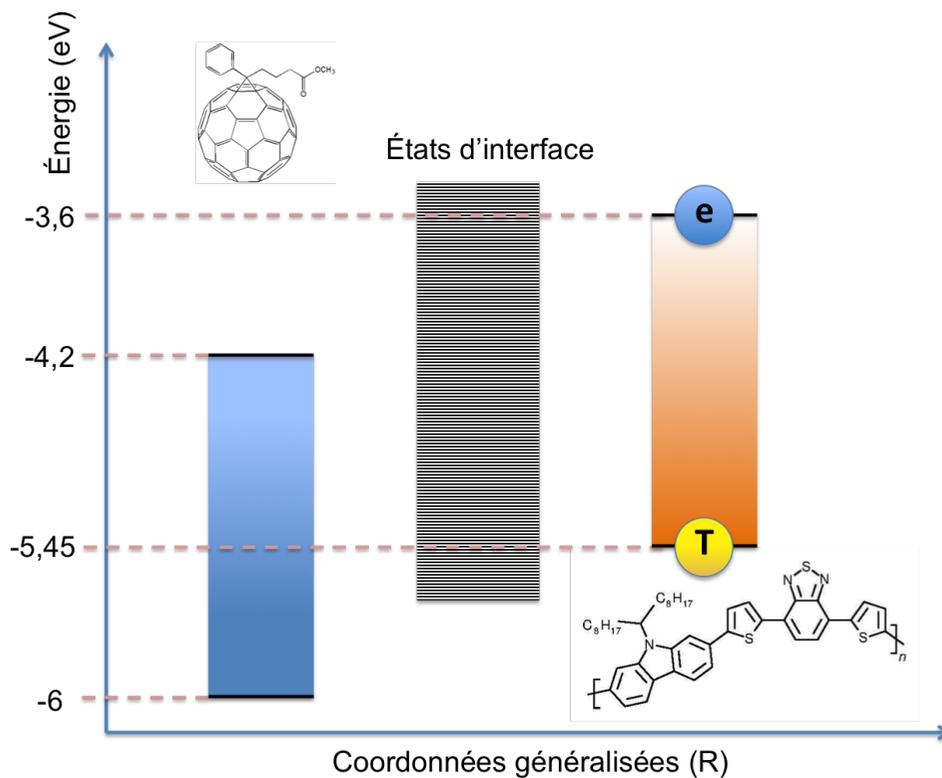


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'un exciton dans le paysage énergétique d'un mélange de PCDTBT et de PCBM. Dans ce cas, l'électron et le trou sont sur la même molécule et liés par la force de Coulomb, mais ils sont sur des orbitales moléculaires différentes.

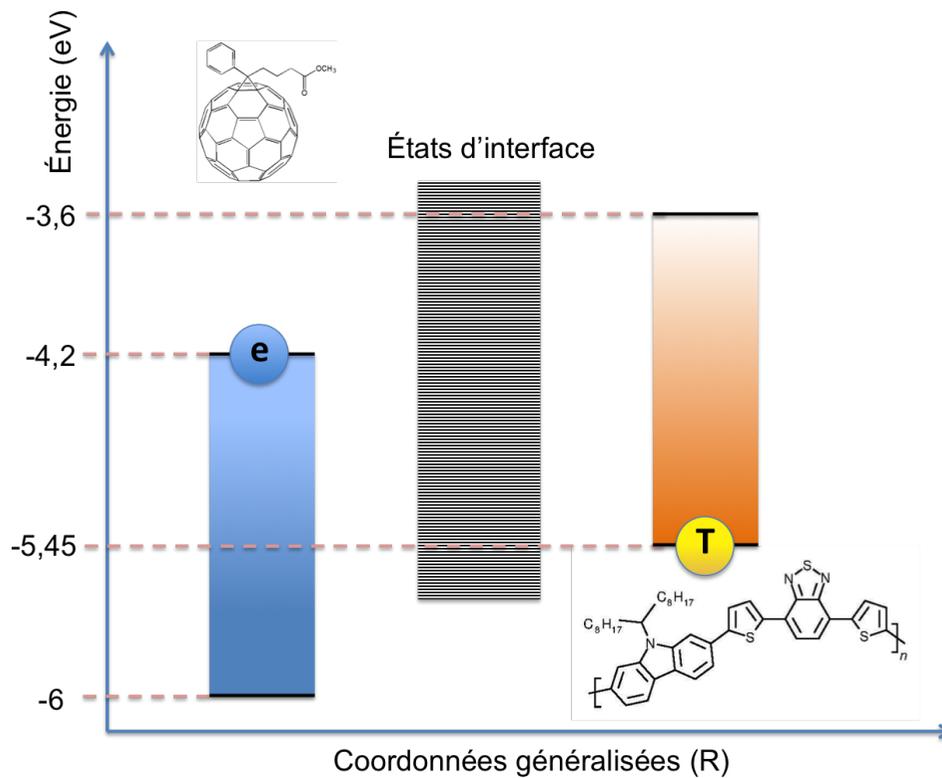


FIGURE 1.3 – Représentation schématique d'un état à transfert de charge (CTS) dans le paysage énergétique d'un mélange de PCDTBT et de PCBM. Cette espèce est caractérisée par le fait que le trou et l'électron sont sur deux molécules différentes (donc spatialement séparées) bien qu'ils soient encore liés par la force de Coulomb.

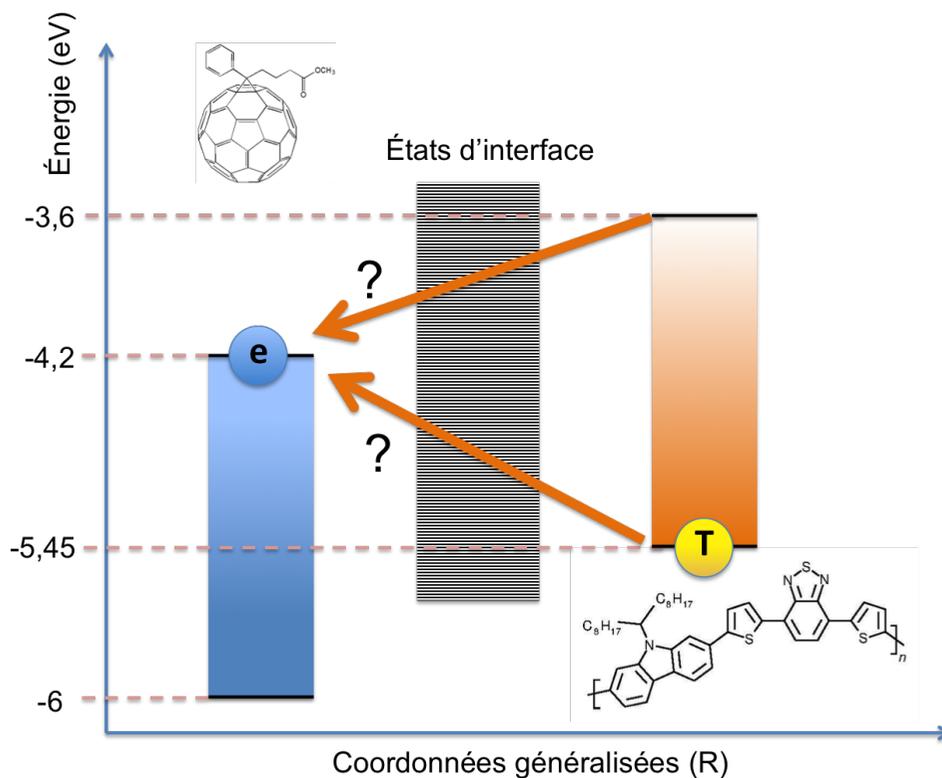


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la question qui motive notre recherche. Est-ce que les états à transfert de charge sont générés directement à partir de l'état fondamentale ou est-ce un état qui découle de l'exciton ?

1.4 Notre approche

En quelques mots, notre approche consiste principalement à utiliser une analyse différente de l'analyse que nous qualifierons ici de « conventionnelle », décrite à la section 3. Dans l'optique de vouloir comprendre les mécanismes permettant la génération de charges dans un polymère photoexcité, il nous semble que l'analyse conventionnelle échoue à mesurer directement quels états quantiques des polymères sont la source du photocourant observé dans les OPVs. Nous nous sommes donc dirigés vers des méthodes de spectroscopie cohérente et non linéaire afin d'obtenir des informations inaccessibles conventionnellement, tels le temps de cohérence des excitons et des états à transfert de charge, les élargissements homogènes et inhomogènes, etc.

Afin de diriger le lecteur, nous préciserons les différentes approches que nous utiliserons afin de traiter la problématique décrite ci-dessus.

Description du montage expérimental

Nous ne ferons pas une description détaillée du montage expérimental. Nous supposerons que le lecteur a des connaissances de base en spectroscopie. Le chapitre 2 expliquera brièvement les outils dont nous disposons pour nos expériences.

Photoluminescence, absorption et photoluminescence résolue en temps

Les spectres de photoluminescence (PL) et d'absorption sont souvent les données sur lesquels nous nous basons avant de procéder à des expériences plus poussées comme l'écho de photon par exemple. La photoluminescence résolue en temps est, quant à elle, un outil très puissant nous procurant une mesure directe des temps de vie des espèces émissives présentes après une photoexcitation. En bref, dans le chapitre 3, nous présenterons les données et les concepts de base qui ont permis de jeter les bases de notre étude.

Écho de photon

L'écho de photon est une des mesures de spectroscopie cohérente non linéaire les plus utilisées. Son application particulièrement complexe et son analyse plutôt hermétique rendent cette

technique peu accessible à la communauté scientifique. Le chapitre 4 tentera de démêler quelques concepts liés à cette expérience.

Photoluminescence et photocourant à deux impulsions définis en phase

La photoluminescence à deux impulsions définis en phases (*phase-locked PL* (PLPL)) est l'une des mesures de spectroscopie cohérente la plus simple que l'on puisse imaginer. Tout en restant un type de spectroscopie linéaire, la PLPL permet une mesure directe de la cohérence d'un état donnée. Dans notre cas, les états qui nous intéressent sont les états singulets, les états à transfert de charges (*Charge Transfer State* (CTS)) et les états qui produisent un photocourant (*Charge Separated State* (CSS)). Nous traiterons de la théorie derrière cette expérience, des résultats expérimentaux que nous avons mesurés et des implications que ceux-ci ont sur notre compréhension des OPVs au chapitre 5.

Chapitre 2

Montage expérimental

Tel que mentionné plus haut, nous ne décrivons pas exhaustivement notre montage expérimental, car rien de nouveau n'en émanerait. Cependant, il est important d'en avoir une brève description afin de situer le lecteur et ce sera, en effet, l'unique but de ce chapitre.

2.1 Notre laser

Toutes nos mesures et expériences ont été faites avec un laser Titane-saphir (Ti :Sa) à 780 nm amplifié. Nous utilisons d'abord un oscillateur (Ti :Sa) de KMLabs dont la fréquence de pulsation est de 80 MHz. Nous diminuons ensuite cette fréquence à 1 kHz à l'aide d'une cellule de Pockels. Puis, nous amplifions chaque impulsion avec un amplificateur circulaire de manière à obtenir une puissance de sortie de l'ordre de 500 μ J par impulsion.

Ce laser nous sert à ensuite pomper un NOPA (Non-collinear Optical Parametric Amplifier) centré à 600 nm, ajustable sur environ ± 20 nm avec une largeur de bande de (50 ± 10) nm, dépendamment de la longueur d'onde centrale choisie. La sortie du NOPA est alors compressée à l'aide d'un MIIPS (Multi Intrapulse Interference Phase Scan) pour obtenir une impulsion d'une durée de ~ 15 fs et une puissance de ~ 50 nJ par impulsion. C'est cette impulsion de très courte durée qui nous servira de principal outil dans nos recherches et analyses.

La figure 2.1 a pour but d'illustrer le tout à l'aide d'un schéma. Celle-ci montre en détail le montage du NOPA jusqu'au « 4f-shaper » (façonneur d'impulsion) qui nous permet de générer

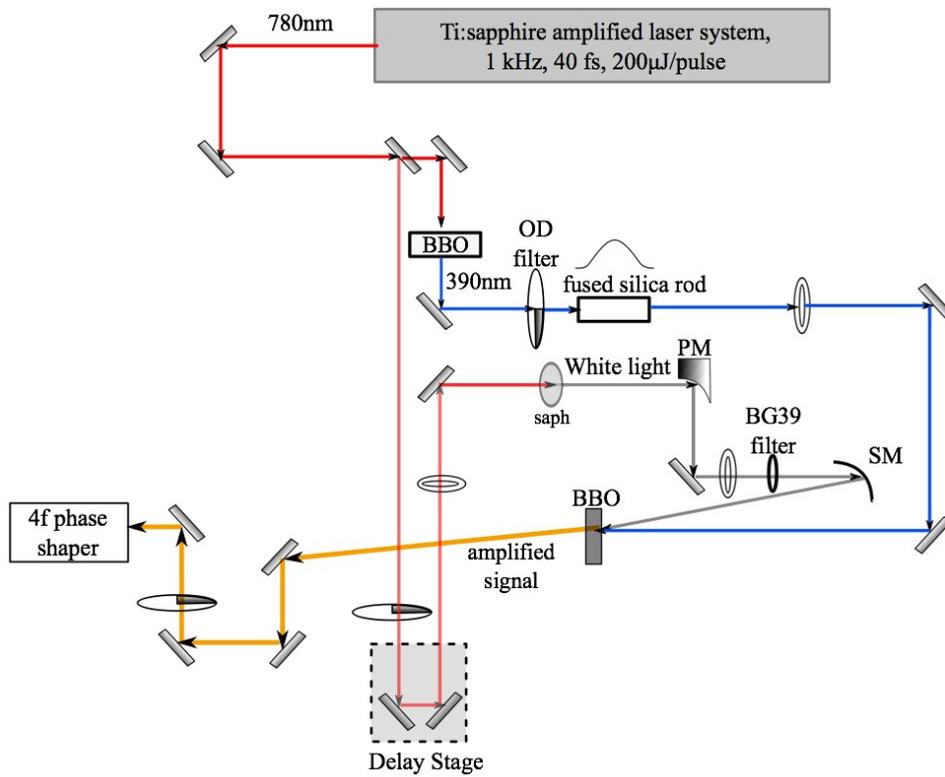


FIGURE 2.1 – Schéma détaillé du NOPA (Nonlinear Optical Parametric Amplifier) que nous avons utilisé pour générer l'impulsion incidente au façonneur d'impulsion. Le NOPA est pompé par un laser Ti :Sa générant des impulsions d'une durée de 40 fs à 780 nm de 200 μJ avec un taux de répétition de 1 kHz.

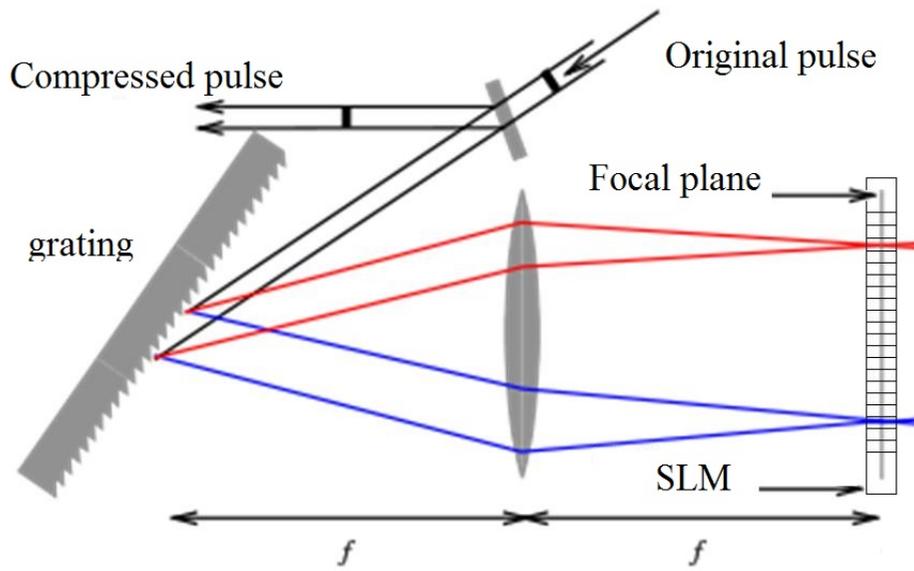


FIGURE 2.2 – Schéma du façonneur d'impulsion que nous avons utilisé pour générer les différentes séquences d'impulsions nécessaire pour notre analyse. Le réseau de diffraction (grating) permet de décomposer l'impulsion originale en ses composantes spectrales. Ensuite, la lentille focalise le spectre de l'impulsion sur le modulateur spatial de lumière qui permet de compresser l'impulsion à une durée d'environ ~ 15 fs.

la paire d'impulsions requise pour notre expérience. Sans entrer dans les détails, ce façonneur d'impulsion, illustré à la figure 2.2 est constitué d'un « SLM » (modulateur spatial de lumière) qui est utilisé de telle sorte que chaque pixel peut changer la phase spectrale d'une longueur d'onde donnée. C'est cette caractéristique qui nous permet de façonner l'impulsion incidente en une paire d'impulsions avec un délai et une phase très bien définis telles qu'illustrées à la figure 2.3 [17]. Finalement, nous utilisons ces impulsions façonnées préalablement pour exciter notre échantillon et en récolter la PL à l'aide d'une caméra iDus Série 401 munie d'un capteur au Silicium refroidi.

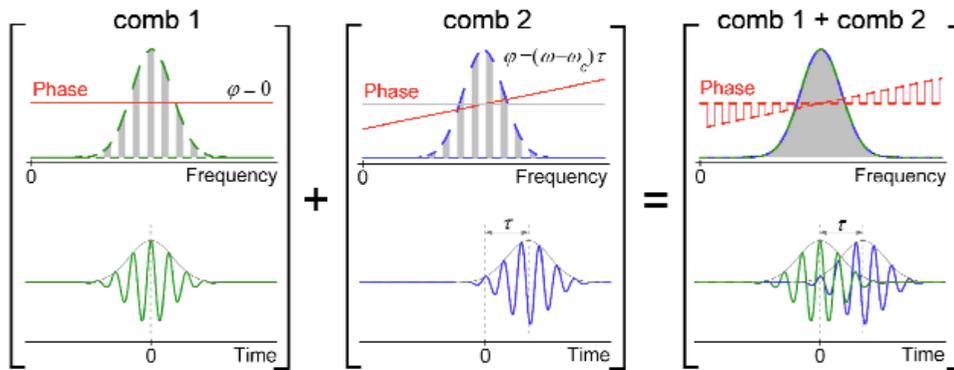


FIGURE 2.3 – Le façonneur d’impulsion est composé de deux « combs » (peignes) qui correspondent chacun à une des deux impulsions que nous allons utiliser pour exciter nos échantillons. Ainsi, tel que nous allons le voir au chapitre 3, la pente relative de la phase des deux impulsions déterminera le délai créer entre ces deux impulsions. [17]

Chapitre 3

Photoluminescence, absorption et photoluminescence résolue en temps

3.1 Contexte

La photoluminescence (PL) et l'absorption sont des outils très puissants quand l'on vient à analyser le comportement des espèces émissives d'un polymère. Une fois le spectre d'émission déterminé, il est possible d'utiliser la photoluminescence résolue en temps afin de déterminer le temps (PLRT) de vie de chacune de ces espèces.

La théorie derrière ces techniques est relativement simple et très bien comprise. Autant la PL que l'absorption et la PLRT peuvent être décrites par la règle d'or de Fermi, que nous supposons déjà connue du lecteur. La section 3.3 poussera plus loin la théorie derrière quelques expériences moins conventionnelles de PL pertinente à notre analyse.

En bref, nous utilisons l'absorption et la photoluminescence pour avoir une mesure quantitative des états accessibles lorsque le système est perturbé par un photon et des états émissifs. Les deux spectres peuvent mettre en évidence des états complètement différents comme c'est souvent le cas dans des hétérojonctions. Afin d'illustrer ce principe, l'exemple du PCDTBT et du PCDTBT :PCBM sont présentés à la section suivante 3.2.

3.2 Le PCDTBT

3.2.1 Absorption et photoluminescence

Absorption

Les figures 3.1 et 3.2 montrent respectivement l'absorption et la PL du PCDTBT. Dans le monde des OPVs, ce dernier est rapidement devenu une référence en terme d'efficacité photovoltaïque avec son rendement de $\sim 9\%$ lorsque mélangé avec du PC₆₀BM. Le PCDTBT est en effet reconnu pour être un semiconducteur organique efficace pour l'absorption de la lumière provenant du Soleil grâce à son « gap » dans le visible. Le spectre d'absorption de la figure 3.1 confirme cette affirmation avec un premier pic autour de 2,1 eV. Une fois mélangé avec le PCBM, on observe aussi un déplacement de ce pic principal vers les plus grandes énergies, ce qui relève d'un niveau de cristallinité différent qui dépend de la façon dont le PCDTBT est mélangé au PCBM.

États à transfert de charge (CTS)

Le spectre d'absorption du PCDTBT mélangé au PCBM contient, entre autres, une caractéristique supplémentaire sur laquelle il vaut la peine de s'attarder. Un pic que l'on n'observe pas dans le spectre d'absorption du polymère pur est présent à 1,75 eV. Ce pic est associé à l'absorption d'une espèce d'excitation qui ne se retrouve pas dans le polymère pur et que l'on appelle les états à transfert de charge. Ces états tiennent leur nom du fait que lorsqu'excités, les électrons et les trous photogénérés sont mobiles et peuvent « sauter » sur une autre molécule. Le PCBM est appelé un accepteur, car il a une grande affinité électronique, donc les électrons y « sautent » facilement. Les états à transfert de charge sont donc des états pour lesquels l'électron et le trou d'une même paire, créé par l'absorption d'un photon, se retrouvent sur deux molécules différentes. Pour ainsi dire, le trou reste sur la molécule de PCDTBT alors que l'électron se trouve sur le PCBM. Les deux particules étant plus éloignées l'une de l'autre, l'énergie coulombienne entre celles-ci diminue, ce qui fait diminuer l'énergie à laquelle cet état absorbe ou émet, par rapport à l'état singulet. Le spectre d'absorption à la figure 3.1 nous indique donc que notre système est capable de créer directement des états à transfert de charge, sans processus intermédiaires.

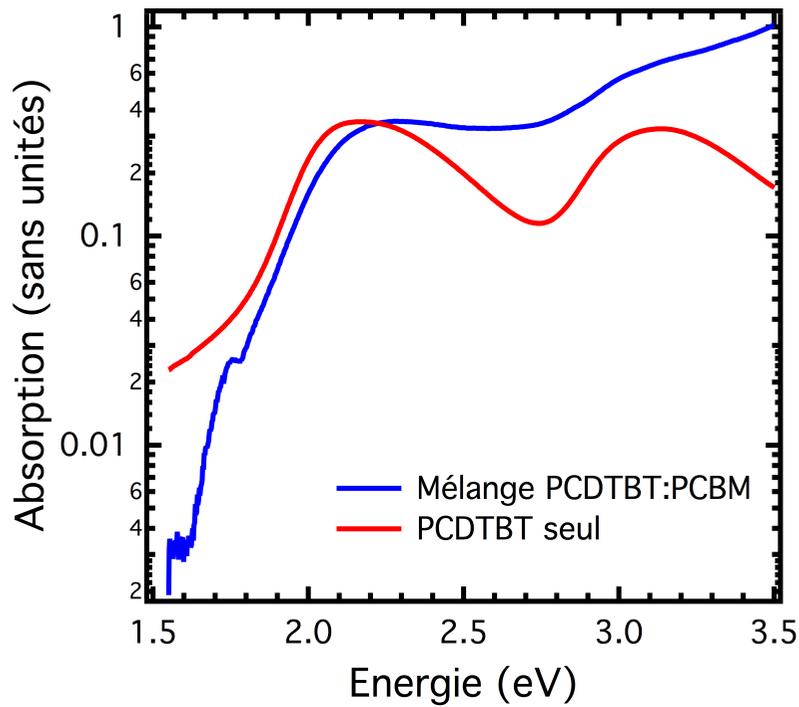


FIGURE 3.1 – Absorption du PCDTBT (rouge) et du PCDTBT :PCBM (bleu). Le spectre d’absorption du PCDTBT pur présente deux particularités principales, soit deux pics à 2,1 eV et à 3,1 eV. Ces pics sont observés dans le spectre du mélange de polymère et montre en plus une augmentation un nouveau pics d’absorption près de 1,7 eV. Cette absorption est due aux états à transfert de charge qui sont générés directement à partir de l’état fondamental.

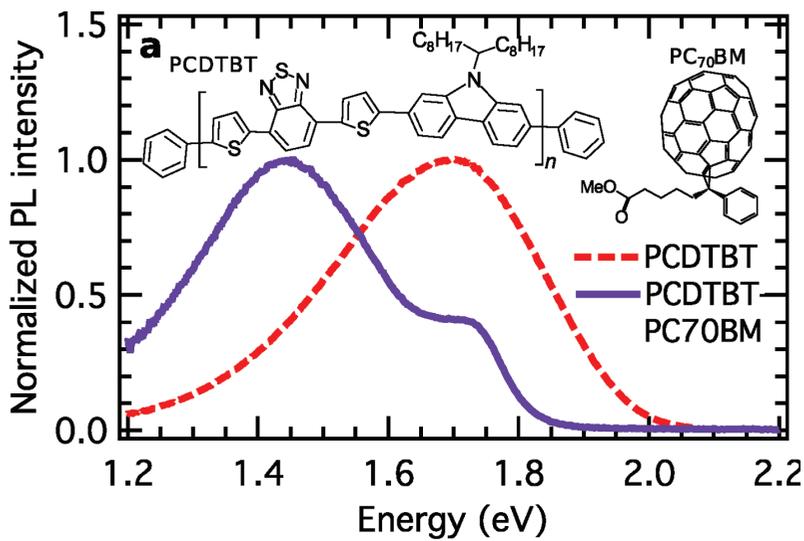


FIGURE 3.2 – Photoluminescence du PCDTBT pur en rouge et du mélange PCDTBT :PCBM en bleu. Ce qui est intéressant sur cette figure est que la courbe bleue montre un pic dominant la PL à 1,45eV. Ce pic est présent seulement dans le mélange de deux polymères et n'est pas présent dans le polymère pur. En effet, le polymère pur montre uniquement la luminescence du singlet centrée à 1,75 eV. Nous pouvons donc conclure que l'émission à 1,45 eV est le résultat de l'interaction entre le PCDTBT et le PCBM : Ce sont ces états émissifs que nous appelons états à transfert de charge. [19]

Photoluminescence

La photoluminescence du PCDTBT, figure 3.2, montre une nette distinction entre la PL du PCDTBT pur et celle du PCDTBT :PCBM. Le principal pic de PL du PCDTBT est centré à 1,75eV : émission du singlet photogénéré. Dans le cas du PCDTBT :PCBM, il est évident que le spectre est dominé par une autre espèce émissive à une énergie de $\sim 1,45$ eV. Cette émission est attribuée aux états à transfert de charge mentionnés plus haut.

Peuplement des états à transfert de charge En comparant les spectres d'absorption et de PL, il est évident que le rapport entre l'absorption du singlet et des CTS est complètement différent du rapport de la luminescence de ces deux mêmes états. Cette observation signifie que la population de CTS lors de l'émission de lumière est plus grande que la population de CTS créé directement par l'absorption de photons. Il y a donc un second mécanisme qui génère des CTS. En effet, il existe plusieurs mécanismes qui permettent de transformer un exciton en un CTS; les mécanismes de Förster et de Dexter sont les principaux mécanismes de ce genre. Nous

ne traiterons pas exhaustivement de ces mécanismes ici. Ce qui est cependant important de souligner, c'est que ces phénomènes permettent, par différents types de relaxation non radiative, de faire migrer un électron excité sur la molécule de PCDTBT vers une molécule de PCBM. Ce sont ces phénomènes qui permettent d'expliquer pourquoi l'émission des états à transfert de charge est plus fort que son absorption.

3.3 Théorie

3.3.1 Excitation d'un système à deux niveaux.

Dans le contexte de spectroscopie ultrarapide, il est essentiel de comprendre la dynamique d'un système à deux niveaux lorsqu'on l'excite avec une impulsion laser.

Considérons un système à deux niveaux excité par une impulsion laser. D'abord, nous écrivons le système à deux niveaux dans la représentation de Schrödinger :

$$|\psi\rangle = a(t) |0\rangle + b(t) |1\rangle \quad (3.1)$$

où $a(t)$ et $b(t)$ sont des fonctions complexes dépendant explicitement du temps. Nous perturberons ensuite ce système avec une impulsion que nous supposons de la forme :

$$E(t) = A \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} e^{-i\omega_0 t + i\phi} \quad (3.2)$$

dans le domaine temporel et

$$\mathcal{F}[E(t)](\omega) = \frac{A e^{-i\phi - \frac{1}{2}\sigma^2(\omega - \omega_0)^2}}{\sqrt{2\pi}} \quad (3.3)$$

dans le domaine des fréquences. Où σ est proportionnel à la durée de l'impulsion, ω_0 est la fréquence angulaire (l'équivalent de la longueur d'onde centrale) de l'impulsion et ϕ est la phase constante du champ électrique.

Pour étudier l'effet sur la fonction d'onde d'une impulsion d'une durée de quelques femtosecondes, nous utilisons la théorie des perturbations dépendante du temps. Nous écrivons d'abord l'hamiltonien perturbé :

$$H = H_0 + H_E = -\frac{\epsilon}{2}\sigma_z + \mu E(t)\sigma_x \quad (3.4)$$

où σ_x et σ_z sont les matrices de Pauli, ϵ la différence d'énergie entre les deux niveaux du système, μ le moment dipolaire ($\mu \propto \langle 0 | r | 1 \rangle$) et $E(t)$ le champ électrique de l'impulsion perturbative.

De façon générale, pour une petite perturbation H_E , nous pouvons écrire que l'évolution temporelle se décrit par le système :

$$i\hbar \frac{da_0(t)}{dt} = a_1(t)e^{-i\Omega t} \langle 0 | H_E(t) | 1 \rangle \quad (3.5)$$

$$i\hbar \frac{da_1(t)}{dt} = a_0(t)e^{i\Omega t} \langle 1 | H_E(t) | 0 \rangle \quad (3.6)$$

avec les conditions initiales :

$$a_0(-\infty) = 1 \quad (3.7)$$

$$a_1(-\infty) = 0 \quad (3.8)$$

Il n'est pas possible de trouver une solution exacte analytique pour une impulsion gaussienne de quelques femtosecondes. Nous utiliserons donc la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre afin de traiter ce système.

Solution au premier ordre

Au premier ordre, à l'aide des équations (3.7) et (3.8), on peut réécrire (3.5) et (3.6) de la façon suivante :

$$i\hbar \frac{da_0(t)}{dt} = a_1(-\infty)\mu E(t)e^{-i\Omega t} \quad (3.9)$$

$$i\hbar \frac{da_1(t)}{dt} = a_0(-\infty)\mu E(t)e^{i\Omega t} \quad (3.10)$$

Nous trouvons donc :

$$\frac{da_0(t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad a_0(t) = 1 \quad (3.11)$$

$$a_1(t) = -\frac{i}{\hbar} a_0(-\infty) \int_{-\infty}^t \mu E(t') e^{i\Omega t'} dt' \quad (3.12)$$

Ainsi, pour un champ électrique de la forme de (3.2), il suffit de calculer l'intégrale pour obtenir la valeur de a_1 . Pour des fins de simplicités, puisque l'impulsion a une très courte durée et que nous mesurons uniquement l'effet de l'impulsion entière sur le système, nous pouvons ignorer le comportement du système durant la perturbation. Nous simplifions donc la solution en faisant tendre $t \rightarrow \infty$ et en nous intéressant seulement à l'état du système après la perturbation.

La solution pour a_1 est donc proportionnelle à la transformée de Fourier du champ électrique $E(t)$ soit :

$$a_1(t) = \frac{\mu}{2\pi i\hbar} \mathcal{F}^{-1}[E(t)] \quad (3.13)$$

On trouve donc :

$$a_1(t) = \frac{\mu}{i\hbar} A e^{i\phi} e^{-\frac{1}{2}\sigma^2(\omega_0 - \Omega)^2} \quad (3.14)$$

Nous pouvons donc finalement écrire la fonction d'onde totale après la perturbation, soit :

$$|\psi(t)\rangle = B \left(e^{i\frac{\epsilon}{2}t} |0\rangle + \frac{\mu}{i\hbar} A e^{i\phi} e^{-\frac{1}{2}\sigma^2(\omega_0 - \Omega)^2} e^{-i\frac{\epsilon}{2}t} |1\rangle \right) \quad (3.15)$$

où B est une constante de normalisation pour garder $\langle\psi|\psi\rangle = 1$.

Cohérence

À se point, il est intéressant de décrire le système dans la notation de matrice densité, car elle permet de mettre en évidence des caractéristiques du système, telle la cohérence, qui sont plutôt cachées dans la notation de Schrödinger. Or, par définition, la matrice densité $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$.

Nous trouvons donc :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} |a_0|^2 & a_0^* a_1 \\ a_0 a_1^* & |a_1|^2 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

$$\rho = \begin{pmatrix} |B|^2 & \frac{\mu}{i\hbar} AB^* e^{i\phi} e^{-\frac{1}{2}\sigma^2(\omega_0-\Omega)^2} e^{i\frac{\xi}{2}t} \\ -\frac{\mu}{i\hbar} A^* B e^{-i\phi} e^{-\frac{1}{2}\sigma^2(\omega_0-\Omega)^2} e^{-i\frac{\xi}{2}t} & |A|^2 |B|^2 \frac{\mu^2}{\hbar^2} e^{-\sigma^2(\omega_0-\Omega)^2} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Or, la cohérence est définie comme étant la norme des éléments hors diagonaux de ρ . On peut démontrer que la matrice densité est, par sa nature, hermitienne. Donc, sans perte de généralité, $|\rho_{12}| = |\rho_{21}|$. On trouve donc que la cohérence est donnée par :

$$\boxed{\rho_c = |\rho_{12}| = \frac{\mu}{\hbar} |A||B| \exp \frac{1}{2} \sigma^2 (\omega_0 - \Omega) = \sqrt{|a_1|^2}} \quad (3.18)$$

Notons aussi que cette relation, $|\rho_{12}| = \sqrt{\rho_{22}}$, peut être démontrée sans perte de généralité pour toute perturbation après laquelle $|a_1| \ll 1$ [15].

3.3.2 Excitation avec une impulsion contenant un pépiement

Le pépiement d'une impulsion, « chirp » en anglais, décrit une impulsion dont la longueur d'onde varie avec le temps. Ainsi, pour une molécule éclairée avec un laser pulsé, la longueur d'onde de l'impulsion que celle-ci verrait, serait plus grande au début qu'à la fin de l'impulsion ou vice et versa. D'un point de vue expérimental, les impulsions que nous utilisons contiennent toujours au moins un peu de pépiement. Le même type d'analyse qu'à la section 3.3.1 est donc particulièrement pertinente.

Pour ce faire, il faut d'abord définir ce qu'est un pépiement. Les équations (3.2) et (3.3) représentent les équations d'un champ électrique dans deux espaces différents, soit l'espace du temps et l'espace des fréquences, respectivement. Le pépiement s'écrit mathématiquement comme étant une phase dépendant du temps ou de la fréquence, dépendamment de l'espace dans lequel on travaille, que l'on multiplie aux équations ci-haut mentionnées. Pour un champ électrique,

$E(t)$, d'une impulsion laser telle que décrite par (3.2) et (3.3), un pépiement temporel s'écrit :

$$E(t)_{total} = E(t)e^{i\phi(t)} \quad (3.19)$$

et de la même façon, dans l'espace des fréquences, un pépiement spectral s'écrit de la forme suivante :

$$\mathcal{F}[E(t)](\omega)_{total} = \mathcal{F}[E(t)](\omega)e^{i\phi(\omega)} \quad (3.20)$$

Il est très difficile de traiter ces équations de façon complètement générale, car il est difficile de connaître la forme de ϕ , peu importe l'espace dans lequel on travail. Il est donc utile de développer la fonction ϕ en série de Taylor afin d'en extraire les principales composantes et d'étudier leurs effets sur une impulsion laser « non pépiée ».

De façon générale, il est beaucoup plus facile de travailler dans l'espace des fréquences. D'une part parce que c'est mathématiquement plus simple et d'autre parce, parce qu'il n'existe pas vraiment de façon de mesurer le pépiement temporel, alors que le pépiement spectral se mesure relativement facilement. Nous étudierons donc seulement le pépiement spectral.

Pépiement spectral quadratique

Considérons le développement de Taylor de $\phi(\omega)$ tronqué au deuxième ordre, centré à ω_0 .

$$\phi(\omega) = \phi_0 + \alpha(\omega - \omega_0) + \beta(\omega - \omega_0)^2 + \mathcal{O}[(\omega - \omega_0)^3] \quad (3.21)$$

Nous voulons maintenant ajouter un terme de phase spectrale quadratique à l'équation (3.20) et en faire la transformé de Fourier inverse afin de pouvoir étudier l'effet d'un pépiement spectral quadratique dans le domaine temporel. En calculant :

$$\mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[E(t)](\omega)](t) = \mathcal{F}^{-1}\left[\frac{Ae^{-i\phi - \frac{1}{2}\sigma^2(\omega - \omega_0)^2}}{\sqrt{2\pi}}e^{i\beta(\omega - \omega_0)^2}\right] \quad (3.22)$$

Nous trouvons que l'impulsion initiale à laquelle nous ajoutons un pépiement s'écrit, dans le domaine temporel, de la façon suivante :

$$\mathcal{E}(t) = \frac{Ae^{-\frac{i}{2}\text{atan}\left(\frac{2\beta}{\sigma^2}\right)+i\phi} e^{-\left(\frac{t^2\sigma^2}{2(\sigma^4+4\beta^2)} - \frac{i\beta t^2}{(\sigma^4+4\beta^2)} - i\omega_0 t\right)}}{(\sigma^4 + 4\beta^2)^{1/4}} \quad (3.23)$$

L'équation 3.23 contient beaucoup d'information pertinente. D'abord, en faisant fi de la phase complexe contenue dans l'équation, nous voyons que l'enveloppe de l'impulsion reste une gaussienne, mais que la durée de celle-ci, originalement σ est maintenant donné par :

$$\boxed{\sigma_p^2 = \sigma^2 + \frac{4\beta^2}{\sigma^2}} \quad (3.24)$$

Ensuite, en nous attardant uniquement aux termes de phase dépendants du temps, nous avons que

$$\phi(t) = \omega_0 t - \frac{\beta t^2}{(\sigma^4 + 4\beta^2)} \quad (3.25)$$

Ainsi, nous pouvons calculer la fréquence instantanée, soit l'équivalent de la longueur d'onde à un temps t donné. Alors :

$$\boxed{\omega_{inst}(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 - \frac{2\beta t}{(\sigma^4 + 4\beta^2)}} \quad (3.26)$$

Excitation sur un système à deux niveaux

Puisque la majorité des impulsions que nous utilisons contiennent un pépiement, il est important de comprendre l'effet du pépiement sur un système à deux niveaux avec le même raisonnement qu'à la section 3.3.1.

Encore une fois, nous décrivons le système à deux niveaux avec l'équation (3.1), mais cette fois-ci utilisons b_0 et b_1 comme préfacteurs. Les conditions initiales sont les mêmes que pour le problème précédent, soit les équations (3.7) et (3.8). Finalement, nous obtenons les valeurs de b_0

et de b_1 à partir des équations (3.11) et (3.12) soit :

$$\frac{db_0(t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad b_0(t) = 1 \quad (3.27)$$

$$b_1(t) = -\frac{i}{\hbar} b_0(-\infty) \int_{-\infty}^t \mu E(t') e^{i\Omega t'} dt' = \frac{\mu}{2\pi i \hbar} \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{E}(t)] \quad (3.28)$$

Or, nous avons déjà calculé la transformée de Fourier de \mathcal{E} . Nous trouvons donc que

$$b_1 = A e^{-i\phi - \frac{1}{2}\sigma^2(\omega_0 - \Omega)^2} e^{i\beta(\omega_0 - \Omega)^2} \quad (3.29)$$

Ainsi, pour un système à deux niveaux, dans une approximation au premier ordre, le pépiement n'affecte pas la population du niveau excité par rapport à la population qu'aurait créé une impulsion sans pépiement. Par contre, la phase de l'excitation devient dépendante quadratiquement avec l'écart entre la fréquence centrale d'excitation, ω_0 et l'énergie caractéristique du système, Ω .

3.3.3 Décroissance des populations en PLRT

La principale utilité de la PLRT est de mesurer quantitativement la décroissance des populations des différentes espèces présentes dans un polymère après une photoexcitation. Ce faisant, il est aussi possible de déterminer les processus menant à la décroissance et au repeuplement, s'il y a lieu, d'un niveau émissif.

Pour ce faire, nous devons écrire, sous forme d'équations différentielles couplées, les équations représentant les populations de chaque niveau impliqué dans le peuplement du niveau émissif étudié. Pour un système à deux niveaux, nous pouvons écrire :

$$|\psi\rangle = a |0\rangle + b |1\rangle \quad (3.30)$$

où a et b sont les coefficients complexes de l'état fondamental ($|0\rangle$) et de l'état excité ($|1\rangle$), respectivement, et où $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Dans le cas d'un grand ensemble de systèmes N , nous

définissons la population des niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$ comme :

$$n_0 \equiv N|a|^2 \tag{3.31}$$

$$n_1 \equiv N|b|^2 \tag{3.32}$$

Il est à noter que ces définitions sont vraies *uniquement* si $N \rightarrow \infty$. En effet, la norme au carré des coefficients a et b représentent la probabilité d'une particule de se trouver dans l'état $|0\rangle$ ou $|1\rangle$, respectivement. Donc, si on considère un ensemble de N particules, la quantité de particules dans chaque état devient déterminable si N est grand, donc les équations (3.31) et (3.32) deviennent exactes.

Modèle linéaire à deux niveaux

Pour un système à deux niveaux tel que décrit ci-haut, la règle d'or de Fermi nous dit que la variation temporelle de la population du niveau émissif, n_1 dans notre cas, est proportionnelle avec la population de ce même niveau. C'est-à-dire :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\gamma n_1 \tag{3.33}$$

Par conservation de la densité de population, les populations des deux niveaux s'écrivent à l'aide des deux équations couplées :

$$\frac{dn_0}{dt} = \gamma n_1 \tag{3.34}$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\gamma n_1 \tag{3.35}$$

$$\text{où } n_0(t=0) = N_0 \tag{3.36}$$

$$n_1(t=0) = N_1 \tag{3.37}$$

$$\text{et } N_0 + N_1 = N \tag{3.38}$$

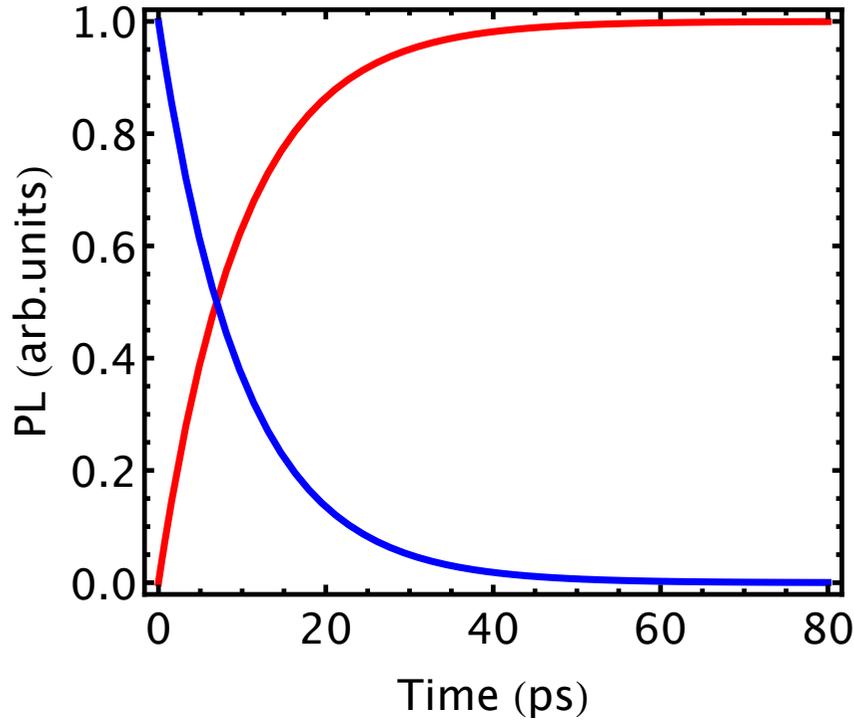


FIGURE 3.3 – Décroissance (bleue) et croissance (rouge) de la population du niveau $|1\rangle$ et du niveau $|0\rangle$, respectivement. Notons que les deux courbes ont des comportements mono-exponentiels avec un temps de vie caractéristique de 10ps ($\gamma = 0.01$).

En résolvant les équations (3.34) et (3.35), nous obtenons :

$$n_0 = N_0 + N_1(1 - e^{-\gamma t}) \quad (3.39)$$

$$n_1 = N_1 e^{-\gamma t} \quad (3.40)$$

La figure 3.3 montre le comportement du peuplement et du dépeuplement pour un système à deux niveaux pour lequel la désexcitation se fait de façon linéaire.

Modèle bimoléculaire à trois niveaux

Afin de pouvoir décrire une plus large gamme de phénomènes observés, il est nécessaire de compliquer le modèle étudié à la sous-section précédente. En effet, il est souvent nécessaire d'ajouter un troisième niveau non émissif au modèle pour décrire les observations. La figure 3.4 illustre bien comment le troisième niveau influence le système en échangeant des particules avec le niveau le plus haut en énergie. Ce système se résout à l'aide de trois équations différentielles

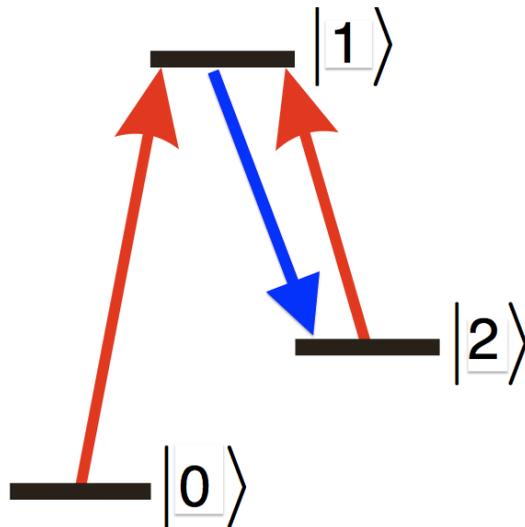


FIGURE 3.4 – Illustration d’un système à trois niveaux dont le troisième niveau ($|2\rangle$) n’est pas émissif, mais échange des particules avec le niveau émissif ($|1\rangle$).

couplées.

A priori, si les équations étaient linéaires, il serait possible de trouver une solution analytique à ce système. Cependant, le couplage entre les niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ peut se faire de différentes façons. Le cas que nous traiterons ici est le cas pour lequel le couplage est dit bimoléculaire. Puisque le niveau $|2\rangle$ est plus bas en énergie que le niveau $|1\rangle$, les particules ayant quitté le niveau $|1\rangle$ vers le niveau $|2\rangle$ se retrouvent « piégées », comme pour des triplets par exemple. Il leur est cependant possible de repeupler le niveau émissif avec une recombinaison bimoléculaire. En effet, on peut écrire une « relation » de la forme :

$$|2\rangle + |2\rangle \rightarrow |1\rangle + |0\rangle \tag{3.41}$$

ce qui permet d'écrire les équations des populations des trois niveaux sous la forme :

$$\frac{dn_0}{dt} = \gamma_1 n_1 + \frac{\beta}{2} n_2^2 \quad (3.42)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -(\gamma_1 + \gamma_2) n_1 + \frac{\beta}{2} n_2^2 \quad (3.43)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \gamma_2 n_1 - \beta n_2^2 \quad (3.44)$$

$$\text{où } n_0(t = 0) = N_0 \quad (3.45)$$

$$\text{et } n_1(t = 0) = N_1 \quad (3.46)$$

$$\text{et } n_2(t = 0) = 0 \quad (3.47)$$

En analysant les équations (3.42), (3.43) et (3.44), il est évident que cette première équation n'est pas couplée aux autres et que le problème peut donc être simplifié en un système de deux équations non linéaires couplées. Il est à noter que dans ce nouveau système, la population totale ($N_0 + N_1 + N_2 = N$) ne sera pas conservée, car la population du niveau fondamental ($|0\rangle$) n'est pas prise en compte. Nous voulons donc résoudre le système d'équations suivant :

$$\frac{dn_1}{dt} = -(\gamma_1 + \gamma_2) n_1 + \frac{\beta}{2} n_2^2 \quad (3.48)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \gamma_2 n_1 - \beta n_2^2 \quad (3.49)$$

La figure 3.5 dépeint bien le genre de comportement observé pour des échantillons réels. La décroissance mono-exponentielle observée durant le régime de recombinaison linéaire est reproduite à court temps dans ce modèle. La différence notable est qu'à grand temps, la PLRT décroît en $\sim t^{-1}$ sur plusieurs ordres de grandeur, une fois la transition du régime linéaire au régime bimoléculaire complétée.

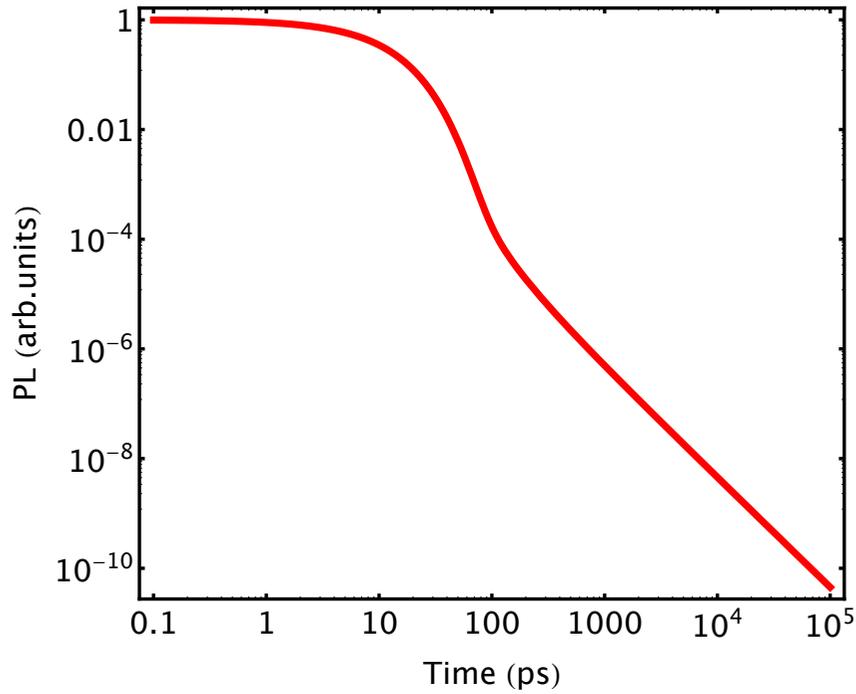


FIGURE 3.5 – Évaluation numérique de la PLRT d'un système à trois niveaux dans lequel le troisième niveau non émissif peuple le niveau émissif par recombinaison bimoléculaire. De $t = 0$ ps à $t \sim 100$ ps, la PLRT décroît de façon exponentielle et est décrite par une loi de puissance ($\sim t^{-1}$) sur pour $100 \text{ ps} < t < \infty$. Le calcul a été fait à partir des équations (3.48) et (3.49) avec les coefficients fixés à : $\frac{1}{\gamma_1} = 10 \text{ ps}$, $\frac{1}{\gamma_2} = 100 \text{ ps}$, $\beta = 11 \text{ ps}^{-2}$.

Chapitre 4

Écho de photon

4.1 Introduction

Alors que la résonance magnétique nucléaire utilise déjà les concepts d'écho de spin depuis plusieurs années, c'est en 1964 que, pour la première fois, N. A. Kurnit, I. D. Abella et S. R. Hartmann observent un écho de photon dans un cristal de rubis [11].

Cette section s'intéressera à la physique derrière l'écho de photon et ces utilités en spectroscopie moderne. Nous explorerons d'abord la théorie que nous appuierons par quelques simulations. Nous terminerons ensuite en démontrant l'utilité de l'écho de photon dans la mesure de la cohérence ainsi que de la polarisabilité non linéaire.

4.2 Théorie

Nous traiterons ici la théorie derrière l'écho de photon. Le sujet est ambitieux, alors nous débuterons par définir quelques outils qui nous permettront de simplifier le traitement mathématique et l'analyse intuitive. Nous nous concentrerons ici sur l'analyse perturbative d'un système à deux niveaux soit :

$$|\psi\rangle = a(t) |0\rangle + b(t) |1\rangle \quad (4.1)$$

où $a(t)$ et $b(t)$ sont des fonctions complexes qui dépendent explicitement du temps.

4.2.1 La sphère de Bloch

En 1957, Richard Feynman et coll. ont montré que tout système à deux niveaux (TLS) est mathématiquement équivalent et peut se représenter au moyen d'un vecteur unitaire évoluant sur une sphère en trois dimensions [8]. C'est cette sphère que l'on appelle la sphère de Bloch. Si l'on réécrit l'équation (4.1) avec les coefficients a et b sous leur forme exponentielle, nous avons donc :

$$|\psi\rangle = |a|e^{i\alpha} |0\rangle + |b|e^{i\beta} |1\rangle \quad (4.2)$$

où α et β sont les phases respectives de a et b . Pour alléger les notations, a , b , α et β dépendent implicitement du temps.

Un premier pas dans la sphère de Bloch

Feynman argumente que la phase absolue de la fonction d'onde $|\psi\rangle$ est une donnée inutile à la caractérisation du système. En mettant en évidence la phase d'un des deux états, nous obtenons :

$$e^{i\alpha} |\psi\rangle = |a| |0\rangle + |b|e^{i(\beta-\alpha)} |1\rangle \quad (4.3)$$

En ignorant la phase du côté gauche de l'équation (4.3), nous n'avons plus que trois quantités pour décrire le comportement du système (4.1), soit : a , b et $\beta - \alpha$. Afin de décrire un TLS dans son entièreté, mais sous une forme plus intuitive, il est donc possible de décrire ce genre de système à l'aide de trois quantités autres que les a , b et $\beta - \alpha$ implicitement suggérés par les équations.

Les deux pieds dans la sphère de Bloch

Richard Feynman suggère donc en 1957 d'utiliser les valeurs $\langle\sigma_x\rangle$, $\langle\sigma_y\rangle$ et $\langle\sigma_z\rangle$ afin de déterminer le TLS. Les opérateurs σ sont en fait les matrices de Pauli, et il sera pratique d'en

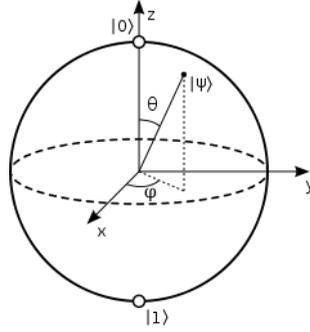


FIGURE 4.1 – Sphère de Bloch : Représentation schématique et intuitive d'un système à deux niveaux ou les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ sont respectivement représentés par les vecteurs $(0, 0, 1)$ et $(0, 0, -1)$.

définir un vecteur $\vec{\sigma}$ que l'on écrit :

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Nous définissons donc trois nouvelles quantités, soit :

$$\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \psi | \sigma_x | \psi \rangle \\ \langle \psi | \sigma_y | \psi \rangle \\ \langle \psi | \sigma_z | \psi \rangle \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Qui représentent respectivement l'axe des x , l'axe des y et l'axe des z sur la sphère de Bloch, représenté à la figure (4.1). Nous pouvons réécrire cette équation sachant que pour un opérateur A quelconque, sa moyenne sera donnée par :

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle \quad (4.6)$$

Notation de Bloch	Fonction d'onde
$\vec{r} = r_3$	$ \psi\rangle = 0\rangle$
$\vec{r} = -r_3$	$ \psi\rangle = 1\rangle$
$\vec{r} = \pm r_1$	$ \psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0\rangle \pm 1\rangle)$
$\vec{r} = \pm r_2$	$ \psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(0\rangle \pm i 1\rangle)$

TABLE 4.1 – Tableau comparant les fonctions d'onde décrites par l'équation de Schrödinger avec leur équivalent dans le formalisme de la sphère de Bloch.

Alors, l'équation (4.5) devient :

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} = \langle \vec{\sigma} \rangle = \begin{pmatrix} a^*b + ab^* \\ i(a^*b - ab^*) \\ a^*a + b^*b \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Ainsi, nous pouvons décrire entièrement un TLS avec les trois quantités r_1 , r_2 et r_3 . Le tableau (4.1) donne quelques exemples de la relation entre la sphère de Bloch et la fonction d'onde décrite par l'équation (4.1).

4.2.2 Évolution temporelle de l'opérateur \vec{r}

Nous ne démontrerons pas qu'en mécanique quantique, l'évolution dans le temps d'un opérateur est donnée, pour un opérateur \mathcal{O} , par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{r}] \rangle \quad (4.8)$$

où H est l'hamiltonien hermitien qui peut dépendre du temps.

Développement pour un hamiltonien indépendant du temps

D'abord, nous simplifions le problème en supposant l'hamiltonien indépendant du temps que l'on écrira comme une combinaison linéaire des matrices de Pauli, c'est-à-dire sous la forme :

$$H = \hbar x \sigma_x + \hbar y \sigma_y + \hbar z \sigma_z \quad (4.9)$$

où ici x , y et z sont des constantes réelles qui ne dépendent pas (encore) du temps. En calculant les commutateurs pertinents à l'équation (4.8), nous il est facile de montrer que cette équation peut se réécrire sous la forme matricielle :

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \begin{pmatrix} 0 & z & -y \\ -z & 0 & x \\ y & -x & 0 \end{pmatrix} \vec{r} \quad (4.10)$$

Or, la solution à ces équations différentielles linéaires couplées est donnée par :

$$\vec{r} = e^{At} \vec{r}_0 \quad (4.11)$$

avec

$$A = \begin{pmatrix} 0 & z & -y \\ -z & 0 & x \\ y & -x & 0 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

où \vec{r}_0 est le vecteur contenant les conditions initiales de \vec{r} et la matrice e^{At} est l'opérateur d'évolution temporelle que l'on renommara $U(t)$.

Nous nous intéresserons ainsi à l'exponentielle de la matrice A afin de comprendre l'évolution de \vec{r} dans le temps à partir de certaines conditions initiales \vec{r}_0 . La solution générale pour e^{At} où A est de la forme de (4.12) s'écrite de la façon suivante :

$$U_{x,y,z}(t) = \frac{1}{\rho^2} \begin{pmatrix} x^2 + (y^2 + z^2) \text{Cos}[t\rho] & xy - xy\text{Cos}[t\rho] + z\rho\text{Sin}[t\rho] & xz - xz\text{Cos}[t\rho] - y\rho\text{Sin}[t\rho] \\ xy - xy\text{Cos}[t\rho] - z\rho\text{Sin}[t\rho] & y^2 + (x^2 + z^2) \text{Cos}[t\rho] & yz - yz\text{Cos}[t\rho] + x\rho\text{Sin}[t\rho] \\ xz - xz\text{Cos}[t\rho] + y\rho\text{Sin}[t\rho] & yz - yz\text{Cos}[t\rho] - x\rho\text{Sin}[t\rho] & z^2 + (x^2 + y^2) \text{Cos}[t\rho] \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

où $\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Cette équation est très peu intuitive. Afin de rendre l'effet de cette matrice un peu plus intuitive, attardons nous aux cas où une seule des variables x , y ou z est non nulle.

Nous obtenons alors trois matrices très intuitives, soit : Pour $x \neq 0, y = 0, z = 0$:

$$U_x(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \text{Cos}[tx] & \text{Sin}[tx] \\ 0 & -\text{Sin}[tx] & \text{Cos}[tx] \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

Pour $x = 0, y \neq 0, z = 0$:

$$U_y(t) = \begin{pmatrix} \text{Cos}[ty] & 0 & -\text{Sin}[ty] \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{Sin}[ty] & 0 & \text{Cos}[ty] \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Pour $x = 0, y = 0, z \neq 0$:

$$U_z(t) = \begin{pmatrix} \text{Cos}[tz] & \text{Sin}[tz] & 0 \\ -\text{Sin}[tz] & \text{Cos}[tz] & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Les solutions sont donc des matrices de rotations dans l'espace de Bloch autour des axes r_1, r_2 et r_3 respectivement. Jolie, n'est-ce pas !

4.2.3 Analyse de la réponse d'un système à deux niveaux à différentes perturbations

Nous simplifions encore le modèle en supposant que la perturbation appliquée au TLS, par exemple un champ électrique constant pendant un temps τ , ici proportionnelle à x ou y , est beaucoup plus grande que la différence d'énergie entre les deux niveaux du TLS, proportionnelle à z . De cette façon, nous pouvons décrire la réponse du système à une, deux, trois ou N impulsions uniquement avec les matrices (4.14), (4.15) et (4.16).

Il est à noter qu'au temps initial, nous supposons que le TLS est dans l'état $|0\rangle$, car la différence d'énergie entre les deux niveaux du système est assez grande pour que la probabilité d'être dans l'état excité, $|1\rangle$, donnée par le facteur de Boltzmann, soit négligeable. Dans l'espace de Bloch, l'état fondamental est donc $\vec{r} = r_3$.

La première impulsion (impulsion- $\frac{\pi}{2}$)

L'impulsion- $\frac{\pi}{2}$ est définie comme étant une rotation de $\frac{\pi}{2}$ d'un vecteur dans l'espace de Bloch. Dans le cas où $y = z = 0$, cette rotation de $\frac{\pi}{2}$ est permise si l'argument $tx = \pm\frac{\pi}{2}$. Nous obtenons donc une matrice qui fait tourner de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe r_1 , soit :

$$U_x^{\frac{\pi}{2}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

En appliquant ce genre de perturbation à un TLS dans son niveau fondamental, nous obtenons un état donné par l'équation suivante :

$$U_x^{\frac{\pi}{2}} \vec{r}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

Nous nous retrouvons donc avec un système en superposition d'états parfaite entre $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Nous laissons ensuite le système évoluer librement pour un temps τ . Le système se décrit alors de la façon suivante :

$$U_z(\tau) U_x^{\frac{\pi}{2}} \vec{r}_0 = \begin{pmatrix} \text{Cos}[\tau z] & \text{Sin}[\tau z] & 0 \\ -\text{Sin}[\tau z] & \text{Cos}[\tau z] & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Sin}[\tau z] \\ \text{Cos}[\tau z] \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

L'équation (4.19) montre que \vec{r} tourne dans le plan $x-y$ à une vitesse proportionnelle à l'énergie séparant les deux niveaux du TLS.

La seconde impulsion (impulsion- π)

L'impulsion- π est définie de la même façon que l'impulsion- $\frac{\pi}{2}$ à la différence que l'impulsion- π tourne de π un vecteur dans l'espace de Bloch. Nous cherchons donc à avoir l'argument $tx = \pi$,

ce qui donne une matrice de la forme :

$$U_x^\pi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Dans l'expérience suggérée, nous proposons d'envoyer une première impulsion sur un TLS, puis le laisser évoluer librement pendant un temps τ et de lui envoyer une seconde impulsion. Nous pouvons calculer l'effet qu'aura cette seconde impulsion en multipliant U_x^π par la gauche à l'équation (4.19), nous obtenons que le TLS est dans l'état :

$$U_x^\pi U_z(\tau) U_x^{\frac{\pi}{2}} \vec{r}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Sin}[\tau z] \\ \text{Cos}[\tau z] \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Sin}[\tau z] \\ -\text{Cos}[\tau z] \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

Nous retrouvons donc le TLS dans un état qui dépend du temps entre les deux impulsions. Nous pouvons ensuite laisser évoluer librement à nouveau le TLS pendant un temps t pour obtenir, après quelques simplifications, un état tel que :

$$U_z(t) U_x^\pi U_z(t) U_x^{\frac{\pi}{2}} \vec{r}_0 = \begin{pmatrix} \text{Cos}[tz] & \text{Sin}[tz] & 0 \\ -\text{Sin}[tz] & \text{Cos}[tz] & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Sin}[\tau z] \\ -\text{Cos}[\tau z] \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\text{Sin}[z(t - \tau)] \\ -\text{Cos}[z(t - \tau)] \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

Il est ici évident qu'à $t = \tau$, le TLS est revenu dans le même état qu'à l'équation (4.18) à un signe moins près, c'est-à-dire :

$$U_z(\tau) U_x^\pi U_z(t) U_x^{\frac{\pi}{2}} \vec{r}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = -U_x^{\frac{\pi}{2}} \vec{r}_0 \quad (4.23)$$

Effet de la cohérence

La cohérence entre particules est définie comme étant plusieurs particules dans des états identiques. Par exemple, dans un laser, on dit que la lumière est cohérente, car tous les photons (ou ondes électromagnétiques) qui composent la lumière laser ont la même longueur d'onde et la même phase. Les photons interfèrent alors constructivement les uns avec les autres, ce qui crée une lumière intense comme celle qu'on l'observe. Les phases initialement identiques des particules, ou des photons dans le cas d'un laser, se décalent en fonction d'un paramètre que l'on ne peut contrôler, soit, généralement, le temps.

Dans le cas d'un ensemble de TLS, nous pouvons représenter l'état du système comme étant la moyenne vectorielle des vecteurs de Bloch de tous les TLS isolés. Nous obtenons donc un vecteur dans l'espace de Bloch, mais dont la norme n'est pas constante à $|\vec{r}| = 1$. Considérons alors l'évolution temporelle de la phase d'un système composé de plusieurs TLS non couplés afin d'en étudier la cohérence.

Supposons d'abord une distribution gaussienne de l'énergie caractéristique de chaque TLS dans le système étudié. Nous pouvons donc introduire une fonction de répartition \mathcal{G} de la forme :

$$\mathcal{G}(z - z_0) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \text{Exp} \frac{-(z - z_0)^2}{a^2} \quad (4.24)$$

où z_0 est la moyenne des valeurs de z .

Afin de pouvoir analyser la cohérence du système, nous définissons la fonction suivante :

$$R = r_1 + ir_2 \quad (4.25)$$

Pour un TLS isolé, la fonction R représente donc la projection du vecteur \vec{r} dans le plan $x-y$. Ainsi, puisque l'importance des effets liés à la phase sont maximum lorsque $r_3 = 0$ et que \vec{r} est un vecteur unitaire, la norme du nombre R indique à quel point le TLS est dans une superposition entre les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Aussi, l'angle de R par rapport à l'axe r_1 nous indique la phase de ce

TLS.

Ainsi pour un ensemble de TLS non couplés, si tous les TLS ont une phase aléatoire, la moyenne de R sur tous les TLS sera nulle et dans le cas contraire, si tous les TLS du système ont la même phase, la moyenne de R sera $\langle R \rangle = 1$. Sachant ceci, calculons $\langle R \rangle_z(t)$:

$$\langle R \rangle_z(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}(z - z_0) R(z, t) dz \quad (4.26)$$

où $R(z, t)$ est la valeur de R pour les TLS donc l'énergie est z . En calculant l'intégrale de l'équation (4.26) avec les valeurs de r_1 et r_2 trouvés à l'équation (4.23), nous obtenons :

$$\langle R \rangle_z(t) = \text{Exp}\left(-\frac{a^2(t-\tau)^2}{4}\right) \left(\text{Cos}[z_0(t-\tau)] + i\text{Sin}[z_0(t-\tau)]\right) \quad (4.27)$$

Il devient alors évident qu'à $t = \tau$ tous les TLS redeviennent en phase. C'est cet « écho de cohérence » que l'on observe comme étant un écho de spin ou de photon. La figure (4.2) montre le résultat d'une simulation *in situ* qui permet d'observer très clairement le phénomène d'écho de cohérence. L'intérêt de cette expérience est qu'il nous est expérimentalement possible de résoudre temporellement la quantité $\langle R \rangle_z(t)$ (avec une détection hétérodyne par exemple), l'équation (4.26) nous permet de calculer la fonction \mathcal{G} , donc l'élargissement inhomogène. Les images à la ligne supérieure montrent l'évolution de la population (nombre de TLS dans l'excité) pour des ensembles de système à deux niveaux perturbés par deux pulses. De droite à gauche, les ensembles contiennent 1,4,11,31 et 51 TLS. Ces images sont montrées clairement un changement de population qui dépend du nombre de TLS dans le système et du délai entre les deux pulses. Cependant, il ne semble y avoir aucun écho, c'est-à-dire aucun phénomène spécial à 2τ comme l'on pourrait s'attendre dans une expérience d'écho de photon.

Afin d'expliquer d'où vient l'écho de photon, il est nécessaire de se tourner vers les images de la ligne inférieure de la figure (4.2). Ces dernières dépeignent une mesure de la cohérence en montrant la norme de R tel que défini à l'équation (4.26). Plus concrètement, R correspond à la projection du vecteur de Bloch dans le plan $x - y$. Les images de la ligne inférieure représentent donc la norme de la moyenne vectorielle des vecteurs R de tous les TLS d'un système. Ainsi, si

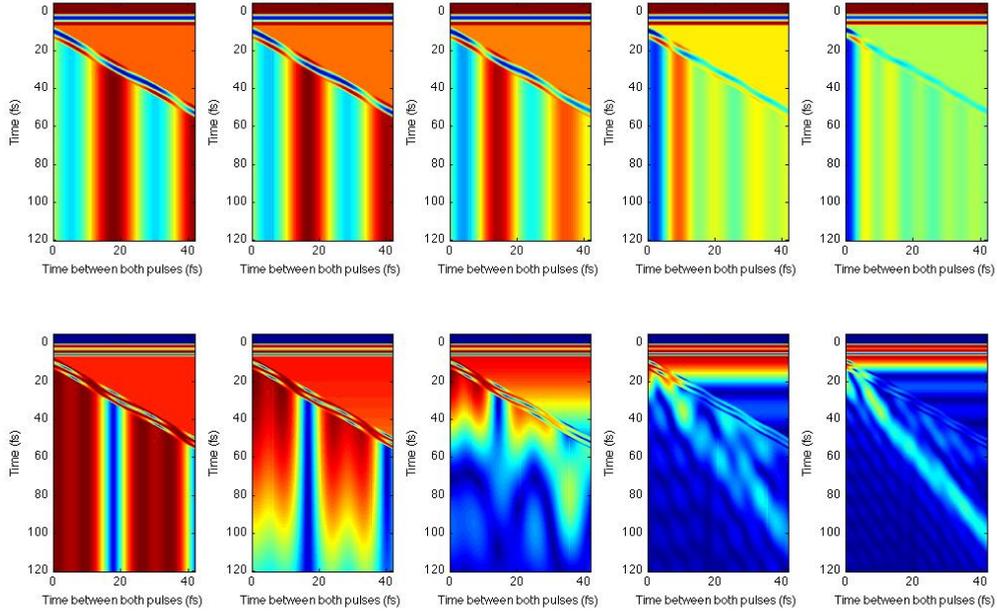


FIGURE 4.2 – Simulation de l'évolution temporelle de 5 ensembles de TLS contenant, de gauche à droite, 1,4,11,31 et 51 TLS. Les images du haut dépeignent la population de l'état excité et les images du bas montrent la norme du nombre R en fonction du temps entre deux impulsions identiques qui perturbent les TLS. Sur toutes les images, l'axe des abscisses est τ , soit le délai entre les deux pulses, et l'axe des ordonnées est t , soit le temps pendant lequel le système évolue. La norme du nombre R défini par l'équation (4.25) est une mesure de la cohérence entre les TLS de l'ensemble étudié. L'image en bas à droite montre bien un pic de cohérence à un temps approximativement égale à 2τ .

tous les TLS ont la même phase la valeur de R sera maximale et au contraire, sera nulle si tous les TLS sont complètement déphasés. Le nombre de TLS compris dans les ensembles étudiés des images du bas sont les mêmes que pour les images du haut. Nous pouvons donc observer que pour des ensembles avec peu de TLS, la cohérence (R) se comporte de façon semblable à la population de ce même ensemble. Par contre, la dernière image en bas à droite montre bien le phénomène d'écho. En effet, après approximativement 2τ la valeur de R augmente et forme un echo que l'on peut voir de couleur blanchâtre sur l'image. C'est ce phénomène qui nous intéresse dans les expériences d'écho de photon et que nous souhaitons mesurer.

Chapitre 5

Photoluminescence et photocourant à deux pulses définis en phase

La photoluminescence à deux impulsions définies en phase (PLPL) est une technique conçue pour sonder les dynamiques cohérentes linéaires d'un système. La cohérence linéaire fait référence à la polarisabilité du système que nous étudions. Cette caractéristique d'un matériau donné s'écrit comme étant une série de Taylor en fonction du champ électrique E . Nous l'écrivons donc de la façon suivante :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \chi^{(4)}E^4 + \chi^{(5)}E^5 + \dots \quad (5.1)$$

L'équation (5.1) est très générale et s'applique à presque tout système. De plus, afin de traiter les effets quantiques des matériaux que nous étudions, nous devons considérer tous les $\chi^{(n)}$ comme étant des nombres complexes et donc, dépendant de la phase du champ électrique. Dans le cas des expériences qui nous intéressent, la PL et l'absorption, par exemple, mesurent la norme de $\chi^{(1)}$, c'est-à-dire, l'équivalent classique de la polarisabilité linéaire. Comme mentionnée ci-haut, la PLPL, quant à elle, nous permet de sonder les effets quantiques des matériaux et mesure donc $\chi^{(1)}$ dans son entièreté. C'est cette propriété de la PLPL qui nous intéresse et qui est à la base de notre analyse.

5.1 Théorie et mesures

5.1.1 Rotation du vecteur de Bloch

Comme le montrent les équations (4.15), (4.16) et (4.17), si nous décrivons le système que nous étudions par un vecteur dans une sphère de Bloch, nous pouvons décrire l'interaction de celui-ci avec un champ électrique par une simple matrice de rotation. Comme le titre du chapitre l'indique, nous étudierons l'effet qu'ont deux impulsions avec une phase relative bien définie. Or, en utilisant le même type de notation qu'à la section 4.2.3, étudions l'effet de deux impulsions sur le système.

D'abord, pour un vecteur de Bloch initial \vec{r}_0 , l'effet de deux impulsions peut s'écrire comme suit :

$$\vec{r} = U_\beta^\xi U(\tau)_z U_x^\xi \vec{r}_0 \quad (5.2)$$

où ξ est l'angle de la rotation qu'effectuera l'opérateur U , déterminé par une combinaison de l'intensité et de la durée de l'impulsion, et où β représente la phase relative entre les deux impulsions. Dans la représentation de la sphère de Bloch, la matrice U_β^ξ peut donc être interprétée comme étant une matrice de rotation effectuant une rotation autour d'un vecteur unitaire dans le plan $x - y$ et ayant un angle β par rapport à l'axe des x .

5.1.2 Réponse du système

Pour un système au repos, l'état initial est $\vec{r}_0 = \hat{z}$. Donc,

$$\vec{r} = U_\beta^\xi U(\tau)_z U_x^\xi \vec{r}_0 \quad (5.3)$$

$$\vec{r} = U_\beta^\xi U(\tau)_z \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \text{Cos}[\xi] & \text{Sin}[\xi] \\ 0 & -\text{Sin}[\xi] & \text{Cos}[\xi] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

$$\vec{r} = U_\beta^\xi \begin{pmatrix} \text{Cos}[\tau z] & \text{Sin}[\tau z] & 0 \\ -\text{Sin}[\tau z] & \text{Cos}[\tau z] & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \text{Sin}[\xi] \\ \text{Cos}[\xi] \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Pour deux impulsions identiques avec une phase relative nulle, nous obtenons le vecteur de Bloch suivant :

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} \text{Sin}[z\tau] \\ 0 \\ -\text{Cos}[z\tau] \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Cette équation est essentielle pour la suite de notre raisonnement, car elle montre clairement que pour un système cohérent, la population de l'état excité, ici représenté par r_z , peut être entièrement contrôlée par le temps entre les deux impulsions. Nous pouvons aussi montrer que cette même population peut être tout autant contrôlée en contrôlant la phase relative des deux impulsions. Cette caractéristique est très importante pour nos analyses futures, car si le niveau excité du système génère de la PL par exemple, en variant la phase relative, il sera possible de mesurer un changement d'intensité de cette PL si le système est cohérent. Un système incohérent sera insensible à la phase et au temps entre les deux impulsions, puis émettra autant de PL peu importe le délai ou la phase relative entre les deux impulsions.

5.1.3 Décrire la cohérence

Les définitions de la cohérence se multiplient et ne se ressemblent pas toutes. La définition que nous privilégions est la suivante : si un système est dans une superposition quantique de deux états qui ont une relation de phase bien définie, nous disons que ce système est cohérent et qu'il y a donc une cohérence entre ces deux états. D'un point de vue mathématique, la cohérence d'un système est plus facilement compréhensible dans le formalisme de la matrice densité ou, dans le cas d'un système à deux niveaux, dans l'espace de Bloch. C'est pourquoi nous avons utilisé cette notation depuis le début de cet ouvrage.

Équations de Bloch

Les équations de Bloch décrivent un système à deux niveaux excité par un champ électrique continu. Nous ne dériverons pas ces équations ici, sauf qu'à partir des équations de Bloch, nous pouvons trouver une expression permettant de calculer la valeur de ρ_{12} [15], définie comme étant

la cohérence au chapitre 3. Cette équation s'écrit comme suit :

$$\hbar \frac{d\rho_{12}}{dt} - i\hbar(\Omega - \omega_0)\rho_{12} = -iE(t)\mu(1 - 2|\rho_{12}|^2) \quad (5.7)$$

où Ω est la fréquence reliée à la différence d'énergie entre les deux niveaux du système et ω_0 la fréquence d'excitation du laser. En l'absence de champ électrique, l'équation (5.7) devient :

$$\hbar \frac{d\rho_{12}}{dt} - i\hbar\Omega\rho_{12} = 0 \quad (5.8)$$

qui représente une oscillation de la phase de ρ_{12} . Ainsi, la norme de ρ_{12} est conservé. C'est là où Bloch a apporté une belle contribution à cette équation, est en y ajoutant un terme empirique, dit de « décohérence », en écrivant l'équation (5.8) de la façon suivante :

$$\hbar \frac{d\rho_{12}}{dt} - i\hbar \left(\Omega + \frac{i}{T_2} \right) \rho_{12} = 0 \quad (5.9)$$

où T_2 est le temps de cohérence. Nous avons maintenant une expression pour ρ_{12} qui décroît exponentiellement avec le temps. C'est exactement cette décroissance que nous voulons mesurer et qui sera discutée dans la prochaine section.

Mesure de la cohérence

Le modèle empirique proposé par Bloch est malheureusement peu précis pour décrire la cohérence de systèmes réels. Il semble donc que le terme en T_2^{-1} ne décrit pas bien les processus qui mènent à une décohérence d'un système comprenant un niveau énergétique tiers, même faiblement couplé. C'est pourquoi nous avons voulu mesurer, avec une précision d'une dizaine de femtosecondes, les dynamiques de décohérence des polymères photovoltaïques.

5.2 Mesures expérimentales de la cohérence

Nous avons effectué des mesures de cohérence sur des échantillons de PCDTBT mélangé à du P3HT dans un ratio 1:4. Les mesures consistent à envoyer deux impulsions avec un délai et une phase bien définis entre les deux. Une fois l'excitation terminée, le système émettra de la

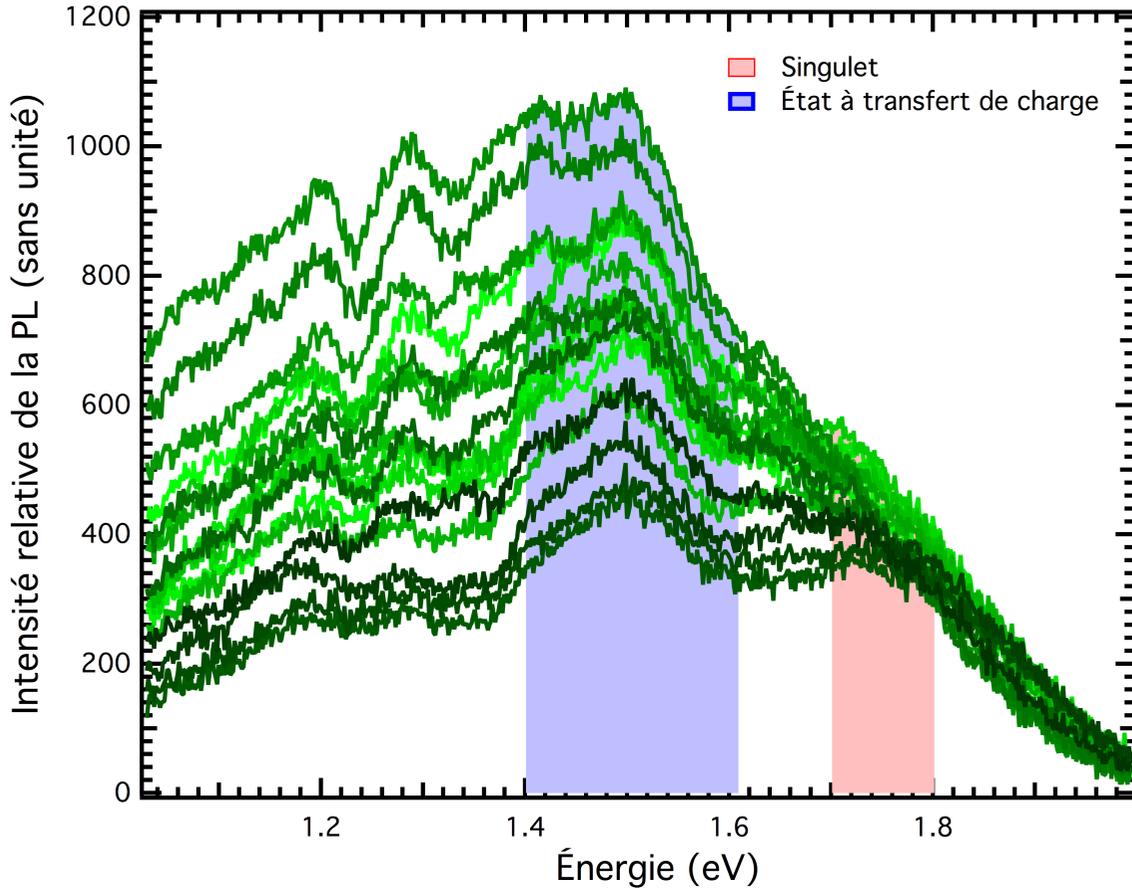


FIGURE 5.1 – Mesures de PL brute (non corrigé) en fonction de la phase entre les impulsions et avec un délai entre les impulsions constant à $\Delta t = 35\text{fs}$. La région en bleu et la région en rouge montrent respectivement les émissions respectives du CT et du singulet. Les différentes courbes vertes correspondent à une différence de phase différente entre les deux impulsions.

luminescence qui nous permettra de mesurer la norme de $\chi^{(1)}(t)$. En variant la phase ϕ entre les deux impulsions, un système cohérent verra sa luminescence varier en fonction de ϕ et nous permettra d'extraire les informations sur la phase de $\chi^{(1)}(t)$. Notez qu'ici nous avons explicité la dépendance en temps de χ pour des fins de clarté alors qu'elle était implicite plus haut.

La figure 5.1 montre bien la dépendance de l'intensité de la PL en fonction de la phase en les deux impulsions. Alors que l'intensité de l'émission du singulet semble rester à peu près constante, la phase permet de varier, avec une amplitude d'environ 40%, l'émission du CT, ce qui est substantiel. Dans la littérature, ce type de contrôle est appelé : contrôle cohérent. [18]

Afin de mieux illustrer l'ensemble des données que nous avons mesurées, nous pouvons ensuite

normaliser les spectres de PL de notre échantillon, lorsqu'excité à 2 impulsions, par le spectre de PL de notre échantillon, lorsqu'excité à une seule impulsion. Ainsi, nous définissons la quantité :

$$\Delta PL(\phi) = \frac{PL_{2impulsions}(\phi) - PL_{1impulsion}}{PL_{1impulsion}} \quad (5.10)$$

Ainsi, nous pouvons faire une image ayant ΔPL en z , les différentes phases relatives en y et l'énergie de l'émission de PL en x tel qu'illustré à la figure 5.2. Cette figure illustre et montre clairement la variation de la PL en fonction de la phase relative entre les impulsions. En effet, selon la figure 5.2, à $\phi \approx -\frac{\pi}{4}$, le système agit comme s'il voyait une seule impulsion et émet un spectre de PL très semblable à celui de la PL à une impulsion. Pour les autres valeurs de ϕ , le système se comporte différemment et semble moduler les intensités des deux principales contributions, soit celle du CT autour de 1,55 eV et celle du singulet autour de 1,75 eV.

Afin d'analyser de plus près ces variations induites par le changement de phase relative des impulsions, nous avons intégré les régions correspondantes aux émissions de CT et de singulet des différents spectres : Les rectangles bleu et rouge à la figure 5.1 sont les régions considérées pour les CT et les singulets respectivement. Ce faisant, nous obtenons une courbe pour chacune de ces deux espèces nous permettant de mettre en évidence le comportement cyclique des variations en intensité de la PL.

C'est en effet ce que dépeint la pièce maîtresse de ce mémoire, soit la figure 5.3. Cette dernière met en évidence la variation de l'intensité de PL pour les deux espèces étudiées. À l'aide des points expérimentaux trouvés en intégrant les régions illustrées à la figure 5.1, nous trouvons que les intensités varient de façons périodiques. En ajustant un sinus dont fréquence est de 1 Hz, nous pouvons utiliser les paramètres de cet ajustement paramétrique, répertoriés au tableau 5.2, pour caractériser les variations. Pour ce faire, nous utilisons une équation de la forme :

$$\Omega(\phi) = A \sin(f\phi + \theta) + c \quad (5.11)$$

où, dans notre cas, f et c sont fixés à 1 et 0 respectivement. Nous pouvons donc caractériser la figure 5.3 avec deux seules valeurs, soit A et θ .

La figure 5.3 montre elle aussi un comportement inattendu. En comparant les phases des

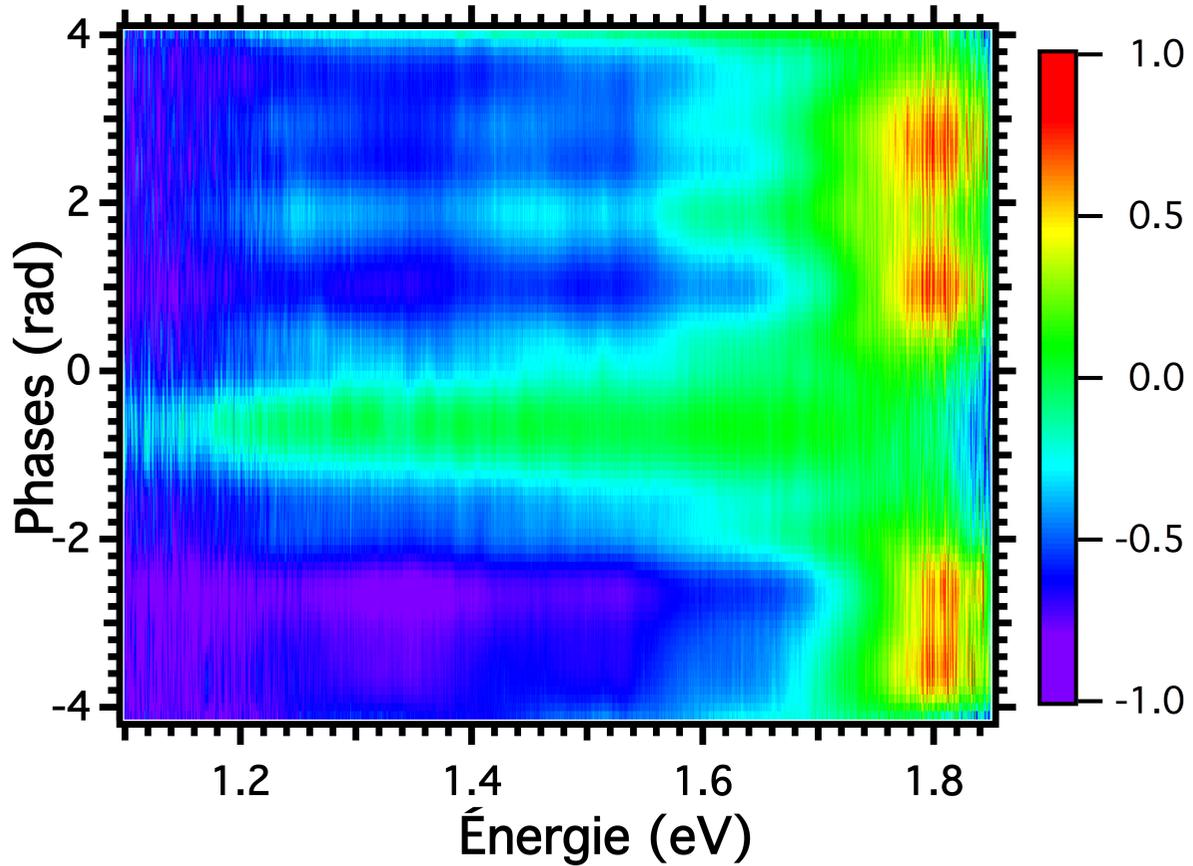


FIGURE 5.2 – Image montrant l’effet qu’à le changement de phase entre les impulsions sur la PL de notre système. Il semble que pour une phase d’environ $\approx -\frac{\pi}{4}$, le système voit les deux impulsions comme étant une seule. Pour d’autres valeurs de ϕ , le signal de PL diffère et l’intensité des contributions du singulet et des CT changent. Ces variations montrent clairement le contrôle cohérent que nous avons sur notre système.

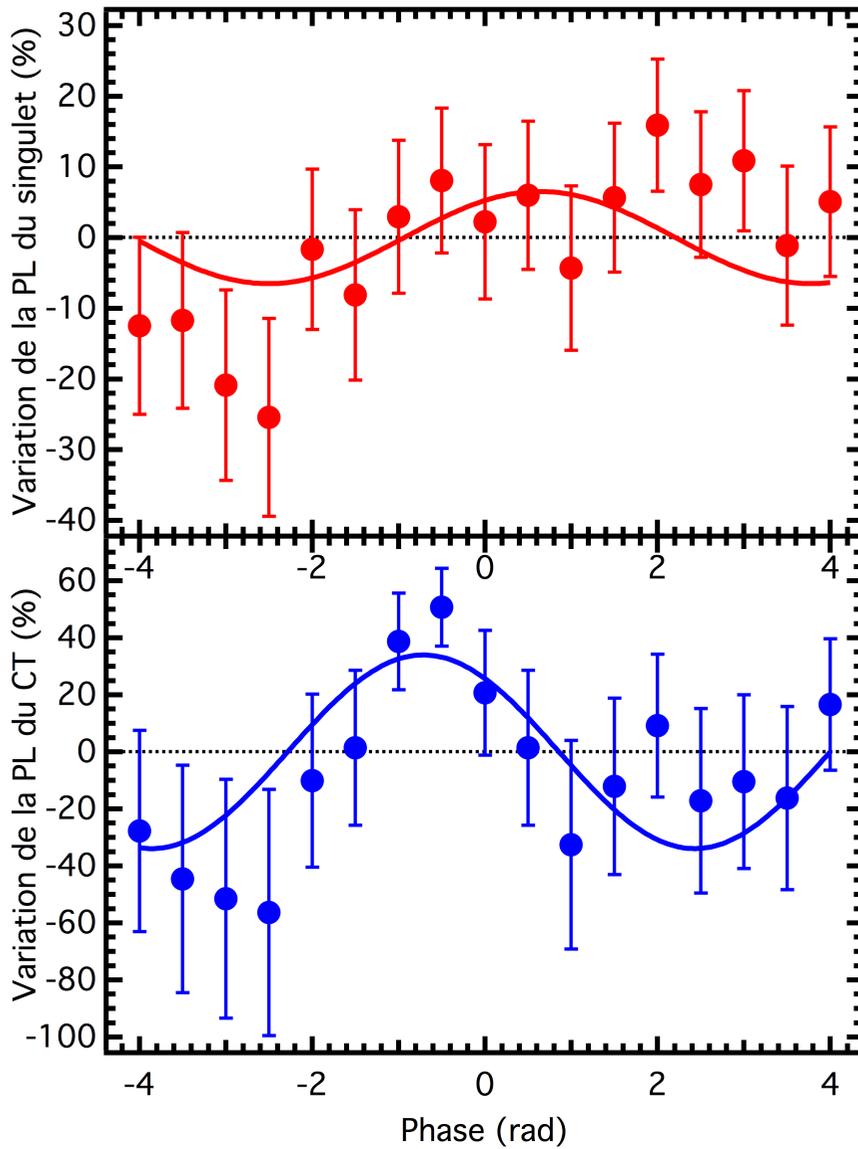


FIGURE 5.3 – Mesure de l’intensité de deux différents pics de la photoluminescence en fonction de la phase relative à $\Delta t = 35$ fs. En haut (en rouge), la variation d’intensité du singulet et, en bas (en bleu), la variation d’intensité des états à transfert de charge. Le point rond sont les points expérimentaux et les lignes pleines sont un ajustement paramétrique sinusoidale de la forme de (5.11).

	Singulet	CT
A (%)	$8,65 \pm 0,03$	$33,60 \pm 0,02$
θ (rad)	$1,115 \pm 0,004$	$1,8531 \pm 0,0004$

TABLE 5.1 – Valeurs des paramètres optimisant l’ajustement de l’équation (5.11) sur les données mesurées de la figure 5.3. Ici, A représente grandeur des variations et θ la phase du signal sinusoïdal.

deux signaux, nous remarquons que la différence de phase entre le signal du singulet et du CT est d’environ $\sim \frac{\pi}{4}$. Le phénomène qui engendre ce déphasage entre nos deux signaux n’est pas très bien compris. Cependant, l’écart entre la valeur des paramètres A pour le signal du singulet et du signal du CTS plus facilement interprétable.

Le tableau 5.2 est le résultat de durs labeurs et révèle un résultat surprenant, c’est-à-dire que le contrôle cohérent sur le CT ($A \approx 33,6\%$) est beaucoup plus efficace que sur le singulet ($A \approx 8,65\%$) par un facteur ~ 4 . De plus, sachant que nous pouvons effectuer un contrôle cohérent sur le CT, ce résultat est très intéressant pour la quête de l’origine du photocourant dans les cellules photovoltaïques, tel que débattu actuellement dans la communauté scientifique [4, 9, 19, 22].

En effet, nous avons effectué des mesures de photocourant avec les mêmes techniques de contrôle cohérent et les variations, A , observées sont bien en deçà des incertitudes. Si nous supposons que dans les mêmes conditions expérimentales, nous devrions être capable de mesurer des variations dans le photocourant : ces variations devraient être du même ordre de grandeur que les états précurseurs du photocourant. Or, si les CTS étaient les états précurseurs du photocourant, nous devrions être capable de mesurer une variation de ce dernier, car la population des CTS varie d’environ 30 %. Nous concluons donc que les états à transfert de charges ne sont pas les états précurseurs du photocourant.

Chapitre 6

Fin

6.1 Conclusions

Nous avons montré, au cours de ces recherches, différentes techniques de mesure permettant l'étude de polymère semi-conducteur en vue d'applications photovoltaïques. Nous avons, en effet, utilisé les techniques conventionnelles comme l'absorption et la photoluminescence afin de caractériser le PCDTBT pur et en film. Nous avons aussi pu déterminer que ces techniques ne permettent pas d'obtenir des informations sur les états précurseurs du photocourant.

Dans cette optique, nous avons utilisé une technique de spectroscopie cohérente linéaire, la photoluminescence à deux impulsions définies en phase, afin de mesurer les oscillations cohérentes des populations des différentes espèces présentes dans notre polymère. Nous avons ainsi pu déterminer que les états à transfert de charge semblent évoluer avec une dynamique complètement différente que les singulets et le photocourant. Cette observation nous permet d'affirmer que les états à transfert de charge ne sont pas impliqués dans la génération de photocourant au sein du polymère.

6.2 Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier mon médecin de famille, mon psychologue et mon pharmacien pour m'avoir fourni, respectivement, de l'aide, du support et des antidépresseurs. Je souhaite tout autant remercier tous les gens qui m'ont supporté ces deux dernières et très difficiles années. Afin d'éviter quelques incidents diplomatiques, je n'en ferai pas la liste ici, mais je me dois tout de même d'en remercier quelques-uns. À Simon B. et Rachel L., Jean-Daniel D., Simon C., Philippe C. j'ai une grosse dette envers vous.

Je remercie du fond du coeur, mon superviseur Carlos Silva, pour sa compréhension, son temps si précieux qu'il m'a donné et surtout sa confiance. Je n'aurais jamais pu progresser autant ces dernières années sans un superviseur aussi compétent et présent, même de l'étranger. Merci pour tout.

Finalement, je me permets de remercier mes parents pour tout, juste tout ! Et de remercier tout spécialement ma copine, compagne et muse. Merci d'être à mes côtés, de m'aimer, mais surtout de me laisser t'aimer autant.

Bibliographie

- [1] Vytautas Abramavičius, Dimali Amarasinghe Vithanage, Andrius Devižis, Yingyot Infahsaeng, Annalisa Bruno, Samuel Foster, Panagiotis E Keivanidis, Darius Abramavičius, Jenny Nelson, Arkady Yartsev, Villy Sundström, and Vidmantas Gulbinas. Carrier motion in as-spun and annealed P3HT :PCBM blends revealed by ultrafast optical electric field probing and Monte Carlo simulations. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16(6) :2686–92, February 2014.
- [2] Alexey V. Akimov and Oleg V. Prezhdo. Nonadiabatic Dynamics of Charge Transfer and Singlet Fission at the Pentacene/C-60 Interface. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 136(4) :1599–1608, January 2014.
- [3] Eric R Bittner and Carlos Silva. Noise-induced quantum coherence drives photo-carrier generation dynamics at polymeric semiconductor heterojunctions. *Nature communications*, 5 :3119, January 2014.
- [4] G Cerullo, D Polli, G Lanzani, S De Silvestri, H Hashimoto, and R J Cogdell. Photosynthetic light harvesting by carotenoids : detection of an intermediate excited state. *Science (New York, N. Y.)*, 298(5602) :2395–8, December 2002.
- [5] Kai Chen, Alex J Barker, Matthew E Reish, Keith C Gordon, and Justin M Hodgkiss. Broadband Ultrafast Photoluminescence Spectroscopy Resolves Charge Photogeneration via Delocalized Hot Excitons in Polymer :Fullerene Photovoltaic Blends. *Journal of the American Chemical Society*, 135 :18502–12, 2013.
- [6] Stoichko D. Dimitrov and James R. Durrant. Materials Design Considerations for Charge Generation in Organic Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 26(1) :616–630, January 2014.

- [7] 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) :9469–79, June 2011.
- [8] Richard P. Feynman, Frank L. Vernon, and Robert W. Hellwarth. Geometrical Representation of the Schrödinger Equation for Solving Maser Problems. *Journal of Applied Physics*, 28(1) :49, 1957.
- [9] Simon Gelin, Olivier Pare-Labrosse, Colin-nadeau Brosseau, Sebastian Albert-seifried, Christopher R McNeill, Kiril R Kirov, Ian A Howard, Richard Leonelli, Richard H Friend, and Carlos Silva. The binding energy of charge-transfer excitons localised at polymeric semiconductor heterojunctions. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(14) :7114–7119, 2011.
- [10] Inchan Hwang, Serge Beaupré, Mario Leclerc, and Gregory D. Scholes. Ultrafast relaxation of charge-transfer excitons in low-bandgap conjugated copolymers. *Chemical Science*, 3(7) :2270, June 2012.
- [11] N. Kurnit, I. Abella, and S. Hartmann. Observation of a Photon Echo. *Physical Review Letters*, 13(19) :567–568, 1964.
- [12] Humberto J Mandujano-Ramírez, José P González-Vázquez, Gerko Oskam, Thomas Dittich, Germa Garcia-Belmonte, Iván Mora-Seró, Juan Bisquert, and Juan A Anta. Charge separation at disordered semiconductor heterojunctions from random walk numerical simulations. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16(9) :4082–91, February 2014.
- [13] Andrew B. Matheson, Scott J. Pearson, Arvydas Ruseckas, and Ifor D. W. Samuel. Charge Pair Dissociation and Recombination Dynamics in a P3HT–PC 60 BM Bulk Heterojunction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(23) :4166–4171, December 2013.
- [14] Toshinori Matsushima, Guang-He Jin, Yoshihiro Kanai, Tomoyuki Yokota, Seiki Kitada, Toshiyuki Kishi, and Hideyuki Murata. Interfacial charge transfer and charge generation in organic electronic devices. *Organic Electronics*, 12(3) :520–528, March 2011.
- [15] Torsten Meier, Peter Thomas, and Stephan W. Koch. *Coherent Semiconductor Optics : From Basic Concepts to Nanostructure Applications*. Springer, 2007.

- [16] Taku Miura, Motoko Aikawa, and Yasuhiro Kobori. Time-Resolved EPR Study of Electron–Hole Dissociations Influenced by Alkyl Side Chains at the Photovoltaic Polyalkylthiophene :PCBM Interface. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(1) :30–35, December 2013.
- [17] Dmitry Pestov, Vadim V. Lozovoy, and Marcos Dantus. Multiple Independent Comb Shaping (MICS) : Phase-only generation of optical pulse sequences. *Optics Express*, 17(16) :14351, July 2009.
- [18] R. Presman, T. Truong, Y. Benny, Y. Kodriano, I. Schwartz, E. Poem, D. Gershoni, and P. Petroff. Complete control of a matter qubit using a single picosecond laser pulse. *Physical Review B*, 85(24), 2012.
- [19] Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Colin-Nadeau Brosseau, Gianluca Latini, Serge Beaupré, Mario Leclerc, Luke X. Reynolds, Saif A. Haque, Richard Leonelli, and Carlos Silva. Slow geminate-charge-pair recombination dynamics at polymer : Fullerene heterojunctions in efficient organic solar cells. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 50(20) :1395–1404, October 2012.
- [20] Obadiah G. Reid, Ryan D. Pensack, Yin Song, Gregory D. Scholes, and Garry Rumbles. Charge Photogeneration in Neat Conjugated Polymers. *Chemistry of Materials*, 26(1) :561–575, January 2014.
- [21] Ravichandran Shivanna, Safa Shoaee, Stoichko Dimitrov, Sunil Kumar Kandappa, Sridhar Rajaram, James R. Durrant, and K. S. Narayan. Charge generation and transport in efficient organic bulk heterojunction solar cells with a perylene acceptor. *Energy & Environmental Science*, 7(1) :435, December 2014.
- [22] Koen Vandewal, Kristofer Tvingstedt, Abay Gadisa, Olle Inganäs, and Jean V Manca. On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. *Nature materials*, 8(11) :904–9, November 2009.
- [23] Le ZHANG, Dai TAGUCHI, Jun LI, Takaaki MANAKA, and Mitsumasa IWAMOTO. Probing of Maxwell-Wagner Type Interfacial Charging Process in Double-Layer Devices by

Time-Resolved Second Harmonic Generation. *IEICE Transactions on Electronics*, E94-C(2) :141–145, 2011.