

En 1878, à l'Université Stanford, en Californie, dans une carrière blanche à la chaux, Charles Murvin s'élance sur son cheval Occident. Sur le bord de la piste, le photographe anglais Eadweard Muybridge aligne 12 appareils photographiques afin de fixer 12 images au millième de seconde, qui décomposent le mouvement du cheval au galop. Grâce à ce dispositif, il est pour la première fois possible de saisir un mouvement trop rapide pour l'œil.

Par la suite, l'homme observera des phénomènes de plus en plus brefs. Dans les années 1930, Harold Edgerton, de l'Institut de technologie du Massachusetts, aux États-Unis, développe la stroboscopie avec une lampe au xénon émettant des flashes de l'ordre de la microseconde. Cette technique permet de décomposer le mouvement et saisir des événements aussi brefs qu'une balle de pistolet traversant une pomme. Mais comment observer les mouvements d'atomes ou d'électrons dans une molécule ? Ces phénomènes se déroulent en quelques femtosecondes ou attosecondes (la femtoseconde équivaut à 10^{-15} seconde, soit un millionième de milliardième de seconde, et l'attoseconde correspond à 10^{-18} seconde). Pour ce faire, il faut disposer d'un outil capable de produire des stimulations de l'ordre de quelques femtosecondes.

Le développement du laser, à partir des années 1960, permet d'atteindre de telles résolutions. Le premier laser capable d'émettre une impulsion lumineuse d'une durée de 100 femtosecondes a été mis au point en 1981 dans les Laboratoires américains Bell par l'équipe de Charles Shank. Ce laser, dit à impulsion ultracourte ou femtoseconde, a ensuite été répliqué dans de nombreux laboratoires. Les chercheurs disposent depuis d'un outil pour étudier le déroulement de phénomènes ultracourts, telles les réactions chimiques.

En outre, les physiciens se sont aperçus qu'en manipulant les caractéristiques de ces impulsions ultrabrèves, ils étaient capables d'orienter des réactions chimiques. Il s'agit du façonnage des ondes ultracourtes. Cette technique repose sur des principes optiques et utilise des dispositifs que nous examinerons. Nous verrons ensuite comment le façonnage permet d'optimiser et de contrôler des réactions chimiques. Enfin, nous évoquerons quelques applications du façonnage des ondes laser dans l'étude des interactions lumière-matière.

Utilisés pour étudier le déroulement de phénomènes ultrabrefs, les lasers femtosecondes produisent des impulsions lumineuses dont les propriétés sont bien maîtrisées.

Toute impulsion lumineuse peut être considérée comme la somme d'un grand nombre d'ondes électromagnétiques sinusoïdales (ou « monochromatiques »), caractérisées chacune par une fréquence ν ou une période temporelle T (on a $T = 1/\nu$), correspondant à une longueur d'onde λ (telle que $\lambda = cT$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide). L'ensemble de ces

spectre, soit en termes de durée. Ainsi, la largeur spectrale d'une impulsion définit sa durée. L'impulsion la plus courte est obtenue lorsque toutes les composantes spectrales sont en phase. On dit qu'elle est limitée par transformée de Fourier. En outre, plus une impulsion a une largeur spectrale importante, plus elle est brève. Une forme de façonnage (sur laquelle nous reviendrons) consiste à modifier la durée d'une impulsion, à spectre fixé, en changeant les relations de phase dans le spectre.

Dans le vide, les différentes ondes monochromatiques qui constituent une impulsion lumineuse se déplacent à la même vitesse. La lumière parcourt ainsi 0,03 millimètre en 100 femtosecondes. En revanche, dans l'air ou un autre milieu matériel, la vitesse de propagation v dépend de la fréquence ; l'indice de réfraction, qui est égal au rapport des vitesses c/v , en dépend donc aussi.

L'ESSENTIEL

✓ Pour observer des mouvements très rapides de la matière, les physiciens utilisent des impulsions laser qui durent quelques femtosecondes.

✓ À l'aide de dispositifs optiques, on peut modifier la phase, l'amplitude ou la polarisation de ces impulsions : elles sont façonnées.

✓ De nombreux domaines de recherche se sont développés grâce au façonnage d'ondes laser, en chimie, biologie (microscopie multiphotonique) et physique des hautes intensités.

composantes spectrales (ou fréquentielles) constitue le spectre de l'impulsion.

En effet, lorsque plusieurs ondes se superposent dans une région de l'espace, leurs amplitudes s'additionnent algébriquement en chaque point ; on dit qu'elles interfèrent. L'interférence est constructive si les ondes sont en phase, destructive si elles sont en opposition de phase.

Il existe une transformation mathématique qui permet de passer du domaine des fréquences au domaine temporel : la transformation de Fourier. Les physiciens des impulsions courtes l'utilisent pour décrire l'impulsion lumineuse soit en termes de

Plus une impulsion est brève, plus son spectre est large

Cette dépendance vis-à-vis de la fréquence (ou de la longueur d'onde) constitue le phénomène de dispersion, mis en évidence par la décomposition de la lumière blanche à travers un prisme. Ainsi, lorsqu'une impulsion se propage, elle s'allonge, car chacune de ses composantes a une vitesse différente : la partie rouge de l'impulsion (les basses fréquences) traverse le milieu plus vite que sa partie bleue (les hautes fréquences).

En outre, plus l'impulsion est brève, plus elle se déforme en se propageant. Ainsi, une impulsion laser de longueur d'onde centrale de 800 nanomètres et d'une durée de 10 femtosecondes, qui se propage dans un centimètre de verre, s'étire d'environ une picoseconde (1 000 femtosecondes). Une impulsion de 100 femtosecondes (dont le spectre est moins large) s'allonge beaucoup moins, puisqu'elle atteint environ 160 femtosecondes après propagation.

Pour compenser cet effet d'allongement et conserver les propriétés temporelles des impulsions après propagation, les physiciens ont développé des dispositifs dits compresseurs, à base de prismes ou de réseaux de diffraction. Ces montages optiques permettent d'allonger le chemin optique des composantes de basses fréquences

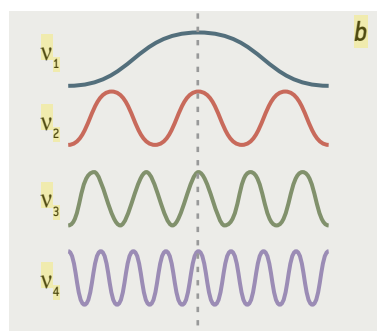
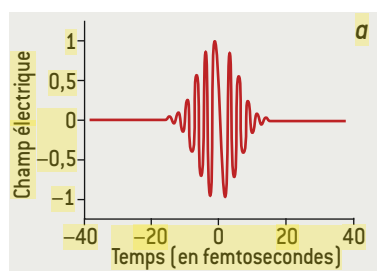
L'AUTEUR



Béatrice CHATEL est chercheuse du CNRS au Laboratoire Collisions, agrégats, réactivité, CNRS/Université Toulouse 3.

Impulsion ultrabrève

✓ Une impulsion ultrabrève ou femtoseconde [a] est obtenue par la somme d'ondes monochromatiques qui ont une relation de phase [b]. On la caractérise dans le domaine des fréquences par son spectre. Par exemple, une impulsion laser de longueur d'onde centrée sur 800 nanomètres (dans le rouge) et de largeur spectrale 100 nanomètres, telle celle représentée [a], a une durée égale à 10 femtosecondes.



de l'impulsion, afin qu'elles arrivent en même temps que les composantes de hautes fréquences à l'endroit où l'on souhaite cibler l'impulsion pour réaliser une expérience. Cette méthode, utilisée pour tout laser femtoseconde, constitue le fondement du façonnage.

Les effets de propagation d'une impulsion ultracourte peuvent être plus complexes et nécessiter un ajustement différent des chemins associés à chaque fréquence. Dans ce cas, on utilise un façonneur programmable (voir l'encadré page ci-contre). La technique la plus répandue repose sur un montage optique nommé ligne à dispersion nulle.

Dans ce montage, les composantes de l'impulsion sont spatialement séparées dans un plan, puis focalisées par une lentille sur les cellules indépendantes d'un dispositif à cristaux liquides programmable. Chaque cellule ou pixel de cristaux liquides joue le rôle d'un morceau de verre d'épaisseur ajustable en fonction de la tension électrique appliquée à ses bornes. Ainsi, chaque composante fréquentielle qui traverse un pixel suit un chemin optique plus ou moins allongé, selon un programme défini. On peut alors façonner à volonté la composition temporelle et fréquentielle de l'impulsion.

En choisissant les éléments optiques du montage, l'expérimentateur synthétise différentes sortes d'impulsions (train d'impulsions, impulsions de forme temporelle carrée, impulsions étirées, etc.). Ainsi, les physiciens façonnent des impulsions laser comme des compositeurs écrivent une partition en sélectionnant les différentes notes de la gamme (*do, ré, mi, fa, sol*, etc., qui équivalent aux fréquences) et en leur donnant une durée choisie (blanche, noire, croche, silence, etc.). Par exemple, ils peuvent créer une impulsion débutant par du rouge, puis du orange, puis, après un silence, une seconde impulsion comportant la partie bleue du spectre.

À l'origine, le façonnage des impulsions ultracourtes avait pour objectif de compenser les déformations lors de la propagation. Les façonneurs programmables ont été mis au point ensuite pour engendrer de nouveaux effets lors de l'interaction avec la matière, comme nous le verrons plus loin.

En une décennie, les lasers femtosecondes se sont développés dans les laboratoires du monde entier. Ils ont trouvé des applications dans l'industrie, en médecine

ou en recherche fondamentale. Les chercheurs les utilisent pour observer en direct des réactions chimiques, l'évolution ultrarapide de matériaux soumis à la lumière ou le transfert d'énergie dans des molécules (voir la figure 1).

Ahmed Zewail, pionnier du domaine à l'Institut de technologie de Californie, a ainsi reçu le prix Nobel de chimie en 1999 pour ses études sur les états de transition des réactions chimiques par spectroscopie femtoseconde.

Il a développé la technique dite pompe-sonde, sorte de chronophotographie à la façon d'Edgerton où la résolution est donnée par la durée de l'impulsion laser. Une première impulsion laser, la « pompe », est envoyée sur un ensemble de molécules pour amorcer la réaction chimique. Une seconde impulsion, la « sonde », permet de sonder l'état des molécules à différents instants après le déclenchement du processus.

La caméra des chimistes

On retarde la sonde par rapport à la pompe en faisant varier la longueur du chemin optique de la sonde. Comme la vitesse de la lumière vaut environ 300 000 kilomètres par seconde, si la sonde parcourt 30 micromètres de plus, elle arrivera 100 femtosecondes plus tard. Si elle parcourt trois mètres de plus, elle arrivera dix nanosecondes plus tard, etc. En répétant ainsi l'expérience pour différents délais entre les impulsions pompe et sonde, on reconstruit pas à pas, comme un film, l'évolution en temps réel de la réaction chimique.

Par cette méthode, l'équipe d'A. Zewail a étudié la photo-isomérisation (conversion photochimique) du stilbène. Cette molécule est constituée de deux anneaux de benzène reliés sous une forme dite *cis* ou une forme dite *trans*. Les chimistes ont montré que les deux anneaux tournent de façon synchrone en passant d'une forme à l'autre.

D'autres travaux ont montré des mouvements similaires au sein de la molécule de rétinol qui se situe à la base des cellules en bâtonnets de la rétine. La première étape de la perception de la lumière par l'œil est une conversion photochimique *cis-trans* du rétinol. Avec la technique pompe-sonde, les chimistes ont montré que cette réaction dure environ 200 femtosecondes, ce qui est bien plus