Analyse de réactions chimiques par spectroscopie non linéaire résolue en temps

Emmanuel Abraham* *maître de conférences*, **Jean Oberlé*** *maître de conférences*,
Gediminas Jonusauskas* *chargé de recherche*, **Claude Rullière*** *directeur de recherche*

Summary : ***Time resolved non-linear spectroscopy : applications for observing chemical dynamics***

After a brief review of general principles of non-linear optics governing four wave mixing processes, two spectroscopic methods utilizing these principles are shown : the CARS method (coherent anti-stokes Raman scattering) and transient grating method (TG). Some examples of time resolved kinetics of photochemical or photophysical molecular processes utilizing these technics are presented.

Mots clés : ***CARS, réseaux transitoires, femtoseconde, optique non linéaire.***
Key-words : *CARS, transient gratings, femtosecond, non-linear optic.*

La spectroscopie, dont une des missions est de comprendre le comportement d'échantillons sous l'action de la lumière, a bénéficié très largement de la possibilité qu'ont les lasers de délivrer des impulsions lumineuses très courtes, et en particulier dans le domaine des « femtosecondes ». L'étude temporelle de la réponse d'un échantillon en interaction avec des photons nécessite l'utilisation d'impulsions lumineuses. Pour observer cette réponse sur des échelles de temps de plus en plus courtes, et pour connaître les différentes étapes qui suivent l'initiation d'un processus, il faut que ces impulsions soient les plus courtes possibles.

Dans les années 60-70, la production par laser d'impulsions « microsecondes » puis « nanosecondes » a permis, par exemple, d'observer les états triplet puis singulet de molécules organiques. La durée de vie de ces états et leurs spectres d'absorption ont pu être mesurés, ce qui a permis de confronter par exemple les résultats de calculs obtenus par les méthodes de chimie quantique aux résultats d'expériences, et de valider ces méthodes. A partir de 1970, des impulsions picosecondes ont pu être produites. Grâce à ces impulsions, des processus intermoléculaires tels que le transfert d'électron, de charge ou de proton, la formation de complexes ou les mécanismes de solvatation ont pu être étudiés et mieux compris. A la fin des années 70, le seuil de la picoseconde a été franchi avec l'apparition des premières impulsions femtosecondes pour atteindre, en 1997, le record actuel de 4,5 femtosecondes. Ce fut une véritable révolution dont a bien sûr bénéficié la spectroscopie mais plus généralement la photophysique, la photochimie, la physique du solide et, plus récemment, la biologie. Les réactions chimiques ont pu ainsi être observées directement, ce qui a valu à Ahmed Zewail le prix Nobel de chimie en 1999.

* Centre de physique moléculaire optique et hertzienne, UMR 5798 CNRS, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.62.10. Fax : 05.56.84.69.70. E-mail : rulliere@cribx1.u-bordeaux.fr

Pouvoir observer les mécanismes de perte de cohérence en phase condensée, l'oscillation d'un paquet d'ondes dans un puits de potentiel, les porteurs dans un semi-conducteur ou le transfert de charge dans une molécule biologique, a ouvert un champ d'investigation limité seulement par l'imagination des scientifiques. Mais les impulsions femtosecondes, importantes pour les études de dynamique des processus, ont aussi la propriété de générer des puissances crêtes très importantes, et donc des champs électriques associés à l'onde optique très forts. La génération d'effets optiquement non linéaires a été facilitée, mettant à la disposition des spectroscopistes de nouvelles méthodes d'investigation : la spectroscopie non linéaire avec des résolutions temporelles « femtosecondes ». Ces méthodes de spectroscopie non linéaire (CARS pour « coherent anti-stokes Raman scattering », réseaux transitoires ou DFWM pour « degenerate four wave mixing », effet Kerr optique ou OKE pour « optical Kerr effects », échos de photons, etc.) constituent de nouveaux outils performants que le spectroscopiste a appris à maîtriser. Ce sont les principes de ces méthodes que nous voulons décrire brièvement ici, en nous limitant à deux d'entre elles : la spectroscopie CARS et la méthode des réseaux transitoires (TG).

L'optique non linéaire : quelques rappels [1-2]

Lorsqu'une onde incidente traverse un matériau, elle crée une polarisation P selon l'expression suivante :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \ldots + \chi^{(n)}E^n \qquad (1)$$

où $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(n)}$ sont les susceptibilités électriques du matériau d'ordre 1, 2, n et E, l'amplitude du champ électrique associé à l'onde.

Si l'amplitude du champ E est faible, seul le premier terme est important, les susceptibilités d'ordre supérieur $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, $\chi^{(n)}$ ayant des valeurs extrêmement faibles comparées à $\chi^{(1)}$. Par exemple, dans un verre ou un cristal, si $\chi^{(1)} \equiv 1$, $\chi^{(2)} \equiv 5.10^{-8}$ cm/V et $\chi^{(3)} = 3.10^{-15}$ cm^2/V^2.

Avec des impulsions lasers, on ne peut plus cependant négliger les termes d'ordres supérieurs. Par exemple, une impulsion laser de 33 fs, d'énergie de 10 nanojoules (ce qui est courant pour un oscillateur Ti^{3+}/Sa) et focalisée sur une tâche de 100 μm^2, génère un champ électrique de l'ordre de 10^7 V/cm. Dans ce cas, les termes d'ordres supérieurs de la polarisation P ($\chi^{(2)}E^2$, etc.) ne sont plus négligeables.

Supposons que le champ électrique associé à l'onde s'écrive sous la forme $E = E_0 \sin\omega t$, (ω fréquence de l'onde). En se limitant par exemple aux deux premiers termes, P prend l'expression suivante :

$$P = \chi^{(1)}E_0 \sin\omega t + \chi^{(2)}E_0^2 \sin^2\omega t \qquad (2)$$

qui peut s'écrire aussi :

$$P = \chi^{(1)}E_0 \sin\omega t + \chi^{(2)}(E_0^2/2)(1 - \cos 2\omega t) \qquad (3)$$

La polarisation P fait apparaître une onde à la fréquence double (terme en $\cos 2\omega t$). A la traversée du matériau, les photons de fréquence ω auront créé des photons de fréquence double 2ω. Par exemple, une onde laser dans l'infrarouge à 1 000 nm lors de la traversée d'un matériau aura créé une deuxième onde à 500 nm de couleur verte. C'est le doublage de fréquence.

De la même façon, en prenant en compte le terme d'ordre 3 ($\chi^{(3)}E^{(3)}$), les photons de fréquence ω permettront de créer des photons à la fréquence 3ω donnant lieu au mécanisme de triplage de fréquence.

Mais on peut envisager un cas plus général où trois photons de fréquences différentes ω_1, ω_2, ω_3 permettent la création d'un quatrième photon à la fréquence ω_4 telle que ω_4 soit une combinaison linéaire des fréquences ω_1, ω_2, ω_3 :

$$\omega_4 = \pm\,\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \qquad (4)$$

Ce mécanisme plus général est connu sous le nom de processus d'interaction à quatre ondes dont la technique CARS et la technique des réseaux transitoires (TG) sont des cas particuliers. C'est un processus de « fusion » de particules (les photons) qui doit respecter deux lois fondamentales de la physique : la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement (impulsion) des particules.

La conservation de l'énergie impose à la fréquence ω_4 du nouveau photon créé de respecter l'expression suivante :

$$\hbar\omega_4 = \pm\,\hbar\omega_1 \pm \hbar\omega_2 \pm \hbar\omega_3 \qquad (5)$$

La conservation de la quantité de mouvement (impulsion) impose des conditions sur les directions de propagation des photons mis en jeu. Rappelons que l'impulsion $\vec{k}(\omega)$ d'un photon s'écrit :

$$\vec{k}(\omega) = \frac{n(\omega)\omega}{c}\vec{i} \qquad (6)$$

où $n(\omega)$ est l'indice à la fréquence ω du milieu traversé par le photon, ω sa fréquence, c la vitesse de la lumière dans le vide, $\vec{i}$ le vecteur unitaire définissant la direction de propagation.

La condition de conservation de la quantité de mouvement (impulsion) se traduit par l'expression suivante (dite aussi « condition d'accord de phase ») :

$$\vec{k}(\omega_4) = \pm\,\vec{k}_1(\omega_1) \pm \vec{k}_2(\omega_2) \pm \vec{k}_3(\omega_3) \qquad (7)$$

Elle signifie que les photons créés à la fréquence ω_4 sont émis dans une direction précise et unique, fixée par la relation (7). Si la relation (7) n'est pas respectée, la création d'un nouveau photon n'est pas possible. En fait, cette relation signifie simplement que l'onde à la fréquence ω_4 ne peut pas se propager constructivement dans le milieu considéré et que son intensité $I(\omega_4)$ est nulle à la sortie du milieu considéré.

Par contre, si la relation (7) est respectée, l'intensité de l'onde à la sortie du milieu de longueur l aura une intensité $I(\omega_4)$ telle que

$$I\omega_4 \propto l^2\,|\chi^{(3)}|^2 I(\omega_1).I(\omega_2).I(\omega_3) \qquad (8)$$

Son intensité peut donc être très forte puisqu'elle est proportionnelle au produit des intensités des trois ondes la générant. Un grand nombre de photons peut ainsi être créé.

Cette possibilité de création de nouveaux photons par interaction lumière-matière a permis, en utilisant des impulsions courtes, le développement de nouvelles techniques de spectroscopies dites « non linéaires ». Nous allons ci-dessous illustrer deux de ces méthodes.

Spectroscopie « CARS » [1-2]

Un des inconvénients majeurs de la spectroscopie Raman est lié au faible rendement de la diffusion Raman. Lorsque les échantillons sont par exemple fluorescents, il est très difficile d'observer le spectre Raman qui est noyé dans l'émission de fluorescence. Une façon de contourner cette difficulté est d'utiliser la technique de Raman cohérent ou CARS.

Considérons le cas particulier de l'expression (5) où

$$\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$$

$\omega_1 - \omega_2 = \omega_v$ (ω_v fréquence de vibration d'un mode de l'échantillon considéré) et $\omega_3 = \omega_1$ (dans ce cas la méthode CARS est dite dégénérée).

L'expression (7) devient :

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_v = \omega_{AS} \text{ (AS : anti-Stokes)} \qquad (9)$$

Cette expression montre qu'une onde à la fréquence Raman anti-Stokes peut être générée, si la condition d'accord de phase (7) est respectée. La *figure 1* illustre graphiquement le résultat des expressions (5) et (7) pour la spectroscopie CARS.

$$\vec{k}(\omega_{AS}) = 2\,\vec{k}_1(\omega_1) - \vec{k}_2(\omega_2) \qquad (10)$$

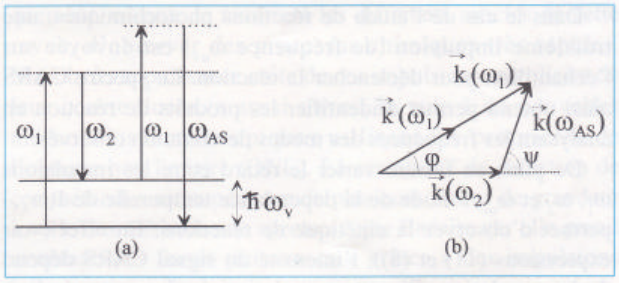

Figure 1 - Illustration des lois de conservation de l'énergie (a) et de la quantité de mouvement (b) dans le cas de la technique CARS.

Cette onde sera donc émise dans une direction très précise et son intensité $I(\omega_{AS}) \propto l^2\,|\chi^{(3)}|^2 I^2(\omega_1).I(\omega_2)$ dans le cas d'impulsions courtes pourra être très élevée. Le signal Raman correspondant pourra donc être beaucoup plus fort que la lumière parasite émise par l'échantillon (fluorescence par exemple). L'émission CARS étant directive par nature, toute l'émission se trouve concentrée dans une seule direction de propagation. En s'éloignant de l'échantillon et en observant cette émission CARS à travers un diaphragme, on pourra donc s'affranchir, par exemple, de la fluorescence de l'échantillon qui est répartie isotropiquement dans l'espace.

Enfin, en faisant varier la fréquence ω_2, on pourra obtenir le spectre Raman d'un échantillon. En effet, l'intensité $I(\omega_{AS})$ dépend de la susceptibilité $\chi^{(3)}$. Cette susceptibilité dépend elle-même de l'hyperpolarisibilité γ des entités formant le matériau étudié et de la population n de ces entités selon l'expression :

$$\chi^{(3)} \propto \gamma < n > \quad (11)$$

Au voisinage de bandes Raman (modes de vibration $\omega_v = \omega_1 - \omega_2$), l'exaltation de γ (conditions de résonance) conduit à une forte augmentation de l'intensité $I(\omega_{AS})$ (voir expressions (11) et (8)). L'étude des variations de l'intensité $I(\omega_{AS})$ en fonction de ω_2 permet donc d'obtenir le spectre Raman de l'échantillon dans un environnement perturbé.

Les mesures sont faites de la manière suivante (voir *figure 2*). Deux impulsions de fréquence ω_1 et ω_2 arrivent en synchronisme sur l'échantillon avec des directions de propagation correspondant à l'angle d'accord de phase φ (*figure 1*) caractéristique de l'échantillon considéré. Ces deux impulsions génèrent un signal CARS dans une direction privilégiée, signal transmis au détecteur à travers un diaphragme permettant de s'affranchir de la lumière parasitée émise par l'échantillon.

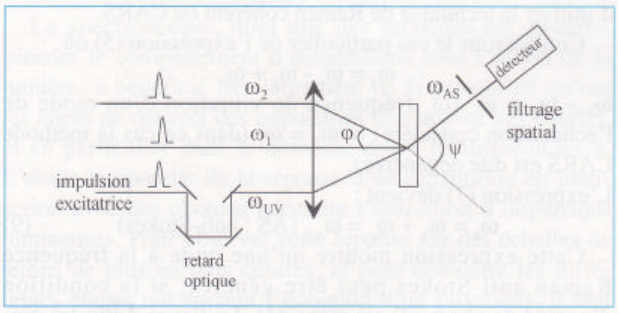

Figure 2 - Schéma de principe d'une expérience CARS permettant d'observer la dynamique d'un processus chimique initié par une impulsion excitatrice à la fréquence ω_{uv}. φ est l'angle d'accord de phase entre les impulsions ω_1 et ω_2 générant le signal CARS, ψ est l'angle sous lequel est généré ce signal.

Dans le cas de l'étude de réactions photochimiques, une troisième impulsion (de fréquence ω_{uv}) est envoyée sur l'échantillon pour déclencher la réaction. Le spectre CARS ainsi obtenu permet d'identifier les produits de réaction en analysant les fréquences des modes de vibration observés.

De plus, en faisant varier le retard entre les impulsions ω_1, ω_2 et ω_{uv}, l'étude de la dépendance temporelle de $I(\omega_{AS})$ permet d'observer la cinétique de réactions. En effet (voir expressions (11) et (8)), l'intensité du signal CARS dépend de la population. Si cette population évolue, une analyse temporelle de $I(\omega_{AS})$ permet d'en déduire la cinétique de population des entités formant l'échantillon.

La *figure 3* montre un exemple typique d'une réaction de transfert de charge intramoléculaire qui a lieu dans la molécule de DNS en solution. Ce composé peut avoir un rendement de fluorescence très élevé, empêchant d'observer par les techniques Raman plus classiques son spectre de diffusion Raman. La technique CARS est donc bien adaptée à l'étude de ce composé. A l'état fondamental, le DNS possède un mode de vibration ν_{NO_2} à 1 335 cm^{-1} (élongation symétrique). Après excitation, le transfert de charge modifie la répartition des charges, en particulier sur le groupement

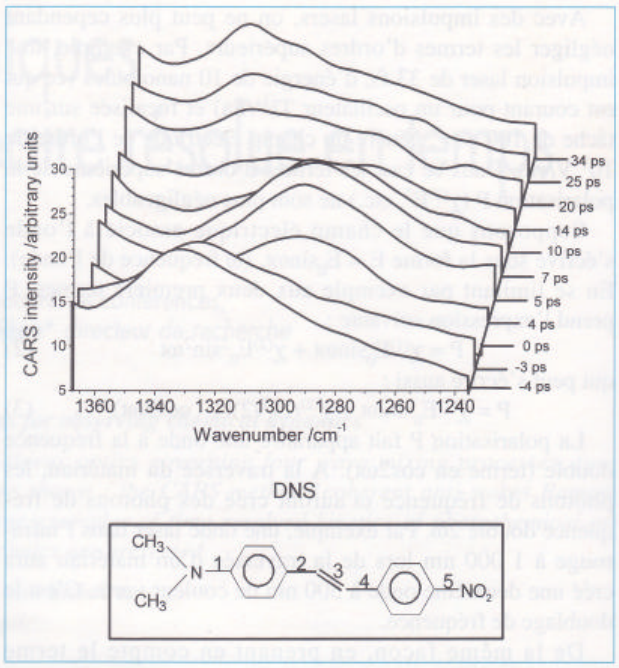

Figure 3 - Évolution du spectre CARS d'une solution de DNS dans l'acétonitrile après excitation. Avant excitation (temps négatifs), la vibration à 1 335 cm^{-1} de l'état fondamental S_0 est clairement visible. Juste après l'excitation (t < 10 ps), cette vibration disparaît tandis que la vibration à 1 298 cm^{-1}, correspondant à l'état de transfert de charge créé par excitation, apparaît. Aux temps plus longs (t > 10 ps), on observe le retour à l'état initial avec une cinétique contrôlée par la durée de vie de l'état à transfert de charge du DNS dans ce solvant. (d'après [3]).

accepteur d'électron NO_2. Cette modification de charge induit un changement des modes de vibration. En particulier, le mode de vibration ν_{NO_2} apparaît à la nouvelle fréquence de 1 298 cm^{-1}. L'étude de la cinétique d'apparition de ce mode [3], telle que montrée sur la *figure 3*, nous a permis de déduire un temps de transfert de charge < 2 ps dans le DNS dissous dans l'acétonitrile. D'autres types de réactions ont pu être observés dans des échantillons fluorescents (voir par exemple [4] et [5]) illustrant bien le potentiel expérimental de la méthode CARS.

Méthode des réseaux transitoires (DFWM) [1-2, 6]

Cette méthode est bien adaptée à l'observation de l'évolution de concentrations faibles d'espèces chimiques, là où les méthodes de mesure par changement de transmission ne sont plus assez sensibles.

Cette méthode est un cas particulier de l'expression (5) :

$$\text{où } \omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$$
$$\text{et } \omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$$

ce qui conduit à $\omega_4 = \omega$ et $\vec{k}(\omega) = \vec{k}(\omega) - \vec{k}(\omega) + \vec{k}(\omega)$ (12)

Elle nécessite l'utilisation de trois impulsions de même fréquence ω et peut se décrire de la manière suivante [6]. Deux ondes arrivant sous un angle φ (voir *figure 4*) sur l'échantillon interfèrent, créant une distribution spatiale de maximums et de minimums du champ électrique résultant (nœuds et ventres du champ électrique). Si la fréquence ω correspond à une résonance de l'échantillon (transition électronique par exemple), ces ondes vont créer un réseau de population à l'état excité aux ventres du champ électrique et

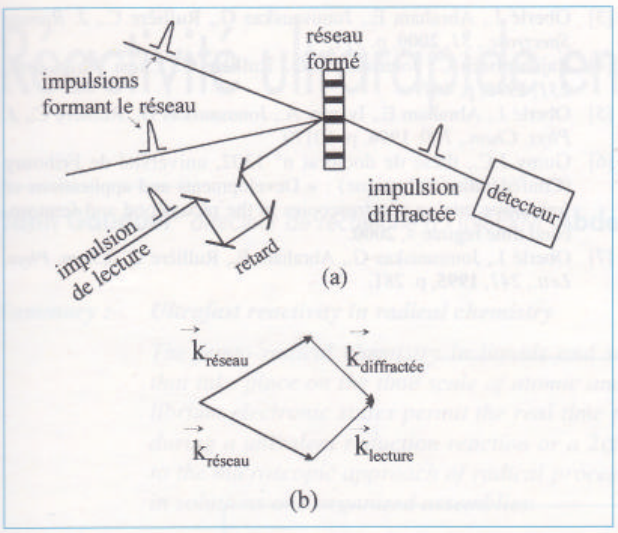

Figure 4 - a) Schéma de principe d'une expérience de réseaux transitoires. b) illustration du principe de conservation de la quantité de mouvement.

un réseau de population à l'état fondamental aux nœuds du champ électrique. Après passage de ces deux impulsions, la population à l'état excité va décroître avec son temps de vie, détruisant le réseau de population créé d'où le nom de « réseaux transitoires » pour cette méthode.

Si une troisième impulsion (voir *figure 4*) arrive sur ce réseau avec un angle ψ (impulsion dite de lecture), elle va être diffractée par le réseau créé dans une direction ψ' respectant les conditions d'accord de phase (voir expression (12)).

L'intensité diffractée va dépendre du contraste du réseau, c'est-à-dire du rapport entre population excitée aux ventres du champ électrique et population non excitée aux nœuds. Ce contraste va varier au cours du temps en fonction de la durée de vie de la population excitée.

En mesurant l'intensité diffractée en fonction du retard entre l'impulsion de lecture et les impulsions créant le réseau, on pourra en déduire la durée de vie des populations excitées. Naturellement, si l'échantillon est le siège d'une réaction chimique, on pourra de cette façon mesurer les vitesses de la réaction.

Cette méthode est extrêmement sensible puisque le signal diffracté est une fonction cubique de l'intensité des ondes utilisées (voir formule (8)). Des impulsions courtes et donc d'intensité élevée génèreront un signal très intense, souvent visible à l'œil nu. De plus cette méthode est intrinsèquement beaucoup plus sensible que la technique « pompe-sonde » qui détecte des variations de population en mesurant des changements d'absorption d'un échantillon. La technique « pompe-sonde » nécessite de mesurer le rapport de deux signaux : le signal avant transmission et le signal après transmission. De faibles changements de ce dernier ne se traduisent pas forcément par un fort changement du rapport des signaux mesurés. Par contre, la technique des réseaux transitoires nécessite la mesure d'un seul signal sans fond important (détection sur « fond noir »), ce qui la rend extrêmement sensible à de petites variations de signal.

La *figure 5* illustre un résultat typique de cinétique de population mesurée par réseaux transitoires [7]. Dans cette

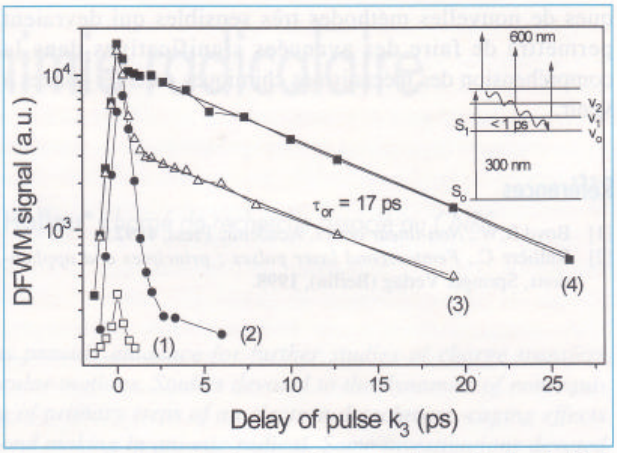

Figure 5 - Cinétique de relaxation du premier état excité singulet S_1 du t-stilbène en solution (n-heptane). Les courbes (1), (2), (3) et (4) sont obtenues pour l'état S_1 préparé dans des états vibroniques d'énergie de plus en plus faible. La courbe (2) montre clairement un seul régime cinétique très rapide correspondant aux états vibrationnellement excités. Les courbes (3) et (4) montrent clairement deux régimes, l'un rapide dû aux états vibrationnellement excités de l'état singulet S_1 et l'autre, plus lent, dû à la relaxation des états de plus basse énergie vibrationnelle (voir texte). Cette cinétique lente est contrôlée, dans les conditions de l'expérience, par le temps de réorientation (τ_{OR}) des molécules excitées (d'après [7]).

expérience, il s'agissait d'observer la relaxation d'états vibrationnels du premier état excité singulet de la molécule de *trans*-stilbène dissoute dans le n-heptane.

Les cinétiques font clairement apparaître un régime rapide dû à la relaxation d'états vibrationnellement excités de l'état S_1 du *t*-stilbène suivi d'un régime lent dû à la relaxation de ce même état S_1. On notera que le régime rapide se situe sur une gamme de temps de l'ordre de la picoseconde.

Conclusion

L'utilisation d'impulsions laser courtes permet intrinsèquement, comme le montrent les différents articles de cette revue, d'observer des processus chimiques très rapides. Mais la forte puissance crête de ces impulsions, corollaire de leur courte durée, a aussi ouvert la voie à de nouvelles méthodes spectroscopiques utilisant les propriétés de l'optique non linéaire (ONL). La sensibilité de détection de ces méthodes est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des méthodes de spectroscopie linéaire car elle prend avantage des fortes puissances « crêtes » des impulsions laser courtes.

Les deux exemples que nous avons choisis (CARS, réseaux transitoires) sont illustratifs à cet égard. La technique CARS permet d'observer la diffusion Raman d'un échantillon présentant une forte émission parasite là où les techniques linéaires plus classiques ne sont pas assez sensibles pour mesurer dans de bonnes conditions la diffusion Raman. De même, la technique des réseaux transitoires permet d'observer de faibles variations de concentration difficilement détectables par les techniques plus classiques de mesures directes d'absorption transitoire. La disponibilité de sources lasers fiables et facilement utilisables met maintenant à la disposition des études chimi-

ques de nouvelles méthodes très sensibles qui devraient permettre de faire des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes chimiques dans les années à venir.

Références

[1] Boyd R.W., *Non-linear optics*, Academic Press, **1992**.

[2] Rullière C., *Femtosecond laser pulses : principles and applications*, Springer Verlag (Berlin), **1998**.

[3] Oberlé J., Abraham E., Jonusauskas G., Rullière C., *J. Raman Spectrosc.*, *31*, **2000**, p. 311.

[4] Rajchenbach C., Jonusauskas G., Rullière C., *Chem. Phys. Lett.*, *231*, **1995**, p. 467.

[5] Oberlé J., Abraham E., Ivanov A., Jonusauskas G., Rullière C., *J. Phys. Chem.*, *100*, **1996**, p. 10179.

[6] Gumy J.C., thèse de doctorat n° 1302, université de Fribourg (Confédération helvétique) : « Developments and applications of four-wave mixing spectroscopies in the picosecond and femtosecond time regime », **2000**.

[7] Oberlé J., Jonusauskas G., Abraham E., Rullière C., *Chem. Phys. Lett.*, *241*, **1995**, p. 281.

Numéros spéciaux de L'Actualité Chimique

• *Chimie et vie quotidienne*

(novembre 1999, n° 11)

• *La chimie combinatoire*

(septembre 2000, n° 9)

• *Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie*

(novembre 2000, n° 11)

Prix de vente au numéro : 120 FF TTC

SFC, Nadine Colliot,
250, rue Saint-Jacques,
75005 Paris.
Tél. : 01.40.46.71.66. Fax : 01.40.46.71.61.
E-mail : adhesion@sfc.fr