

Spectroscopie laser ultrarapide

La spectroscopie laser ultrarapide est une technique spectroscopique qui utilise des lasers à impulsions ultracourtes pour l'étude de la dynamique sur des échelles de temps extrêmement courtes (attosecondes à nanosecondes). Différentes méthodes sont utilisées pour examiner la dynamique des porteurs de charge, des atomes et des molécules. De nombreuses procédures différentes ont été développées couvrant différentes échelles de temps et plages d'énergie de photons; certaines méthodes courantes sont énumérées ci-dessous.

Spectroscopie attoseconde- picoseconde

La dynamique sur l'échelle de temps as to fs est en général trop rapide pour être mesurée électroniquement. La plupart des mesures sont effectuées en utilisant une séquence d'impulsions lumineuses ultracourtes pour initier un processus et enregistrer sa dynamique. La largeur des impulsions lumineuses doit être à la même échelle que la dynamique à mesurer.

Sources lumineuses

Laser titane-saphir

Les lasers à saphir Ti sont des lasers accordables qui émettent une lumière rouge et proche de l'infrarouge (700 nm à 1100 nm). Les systèmes laser à saphir Ti utilisent le saphir Ti comme moyen de gain. Les impulsions iront dans une cavité où la durée d'impulsion est étirée, puis à un amplificateur de régénération, où l'énergie d'impulsion est amplifiée. Les impulsions de sortie de l'amplificateur de régénération sont

en outre envoyées à un amplificateur à plusieurs passes, où les impulsions peuvent être amplifiées pour des énergies encore plus élevées. Les impulsions provenant de l'amplificateur régénéré ou de l'amplificateur multipasse sont envoyées à un compresseur, où la durée de l'impulsion est comprimée.

Laser à colorant

Un laser à colorant est un laser à quatre niveaux qui utilise un colorant organique comme milieu de gain. Pompé par un laser avec une longueur d'onde fixe, en raison de divers types de colorants que vous utilisez, différents lasers à colorant peuvent émettre des faisceaux avec différentes longueurs d'onde. Une conception de laser en anneau est le plus souvent utilisée dans un système laser à colorant. De même, des éléments d'accord, tels qu'un réseau de diffraction ou un prisme, sont généralement incorporés dans la cavité. Ceci permet seulement à la lumière dans une plage de fréquence très étroite de résonner dans la cavité et d'être émise sous forme d'émission laser. La grande plage d'accordabilité, la puissance de sortie élevée et le fonctionnement pulsé ou CW rendent le laser à colorant particulièrement utile dans de nombreuses études physiques et chimiques.

Laser à fibre

Un laser à fibre est généralement généré d'abord à partir d'une diode laser. La diode laser couple alors la lumière dans une fibre où elle sera confinée. Différentes longueurs d'onde peuvent être atteintes avec l'utilisation de fibres dopées. La lumière de pompage provenant de la diode laser va exciter un état dans la fibre dopée qui peut alors chuter en énergie provoquant l'émission d'une longueur d'onde spécifique. Cette longueur d'onde peut être différente de celle de la lumière de pompage et plus utile pour une expérience particulière.

Génération de rayons X

Des impulsions optiques ultra-rapides peuvent être utilisées pour générer des impulsions de rayons X de multiples façons. Une impulsion optique peut exciter une impulsion d'électron via l'effet photoélectrique, et l'accélération à travers un potentiel élevé donne l'énergie cinétique des électrons. Lorsque les électrons atteignent une cible, ils génèrent à la fois les rayons X caractéristiques et le rayonnement de freinage. Une deuxième méthode est via le plasma induit par laser. Lorsque la lumière laser à très haute intensité est incidente sur une cible, elle enlève les électrons de la cible et crée un nuage de plasma chargé négativement. La forte force de Coulomb due au matériau ionisé au centre du nuage accélère rapidement les électrons vers les noyaux restants. Lors de la collision avec les noyaux, Bremsstrahlung et les rayons X d'émission caractéristiques sont émis. Cette méthode de génération de rayons X diffuse des photons dans toutes les directions, mais génère également des impulsions de rayons X picoseconde.

Conversion et caractérisation

Caractérisation d'impulsion

Pour que des mesures spectroscopiques précises puissent être effectuées, plusieurs caractéristiques de l'impulsion laser doivent être connues; La durée de l'impulsion, l'énergie de l'impulsion, la phase spectrale et la forme spectrale font partie de celles-ci. Les informations sur la durée des impulsions peuvent être déterminées par des mesures d'autocorrélation ou par corrélation croisée avec une autre impulsion bien caractérisée. Les méthodes permettant une caractérisation complète des impulsions comprennent le déclenchement optique à résolution de fréquence (FROG) et l'interférométrie à phase spectrale pour la reconstruction directe par champ électrique (SPIDER).

Forme d'impulsion

La mise en forme d'impulsions consiste à modifier les impulsions de la source d'une manière bien définie, y compris la manipulation de l'amplitude, de la phase et de la durée de l'impulsion. Pour amplifier l'intensité de l'impulsion, on applique généralement une amplification par impulsions modulées, qui comprend un étireur d'impulsions, un amplificateur et un compresseur. Cela ne changera pas la durée ou la phase de l'impulsion pendant l'amplification. La compression d'impulsion (raccourcir la durée d'impulsion) est obtenue en gazant d'abord l'impulsion dans un matériau non linéaire et en élargissant le spectre, avec un compresseur suivant pour la compensation de compression. Le compresseur à fibre est généralement utilisé dans ce cas. Les conformateurs d'impulsions se réfèrent généralement à des modulateurs optiques qui appliquent des transformées de Fourier au faisceau laser. En fonction de la propriété de lumière contrôlée, les modulateurs sont appelés modulateurs d'intensité, modulateurs de phase, modulateurs de polarisation, modulateurs de lumière spatiaux. Selon le mécanisme de modulation, les modulateurs optiques sont divisés en modulateurs acoustiques-optiques, en modulateurs électro-optiques, en modulateurs à cristaux liquides, etc. Chacun est dédié à différentes applications.

Génération harmonique élevée

La génération d'harmonique élevée (HHG) est le processus non linéaire où le rayonnement laser intense est converti d'une fréquence fixe en harmoniques élevées de cette fréquence par ionisation et recollision d'un électron. Il a été observé pour la première fois en 1987 par McPherson et al. qui a généré avec succès des émissions harmoniques jusqu'au 17^{ème} ordre à 248 nm dans le gaz néon. HHG est vu en concentrant une impulsion ultra-rapide, de haute intensité, proche IR dans un gaz noble à des intensités de (10^{13} - 10^{14} W / cm²) et il génère

des impulsions cohérentes dans le XUV à Soft X-ray (100-1 nm) région du spectre. Il est réalisable à l'échelle du laboratoire (systèmes de table) par opposition aux grandes installations de lasers à électrons libres. La génération d'harmoniques élevés dans les atomes est bien comprise en termes de modèle en trois étapes (ionisation, propagation et recombinaison). Ionisation: Le champ laser intense modifie le potentiel de Coulomb de l'atome, les tunnels d'électrons traversent la barrière et s'ionisent. Propagation: L'électron libre accélère dans le champ laser et gagne de l'élan. Recombinaison: Lorsque le champ s'inverse, l'électron est accéléré vers le parent ionique et libère un photon à très haute énergie

Techniques de conversion de fréquence

Différentes expériences de spectroscopie nécessitent différentes longueurs d'onde d'excitation ou de sonde. Pour cette raison, les techniques de conversion de fréquence sont couramment utilisées pour étendre le spectre de fonctionnement des sources de lumière laser existantes. Les techniques de conversion les plus répandues reposent sur l'utilisation de cristaux avec une non-linéarité du second ordre pour effectuer une amplification paramétrique ou un mélange de fréquences. Le mélange de fréquences fonctionne en superposant deux faisceaux de longueurs d'onde égales ou différentes pour générer un signal qui est un harmonique supérieur ou la fréquence somme des deux premiers. L'amplification paramétrique chevauche un faisceau de sonde faible avec un faisceau de pompe d'énergie plus élevée dans un cristal non linéaire de sorte que le faisceau faible soit amplifié et que l'énergie restante sorte comme un nouveau faisceau appelé le pignon fou. Cette approche a la capacité de générer des impulsions de sortie plus courtes que celles d'entrée. Différents schémas de cette approche ont été mis en œuvre. Des exemples sont: oscillateur paramétrique optique (OPO), amplificateur paramétrique optique (OPA), amplificateur paramétrique non-colinéaire (NOPA).

Techniques

Absorption transitoire ultra-rapide. Cette méthode est typique des expériences 'pulse-probe', où un laser pulsé est utilisé pour exciter les électrons d'une molécule de leurs états

fondamentaux à des états excités d'énergie plus élevée. Une source de lumière de sondage, typiquement une lampe à arc au xénon, est utilisée pour obtenir un spectre d'absorption du composé à divers moments après son excitation. Comme les molécules excitées absorbent la lumière de la sonde, elles sont encore excitées à des états encore plus élevés. Après avoir traversé l'échantillon, la lumière non absorbée provenant de la lampe à arc continue vers un réseau de photodiodes à avalanche, et les données sont traitées pour générer un spectre d'absorption de l'état excité. Puisque toutes les molécules de l'échantillon ne subissent pas la même dynamique simultanément, cette expérience doit être effectuée plusieurs fois, et les données doivent être moyennées afin de générer des spectres avec des intensités et des pics précis. Contrairement à TCSPC, cette technique peut être réalisée sur des échantillons non-fluorescents. L'absorption transitoire ultra-rapide peut utiliser presque n'importe quelle lumière de sonde, tant que la sonde est d'une longueur d'onde ou d'un ensemble de longueurs d'onde pertinentes. Un monochromateur et un tube photomultiplicateur à la place du réseau de photodiodes à avalanche, permettent l'observation d'une seule longueur d'onde de sonde, et permettent ainsi de sonder la cinétique de décroissance des espèces excitées. Le but de cette installation est de prendre des mesures cinétiques d'espèces qui ne sont pas radiatives, et particulièrement utile pour observer des espèces qui ont des populations de courte et de non-phosphorescence dans le collecteur triplet dans le cadre de leur chemin de désintégration. Il convient de noter que le laser pulsé dans cette configuration est utilisé à la fois comme source d'excitation primaire et comme signal d'horloge pour les mesures ultrarapides. Bien que laborieuse et fastidieuse, la position du monochromateur peut également être décalée pour permettre la construction de profils de désintégration d'absorbance, au même effet que la méthode ci-dessus.

Spectroscopie de photoélectrons à résolution de temps et spectroscopie de photoélectrons à deux photons

La spectroscopie photoélectronique et la spectroscopie de photoélectrons à deux photons (2PPE) combinent un schéma pompe-sonde avec une photoémission résolue en angle. Une première impulsion laser est utilisée pour exciter un matériau, une seconde impulsion laser ionise le système. L'énergie cinétique des électrons de ce processus est ensuite détectée par diverses méthodes, y compris cartographie d'énergie, mesures de temps de vol, etc. Comme ci-dessus, le processus est répété plusieurs fois, avec différents délais entre l'impulsion de sonde et l'impulsion de pompe. Cela construit une image de la façon dont la molécule se détend au fil du temps. Une variation de cette méthode se penche sur les ions positifs créés dans ce processus, et est appelée spectroscopie photo-ionique résolue en temps (TRPIS) Spectroscopie multidimensionnelle En utilisant les mêmes principes mis au point par des expériences RMN-2D, la spectroscopie optique multidimensionnelle est possible impulsions ultrarapides.

Différentes fréquences peuvent sonder va de nombreux processus moléculaires dynamiques permettant de différencier l'élargissement de raies inhomogène et homogène et d'identifier le couplage entre les transitions spectroscopiques mesurées. Si deux oscillateurs sont couplés ensemble, que ce soit des vibrations intramoléculaires ou un couplage électronique intermoléculaire, la dimensionnalité ajoutée résoudra les réponses anharmoniques non identifiables dans les spectres linéaires. Une séquence d'impulsions 2D typique consiste en une impulsion initiale pour pomper le système en superposition cohérente d'états, suivie d'une seconde impulsion conjuguée de phase qui pousse le système dans un état excité non-oscillant, et enfin, une troisième

impulsion qui se convertit en un état cohérent qui produit une impulsion mesurable. Un spectre de fréquence 2D peut ensuite être enregistré en traçant la transformée de Fourier du retard entre les première et seconde impulsions sur un axe, et la transformée de Fourier du retard entre une impulsion de détection par rapport à la troisième impulsion produisant un signal sur l'autre axe. La spectroscopie 2D est un exemple d'expérience de mélange à quatre ondes, et le vecteur d'onde du signal sera la somme des trois vecteurs d'onde incidents utilisés dans la séquence d'impulsions. La spectroscopie multidimensionnelle existe dans les variantes infrarouges et visibles ainsi que dans les combinaisons utilisant différentes régions de longueur d'onde.

Imagerie ultrarapide

La plupart des techniques d'imagerie ultrarapides sont des variations sur des expériences de pompe-sonde standard. Certaines techniques couramment utilisées sont l'imagerie Diffraction Electronique, Kerr Gated Microscopy, l'imagerie avec des impulsions d'électrons ultrarapides et l'imagerie térahertz. De nouvelles applications de ces techniques d'imagerie apparaissent constamment. Cela est particulièrement vrai dans la communauté biomédicale où les techniques de diagnostic sûres et non invasives sont toujours intéressantes. L'imagerie térahertz a récemment été utilisée pour identifier les zones de pourriture dans l'émail des dents et l'image des couches de la peau. De plus, il a montré qu'il était capable de distinguer avec succès une région de carcinome mammaire d'un tissu sain. Une autre technique appelée microscopie amplifiée codée en temps de Serial a montré qu'elle avait la capacité de détecter encore plus tôt des traces de cellules cancéreuses dans le sang. La conversion ascendante femtoseconde est une technique pompe-sonde qui utilise une optique non-linéaire pour combiner le signal de fluorescence et le signal de sonde pour créer un signal avec une nouvelle fréquence via une upconversion de photons, qui est ensuite

détectée. La sonde balaye les temps de retard après que la pompe excite l'échantillon, générant une parcelle d'intensité au fil du temps.

Applications de la spectroscopie femtoseconde à la biochimie

Les processus ultra-rapides se trouvent dans toute la biologie. Jusqu'à l'avènement des méthodes femtosecondes, beaucoup de mécanismes de tels processus étaient inconnus. La photo-isomérisation cis-trans du chromophorétinium rhodopsine, l'état excité et la dynamique de population de l'ADN, et les processus de transfert de charge dans les centres de photosynthèse. La dynamique de transfert de charge dans les centres photosynthétiques a une influence directe la technologie de récolte de lumière, tandis que la dynamique de l'état excité de l'ADN a des implications dans des maladies telles que le cancer de la peau. Les progrès dans les méthodes femtoseconde sont cruciaux pour la compréhension des phénomènes ultrarapides dans la nature. Photodissociation et sondage femtoseconde La photodissociation est une réaction chimique dans laquelle un composé chimique est décomposé par des photons. Il est défini comme l'interaction d'un ou plusieurs photons avec une molécule cible. Tout photon ayant une énergie suffisante peut affecter les liaisons chimiques d'un composé chimique, telles que la lumière visible, la lumière ultraviolette, les rayons X et les rayons gamma. La technique de sondage des réactions chimiques a été appliquée avec succès à des dissociations unimoléculaires. La possibilité d'utiliser une technique femtoseconde pour étudier les réactions bimoléculaires au niveau de la collision individuelle est compliquée par les difficultés de synchronisation spatiale et temporelle. Une façon de surmonter ce problème consiste à utiliser des complexes de Van der Waals de groupement moléculaire faiblement lié. Les techniques femtoseconde ne sont pas limitées à l'observation des

réactions chimiques, mais peuvent même être exploitées pour influencer le cours de la réaction. Cela peut ouvrir de nouveaux canaux de relaxation ou augmenter le rendement de certains produits de réaction.

Spectroscopie Picoseconde-nanoseconde

Caméra Streak

Contrairement aux impulsions attoseconde et femtoseconde, la durée des impulsions à l'échelle de la nanoseconde est assez lente pour être mesurée par des moyens électroniques. Les caméras à stries traduisent le profil temporel des impulsions en celui d'un profil spatial; c'est-à-dire que les photons qui arrivent sur le détecteur à différents moments arrivent à des endroits différents sur le détecteur.

Comptage de photons uniques corrélé au temps

Le comptage de photons uniques corrélé au temps (TCSPC) est utilisé pour analyser la relaxation des molécules d'un état excité à un état d'énergie inférieur. Comme diverses molécules d'un échantillon émettent des photons à des instants différents après leur excitation simultanée, la désintégration doit être considérée comme ayant une certaine vitesse plutôt que de se produire à un moment spécifique après l'excitation. En observant combien de temps les molécules individuelles prennent pour émettre leurs photons, puis en combinant tous ces points de données, on peut générer un graphique d'intensité en fonction du temps qui affiche la courbe de décroissance exponentielle typique de ces processus. Cependant, il est difficile de surveiller simultanément plusieurs molécules. Au lieu de cela, les événements individuels d'excitation-relaxation sont enregistrés et

ensuite moyennés pour générer la courbe.

Schéma d'une configuration TCSPC

Cette technique analyse la différence de temps entre l'excitation de la molécule d'échantillon et la libération d'énergie sous la forme d'un autre photon. Répéter ce processus plusieurs fois donnera un profil de désintégration. Des lasers pulsés ou des LED peuvent être utilisés comme source d'excitation. Une partie de la lumière passe à travers l'échantillon, l'autre à l'électronique en tant que signal de « synchronisation ». La lumière émise par la molécule d'échantillon est passée à travers un monochromateur pour sélectionner une longueur d'onde spécifique. La lumière est alors détectée et amplifiée par un tube photomultiplicateur (PMT). Le signal lumineux émis ainsi que le signal lumineux de référence sont traités par un discriminateur de fraction constante (CFD) qui élimine la gigue de synchronisation. Après avoir traversé le CFD, l'impulsion de référence active un circuit convertisseur temps-amplitude (TAC). Le TAC charge un condensateur qui retiendra le signal jusqu'à la prochaine impulsion électrique. En mode TAC inverse, le signal de « synchronisation » arrête le TAC. Ces données sont ensuite traitées par un convertisseur analogique-numérique (ADC) et un analyseur multicanal (MCA) pour obtenir une sortie de données. Pour s'assurer que la désintégration n'est pas biaisée pour les photons arrivant tôt, le taux de comptage des photons est maintenu bas (habituellement moins de 1% du taux d'excitation).

Cette impulsion électrique survient après que la seconde impulsion laser excite la molécule à un état d'énergie plus élevé, et un photon est finalement émis à partir d'une seule molécule lors du retour à son état d'origine. Ainsi, plus une molécule prend de temps pour émettre un photon, plus la tension de l'impulsion résultante est élevée. Le concept central de cette technique est que seul un seul photon est

nécessaire pour décharger le condensateur. Ainsi, cette expérience doit être répétée plusieurs fois pour rassembler toute la gamme des délais entre l'excitation et l'émission d'un photon. Après chaque essai, un ordinateur pré-étalonné convertit la tension envoyée par le TAC en un temps et enregistre l'événement dans un histogramme du temps écoulé depuis l'excitation. Puisque la probabilité qu'aucune molécule ne se soit relâchée diminue avec le temps, une courbe de désintégration apparaît qui peut ensuite être analysée pour déterminer le taux de décroissance de l'événement.

Un facteur de complication majeur est que de nombreux processus de désintégration impliquent plusieurs états d'énergie, et donc plusieurs constantes de vitesse. Bien que l'analyse des moindres carrés non linéaires puisse généralement détecter les différentes constantes de vitesse, la détermination des processus impliqués est souvent très difficile et nécessite la combinaison de plusieurs techniques ultra-rapides. La présence de croisements entre systèmes et d'autres processus non radiatifs dans une molécule est encore plus compliquée. Un facteur limitant de cette technique est qu'elle est limitée à l'étude des états d'énergie qui entraînent une décroissance fluorescente. La technique peut également être utilisée pour étudier la relaxation des électrons de la bande de conduction à la bande de valence dans les semi-conducteurs.