

court que les processus de relaxation à l'échelle moléculaire qui transforment l'énergie lumineuse en chaleur. Cela a permis de comprendre pourquoi l'œil est aussi efficace et assure une bonne vision nocturne. De telles études ont aussi expliqué l'efficacité de la conversion d'énergie lumineuse de la chlorophylle lors de la photosynthèse.

La femtochimie s'intéresse à la dynamique des réactions chimiques sur des échelles de temps ultracourtes. En parallèle, un domaine complémentaire a émergé : celui du contrôle. En effet, les chercheurs se sont aperçus que l'on peut également contrôler le déroulement de

réactions chimiques en modifiant les paramètres du laser (amplitude, phase et polarisation).

Quand le façonnage rejoint la théorie quantique

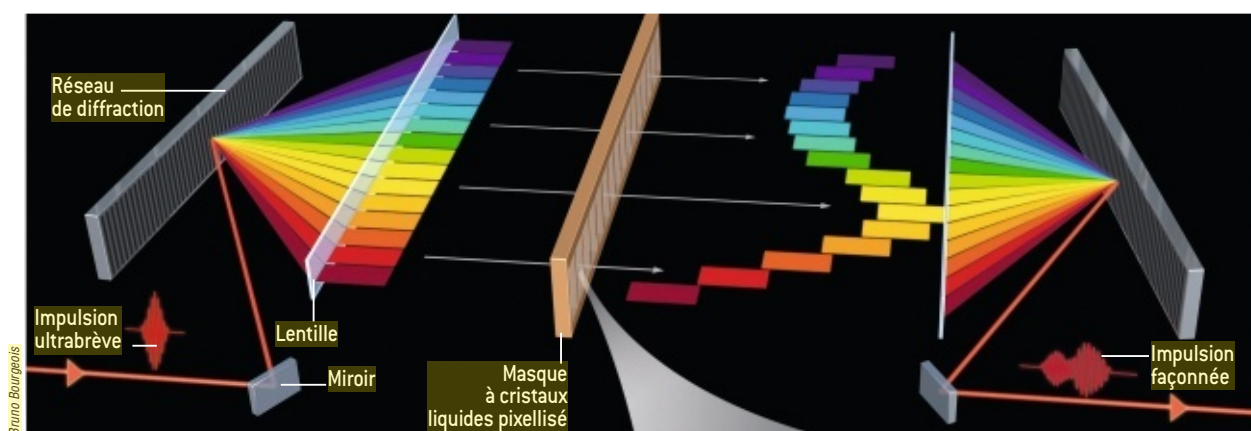
Un tel contrôle, dit cohérent, est fondé sur le concept des interférences quantiques et sur la connaissance théorique des systèmes moléculaires. Ainsi, une réaction chimique peut suivre différents « chemins », plus ou moins coûteux en énergie : des chemins directs ou des chemins indirects, dits

séquentiels. Ces chemins sont engendrés par l'interaction des différentes composantes spectrales avec la matière. Ils ont une relation de phase entre eux qui dépend de la relation de phase entre les composantes spectrales de l'impulsion.

Le façonnage de l'impulsion permet de créer des interférences constructives entre ces chemins et de maximiser par exemple le produit de la réaction chimique. Pour améliorer la compréhension de l'interaction des impulsions façonnées, de nombreux travaux ont été menés sur des systèmes modèles.

Notre équipe à Toulouse s'est ainsi intéressée à l'atome de sodium. Cet atome

LE FAÇONNAGE D'IMPULSIONS ULTRACOURTES

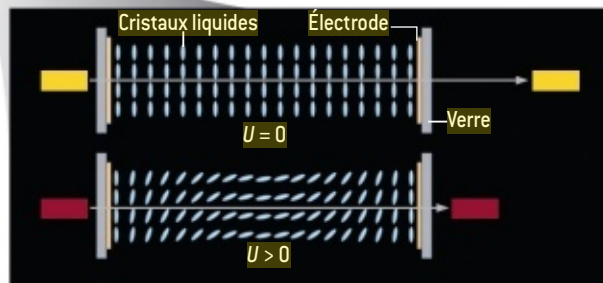


Une impulsion lumineuse ultracourte est décrite par une fonction du temps et par un vecteur déterminant la direction du champ électromagnétique. Cette impulsion est tellement courte qu'on ne sait pas la façonner dans le temps. On la façonne alors dans l'espace des fréquences relié au domaine temporel par la transformée de Fourier. Dans l'espace des fréquences, une impulsion est définie par une phase, une amplitude et une polarisation. Le façonnage de la phase est réalisé grâce à un masque placé dans un dispositif nommé ligne à dispersion nulle (*ci-dessus*).

L'impulsion initiale est d'abord envoyée sur un premier réseau de diffraction où les fréquences constitutives sont séparées. Elles sont ensuite focalisées dans un plan où l'on dispose un masque. Un montage symétrique permet de recompo-

ser toutes les composantes spectrales en sortie. Le masque comprend, entre deux couches de verre, une couche d'éléments à cristaux liquides. Ceux-ci sont répartis en pixels, sortes de cellules individuelles, mis sous tension par des électrodes reliées à un programmeur.

Les cristaux liquides disposés dans le masque sont de type nématique. Leurs molécules ont une forme de bâtonnets, orientés parallèlement aux couches de verre en l'absence de tension. Lorsqu'on applique un potentiel U entre deux électrodes d'un pixel, les molécules pivotent suivant la direction du champ électrique. Cela modifie l'interaction des molécules avec la lumière, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'indice de réfraction du milieu, ou, de façon équivalente, d'allonger le chemin optique de l'onde qui le traverse (*voir le zoom*).



En contrôlant ainsi le chemin optique suivi par chaque composante fréquentielle, on réalise un façonnage de la phase de l'impulsion. Il existe deux autres types de façonnage, en amplitude ou en polarisation, qui utilisent des éléments supplémentaires dans ce montage. Pour façonner une onde en amplitude, on ajoute pour atténuer chaque onde un masque de densité, ou bien on utilise les mêmes cristaux liquides avec des polariseurs disposés de part et d'autre du masque. Pour façon-

ner une impulsion en polarisation, on modifie la direction du champ électromagnétique en orientant les cristaux liquides suivant l'axe souhaité.

Le type de façonnage est choisi en fonction des paramètres que l'on désire contrôler dans une expérience. Certains laboratoires sont équipés de doubles façonneurs, pour lesquels phase et amplitude, ou phase et polarisation, sont façonnées en même temps. Il existe également des triples façonneurs (de phase, amplitude et polarisation).

✓ SUR LE WEB

Réseau FEMTO :
<http://reseau-femto.cnrs.fr/spip.php?rubrique39>

✓ BIBLIOGRAPHIE

A. Monmayrant *et al.*,
A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization, *J. Phys. B*, vol. 43, 103001, 2010.

S. Haessler *et al.*, Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets, *Nature Physics*, vol. 6, pp. 200-206, 2010.

G. Labroille *et al.*, Dispersion-based pulse shaping for multiplexed two-photon fluorescence microscopy, *Optics Letters*, vol. 35, pp. 3444-3446, 2010.

B. Chatel *et al.*, Competition between sequential and direct paths in a two-photon transition, *Physical Review A* 68, 041402, 2003.

à la propriété d'émettre des raies de fluorescence intenses. Présent dans la mésosphère (couche de l'atmosphère comprise entre 50 et 80 kilomètres d'altitude), le sodium est d'ailleurs utilisé comme étoile artificielle afin de corriger les distorsions des turbulences atmosphériques sur les images des télescopes. Le principe est d'envoyer une impulsion laser dans le ciel pour exciter un ensemble d'atomes de sodium. Ils émettent alors de la lumière à un endroit de l'espace, créant une étoile artificielle.

Pour améliorer le degré de correction, nous excitons les atomes de sodium par un mécanisme où ils absorbent deux photons. Nous avons étudié en quoi le contrôle cohérent permettrait de maximiser cette excitation à deux photons afin de rendre l'étoile plus brillante. C'est là qu'intervient le contrôle par façonnage de l'impulsion. En effet, pour exciter une transition à deux photons vers un état donné, l'atome peut absorber un premier photon jaune de façon à rejoindre un état quantique intermédiaire, et arriver à l'état final souhaité en absorbant un second photon vert.

Ce chemin est le chemin séquentiel, par opposition au chemin direct, suivant lequel l'atome absorbe d'un coup une paire de photons (telle que la somme de leurs énergies soit égale à l'énergie des deux photons, jaune et vert). Si toutes les fréquences présentes dans l'impulsion laser arrivent en même temps, toutes les paires appropriées de photons contribuent au chemin direct. Si, en revanche, on façonne l'impulsion de telle sorte qu'un photon jaune arrive en premier, et un photon vert en second, on favorise le chemin séquentiel. En choisissant finement le façonnage des impulsions, les physiciens font interférer les chemins quantiques direct et séquentiel. Quand l'interférence est constructive, l'excitation des atomes est à son maximum d'efficacité.

Sonder la matière

En 1992, le théoricien Herschel Rabitz, de l'Université de Princeton, aux États-Unis, a introduit le concept d'optimisation du façonnage. Selon lui, il n'est plus nécessaire de savoir modéliser le système moléculaire et l'interaction pour guider la réaction dans le sens souhaité. Lors d'une interaction entre les molécules et l'impulsion laser, il suffit de définir le signal à optimiser (les produits de la réaction chimique par exemple) et de se donner le moyen de le mesurer. Pour ce faire, on utilise un algorithme d'évolution, en appliquant une boucle rétroactive entre ce signal et le façonnage de l'impulsion.

L'équipe de Gustav Gerber, à l'Université de Würzburg, en Allemagne, a apporté la première démonstration expérimentale de ce concept en 1998. Elle a montré que lors de la photodissociation d'un complexe fer-carbonyl, engendrée par une impulsion laser façonnée, il est possible de modifier le rapport des concentrations des deux produits de la dissociation (de 2:1 à 5:1). Le façonnage de l'impulsion, réalisé en quelque sorte par tâtonnements automatiques, optimise le signal de façon à guider le système vers l'état désiré.

Outre la femtochimie, les impulsions laser ultrabrèves sont utilisées dans des techniques qui exploitent leur concentration d'énergie. En effet, un laser à impulsions ultracourtes atteint des puissances instantanées (rapport de l'énergie par impulsion sur la durée de l'impulsion) de l'ordre du gigawatt et une densité de puissance (rapport de la puis-

RÉPONSE NON LINÉAIRE D'UN MILIEU

Lorsqu'on éclaire un objet, les phénomènes de transmission, de diffusion, ou d'absorption et de réémission de la lumière traduisent la réponse linéaire du milieu éclairé.

Regardez-vous dans la glace dans une pièce sombre, vous devinez seulement votre visage. En allumant la lumière, vous multipliez l'intensité lumineuse par 50, et votre visage apparaît 50 fois plus lumineux. La réflexion de la lumière est une réponse linéaire, car le signal détecté est proportionnel au signal d'entrée.

À fort éclaircissement, la réponse du milieu peut devenir non linéaire. Les lasers femtosecondes, avec lesquels on peut concentrer de fortes énergies en un temps bref, peuvent engendrer une réponse non linéaire des matériaux. Lorsqu'on dirige un faisceau lumineux sur un système moléculaire, les électrons des atomes de la matière oscillent et passent d'un niveau d'énergie initial (ϵ_0) à un niveau d'énergie supérieur (ϵ_1 ou ϵ_2). Ceux-ci réémettent de l'énergie sous forme d'un photon en revenant à leur niveau d'énergie initial. Si le champ est très intense, l'oscillation des électrons est déformée et la lumière émise n'aura pas la même fréquence que la lumière incidente. En termes corpusculaires, cela se traduit par le fait que le matériau absorbe par

exemple deux photons rouges et émet un photon bleu (de fréquence égale à deux fois celle d'un photon rouge). Tel est le principe de l'absorption à deux photons utilisée dans la microscopie à deux photons. Avec une lumière aussi intense, il est également possible d'engendrer des phénomènes non linéaires d'ordre plus élevé, avec des harmoniques supérieures (absorption de n photons).

