HAL
open science

QUELQUES OUTILS POUR ÉTUDIER LA DYNAMIQUE DE SYSTEMES PHOTO-EXCITES

Jean-Claude Kieffer

▶ **To cite this version:**

Jean-Claude Kieffer. QUELQUES OUTILS POUR ÉTUDIER LA DYNAMIQUE DE SYSTEMES PHOTO-EXCITES. Doctorat. INRS-NRG9207, INRS-EMT, Varennes, Quebec, Canada. 2016, pp.29. cel-01424075

HAL Id: cel-01424075

https://hal.science/cel-01424075v1

Submitted on 1 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

QUELQUES OUTILS POUR ÉTUDIER LA DYNAMIQUE DE SYSTEMES PHOTO-EXCITES

Jean-Claude Kieffer
INRS-EMT, 1650 Blvd L. Boulet, Varennes, Québec, Canada

Résumé:

Ce document, dans cette mise à jour, accompagne un cours de l'INRS-EMT en interaction laser-matière. Il présente un survol des progrès réalisés depuis une dizaine d'années dans la compréhension du comportement dynamique de systèmes moléculaires complexes excités par des impulsions lumineuses ultra-brèves et observés sur des échelles de temps infiniment rapides. Ce texte loin d'être exhaustif se veut une illustration de la richesse du domaine et du potentiel des méthodes et outils développés récemment dans ce domaine.

Ce texte est en accès ouvert.
Pour le citer : J.C. Kieffer, Imagerie dynamique, INRS-NRG9207 (2017)

© Jean-Claude Kieffer (kieffer@emt.inrs.ca)

PLAN

1. Introduction

2. Échelles de temps

3. Bref historique des méthodes et techniques
   3.1. Le support de l'image
   3.2. Imagerie avec des sources flash
   3.3. L'obturation
   3.4. Le balayage temporel

4. Sources ultra-courtes
   4.1. Lasers ultra-courts
   4.2. Harmoniques
   4.3. Sources X générées par interaction laser-solides
   4.4. Synchrotrons
   4.5 Laser à électrons libres
   4.6 Sources X générées par interaction laser-gas
   4.7 Sources d'électrons ultra-rapides

5. Détection ultra-rapides
   5.1. Autocorrélations
   5.2. Technique de balayage temporel

6. Dynamique structurelle
   6.1. Explosion coulombienne
   6.2. Diffraction
   6.3. Absorption X
   6.4 Spectroscopy de la molécule unique

7. Matière photo-excitée
   7.1. Plasmas denses et tièdes
   7.2. Matière condensée
   7.3. Systèmes biologiques

8. Conclusions

9. Références

1. INTRODUCTION

Aussi approfondie qu'elle soit, notre connaissance de la matière au niveau moléculaire est encore aujourd'hui très généralement statique. En interaction constante avec son environnement, la matière réagit de façon dynamique et sur diverses échelles de temps. L'optimisation d'un système physique impose d'en comprendre la dynamique qui est gouvernée par un principe fondamental énoncé il y a très longtemps, le principe de moindre action [1]. Pour comprendre, prévoir et éventuellement contrôler le comportement macroscopique d'un système, il faut suivre la dynamique des atomes et des assemblées d'atomes qui régissent le système. Le rêve est donc de filmer la nature et les produits de réactions chimiques qui accompagnent tout changement particulier des liens chimiques. La formation ou la rupture de liens chimiques pendant une réaction au cours de laquelle des molécules s'assemblent ou se séparent, se fait sur des échelles de temps de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Cette dynamique de réactions chimiques a été observée avec diverses molécules simples et aussi dans diverses phases dans un grand nombre d'expériences de spectroscopie ultrarapide réalisées depuis de nombreuses années.

Ces techniques de spectroscopie résolue dans le temps développées pour suivre des processus physiques et chimiques sont elles tout aussi puissantes pour aborder l'étude de la dynamique des systèmes biologiques ? Ici, un paramètre additionnel intervient. Les systèmes biologiques, qui sont souples et qui bougent en permanence, ont des mouvements de structure qui semble avoir une signification fonctionelle ; de plus, ils ne suivent pas nécessairement les trajectoires les plus courtes ou les plus directes lors de leur mouvements et lors de variations ou d'écarts à l'équilibre. Il est aujourd'hui postulé q'une meilleure compréhension des processus qui régissent le fonctionnement du vivant repose, en partie, sur une cartographie précise des chemins physiologiques de changements de configuration ayant un rôle fonctionnel et choisis par un système biologique. Cela implique de déterminer la structure du système mais aussi d'en suivre les variations le long de son chemin fonctionel. Le défi est de taille car ces systèmes sont la plupart du temps des macromolécules complexes et parce que les ensembles les plus intéressants sont aussi ceux qui ne peuvent pas être cristallisé et qui donc ne peuvent pas être soumis à des méthodes classiques de mesure structurale. Il est certainement illusoire de chercher une loi de comportement global étant donné la très grande diversité de systèmes. Mais quelques questions générales se dégagent quant à la nature de la dynamique structurale d'éléments complexes (aussi complexes que des protéines par exemple). Existe-t-il une échelle de temps particulière intrinsèquement liée à la complexité (à la dimension) d'un système (y a t il une vitesse "limite" (ou un taux de réaction global) caractéristique de la réponse d'un système) ? La fonction est elle liée à une temporalité (échelle de temps) particulière fixée par les conditions de l'interaction avec le milieu ambiant ou dépend elle de la dynamique, i.e. un ensemble de temporalités, décrivant une adaptation évolutive à un environnement ? La sélection du chemin réactionnel dépend-elle d'une condition initiale localisée et de l'évolution initiale de la réaction autour de la perturbation ?

Ces quelques interrogations élémentaires dessinent une problématique complexe et fascinante. Il est clair que la mesure de la réponse fonctionnelle et dynamique d'un système biologique demande l'élaboration de nouvelles méthodes et de nouveaux outils d'imagerie dynamique.

Cette monographie présente, de façon succite, les grandes lignes du passage de l'observation du mouvement à la perception et reproduction de la réalité de ce mouvement. En soulignant les difficultés méthodologiques rencontrées lorsqu'il s'agit de comprendre des assemblages dont la fonction dépend de la dynamique topologique, elle illustre la richesse du domaine. Les méthodes et outils d'imagerie dynamique utilisés aujourd'hui sont le fruit d'un long développement des technologies de l'image et de la mesure du mouvement depuis l'apparition de la photographie au milieu du XIXième siècle [2]. Le laser, qui apparaît en 1960 [3], a bouleversé le champs d'exploration de la chimie moléculaire car il devient alors possible de maîtriser la photo-excitation de systèmes complexes [4]. Commence alors l'aventure de l'imagerie dynamique de réactions chimiques [5,6] nourrie par le rêve de réaliser une chimie sélective [7,8]. Le potentiel de ces méthodes sera illustré à travers une brève revue des processus physiques que ces outils permettent de révéler.

Le chapitre suivant présente les échelles de temps caractéristiques sur lesquelles se développent les dynamiques de différents systèmes dans différentes phases. Le troisième chapitre décrit brièvement l'origine des méthodes et outils qui sont utilisés aujourd'hui pour l'étude de la dynamique des systèmes photo-excités. Les chapitres 4 et 5 discutent les outils modernes de l'exploration des systèmes moléculaires et les résultats obtenus depuis une dizaine d'année. Les outils ne cessent de se raffiner et notre compréhension des systèmes complexes est de plus en plus précise. Le XXIième siècle devrait nous permettre de voir l'application de ces technologies, découvertes il y a plus de cent cinquante ans, au niveau moléculaire avec les échelles de temps caractéristiques propres à chaque système, nous ouvrir les portes d'une compréhension quantitative de la matière et nous éclairer sur les fonctions d'assemblages biologiques.

2. ECHELLES DE TEMPS

Les temps caractéristiques des phénomènes physico-chimiques se développant dans diverses phases sont très variables. Le mouvement d'un électron dans un atome par exemple est extrêmement rapide. L'échelle de temps caractéristique pour un électron dans la première orbite de Bohr dans un atome d'hydrogène correspond au temps pendant lequel l'électron se déplace d'une distance égale à un rayon de Bohr, soit 24.2 attosecondes. Le temps pris par un électron pour faire une révolution autour de l'atome d'hydrogène est donc d'environ 150as. Les électrons de Rydberg évoluent plus lentement sur des orbites de grands diamètres.

En phase gazeuse, l'échelle de temps des vibrations intramoléculaires dépend de la masse du système oscillant et du puit de potentiel dans lequel la vibration a lieu. Elle est typiquement de quelques centaines de femtosecondes. Cependant pour comprendre le mécanisme des réactions chimiques, c'est le mouvement d'un groupe d'atome à l'intérieur d'un système réactif qui devient important. La photodissociation d'une molécule initie des déformations qu'il faut suivre jusqu'à éventuellement la rupture en différents produits. Pour décrire la réactivité chimique, il est fondamental de remonter aux forces qui animent le système réactif au cours de sa dynamique. Il devient alors important de suivre simultanément l'évolution temporelle de la distribution électronique qui agit sur les atomes impliqués dans la réaction et de suivre le déplacement des atomes au cours de la réaction [9,10].

L'étude des systèmes en phase dense, telle la solvatation de molécules et la dynamique de réorganisation de cage de solvants autour de réactifs, est plus difficile [11-13]. La dynamique de transfert de charges en solutions est le résultat d'une compétition entre différent processus et les temps caractéristiques sont typiquement de l'ordre de 500fs à 1ps [14]. Des mécanismes de relaxation vibrationnelle, ou intermoléculaires ont des temps caractéristiques qui peuvent être plus long, de l'ordre de 1ps à 10ps.

Dans le domaine de la matière condensée, les interactions sont fortes et donc les temps associés sont petits. Une onde électromagnétique va interagir avec les électrons qui vont ensuite transmettre l'énergie reçue au réseau par émission de phonons. Typiquement les échelles de temps sont inférieures à la picoseconde. Les collisions jouent aussi un rôle important sur une échelle de temps rapide, de l'ordre de la centaine de femtosecondes. En présence d'une excitation électronique forte, une transition de phase non-thermique peut se développer sur une échelle de temps dont la durée de quelques centaines de femtosecondes est inférieure au temps de couplage electron-phonons [15-19].

En biologie, la modulation dynamique des systèmes vivants semble fortement corrélée à la définition de la fonction biologique. Le fonctionnement des macromolécules dépend de leur capacité à modifier leur configuration spatiale en fonction de l'interaction avec leur environnement. Certaines fonctions biologiques sont générées par la capacité de certaines protéines de produire de larges interfaces inter-moléculaires tout en conservant une grande variété d'interaction entre protéines [20]. La dynamique réactionnelle est en général lente, étant donné le très grand nombre d'atomes composant le système qui évolue et la variété des fonctions des systèmes biochimiques. Les plus récentes mesures de vitesses de changements de configuration sont typiquement dans la gamme microseconde, mais certaines structures (alpha

hélicoidale) peuvent changer plus rapidement, en quelques nanosecondes ou dizaines de nanosecondes. Comme le changement conformationnel se fait le long d'un chemin qui correspond à des mouvements ayant un sens fonctionnel, la notion de flexibilité a émergé dans les dernières années comme un élément essentiel de la dynamique fonctionnelle du vivant et de l'adaptation d'un système aux paramètres physiologiques [21-24].

La dynamique fonctionnelle des systèmes vivants inclue, entre autres exemples, les vibrations atomiques, qui ont des amplitudes de 0,01Å à 0,1Å et qui se passent sur une échelle temporelle de quelques dizaines à quelques centaines de femtoseconde, la rotation des chaînes latérales dont l'amplitude est de l'ordre de l'Å et qui se produit sur une échelle temporelle de quelques picosecondes à la centaine de picosecondes, et le déplacement de domaines de quelques Å qui se déroule sur des échelles temporelles allant de la dizaine de picoseconde à la fraction de micro-secondes. La myoglobine, par exemple, irradiée par une impulsion lumineuse ultracourte présente, 100ps après l'excitation, une forte distorsion de structure liée à la diffusion de l'oxygène le long d'un chemin composé de minuscules cavités vers le solvant en dehors de la protéine [25]. Il est donc nécessaire d'avoir des résolutions temporelles ultimes pour suivre à partir du site d'une perturbation la propagation d'un changement conformationnel au sein de la structure moléculaire et ainsi révéler les facteurs de choix d'un chemin conformationnel [26,27] liés à la fonction ou au changement de fonction du système biologique.

3. BREF HISTORIQUE DES MÉTHODES ET TECHNIQUES

Depuis le tout début de l'art, l'homme a cherché à représenter le mouvement avec des techniques de superposition ou succession d'images. Cette représentation par décomposition stroboscopique du mouvement semble apparaître pour la première fois dans certains dessins du paléolithique, tel ceux de la grotte Chauvet (-40 000 ans) découverte en Ardèche [28]. Quel sens atribuer à de telles représentations ? L'animation est elle dessinée pour exprimer un lien avec la réalité du mouvement représenté qui est que l'animal doit bouger pour attraper sa proie ou fuir son prédateur ? Comprendre le mouvement était peut être pour le chasseur la façon de comprendre l'animal et une nécessité fondamentale pour anticiper les stratégies de sa proie. Des exemples célèbres et plus récents de la représentation du mouvement incluent les fresques de tombeaux égyptiens, les sculptures de la colonne Trajan à Rome, la tapisserie de Bayeux, et des dessins et tableaux de la renaissance. Le dessin du vol d'un oiseau par Léonard de Vinci et le tableau de Paolo Ucello sur la bataille de San Romano, peint en 1456, illustrent les premières recherches et réflexions sur une représentation de la fonction par la dynamique. Dans son tableau, Paolo Ucello décompose le mouvement de la lance d'un cavalier situé en avant d'une armée immobile et encore figée pour représenter l'ordre d'attaque ou la réponse à l'ordre d'attaque et la préparation à la confrontaton avec son environnement.

Les méthodes de mesure du mouvement par décomposition en suite d'images intégrales (instantanés) et les techniques d'animation qui donnent l'illusion du mouvement au moyen d'une suite d'images se multiplient et se raffinent en parallèle dès le milieu du XIX^{ieme} siècle. Le lecteur trouvera une chronologie complète des progrès technologiques réalisés au cours du XIX^{ieme} siècle dans le domaine de la photographie dans la référence 29. Les avancées en photographie par instantané ont permis de capturer des évènements de plus en plus fugaces grâce à des temps de pose de plus en plus brefs (obtenus soit au moyen d'obturation de plus en plus rapides, soit au moyen de sources de lumière de plus en plus puissantes et brèves conjuguées à des procédés de décomposition stroboscopique du mouvement) et grâce aussi à des détecteurs temporels de plus en plus rapides (techniques de balayages abordée plus loin). La séparation faite dans le présent texte entre les développement des sources flash et des techniques d'obturation reste arbitraire tant ces deux techniques ont été intégrées dans les systèmes d'imagerie au fil du temps et au grès des besoins.

3.1 le support de l'image

L'histoire de l'étude scientifique de la dynamique de la matière débute par l'annonce par Arago en janvier 1839 d'un procédé mécanique de reproduction d'images [2]. Les progrès sont alors fulgurants et les premières images d'un objet en mouvement sont obtenues dés 1852 par Henry Fox Talbot [30]. Une deuxième révolution du temps de pose se produit en 1871 avec l'introduction du procédé sec de gélatino-bromure d'argent par Richard Leach Maddox [31] qui fait rentrer la photographie définitivement dans l'ère de l'instantané. A. Gunthert note d'ailleurs [32] que «la photographie impose de coordonner deux temporalités qui étaient jusqu'alors distinctes : celle de la réalisation technique de l'enregistrement et celle du sujet à reproduire». La temporalité du sujet devient défini par l'échelle de temps sur laquelle on l'observe. En permettant de fixer tout ce qui bouge [33-35], la photographie ne fait pas que dévoiler la dynamique d'un objet ou d'un système mais elle ouvre aussi la voie à l'optimisation de la fonction d'un système à travers le contrôle de sa dynamique. Le règne du support d'image par film souple débute alors et durera

environ un siècle jusqu'à l'avènement de détecteurs électroniques de type CCD [36] au début des années 1970. S'ouvre alors une ère nouvelle, celle de l'image numérique, et vers la fin du XX^{ieme} siècle les outils du photographe et du scientifique changent complètement.

3.2 Imagerie avec des sources flash

Joseph Plateaux et Simon von Stampfer présentent indépendamment en 1832 le stroboscope (disque tournant avec des fentes) qui démontre que la compréhension du mouvement passe par le contrôle d'une suite d'images intégrales associées à des intervalles et à des temps d'obturation précis.

August Toepler re-invente en 1864 la méthode schlieren, initialement introduite par R. Hooke en 1665 [37], et image, à divers temps par stroboscopie avec des éclairs électriques, des ondes de chocs induites par une première décharge dans l'air, en variant l'écart temporel entre la décharge de création de l'onde de choc et la décharge utilisée pour l'imagerie. Muybridge en 1872 [38] et Marey en 1882 [39] réussissent à visualiser la dynamique de systèmes macroscopiques (animaux et humains) avec des temps de pose rapides (aux alentours de 1/1000 seconde) et respectivement des sources de lumière synchronisées et un film en rotation rapide. En 1873, Janssen observe le passage de Vénus devant le soleil avec une vue toutes les 70 secondes. Ernst Mach réalise en 1884 la première image, au moyen d'un éclair électrique, d'une onde de choc induite par une balle se déplaçant à une vitesse supersonique [40].

Vol du pélican,
chronophotographie
E.J. Marey (1882)
(Cinémathèque Française)

L'imagerie ultra-rapide intégrale sera popularisée au milieu des années 1930 par Harold Edgerton et Gjon Mili qui obtiendrons au moyen de la stroboscopie par flash électronique des images d'une beauté extraordinaire.

De ces avancées technologiques a découlé très rapidement l'idée qu'une résolution temporelle extrême pouvait permettre de décrire la dynamique élémentaire d'un système qui en détermine la trajectoire et pouvait ainsi permettre de remonter à ses paramètres physiques. Les techniques d'imagerie ont ainsi été adaptées petit à petit pour pouvoir explorer le monde moléculaire. En s'appuyant sur les travaux d'Augustin Fresnel, réalisés en 1815, sur le caractère ondulatoire de la matière, Fritz Zernike réalise une première révolution des techniques d'imagerie en 1933 en démontrant l'imagerie par contraste de phase [41]. Denis Gabor réalise une deuxième révolution en 1948 en proposant l'holographie [42]. Ces méthodes seront progressivement

étendue au domaine des courtes longeurs d'ondes grace aux synchrotrons et au domaine temporel grace au laser.

Ulrich Bonse réalise en 1965 l'holographie dans le domaine des rayons X au moyen du rayonnement synchrotron et avec un interféromètre à cristal [43]. Anatoly Snigirev produit en 1995 [44] les premières images X à contraste de phase avec le synchrotron européen (ESRF) en utilisant une géométrie en ligne similaire à celle proposée par gabor. L'imagerie par contraste de phase (diffraction de Fresnel en champ intermédiaire ou diffraction de Fresnel) bien que démontrée aussi avec des tubes X micro-focus en 1996 [45], reste statique car les sources de rayonnement sont longues.

Le laser introduit une troisième révolution dans la panoplie des outils d'imagerie en 1960 et les flash de lumière vont très rapidement devenir de plus en plus courts avec des longueurs d'onde des plus variées (de l'infra-rouge aux rayons X). Emett Leith démontre l'holographie dans le domaine optique en 1964 [46] ouvrant la voie à la mesure en 3D de la dynamique de la matière. L'holographie dans la gamme des rayons X mous est réalisée en 1987 avec un laser à rayons X à Livermore [47] ayant une durée temporelle dans le domaine nanoseconde. L'imagerie par contraste de phase a été démontrée en 2005 avec des sources femtoseconde de rayonnement K-alpha [48] générées au moyen de plasma laser. Ces sources X de rayonnement X ultra-rapides ouvrent à la fois des perspectives d'application à la radiographie [49,50] et à l'imagerie dynamique moléculaire. Les sources de rayonnement X produite au moyen d'életrons accélérés par onde de sillage donnent aujourd'hui la possibilité de réaliser une imagerie cohérente à très haut débit avec des flash de rayons X ayant une durée de 30fs [51] L'exploitation des lasers à électrons libres femtoseconde et des sources harmoniques dans le domaine des rayons X augmente l'éventail des outils permettant de réaliser une imagerie cohérente stroboscopique, incluant l'imagerie holographiques [52] etl'imagerie cohérente par diffraction [53], adaptée au domaine femtoseconde et attoseconde.

3.3 L'obturation

Les techniques d'obturation se raffinent très rapidement à partir de la deuxième moitié du XIXième siècle. En 1845, Hippolyte Fizeau et Léon Foucault, cherchant à photographier le soleil, introduisent l'obturateur à guillotine qui permet pour la première fois un contrôle précis du temps d'exposition (aux alentour de 1/100 de seconde) et donc de l'intensité lumineuse sur la plaque sensible. Ils obtiennent ainsi les premières images nettes du soleil [54]. L'obturateur devient dès lors un des outils essentiels pour photographier le mouvement. En 1860, William England invente l'obturateur à rideaux qui aura un très grand succès. L. Ducos Du Hauron propose en 1864 une première caméra multiobjectifs avec des obturateurs décalés dans le temps [55] qui préfigure les développements modernes du cinéma et de la photographie rapide [56]. L'obturateur central à mouvement circulaire, dont la version la plus connue est celle d'Albert Londe et Charles Dessoudeix, commencera à être massivement utilisé à partir des années 1880 [57]. En 1888, Ottomar Anschütz réalise une image de boulet de canon avec un obturateur fonctionnant au 76 millionième de seconde. La deuxième guerre mondiale favorisera l'émergence de nouvelles technologies d'obturation ultra-rapide [58]. Le premier obturateur magnéto-optique rapide (expositions de l'ordre de 2 µs) sera introduit au milieu du XXième siècle par Harold edgerton pour imager des explosions nucléaires. L'invention du laser mènera à

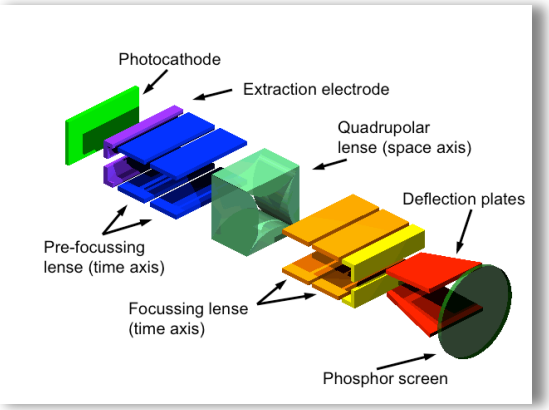
une autre évolution de l'obturation [59, 60] par divers effets incluant les effets electro-optiques et opto-acoustiques.

3.4 Le balayage temporel

L'imagerie intégrale dynamique est réalisé soit avec une source de lumière ultracourte (flash) et avec un détecteur lent (type film ou caméra CCD), ce qui permet d'obtenir une suite d'images avec des temps de pause donnés par la durée de la source, soit avec une source de lumière longue et un détecteur ayant une grande résolution temporelle pour suivre l'évolution temporelle du signal et réaliser un balayage d'une partie d'image (caméra à balayage de fente).

Le concept de la méthode de détection par balayage fut introduit en 1834 par Wheatstone qui utilisa un système à miroir tournant (ayant une vitesse d'environ 800 tours/s) pour essayer de mesurer la vitesse de l'électricité dans des conducteurs en dispersant dans l'espace la lumière émise à des temps différents [61]. Léon Foucault présente le 6 mai 1850 l'idée d'utiliser la technique du miroir tournant pour mesurer la vitesse de la lumière [62]. L'introduction des techniques électroniques de conversion d'image un siècle plus tard ouvrit la porte à la production des premiers tubes électroniques à balayage et des premières caméras à temps de pose ultrarapides [63]. C'est dans les années 50 que fut introduit le concept de plaques de déflexion de type oscilloscope à l'intérieur d'un tube convertisseur d'image qui est le concept de base des caméras à balayage modernes [64].

Les caméras à balayage modernes sont le fruit d'un long développement technologique [65,66]. L'élément central de ce type de caméra est un tube convertisseur d'image, qui se compose essentiellement de trois éléments qui sont une photocathode, une optique électronique et un système de déflexion. La photocathode permet de transformer les photons incidents en électrons qui sont accélérés par une électrode. L'image de la photocathode sur un écran fluorescent est réalisée au moyen d'une optique électronique. Le système de déflexion, par exemple des plaques soumises à un potentiel variable dans le temps, permet de dévier le faisceau d'électrons et ainsi balayer temporellement la source de photons incidents. Le développement des caméras à balayage, motivé par les recherches en physique nucléaire et en physique des lasers et des plasmas, a permis d'atteindre des résolutions temporelles extrêmes, dans la gamme sub-picoseconde, à courte longueur d'onde.



Exemple d'un schéma de tube De caméra à balayage

4. SOURCES ULTRA-COURTES

Parmis les méthodes moderne d'imagerie dynamique, il y a en une qui consiste à exciter un système moléculaire complexe au moyen d'une impulsion lumineuse extrêmement courte et à suivre ensuite la réponse temporelle du système mis hors équilibre par cette excitation [67,68]. Pour filmer la dynamique d'une réaction chimique en temps réel ou comprendre la fonction d'un système biologique, il semble cependant nécessaire de décrire avec précision les trajectoires (localisation spatiale et quantité de mouvement) suivies par le système étudié. Or le monde microscopique est gouverné par les lois de la mécanique quantique et le principe d'incertitude, associé à la dualité onde-particule, semble limiter l'accès à une connaissance précise et dynamique de la matière. L'échelle de temps femtoseconde permet de s'affranchir de ce paradoxe d'incertitude et permet d'utiliser une description classique de la dynamique d'un système atomique ou microscopique. L'utilisation de lasers femtoseconde a déjà bouleversé plusieurs domaines de recherche où les phénomènes physiques se produisent sur l'échelle de temps de l'orbitale électronique de l'atome ou sur celle de la période vibrationnelle de molécules ($< 10^{-12}$ sec). La mesure de la localisation précise et de la trajectoire d'un paquet d'onde dans un système atomique peut ainsi être réalisé si les sources de lumière ou de particules utilisées pour l'imagerie par stroboscopie ont des durées dans le domaine de la femtoseconde [69,70].

4.1 Lasers ultra-courts

Le laser a introduit une révolution dans la panoplie des outils d'imagerie en 1960 et les flash de lumière vont très rapidement devenir de plus en plus courts avec des longueurs d'onde des plus variées (de l'infra-rouge aux rayons X). Au cours des dix dernières années une double révolution a eu lieu dans le domaine des lasers [71,72]. On peut aujourd'hui produire des impulsions de lumière ayant des durées extrêmement courtes – aussi courte qu'un cycle - et manipuler leur forme avec une précision de la femtoseconde. En outre la méthode d'amplification par dérive de fréquence [72] permet d'atteindre de très hautes puissances avec des systèmes très compacts. Les progrès sur le contrôle et la mise en forme de matériaux ont de plus transformé tous les lasers, incluant les systèmes femtoseconde, en systèmes pratiques, compacts et fiables pouvant être utilisé dans des applications industrielles et médicales [73,74]. Deux revues récentes des progrès réalisés au niveau des lasers montrent l'évolution du domaine [75,76].

L'interaction non linéaire de ces faisceaux avec la matière (solide, plasmas, agrégats, jets de gaz) ou avec des faisceaux d'électrons, permet de générer des sources secondaires de lumière de plus courtes longueur d'onde et de très courtes durées dès que l'intensité lumineuse sur la cible est suffisamment élevée.

4.2 Harmoniques

De très nombreux travaux ont montré que l'interaction avec un jet de gaz d'une impulsion laser femtoseconde permettait d'obtenir des harmoniques de la fréquence fondamentale dont le spectre s'étale vers les très courtes longueurs d'onde [77,78]. Le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé peut être compris à partir du modèle semi-classique de re-collision [79,80]. Dans un champ laser fort, l'électron lié d'un atome ou d'une molécule est ionisé par effet tunnel [81,82] et est accéléré par le champ en quittant l'ion d'origine. Lorsque le champ s'inverse, l'électron est alors

renvoyé vers son ion d'origine. Si l'électron recombine, il y a alors émission lumineuse dans le domaine XUV. Ces impulsions peuvent avoir de plus des durés attoseconde [83-85], voire zeptoseconde [86]. Ces émissions sont temporellement [87] et spatialement [88] cohérentes. L'utilisation de lasers ayant des longueur d'onde dans l'infra-rouge moyen a récemment permis de repousser la fréquence de coupure des harmoniques et de produire les harmoniques dans la gamme du KeV [89]. D'autres processus peuvent se produire durant cette recollision. Parmi eux il y a la diffraction de ces électrons sur les atomes de départ, dont la mesure pourrait permettre d'accéder d'une autre façon à la structure de la molécule initiale. Les harmoniques d'ordre élevés ont aussi été générés dans des plasmas produits à partir de l'interaction entre un faisceau intense et une cible solide [90,91].

4.3 Sources X générées par interaction laser-solide

La génération de sources de rayonnement X dur (domaines keV et multi-keV) à partir de processus d'interaction laser-matière, ayant à la fois une brillance élevée et une durée suffisamment courte, est difficile et est aujourd'hui limitée par des problèmes techniques et par la physique. La physique de l'interaction d'un laser avec différentes cibles solides a été dominée, dans les vingt-cinq dernières années, par l'étude des plasmas ayant des longueurs caractéristiques grandes devant la longueur d'onde du laser. L'utilisation d'impulsions nanosecondes et d'intensités laser modérées ont permis au fil des ans de mieux cerner la physique du régime ablatif et de s'approcher des conditions optimales pour la fusion par confinement inertiel [92]. Les plasmas produits par des impulsions sub-picosecondes sont tout le contraire de ces plasmas d'ablation. Les longueurs de gradient de densité peuvent rester petites devant la longueur d'onde du laser [93] et le plasma, dont la densité est voisine de celle du solide, ne bouge quasiment pas durant le chauffage qui se fait de façon isochore [94]. La production de tels milieux très denses et chauds est très intéressante pour étudier en laboratoire divers problèmes d'astrophysique (opacités, milieux fortement corrélés) [95,96], de physique atomique (états hors équilibre, effets non-locaux et non-stationaires, milieux quasi-moléculaires) [97] et de physique des plasmas (corrélations fortes des instabilités paramétriques, filamentation, propagation d'onde et effets de sillage,et application à la fusion). De plus ces plasmas sont des sources ultra-courtes de rayonnement de courte l'ongueur d'onde.

Cette possibilité de produire des flashs X tres puissants et extrêmement courts a soutendu la majeure partie de l'effort expérimental dans ce domaine. Les expériences d'interaction de faisceaux laser à la fois courts et intenses avec la matière (liquide, solide ou sous forme d'agrégats) ont permis de produire des impulsions ultracourtes [98-102] de rayons X durs (émission de raie ou à large bande spectrale). Un grand nombre de résultats préliminaires d'imagerie dynamique de la matière ont été obtenus au milieu des années 90 avec ces source de rayonnement X générées par interaction entre un laser ultrarapide et une cible solide. Cependant ces sources émettent dans 2pi stéradians et leurs durées sont limitées à quelques centaines de femtoseconde pour les émissions de rayonnement caractéristique et quelques picosecondes pour le rayonnement thermique spectralement large [103, 104].

4.4 Synchrotrons

La première source de rayonnement X dur ayant une durée inférieure à cent fetoseconde a été obtenue en 2000 sur le synchrotron de Berkeley au moyen d'une technique de découpage du faisceau d'électrons avec une impulsion laser très courte [105]. Cette source a permis de réaliser la première expérience de spectroscopie

d'absorption (XANES) avec une réolution de 80 femtoseconde, mais la durée est obtenue au détriment du nombre de photons émis qui reste faible.

4.5 Les Lasers à électrons libres

Une révolution des sources de rayonnement X ultra-courtes a eu lieu au tournant des années 2010 avec la mise en service de lasers à électrons libres (projets TESLA, LCLS et SPPS) produisant des impulsions X dur extrêmements brillantes et avec des durées dans la gamme 20fs-50fs [106,107]. Ces sources, qui vont permettre d'aborder la physique non-linéaire dans la gamme des rayons X et qui vont ouvrir les portes de mesures structuralles totalement nouvelles, demeurent à la fois complexes et de très grande dimensions (onduleurs de 100m par exemple dans le cas du LCLS).

4.6 Sources X générées par interaction laser-gas

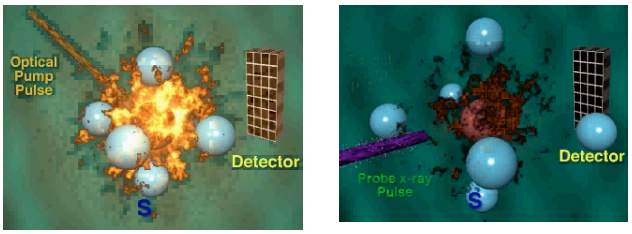
Les infrastructures laser de puissance, délivrant simultanément une très haute puissance crête (100TW et plus) et une très haute puissance moyenne (dans la gamme 100W), se sont multipliées dans le monde au cours des dernières années [76]. Ces infrastructures permettent d'accélérer des électrons par onde de sillage [108-111], crées par la focalisation du faisceaux dans un jet de gas supersonique, jusqu'à des énergies d'électrons du GeV. Les électrons ainsi générés oscillent dans le champs laser et peuvent émettre un rayonnement de type bétatron [112]. La première démonstration de la génération de ce type de rayonnement a été réalisée en 2004 mais le rayonnement produit était dans la gamme des rayons X mous [113]. Des expériences récentes démontrent la production de rayonnement betatron qui est dans la gamme 10keV à 20keV [114,115], avec une dimension de source de rayonnement X de l'ordre du micromètre [114] et une durée de 30fs [116,117]. Ce type de source, qui est une alternative très intéressante aux lasers à electrons libres de très grandes dimensions, a été utilisée récemment pour réaliser l'imagerie par contraste de phase d'objets complexes en un tir laser [115,118] ce qui ouvre des perspectives très intéressantes pour les applications en radiographie bio-médicales et médicales [119, 120]. Cette source a aussi été utilisée pour sonder, pour la première fois, la dynamique de plasmas denses et chauds par spectroscopie X d'absorption femtoseconde [121].

4.7 Les sources d'électrons ultra-rapides

Les progrès réalisés sur les caméras streak sont à la base des avancées récentes sur la génération d'impulsions d'électrons très courtes pour sonder la dynamique de la matière par diffraction électronique [122]. De plus, le couplage d'un laser femtoseconde à un microscope électronique à transmission offre des perspectives extrêmement intéressantes pour une imagerie microscopique intégrale instantanée [123]. Le potentiel de cette technique vient d'être démontré à travers une étude de la dynamique de la transition de phase solide-solide dans le VO_2 [124]. Il est théoriquement possible d'envisager avec une telle technique, une imagerie spatio-temporelle 4D avec simultanément des résolutions du nanomètre et de la centaine de femtoseconde. L'extraction de faisceaux d'électrons à partir de photocathode reste limitée à des résolution temporelle au mieux de 100fs. De récents travaux théoriques démontrent que l'utilisation d'impulsions laser polarisée radialement et focalisées avec une optique à grande ouverture numérique permet de s'affranchir de cette limite et de générer des impulsions d'électrons attosecondes [125]. Une première démonstration expérimentale de l'accélération d'électrons par les champs longitudinaux produits dans cette configuration a été réalisée démontrant tout le potentiel d'un tel concept [126,127].

5. DÉTECTION ULTRA-RAPIDES

Les processus moléculaires sont explorés avec la méthode dite "pompe-sonde" [67,128,129] qui a été utilisée avec des lasers ultra-rapides au cours des dernières années. Un faisceau pompe est utilisé pour induire une réaction et des instantanés du système qui réagit sont produit au moyen d'un faisceau sonde ultracourt qui sonde le système étudié à différents instants après l'initiation de la réaction à la façon d'une stroboscopie. On obtient ainsi un film du processus étudié.



T_0 $T_0 + \Delta t$

Décomposition du SF6 sondée par spectroscopie d'absorption X (ref. 165)

Cette approche a déjà été largement exploitée avec des faisceaux optiques pour interroger la dynamique électronique et vibrationnelle d'un système. Cependant l'obtention d'information directe sur la structure requiert des longueurs d'onde beaucoup plus courtes. A cette fin, les faisceaux sondes devraient être des faisceaux d'électrons ou de rayonnement X. Pour remonter directement à la structure de la matière sur cette échelle de temps qui est celle des ruptures de liens moléculaires, il faut alors réaliser avec le faisceau sonde, soit l'imagerie stroboscopique directe (en radiographie d'absorption ou en imagerie de contraste de phase), soit la diffraction d'électrons ou de rayons X [130,131], ou la spectroscopie d'absorption X résolue dans le temps sur l'échelle femtoseconde [132].

L'utilisation de flash X pour sonder la structure requiert une mesure de la durée du flash. D'autre part la compréhension de la dynamique du système peut nécessiter l'utilisation de détecteurs rapides.

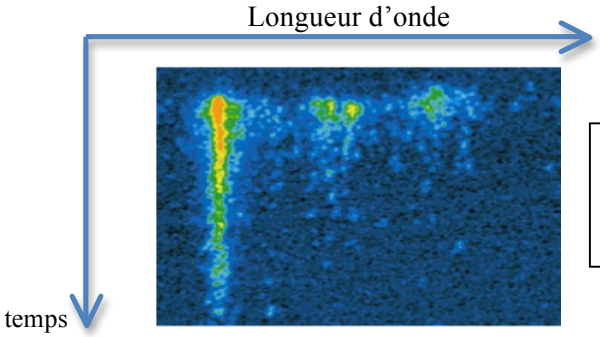
5.1 Autocorrélation

Les dix dernières années se caractérisent par une évolution remarquable des performances des systèmes de mesure temporelle. Les méthodes de mesure par autocorrélation ont été raffinées à l'extrême avec l'introduction de diverses techniques (FROG, interferométrie dans le domaine de fréquence, etc…) qui permettent de mesurer des impulsions lumineuses dont la durée se rapproche de la femtoseconde [133-136].

Dans le domaine des rayons X, la technique de corrélation requiert l'utilisation d'un processus physique ultra-rapide (ionisation, absorption…) pour mesurer la durée d'une impulsion X, dont le temps caractéristique définit la résolution de la mesure. De telle corrélation entre une impulsion X et une impulsion optique déclenchant un processus ultra-rapide ont été réalisés récemment [137]. Ces méthodes très puissantes ne permettent toutefois pas l'enregistrement simultané d'informations spatiales et temporelles.

5.2 caméras à balayage de fente

Les caméras à balayage de fente, qui permettent de faire ces mesures à deux dimensions, ont aussi connu une progression extraordinaire. La résolution temporelle des caméras à balayage de fente [138] est passée, dans le domaine des rayons X, de 2ps à 350fs au cours des dix dernières années [139-142]. Cette technologie ultrarapide permet d'avoir simultanément, dans le domaine des rayons X, une résolution temporelle sub-picoseconde et une résolution spatiale de 30pl/mm sur une longueur utile de photocathode de 15mm, mais plusieurs effets limitent les performances et la gamme dynamique d'une caméra à balayage lorsqu'elle est utilisée en monocoup. Au-delà d'un certain seuil en nombre de photons incidents sur la photocathode, la réponse de la caméra devient non linéaire. Les effets de saturation dans la zone d'extraction, les effets de répulsion entre charges dans la région de croisement de trajectoires et les effets éventuels de déplétion de charges au niveau de la photocathode peuvent introduire des distorsions importantes du signal [143-146] et limitent la gamme dynamique accessible.



Spectre de l'aluminium ionisé résolu dans le temps avec une résolution temporelle de 500fs

Des systèmes sub-picoseconde à très haute gamme dynamique ont été construits et testés avec succès grâce aux progrès réalisés sur les commutateurs photoconducteurs et sur le couplage de ces commutateurs avec des tubes femtoseconde. Les plus récentes performances obtenues donnent une résolution temporelle de 600fs, sans limitation de gamme dynamique, pour un système intégré optimisé composé d'un laser à très haut taux de répétition et d'une caméra couplée au laser par l'intermédiaire de commutateurs photoconducteurs [147-150]. Quelques concepts faisant intervenir soit la manipulation et la recompression des paquets d'électrons soit le balayage au moyen de champs THz avec des cathodes gazeuses ont été proposés pour obtenir une résolution temporelle en dessous de la barre des 100fs avec les caméras à balayage [151,152].

6. DYNAMIQUE STRUCTURELLE

Une imagerie dynamique d'un système évolutif nécessite i) des impulsions les plus courtes possibles pour d'une part exciter et sonder un système avec un contenu fréquentiel large et pour d'autre part obtenir des résolutions temporelles ultimes, deux clés pour étudier quantitativement l'évolution d'un système réactif et ii) de combiner simultanément plusieurs protocoles d'imagerie. Il faut définir l'état initial, l'exciter dans un état intéressant, imager la dynamique structurelle résultant de la relaxation du système à partir de cet état excité et finalement cartographier les échanges d'énergie dans le système.

6.1 Explosion coulombienne

Une première méthode consiste à désintégrer une molécule en enlevant au moyen d'un laser plusieurs de ses électrons sur une échelle de temps ultracourte. Les ions ainsi formés vont se repousser sous l'action de la force de coulomb et la mesure de ces fragments et de leurs vitesses permet éventuellement de reconstruire la structure initiale de la molécule [153]. Cette approche est la plus simple techniquement mais peut difficilement être appliquée à des molécules complexes.

6.2 Diffraction

La diffraction d'électrons permet d'aborder aussi bien les phases solides que gazeuses. Les électrons présentent de plus de bien meilleures sections efficaces de diffusion que les rayons X et sont donc plus appropriés pour ces études de structures [154]. Bien que cette approche soit actuellement limitée par la durée des impulsions d'électrons qui est de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes, elle a permis récemment la mesure de la dynamique de transition de phase solide-liquide dans des métaux avec une résolution temporelle de 600fs [155].

Des démonstrations de principe de la puissance des techniques d'absorption et de diffraction X résolue dans le temps ont été réalisées au moyen de sources X laser, obtenues par interaction entre un faisceau laser intense et femtoseconde et de la matière dense. Cette approche basée sur l'utilisation de faisceaux sonde de rayonnement X courts est celle qui permet d'obtenir à l'heure actuelle la meilleure résolution temporelle (300fs) avec des systèmes solides et liquides.

La diffraction X peut être utilisé pour étudier quantitativement la dynamique de systèmes biologiques ainsi que des transitions de phases solide-liquide et solide-solide dans des métaux et des semiconducteurs sur des échelles de temps de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes [156]. La diffraction X fonctionne parfaitement avec des systèmes ordonnés (cristaux) et avec des échantillons ayant une concentration importante. Pour obtenir une information structurale complète, il est nécessaire de mesurer simultanément un grand nombre de réflexion de Bragg, ce qui rend cette technique complexe. L'amplitude de l'émission diffractée peut être reliée directement à la position atomique et la mesure permet de suivre la structure globale d'un système à travers ses corrélations à grande échelle. La diffraction X résolue dans le temps a été utilisée avec une source X laser pour suivre le chauffage ultrarapide de film organique [157] avec une résolution sub-picoseconde. Pour comprendre plus quantitativement un système, par exemple les transitions de phase en milieu corrélé, il est nécessaire d'accéder à la corrélation entre les dynamiques électroniques et structurales. Une méthode consiste à conjuguer simultanément plusieurs types de sondes, comme des sondes optiques et des sondes de rayonnement X, sur l'échantillon

à mesurer. Récemment, le mariage entre les systèmes lasers femtoseconde et les synchrotrons a permis de commencer à explorer la dynamique fonctionnelle de certains systèmes, dont des systèmes biologiques qui peuvent être cristallisés [158].

6.3 Spectroscopy d'absorption X

La spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS), au contraire de la diffraction X qui ne donne une information que sur la structure globale du système étudié et requiert une périodicité ou une cristallisation de l'échantillon, donne une information quantitative sur l'environnement immédiat de l'atome sondé [159]. Cette approche, qui permet l'étude de milieux désordonnés, une meilleure sélection du site à étudier et présente une grande sensibilité même en phase gazeuse, reste plus difficile à implanter. Près du flan d'absorption, la structure observée (appelée XANES) vient des diffusions multiples des photoélectrons excités et porte à la fois une information sur les structures électroniques et moléculaires [160,161]. La structure qui se trouve à plus haute énergie (appelée EXAFS) est dominée par la diffusion simple des photoélectrons et donne une information sur la structure atomique locale autour de l'atome qui absorbe [162]. La spectroscopie d'absorption résolue dans le temps a été utilisée dans diverses plages de résolution temporelles. Les premières études ont été réalisée avec des systèmes biologiques sur des échelles de temps assez longues, de la microseconde à la milliseconde [163,164].

La première expérience de spectroscopie d'absorption ultrarapide (de type XANES résolu dans le temps [165]) à été réalisée en 1995 au moyen d'une source X laser (interaction laser-cible solide) et a montré qu'il était possible de suivre la dissociation d'une molécule de SF_6 en phase gazeuse avec une résolution temporelle de 1ps. La structure d'absorption observée dans cette expérience vient des diffusions multiples et des interférences entre photoélectrons et les résultats résolus en temps ont montré pour la première fois le lien profond existant entre les effets électroniques et structuraux.

Récemment, la spectroscopie d'absorption a été réalisée, avec une résolution de 100femtoseconde définie par la durée du faisceau X utilisé pour sonder un échantillon [166], au moyen du synchrotron de Berkeley couplé à une technique de découpage laser du faisceau d'électrons [105].

6.4 Spectroscopy de la molécule unique

Deux nouvelles approches ont été proposées pour s'affranchir des limites des différentes méthodes décrites précédemment.

La première est la spectroscopie de molécule unique [167]. Elle consiste en l'utilisation d'un éclair de rayons X extrêmement brillant mais surtout de durée extrêmement courte, inférieure au temps d'explosion d'un système qui est typiquement de quelques femtoseconde. La difficulté de cette approche réside dans la nécessité d'avoir des impulsions sonde, dans la gamme des rayonnement X dur) aussi courtes que 10fs et de brillance extrême, ce qui est aujourd'hui possible avec les lasers à électrons libres développés à Hambourg (TESLA) et Stanford (LCLS).

La deuxième approche repose sur l'interaction d'électrons avec une molécule dont ils sont issus [79]. Les électrons qui sont arrachés d'une molécule par un champ laser retournent vers la molécule lorsque le champ s'inverse, et peuvent soit se recombiner donnant lieu à une émission d'harmoniques de la fréquence fondamentale,

soit diffracter sur cette dernière. Cette physique de la recollision a été mise à profit avec l'émission d'harmoniques issus de molécules alignées par un premier faisceau pour réaliser une tomographie d'orbitale moléculaire et pour réaliser la première image d'une fonction d'onde [168] qi est montrée dans la figure 2. Il devient aussi possible en mesurant la fonction de distribution des photoélectrons après recollision de dégager une figure de diffraction et ainsi accéder à l'information structurale du système. La dynamique du système moléculaire peut être mesuré en changeant la longueur d'onde du faisceau ionisant car l'orbite de l'électron arraché de la molécule augmente avec celle-ci [169,170].

Image de fonction d'onde,
Tomographie moléculaire
D. Villeneuve et al (2004)
(Nature, 432, 867 (2004))

Image représentant la fonction d'onde de l'orbitale de l'état occupé supérieur pour N_2. Les parties rouges représentent les valeurs positive de la fonction d'onde et le bleu les valeurs négatives (référence 168).

7. MATIÈRE PHOTO-EXCITÉE

7.1 Plasmas denses et tièdes

Le cœur des planètes géantes est composé de matière dense, ayant une densité entre 0,1 et 10 fois la densité solide, et tiède, avec une température dans la gamme 1eV à 50eV [171]. La matière dans un tel état peut aujourd'hui être produite en laboratoire par chauffage isochore [94] d'une cible mince au moyen soit d'une impulsion laser ultra-courte, soit d'un faisceau de protons, soit d'une impulsion lumineuse issue d'un laser à électrons libres. Un tel système est hors équilibre ayant pendant un certain temps (plusieurs picosecondes, soit le temps pour que les électrons transférrent leur énergie aux ions) une température électronique supérieure à la température des ions. L'ionisation d'un tel milieu est mal connue et il n'existe que peu d'expériences permettant de valider les différentes théories qui tentent d'évaluer les équations d'état de ces plasmas denses et tièdes.

Les impulsions de rayonnement X intenses émises par des lasers à électrons libres ont permis récemment d'étudier des plasmas de densité solide et ayant des températures entre 70eV et 180eV [172,173]. La dynamique temporelle d'un plasma d'aluminium solide chauffé par une impulsion laser femtoseconde jusqu'à une température de 25eV a pu être étudiée récemment pour la première fois par spectroscopie X d'absorption (dans la gamme 1,4keV – 1,5keV) au moyen d'un faisceaux sonde de rayonnement X spectralement large (de type bétatron généré par les électrons accélérés par onde de sillage) et synchronisé au faisceau optique de chauffage [121]. La durée très courte du faisceau sonde (30fs) permet de faire une mesure du plasma dans un état figé et hors équilibre ce qui ouvre la porte à une comparaison quantitative entre les spectres d'absorption des ions Al^{4+} et Al^{5+} et les différents modèles disponibles dans la littérature.

7.2 Matière condensée

Les transitions de phase déclenchées au moyen d'une impulsion lumineuse (ultracourte en général) peuvent être réparti en trois grande catégories. Il y a en premier lieu celles qui sont purement électronique sans aucun changement structural. La transition de phase et la relaxation suivent la réponse des électrons et sont alors deux processus extrêmement rapides prenant place sur une échelle de temps déterminée par le transfert d'énergie électronique (quelques dizaines de femtosecondes ou moins). Une deuxième classe fait intervenir à la fois les interactions électron-électron et électron-maille, soit une combinaison de dynamique électronique et de dynamique structurale. L'échelle de temps caractéristique est alors plus longue, de l'ordre de grandeur de l'interaction electron-phonon qui est typiquement de quelques centaines de femtoseconde. Une troisième classe regroupe les systèmes dans lesquels la dynamique de la transition de phase est essentiellement gouvernée par le changement structural ; ici encore, l'échelle de temps caractéristique du processus est donné par une fréquence spécifique de phonons. Ces dernières années, de nombreuses expériences de type pompe-sonde ont été réalisées [174] avec des lasers femtoseconde comme pompe et des sources X (soit générées à partir du même laser et donc parfaitement synchronisées, soit extérieure au laser pompe mais synchronisée) comme sonde. La meilleure résolution temporelle obtenue aujourd'hui dans ces expériences est de quelques centaines de femtoseconde ce qui ne permet pas de suivre la dynamique électronique.

Les transitions ordre-désordre ont fait l'objet de nombreux travaux. La dynamique cohérente de la maille dans des cristaux (avec l'observation de phonons acoustiques cohérents [175-177] et de phonons optiques cohérents [178]) ainsi que la liquéfaction ultrarapide de semiconducteurs [179-181] ont été observées et quantitativement étudiées au moyen de la diffraction X. L'anisotropie de structure observée dans le InSb par diffraction x femtoseconde et associée à la liquéfaction non thermique révèle la complexité de cette fusion induite par les électrons qui repose éventuellement sur des processus de percolation et de changement de symétrie [182]. La spectroscopie d'absorption résolue dans le temps a aussi été réalisée sur l'échelle picoseconde pour étudier les transitions solide-liquide dans le Si [183-185] et dans l'Al [186]. La diffraction de pulses femtoseconde d'électrons a aussi permis d'explorer la dynamique ultra rapide de la fusion de l'aluminium [122].

Le changement d'ordre (transition ordre-ordre) a été mesuré, dans un système particulier (le VO_2) dans lequel existe une transition d'une phase solide semi-conductrice vers une autre phase solide métallique, par diffraction X sur l'échelle femtoseconde [187] et par spectroscopie d'absorption résolue dans le temps sur les échelles picoseconde [188] et femtoseconde [166]. La dynamique de cette transition de phase a aussi été mesurée plus récemment par imagerie microscopique et diffraction d'électron résolue dans le temps avec une résolution de 300fs. Ces mesures révèlent une dynamique complexe [189-191] et montrent la nécessité d'avoir plusieurs diagnostics complémentaires [192-194] pour comprendre la physique de la transition de phase dans ce type de matériaux.

La relaxation structurale d'un cristal organique ayant subi une photoexcitation a été aussi observée au moyen de la diffraction X avec une résolution temporelle d'environ 100ps [195], laissant apparaître une synergie complexe entre les états vibrationnels et électroniques et une variation des paramètres inter-moléculaire.

7.3 Systèmes biologiques

La photoexcitation et la photodissociation ne sont pas des processus physiologiques mais sont utilisées avec des systèmes biologiques pour mimer la dissociation fonctionnelle de ligands dont la dynamique renseigne sur l'environnement de l'hème. La myoglobine, première protéine dont la structure a été déterminée par cristallographie X [196], est utilisée dans la plupart des études dynamiques comme un systéme modèle de l'interaction entre l'heme et les ligands. Les premiers travaux sur la dynamique de cette protéine, réalisés au moyen de techniques de spectroscopie optiques et Raman résolue dans le temps [197,198], montrent que la dissociation du lien Fe-ligand se fait en dedans de quelques dizaines de femtosecondes et induit un mouvement de l'hème sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde [199]. Le domaine évolue rapidement et dans les dix dernières années un grand nombre de travaux ont permis d'explorer la dynamique ultra-rapide des ligands en interaction avec différents types de protéines [200-203]. Les premières études de dynamique structurelle de systèmes biologiques (MbCO) ont été réalisées avec des synchrotrons et au moyen de la technique de diffraction X en géométrie de Laue. Bien que la dynamique observée dans ces cristaux de myoglobine soit limitée dans ces expériences par une résolution temporelle de la centaine de picoseconde (durée de l'impulsion synchrotron), il est tout de même possible de voir une distorsion de structure liée à la diffusion de l'oxygène [204] dans la myoglobyne. La combinaison entre simulations et expériences permet de mieux apprécier comment le mouvement picoseconde de la protéine peut moduler la dissociation fonctionelle de l'oxygène dans ce type de

système. L'avènement des laser à électron libres permet de contempler la cristallographie de protéine avec des résolutions ultimes femtoseconde [205].

La dynamique ultrarapide de l'interaction solvant-solution en milieu désordonné -dissociation, solvatation, recombinaison et réorganisation intra et inter moléculaire - a été observée, soit par diffraction X (dans le CH_2I_2 [206] et le CCl_4 [207]) soit par spectroscopie d'absorption (XANES) résolue dans le temps (dans différents systèmes comme le NiTPP-L_2 [208], le $Fe(CN)^4{}_6$ [209], le $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [210] et le $[Fe(tren(py)_3)]^{2+}$ [211]). L'étude de l'effet de l'eau sur la structure, la dynamique et la fonction des protéines a des implications très larges. Des méthodes d'optique non linéaire (mélange à quatre ondes) permettent de suivre la relaxation des protéines en milieu liquide à la fois dans le domaine temporel et dans le domaine de fréquence [212].

8. CONCLUSIONS

Si la compréhension de la fonction macroscopique d'un système passe par une mesure de la structure microscopique et de la dynamique sur une multitude d'échelles de temps, alors le physicien doit mettre en place de nouvelles techniques et méthodes d'imagerie dynamique. Il est bien sûr nécessaire de valider en premier lieu des protocoles et des outils de mesures. Les objectifs plus spécifiques de plusieurs programmes de recherche sont de :

i) réaliser des impulsions X encore plus courtes (de l'ordre d'une dizaine de femtosecondes) que celle déjà réalisées jusqu'à présent,
ii) développer les systèmes de mesure sur ces échelles de temps,
iii) valider ces sources et technologies ultrarapides à l'imagerie et l'analyse dynamique de systèmes qui ont par ailleurs été extrêmement bien caractérisés de façon statique
iv) avancer vers une étude de systèmes biologiques (protéines) en progressant pas à pas à partir de systèmes relativement simples vers les systèmes les plus complexes. Cependant le problème fondamental de la cristallographie par rayonnement X, qui est une méthode très puissante pour déterminer la structure de protéines, reste la nécessité d'utiliser des cristaux.

Les méthodes proposées d'imagerie de molécule unique et d'auto-diffraction des électrons sur leur molécule peuvent permettre de s'affranchir de la contrainte de cristallisation. Mais plusieurs questions demeurent et devront faire l'objet d'études plus approfondies. En premier lieu il y a la question du dommage causé par le rayonnement qui va détruire l'échantillon en arrachant les électrons sur une échelle de temps de quelques femtosecondes. Les nouvelles sources de rayonnement par laser à électron libre sont d'ailleurs tellement puissante qu'il devient maintenant possible d'étudier l'interaction rayons X-matière a hautes intensités [172,213,214]. Des impulsions attosecondes devraient permettre d'évaluer les différentes composantes de cette physique du dommage ainsi que leur temps caractéristiques. Se pose ensuite la question de la production et de la manipulation d'échantillons ayant des dimensions spatiales infiniment petites. Enfin, il faut être capable d'extraire l'information pertinente de la mesure et ce point est particulièrement critique.

Les nanosystèmes, assemblés de nano-cristaux et de nanoparticules, offrent des perspectives intéressantes dans ce contexte. Il y a un double intérêt à étudier ces matériaux. D'un côté l'étude des processus de relaxation de ces matériaux suite à une excitation femtoseconde est pertinente en soi étant donné l'application potentielle de ces matériaux pour la commutation optique ultra-rapide. D'un autre côté les nanosystèmes permettent de paver la voie à une meilleure compréhension des systèmes macromoléculaires tels que les protéines. En effet, les propriétés optique et électronique de ces matériaux dépendent de la dimension du système. Ceci résulte des effets de confinement spatial des porteurs de charge et aussi de rapports d'aspect tres spécifiques. Des expériences sur des particules uniques devraient permettre d'étudier cette dépendance des propriétés avec la dimension et devraient ainsi paver la voie à l'étude de systèmes plus complexes comme les chaînes de polymères et les macromolécules biologiques.

Remerciements:

Ce travail a été rendu possible grâce au soutient financier du CRSNG, du FQRNT, de l'INRS et de la FCI. Des étudiants et des chercheurs, post doctoraux et associés de recherche, ont au fil du temps participés en grand nombre à mon programme de recherche en interaction laser matière mené à l'INRS et ce texte, qui a servi de base aux cours donnés à l'INRS, leur doit beaucoup. L'auteur aimerait remercier plus particulièrement P. Corkum et K. Wilson pour toutes les discussions stimulantes au cours des années, pour leur soutien et leur aide.

9. REFERENCES

1. P.L. Moreau de Maupertuis, *œuvres de Mr de Maupertuis, Tome second, lettre XI, page 251* (1761).
2. F. Arago, *Le daguerreotype,* La France Littéraire, Tome XXXV (1839)
3. A.L. Schawlow, C.H. Townes, *Infrared and optical masers,* Phys. Rev. 112, 1940 (1958)
4. R.N. Zare, D. R. Herschbach, *Doppler line shape of atomic fluorescence excited by molecular photodissociation,* Proceedings of the IEEE, 173 (1963)
5. J.C. Polanyi, *some concepts in reaction dynamics,* Acc. Chem. Res., 5, 161 (1972)
6. J.C. Polanyi, A. H. Zewail, *Direct observation of the transition state,* Acc. Chem. Res. 28, 119 (1995)
7. A. H. Zewail, *Laser selective Chemistry-is it possible ?* Physics Today, p2, November 1980
8. Bern Kohler et al, *Controlling the future of matter,* Acc. Chem. Res. 28, 133 (1995).
9. M. Dantus et al, *femtosecond real time probing of reactions I* J. Chem. Phys. 89, 6113 (1988)
10. T.S. Rose et al, *Femtosecond real time probing of reactions IV* J. Chem. Phys. 91, 7415 (1989)
11. L. Dhar et al, *Time resolved vibrational spectroscopy in the impulsive limit,* Chem. Rev. 94, 157 (1994)
12. P.V. Kumar et al, *polar solvation dynamics solute* J. Chem. Phys. 103, 3038 (1995)
13. K. Ando, *solvation dynamics and electronic structure development of coumarin 120 in methanol* J. Chem. Phys. 107, 4585 (1997)
14. U. Sukowski et al, *picosecond energy transfer of vibrationally hot molecules in solution,* J. Chem. Phys.93, 4094 (1990)
15. J.A. Van Vechten et al, Phys. Lett. 74A, 422 (1979).
16. C.V. Shank et al, Phys. Rev. Lett. 50, 454 (1983)
17. K. Sokolowski-Tinten et al, Appl. Phys. A 53, 227 (1991)
18. D. Reitze et al, Phys. Rev. B 45 2677 (1992)
19. C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, Cs. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. J. Barty, *Detection of Nonthermal Melting by Ultrafast X-ray Diffraction*, Science 286, 1340-1342 (1999).
20. F. Gallat, *dynamique des protéines et de la coche d'hydratation,* Thèse U de Grenoble (2006).
21. R. jimenez et al, *Flexibility and molecular recognition in the immune system*, PNAS, 100, 92 (2003).
22. O. Keskin et al, *Relating molecular flexibility to function : a case study of tubulin,* Biophysical Journal, 83, 663 (2002).
23. M. Thielges et al, *Exploring the energy landscape of antibody-antigen complexes : protein dynamics, Flexibility and molecular recognition,* Biochemistry, 47, 7237 (2008).
24. J.M. Lehn, *Towards self organization and complex matter*, Science, 295, 2400 (2002).
25. V. Srajer et al, *Photolysis of the carbon monoxide complex of myoglobin: nanosecond time resolved crystallography* Science 274, 1726 (1996);
26. J.L. Martin et al, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 80, 173 (1983)
27. M. Voss et al *femtosecond processes in proteins* Biochem. Biophys. Acta, 1411, 1 (1999)
28. M. Azéma, *la décomposition du mouvement dans l'art animalier paléoliithique des pyrénées.* Préhistoire et anthropologie méditéranéenne Tome 1, p17-31 (1992).
29. F. Delvert, *La construction par l'image photographique de connaissances scientifiques et techniques sur des phénomènes survenant dans des situations extrêmes,* Thèse de doctorat, Univ. De Nanterre Paris X (2006)
30. W. H. F. Talbot, *on the production of instantaneous photographic images,* Phil. Mag. 73-77 (1852)
31. R. L. Maddox, *a silver salted gelatine emulsion*, British Journal of Photography (1871).
32. A. Gunthert *Photographie et temporalité,* dans Images Re-Vues No Hors série (2008).
33. A. Londe, *La photographie instantanée,* Paris, Gauthier Villars ed. (1886).
34. J.M. Eder, *La photographie instantanée, son application aux atrs et aux sciences,* Paris, Gauthiers Villars ed. (1888).
35. A. Londe, *La photograhie dans les arts, les sciences et l'industrie,* Paris, Gauthier Villars ed. (1888)
36. W. Boyle and G. Smith, Brevet US 3,792,322 du 12 février 1974.
37. R. Hooke, "Of a New Property in the Air," *Micrographia*, Observation LVIII,217-219, London(1665).
38. E. Muybridge, *photographie instantanée des animaux en mouvement,* La Nature, Vol I, 246 (1879)
39. E.J. Marrey, *Le fusil photographique,* La Nature, Vol I, No464, 326 (1882)
40. Anzeiger der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien, XV, 121 (1884)

41. F. Zernike, Physica (Haag) 1, 43 (1934) ; F. Zernike, Physica (Amsterdam) 11, 686 (1942) ; F. Zernike, Revue d'optique 27, 713 (1948)
42. D. Gabor, Nature 161, 777 (1948)
43. U. Bonse and M. Hart, Appl. Phys. Lett. 6, 155 (1965)
44. A. Snigirev et al, Rev. Sci. Instrum. 66, 5486 (1995)
45. S. Wilkins et al, Nature 384, 335 (1996)
46. E. Leith and J. Upatnieks, JOSA, 53, 1377, (1963)
47. J. Trebes et al, Science 238, 517 (1987)
48. R. Toth et al, Rev. Sci. Instrument 76, 083701 (2005)
49. J.C. Kieffer et al, *Future of laser-based X-ray sources for medical imaging,* Appl. Phys. B 74, S75 (2002)
50. J.C. Kieffer et al, *The ultrafast high peak power lasers in future bio-medical and medical X-ray imaging,*SPIE proceedings (2016)
51. S. Fourmaux et al, opt. Lett. 36, 2426 (2011)
52. H. Chapman et al, *Femtosecond time delay X-ray holography, nature,* 448, 676 (2007)
53. A. Ravasio et al, *single shot diffractive imaging with a table top fs soft x-ray laser Harmonics source,* Phys. Rev. Lett. 103, 028104 (2009).
54. F. Arago, *Astronomie populaire*, Tome I, Gide & Baudry Ed., Paris (1854)
55. L. Ducos du Hauron, Brevet N° 61976 du 1er mars 1864 et addition du 3 décembre 1864.
56. Mise au point du théatre optique en 1888 (brevet n° 194.482 déposé le 1er décembre 1888) et première projection d'un dessin animé le 28 octobre 1892 par Emile Reynaud; dépôt du brevet du cinématographe par les frères Lumière (13 février 1895) ; première projection de Fantasmagorie de Émile Courtet, inventeur du dessin animé cinématographique (17 août 1908).
57. Obturateur Londe-Dessoudeix, Brevet N° 162428 du 28 mai 1884.
58. J.S. Courtney-Pratt, *a review of the methods of high speed photography*, Rep. Prog. Phys. 20, 379 (1957)
59. M. Michon et al, Rev. Sci. Instrum. 40, 263 (1969).
60. D. Mattis, US patent 3,664,726 May 23, 1972.
61. Ch. Wheatstone, Philosophical transactions, p 583 (1834)
62. Léon Foucault, *Astronomie, Détermination expérimentale de la vitesse de la lumière; parallaxe du Soleil*, Compte rendu des séances de l'Académie des sciences; t. 55, p. 502 (1862).
63. A.M. Prokhorov and M. Ya. Schelev, *proceedings SPIE*, vol 1801, 428 (1992)
64. D.J. Bradley in "ultrashort light pulses", Topics in Applied physics (Springer-Verlag, New York, Ed. S.L. Shapiro), vol 18, 16 (1977).
65. S.L. Shapiro in "ultrashort light pulses", Topics in Applied physics (Springer-Verlag, New York, Ed. S.L. Shapiro), vol 18, 1 (1977).
66. S.D. Fanchenko, *proceedings SPIE,* vol. 3516, 15 (1999)
67. R. K. Sander and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **63**, 4242 (1974).
68. P. Bado, C. Dupuy, D. Magde, K. R. Wilson, and M. M. Malley, J. Chem. Phys. **80**, 5531 (1984)
69. A.H. Zewail, *The fog that was not*, Nature 412, 279 (2001)
70. A.H. Zewail, *Femtochemistry: recent progresses in studies of dynamics and control of reactions and their transition states*, J. Phys. Chem, 100, 12701 (1996).
71. J. M. Hopkins, W. Sibbett, Scientific American, p73 (September 2000);
72. D. Strickland and G. Mourou, Opt. Commun. 56, 219 (1985)
73. Q. Peng at al, Report on Progress in Physics, 71, 1, (2008)
74. Legres LG et al, *The Laser Technology: New Trends in Biology and Medicine*. Journal of Modern Physics, 5, 267-279 (2014).
75. S. Backus et al, Rev. Sci. Instrum. 69, 1207 (1998)
76. C. Danson et al, High Power Laser Science and Engineering, 3, 1 (2015)
77. A. Mc Pherson, R. Gibson, H. Jara, U. Johann, T.S. Luk, I.A. McInyre, K. Boyer, C. K. Rhodes JOSAB 4, 595 (1987)
78. X. Li, A. L'Huillier, M. Ferray, L.A. Lompré, G. Mainfray, Phys. Rev. A 39, 5751 (1989)
79. P. Corkum, *Plasma perspective on strong field multiphoton processes* Phys. Rev. Lett.71, 1994 (1993).
80. K.C. Kulander, K.J. Schafer,J.L. Krause, *super intense Laser-Atom Physics,* NATO Adv. Studies Inst, No 316, serie B, p 95 (1993).
81. L.V. Keldysh, Sov. Phys. JETP 20, 1307 (1965).
82. M. Ammosov, N.B. Delone, V.P. Krainov, Sov. Phys. JETP 64, 1191 (1986).
83. P. Antoine, A. L'Huillier, M. Lewenstein, Phys. Rev. Lett. 77, 1234 (1996).

84. A.R. Paul et al, Science 292, 1689 (2001)
85. M. Hentschel et al, Nature (London) 414, 509 (2001).
86. A.E. Kaplan, P.L.Shkolnikov, *Lasetron, a proposed source of powerful nuclear time scale electromagnetic burst,* Phys. Rev. Lett. 88, 074801 (2002).
87. T. Ditmire, E.T. Grumbrell, R.A. Smith, J.W. Tisch, D.D. Meyerhofer, M.H.R. Hutchinson, Phys. Rev. Lett. 77, 4756 (1996).
88. R.A. Bartels, A. Paul, H. Green, H.C. Kapteyn, M.M. Murnane, S. Backus, I.P. Christov, Y.W. Liu, D. Attwood, C. Jacobsen, Science 297, 376 (2002).
89. T. Popmintchev et al, Science 336, 1287 (2012)
90. R.L. Carman et al, Phys. Rev. A 24, 2649 (1981)
91. R. Ganeev et al, Opt. Lett. 31, 1699 (2006)
92. J. Duderstadt and G. Moses, *Inertial Confinement Fusion*, John Wiley & sons (1982)
93. J.C. Kieffer et al, Phys. Rev. Lett. 62, 760 (1989)
94. J.C. Kieffer et al, Can. J. Physics 72, 802 (1994)
95. F.J. Rogers, C.A. Iglesias, Science 263, 50 (1994)
96. C. Darrow et al, Phys. Rev. Lett. 69, 442 91992)
97. C.Y. Cote et al, Phys. Rev. E 56, 992 (1997)
98. R. Falcone et al, *proposal for a fs x-ray light source* in short wavelength coherent radiation, AIP 147, 81-85 (1986)
99. M. Murnane et al, *Ultrafast x-ray pulses from laser produced plasmas,* Science 251, 531 (1991)
100. J. C. Kieffer *et al.*, *Ultrafast x-ray sources,* Phys. Fluids B 5, 2676(1993);
101. P. Forget, F. Dorchies, J. C. Kieffer, O. Peyrusse, *Ultrafast broadband laser plasma x-ray source for femtosecond time-resolved EXAFS*, Chemical Physics 299, 259 (2003)
102. F. Dorchies et al, Phys. Rev. E 71, 066410 (2005)
103. P. Gallant et al, J. Quantum Spectrosc. Radiation Transf., 65,243 (2000)
104. J.C. Kieffer et al, Comptes rendus à l'Académie des Sciences,t1,série IV,297-303 (2000)
105. R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V.Shank, A. A. Zholents and M. S. Zolotorev, Science 87, 2237 (2000)
106. R. Tatchyn et al, *Research and development towards a 4.5-1.5Å Linac Coherent Light Source at SLAC,* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A375, 274 (1996); LCLS: *proposal for the first experiments* (2000);
107. J. Rossbach et al, *A VUV free electron laser at the TESLA Test facility at DESY,* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A375, 269 (1996).
108. T. Tajima and J. M. Dawson, *Laser electron accelerator,* Phys. Rev. Lett. 43 267 (1979).
109. L. Geddes C G R, Toth C, van Tilborg J, Esarey E, Schroeder C B, Bruhwiler D, Nieter C, Cary J and Leemans W P. *High-quality electron beams from a laser wakefield accelerator using plasma-channel guiding*, Nature 431, 538 (2004)
110. Mangles S P D *et al, Monoenergetic beams of relativistic electrons from intense laser-plasma interactions,* Nature 431, 535 (2004).
111. J. Faure, Y. Glinec, A. Pukhov, Kiselev S, Gordienko S, Lefebvre E, Rousseau J P, Burgy F and Malka V, *A laser-plasma accelerator producing monoenergetic electron beams,* Nature 431, 541 (2004)
112. S. Corde et al, Rev. Mod. Phys. 85, 1 (2013)
113. A. Rousse et al, Phys. Rev. Lett. 93, 135005 (2004)
114. S. Fourmaux et al, New Journal of Physics, 13, 033017 (2011)
115. S. Fourmaux et al, *Opt. Lett.* 36, 2426 (2011)
116. K. T. Phuoc, S. Corde, R. Shah, F. Albert, R. Fitour, J.-P. Rousseau, F. Burgy, B. Mercier, and A. Rousse, Phys. Rev. Lett. 97, 225002 (2006).
117. S. Kneip et al, Phys. Rev. Lett. 103, 035002 (2009)
118. S. Kneip et al, Appl. Phys. Lett. 99, 093701 (2011)
119. J.M. Cole et al, Sci. Rep. 5, 13244, doi:10.1038/srep13244 (2015)
120. J. Wenz et al, Nature Communications 6:7568 doi:10.1038/ncomms8568 (2015)
121. M. Mo et al, Rev. Sci. Instrum. 84, 123106 (2013)
122. B. Siwick, J. Dwyer,R. Jordan, R.J. D. Miller, *An atomic level view of melting using femtosecond electron diffraction*, Science 302, 1382 (2003)
123. V. Lobastov, R. Srinivasan, A. Zewail, *four dimensional ultra fast electron microscopie,* PNAS 102, 7069 (2005)

124. M. Grinolds, V. Lobastov, J. Weissenrieder, A. Zewail, *4D ultra fast electron microscopy of phase transitions,* PNAS, 103, 18427 (2006)
125. V. Marceau et al, Opt. Lett. 37, 2442 (2012)
126. S. Payeur et al, Appl. Phys. Lett. 101, 041105 (2012)
127. C. Varin, S. Payeur, V. Marceau, S. Fourmaux, A. April, B. Schmidt, P. Fortin, N. Thiré, T. Brabec, F. Légaré, J.C. Kieffer, M. Piché *"Direct electron acceleration with radially polarized laser beams"* Appl. Sci. 3, 70-93 (2013)
128. J.S. Baskin, A.H. Zewail, *Freezing atoms in motion,* J. Chem. ed. 78, 737 (2001)
129. Zewail, A.H.,*Femtochemistry: Atomic scale dynamics of the chemical bond,* Journal of Physical Chemistry A, 104(24), 5660 (2000)
130. M. Ben-Num, T. J. Martinez, P. Weber, K. R. Wilson, *direct imaging of excited electronic states using diffraction techniques,* Chem. Phys. Lett., 262, 405 (1996);
131. M. Ben-Num, J. Cao, K. R. Wilson, *Ultrafast x-ray and electron diffraction,* J. Phys. Chem. A 101, 874, (1997)
132. F. Brown, K. Wilson, J. Cao *Ultrafast extended x-ray absorption fine structure (EXAFS); theoretical considerations,* J. Chem. Phys.111, 6238 (1999)
133. Y. Ishida et al, IEEE J. Quantum Electronics 21, 69 (1985)
134. R. Trebino et al, JOSA A 10, 1101 (1993)
135. R. Trebino et al, Rev. Sci. Instrum. 68, 3277 (1997)
136. C.Y. Chien et al, Opt. Lett. 25, 578 (2000)
137. C. Gahl et al, Nature Photonics, 3, 165 (2008)
138. P.A. Jaanimagi, D.K. Bradley, J. Duff, G.G. Gregory, M.C. Richardson, *Rev. Sci. Instrum*. 59, 1854 (1988)
139. R. Shepherd, R. Booth, D. Price, M. Bowers, D. Swan, J. Bonlie, B. Young, J. Dunn, B. White, R. Stewart, *Rev. Sci. Instrum*. 66(1), 719, (1995)
140. Z. Chang, A. Rundquist, J. Zhou, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, X. Liu, B. Shan, J. Liu, L. Niu, M. Gong, X. Zhang, *Appl. Phys. Lett*. 69, 133 (1996)
141. P. Gallant, P. Forget, F. Dorchies, Z. Jiang, J.C. Kieffer, P.A. Jaanimagi, J.C. Rebuffie, C. Goulmy, J.F. Pelletier, M. Sutton, Rev. Sci. Instrum. 71, 3627 (2000)
142. J.C. Kieffer, *technologies de camera à balayage de fente femtoseconde,* Ed Univ. St Etienne (2001).
143. H.Niu, W. Sibbet, *Rev. Sci. Instrum.* 52,1830 (1981)
144. G.L. Stradling, J.K. Studebaker, C. Cavailler, J. Launspach, J. Planes proceedings SPIE, vol. 693, 83 (1986)
145. J.D. Wiedwald, R.A. Lerche, proceedings SPIE, vol. 832,275 (1987)
146. P.A. Jaanimagi, A. Mens, J.C. Rebuffie, Proc. on Ultrahigh- and High-Speed Photography, Videography and Photonics , SPIE, 2549, 62 (1995).
147. C. Belzile, J.C. Kieffer, C.Y. Cote, T. Oksenhendler, D. Kaplan, *Rev. Sci. Instrum*. 73, 1617 (2002)
148. G.A. Naylor et al, Meas. Sci. Technol. 12, 1858 (2001)
149. J. Liu et al, Appl. Phys. Lett. 82, 3553 (2003)
150. C. Bonté et al, Rev. Sci. Instrum. 78, 043503 (2007)
151. P. Jaanimagi, SPIE proceedings 5194, 171 (2004)
152. I. Gorgisyan et al, Proceedings SPIE, 9512, 95120D (2015)
153. I Bocharova et al, Phys. Rev. Lett. 107 (6), 063201 (2011)
154. S. Williamson, G. Mourou, J.C.M. Li, Phys. Rev. Lett.52, 2354 (1984)
155. B. Siwick, J. Dwyer,R. Jordan, R.J. D. Miller, *An atomic level view of melting using femtosecond electron diffraction*, Science 302, 1382 (2003).
156. A. Rousse, C Rishel, J.C. Gauthier, *Femtosecond X-ray crystallography*, Rev. Mod. Phys.73, 17 (2001)
157. C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P. Albouy, J. P. Geindre, P. Audebert , J. P. Gauthier , E. Forster, J. Martin, A. Antonetti, *Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films*, Nature 390, 490-492 (1997)
158. G. Hummer, F. Schotte, P. Anfinrud, *Unveiling functional protein motions with picosecond x-ray crystallography and molecular dynamics simulations,* PNAS 101, 15330 (2004)
159. C. Bressler, M. Chergui, *Ultrafast x-ray absorption spectroscopy*, Chem. Rev.104, 1781 (2004) (2004)
160. A.L Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, *Real spece multiple scattering calculation and interpretation of X-ray absorption near edge structure,* Phys. Rev. B 58, 7565 (1998)
161. J.J. Rehr, R.C. Albers, *theoretical approaches to X-ray absorption fine structure* Rev. Mod. Phys. 72,621-654 (2000)

162. E.A. stern, D.E. Sayers, F.W. Lyte, *extend X-ray absorption fine structure technique,* Phys. Rev B 10, 4836-4846 (1975)
163. D. Mills, Phys. Today 37,22 (1984);
164. D. Mills, A. Lewis, A. Harootunian, J. Huang, B. Smith, Science 223, 811 (1984)
165. F. Ráksi, K. R. Wilson, Z. Jiang, A. Ikhlef, C. Y. Côté, J. C. Kieffer, *Ultrafast x-ray absorption probing of a chemical reaction* , Journal of Chemical Physics 104, 6066 (1996)
166. A.Cavalleri, M. Rini, H.H.W. Chong, S. Fourmaux, T.E. Glover, P.A. Heimann, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein, *Band-selective Measurement of Electronic Dynamics in VO2 using Femtosecond Near Edge X-ray Absorption*, Physical Review Letter, 95, 067405 (2005).
167. R. Neutze et al., *Potential for biomolecular imaging with femtosecond x-ray pulses* Nature 406, 752 (2000)
168. J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J.C. Kieffer, P.B. Corkum, D. Villeneuve, *Tomographic imaging of molecular orbitals* Nature 432, 867 (2004)
169. H. Niikura, F. Légaré, R. Hasbani, A. Bandrauk, M. Ivanov, D. Villeneuve, P. Corkum, *Sub laser cycle electron pulse for probing molecular dynamics,* Nature 417, 917 (2002)
170. M. Meckel et al, Science 320, 1478 (2008)
171. M. Ross, Nature 292, 435 (1981).
172. S.M. Vinko et al, Nature 482, 59 (2012)
173. O. Ciricosta et al, Phys. Rev. Lett.109, 065002 (2012)
174. A. Oguz Er, J. Chen, P. Rentzepis, *Ultrafast time resolved x-ray diffraction, extended x-ray absorption fine structure and x-ray absorption near edge spectroscopy,* J. Appl. Phys. 112, 031101 (2012).
175. C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Rksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, C. P. J. Barty, *Picosecond–millingström lattice dynamics measured by ultrafast X-ray diffraction*, Nature 398, 310-312 (1999)
176. A. Cavalleri et al, *anharmonic lattice dynamics in germanium measured with ultrafast x-ray diffravction* Phys. Rev. Lett. 85, 586 (2000)
177. A.M. Lindenberg et al, *Time resolved X-ray diffraction from coherent phonons during a laser induced phase transition,* Phys. Rev. Lett. 84, 111 (2000).
178. K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums, A. Cavalleri, C. Dietrich, A. Tarasevitch, I. Uschmann, E. Forster, M. Kammler, M. Horn-von-Hoegen, D. von der Linde, *Femtosecond X-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit*, Nature 422, 287-289 (2003)
179. C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, Cs. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. J. Barty, *Detection of Nonthermal Melting by Ultrafast X-ray Diffraction*, Science 286, 1340-1342 (1999)
180. K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. Squier, M. Kammler , *Femtosecond X-Ray Measurement of Ultrafast Melting and Large Acoustic Transients*, Physical Review Letters 87, 225701 (2001)
181. A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Förster, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier, D. Hulin, *Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution*, Nature 410, 65-68 (2001)
182. K.J. Gaffney et al, *Observation of structural assymetry and the onset of liquidlike motion during the non-thermal melting of InSb,* Phys. Rev. Lett. 95, 125701 (2005).
183. F. Shan, J. D. Carter, V. Ng, T Guo , *Laser-driven hard-x-ray generation based on ultrafast selected energy x-ray absorption spectroscopy measurements of Ni compounds*, Physical Review E 71, 025401 (2005).
184. H. Nakano, Y. Goto, P. Lu, T. Nishikawa, N. Uesugi, *Time-resolved soft x-ray absorption spectroscopy of silicon using femtosecond laser plasma x rays*, Applied Physics Letters 75, 2350 (1999)
185. S. L. Johnson, P. A. Heimann, A. M. Lindenberg, H. O. Jeschke, M. E. Garcia, Z. Chang, R. W. Lee, J. J. Rehr, R. W. Falcone, *Properties of Liquid Silicon Observed by Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy*, Physical Review Letter 91, 157403 (2003)
186. F. Dorchies et al, Phys. Rev. Lett. 107, 245006 (2011).
187. A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, J. C. Kieffer, *Femtosecond Structural Dynamics in VO2 during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition*, Physical Review Letter 87, 237401 (2001)
188. A. Cavalleri, H. H. W. Chong, S. Fourmaux, T. E. Glover, P. A. Heimann, J. C. Kieffer, B. S. Mun, H. A. Padmore, R. W. Schoenlein, *Picosecond soft x-ray absorption measurement of the photoinduced insulator-to-metal transition in VO2*, Physical Review B 69, 153106 (2004)
189. V.R. Morrison et al, Science, 346, 445 (2014)
190. D. Yang et al, Structural Dynamics, 3, 034304 (2016)

191. D. Wegkamp, J. Stahler, Prog. Srf. Science 90, 464 (2015)
192. D.J. Hilton et al, Phys. Rev. Lett. 99, 226401 (2007)
193. T.L. Cocker et al, Phys. Rev. B 85, 155120 92012)
194. A. Pashkin et al, Phys. rev. B 83, 195120 (2011)
195. S. Techert et al, *Picosecond X-ray diffraction probed transient structural changes in organic solids*, Phys. Rev. Lett. 86, 2030 (2001).
196. J.C. Kendrew et al, Nature 181, 662 (1958)
197. J.W. Petrich et al, biochemistry 27, 4049 (1988)
198. J.L. Martin, M.H. Vos, Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 21, 199 (1992)
199. S. Kruglik et al, PNAS, 04, 7408 (2007)
200. M. Lim et al, Nature structural biology, 4, 209 (1997)
201. Y. Wang et al, PNAS, 101, 18000 (2004)
202. M. H. Vos, Biochimica et biophysica acta, 1777, 15 (2008)
203. N. Hunt et al, Biochem. J. 433, 459 (2011)
204. V. Srajer et al, Biochemistry 40, 13802 (2001).
205. H. Chapman et al, «femtosecond X-ray protein nanocrystallography », Nature 470, 73 (2011)
206. J., Davidsson et al, *Structural determination of a transient isomer of CH2I2 by picosecond x-ray diffraction,* Phys. Rev. Lett. 94, 245503 (2005).
207. M. Wulff et al, *Recombination of photodissociated iodine: a time resolved x-ray diffraction study,* J. Chem. Phys. 124, 034501 (2006)
208. L. X. Chen et al, *Capturing a photoexcited molecular structure through time domain x-ray absorption fine structure,*Science 292, 262 (2001).
209. T. Lee, Y. Jiang, C. G. Rose-Petruck, F. Benesch, *Ultrafast tabletop laser-pump--x-ray probe measurement of solvated* $Fe(CN)_6^4$, Journal of Chemical Physics 122, 084506 (2005)
210. M. Saes, C. Bressler, R. Abela., D. Grolimund, S. L. Johnson, Heimann, P. A., Chergui, M., *"Observing photo-chemical transients by ultrafast x-ray absorption spectroscopy"*, Phys. Rev. Lett. 90, 047403 (2003).
211. N. Huse et al, *fs soft X-ray spectroscopy of solvated transition metal complexes : deciphering the interplay of electronic and structural dynamics,* J. Phys. Chem. Lett., 2, 880 (2011).
212. A.M. Nagy et al, Biochimica et Biophysica Acta, 1749, 148 (2005)
213. L. Young et al, *femtosecond electronic response of atoms to ultra-intense x-rays,* Nature, 466, 56 (2010)
214. B. Rudek et al, *Ultra efficient ionization of heavy atoms by intense X-ray FEL pulse,* Nature photonics, 6, 858 (2012)