

50376
1978
190

N° d'ordre : 217

50376
1978
190

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

(SPECTROCHIMIE et METHODES D'ANALYSE)

par

Bertrand CLARISSE

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION RAMAN
ANTI-STOKES COHERENTE DE LIQUIDES
PAR EXCITATION LARGE BANDE



Soutenue le 11 juillet 1978 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M. M.	DELHAYE	Président
M. M.	BRIDOUX	Examineur
M. J.M.	LEROY	Examineur
M. F.	WALLART	Examineur
M. M.	PEALAT	Membre Invité



030 021949 5

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

--0000000--

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences
et de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, DION, DOLLE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HOCQUETTE, HEIM DE BALZAC, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PEREZ, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, ROUBINE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

.../...

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{le} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{le} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
M^{me} ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

Je ne saurais présenter ce travail avant d'avoir exprimé mes remerciements à toutes les personnes qui ont bien voulu m'apporter le concours de leur aide.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille I. Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur M. DELHAYE d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie très profondément Monsieur E. PAVEN, sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance et mes marques de sympathie pour son dévouement constant.

Que Monsieur le Professeur BRIDOUX trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble et pour sa participation au jury.

En tant qu'ancien élève de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Ecole de Chimie de Lille I, je désire exprimer mes remerciements à Monsieur J.M. LEROY, Directeur des Etudes de l'E.N.S.C.L. pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et pour sa participation au jury.

Je remercie Monsieur F. WALLART, Sous-Directeur du laboratoire Infrarouge et Raman de Lille I, de l'honneur qu'il me fait en participant à mon jury.

Je suis très flatté de la participation à mon jury de Monsieur M. PEALAT, Ingénieur à l'O.N.E.R.A.. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame S. DRUET et Monsieur J.P. TARAN, Ingénieurs à l'O.N.E.R.A. pour m'avoir initié à la spectroscopie D.R.A.S.C. et d'avoir accepté de faire une correction critique d'une grande partie de ce manuscrit.

Une attention particulière va à Madame C. DESCAMPS qui a accepté d'effectuer le travail ingrat de la frappe de ce mémoire et à Monsieur J.P. LABAEYE pour les soins apportés aux nombreuses figures présentes dans cet ouvrage.

-00000-

- SOMMAIRE -

	Page
- INTRODUCTION.....	1
- HISTORIQUE.....	4
- <u>CHAPITRE I : THÉORIE DE LA D.R.A.S.C.....</u>	8
I. EQUATION DE MOUVEMENT DE LA COORDONNEE NORMALE DE VIBRATION	8
II. EQUATION D'EVOLUTION DU CHAMP	11
III. ETUDE DES EQUATIONS REGISSANT LA D.R.A.S.C.....	12
IV. INTERPRETATION DE L'EQUATION	17
CONCLUSION	21
- <u>CHAPITRE II : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.....</u>	24
I. LES SOURCES	24
a) Le laser de pompage.....	24
b) Le laser à colorant	27
II. PLATINE D.R.A.S.C.....	29
a) Création du signal D.R.A.S.C.....	29
b) Positionnement du faisceau D.R.A.S.C.....	30

III. DETECTION DU SIGNAL D.R.A.S.C.....	31
a) Réalisation d'un monochromateur.....	31
b) Analyseur multicanal.....	33
CONCLUSION.....	35
- <u>CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION.</u>	37
I. CONDITIONS D'ETUDE.....	37
II. SPECTRES D.R.A.S.C. DE COMPOSÉS PURS ET DE LEURS MÉLANGES.....	39
a) Spectres de composés purs.....	39
b) Etude du spectre du nitrométhane pur en fonction de l'angle θ	39
c) Etude du spectre du nitrométhane en fonction de la largeur d'onde du laser à colorant.....	40
d) Limite de détection du nitrobenzène dans le nitrométhane....	42
e) Effet de la fluorescence.....	43
III. ETUDE DE SOLUTE DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS - ESSAI DE DILUTION....	44
a) Etude en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant de la raie 1377 cm^{-1} du naphthalène dans le nitrobenzène.....	44
b) Limite de détection de la raie 1377 cm^{-1} du naphthalène dans différents solvants.....	45
c) Limite de détection du nitrobenzène dans le méthanol.....	46
CONCLUSION.....	46
- CONCLUSION GÉNÉRALE.....	48

- INTRODUCTION -

Depuis sa naissance, la spectroscopie a évolué de façon considérable. Après un long passage dans la pénombre, elle fut projetée comme une technique de pointe d'analyse par l'apparition d'outils nouveaux : les Lasers.

La spectroscopie Raman est avant tout une spectroscopie d'émission. Quand on irradie un composé moléculaire par une onde électromagnétique, il se produit une interaction. Pour peu que l'on sait dans des conditions convenables (fréquence optique et densité d'énergie inférieures à la limite d'ionisation de la molécule par claquage) on peut observer de façon favorable des diffusions d'ondes électromagnétiques correspondant à deux phénomènes physiques (fig. 1) :

- La diffusion sans changement de longueur d'onde ou "diffusion élastique". L'onde électromagnétique de fréquence ω_0 frappe la molécule et rebondit dans 4π stéradians à la même fréquence : c'est la diffusion Rayleigh ;
- la diffusion avec changement de longueur d'onde ou "diffusion inélastique". L'onde électromagnétique de fréquence ω_0 après impact sur la matière est diffusée dans 4π stéradians avec les fréquences

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \pm \omega_r$$

Les fréquences ω_{\pm} sont dites respectivement fréquences Anti-Stokes et fréquences Stokes. Ce phénomène s'appelle diffusion Raman ou effet Raman spontané. Il est à noter que les fréquences ω_{\pm} ne sont pas aléatoires mais qu'elles correspondent à des fréquences de résonance, en général de vibration de molécules ou de cristaux. De plus à chaque résonance ne correspond

pas nécessairement une onde Stokes et Anti-Stokes, car ce phénomène est régi par des règles appelées "Règles de sélection".

On voit donc que l'effet Raman qui a donné naissance à la spectroscopie Raman, peut apparaître comme un moyen d'identification d'analyse de composé moléculaire. En fait, la spectroscopie Raman a d'autres vertus, elle permet entre autre l'étude des structures moléculaires, par l'intermédiaire de la théorie des groupes ; de déterminer les temps de relaxation vibrationnelle par l'analyse du profil des raies Raman, etc...

Historiquement, le développement de la spectroscopie Raman a dû vaincre deux grands obstacles qui sont liés aux difficultés de détection du signal Raman :

- la discrimination de la diffusion Raman d'intensité très faible, par rapport à la diffusion Rayleigh intense et voisine en fréquence. Ceci a été résolu en grande partie par l'apparition de génération de spectrographes de plus en plus performants dont les derniers en date sont équipés de réseaux holographiques de qualité exceptionnelle (grande dispersion, taux de lumière parasite très faible) ;
- la faible intensité du signal Raman. On sait que l'intensité du signal Raman est proportionnelle à la densité de puissance de l'onde incidente. Il a fallu attendre l'apparition des sources de lumière intense. Ce furent les lasers dont la technologie est elle aussi de plus en plus sophistiquée.

Malgré les énormes progrès technologiques effectués en spectroscopie Raman depuis sa naissance, cette technique présente quelques faiblesses :

- la spectroscopie Raman n'est trop souvent pas une technique sensible d'analyse quantitative (on détecte des concentrations de 10^{-4} M/l) ;
- la présence de certains composés fluorescents masquent parfois le signal Raman.

La D.R.A.S.C. (Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente) peut être une technique capable de surmonter en partie ces deux faiblesses. Cette technique consiste à irradier un échantillon par deux faisceaux lasers de fréquence ω_1 et ω_2 , la différence $\omega_1 - \omega_2$ étant la fréquence de résonance, généralement de vibration du composé à étudier. On observe alors à la fréquence Anti-Stokes ω_3 , la présence d'une raie intense

$$\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$$

La D.R.A.S.C. consiste donc en l'observation et l'étude de ces raies aux fréquences Anti-Stokes ω_3 (fig. 2). Contrairement à la diffusion Raman spontanée, la D.R.A.S.C. a les propriétés d'être un rayonnement directionnel et cohérent. Son analyse peut se faire :

- *soit point par point* : dans ce cas les fréquences ω_1 et ω_2 des 2 lasers sont monochromatiques, la fréquence laser ω_1 reste fixe et on fait alors varier la fréquence laser ω_2 afin d'obtenir point par point le profil spectral des raies Anti-Stokes du composé à étudier ;
- *soit en large bande* : les fréquences laser ω_1 et ω_2 sont fixes. La fréquence ω_1 est monochromatique, la fréquence en ω_2 qui est centrée sur la raie de résonance du composé à étudier, a une largeur spectrale $\Delta\omega_2$ nettement supérieure à celle de la raie du composé.

Nous nous proposons d'étudier expérimentalement dans ce travail, la D.R.A.S.C. dans un milieu condensé. Nous avons utilisé la technique de la D.R.A.S.C. large bande qui nécessite l'emploi d'une détection multicanale.

Après avoir placé cette méthode d'analyse dans un contexte général et historique, nous effectuerons un rappel théorique assez détaillé de la D.R.A.S.C.. Nous développerons ensuite l'élaboration de la technique expérimentale effectuée dans le laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille et nous commenterons enfin les principaux résultats que nous avons obtenus.

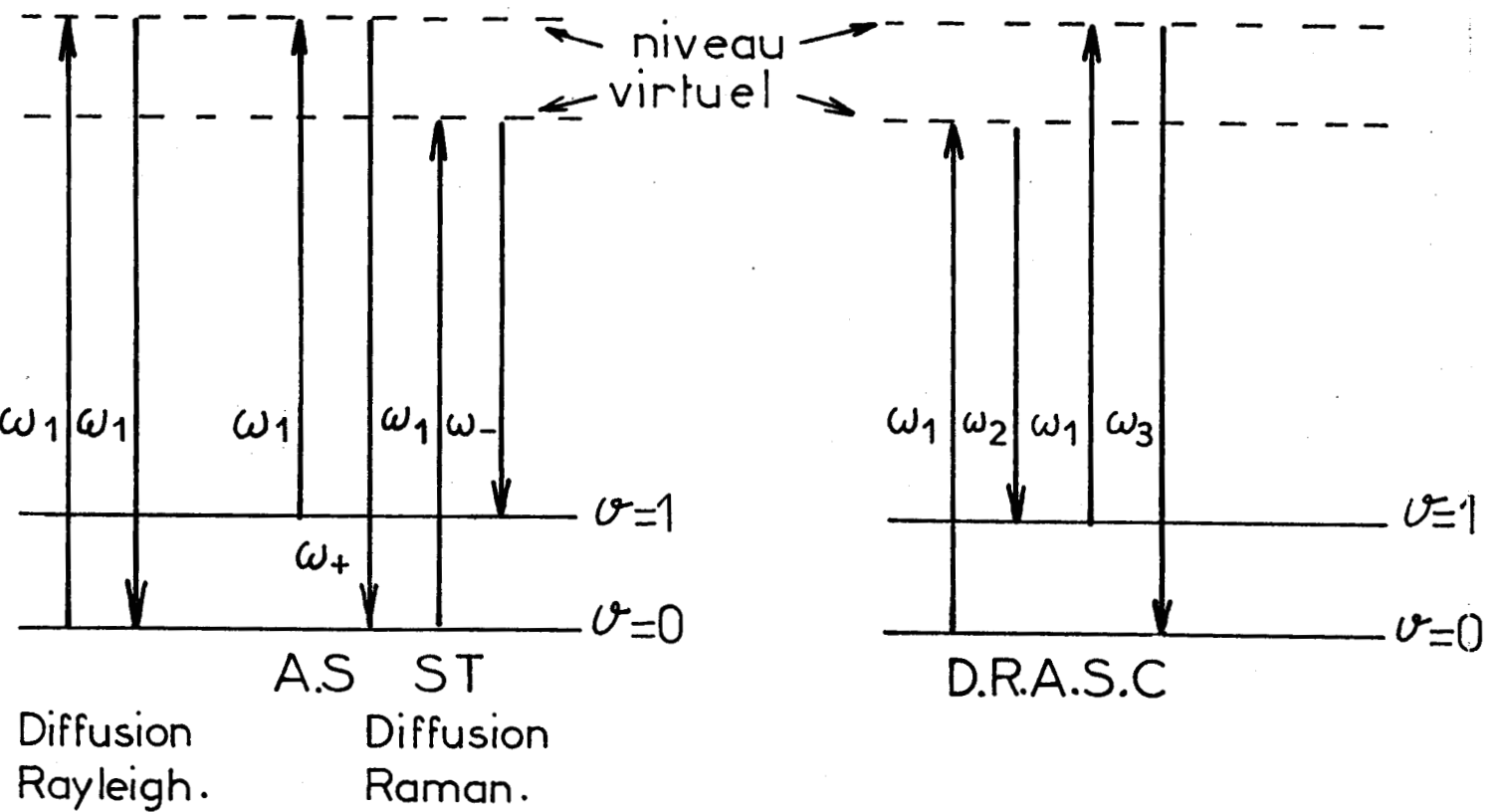


Fig:1 Schéma montrant les niveaux d'énergie mis en jeu dans la diffusion Raman et dans la diffusion Rayleigh.

Fig:2 Schéma montrant les niveaux d'énergie mis en jeu dans la D.R.A.S.C.

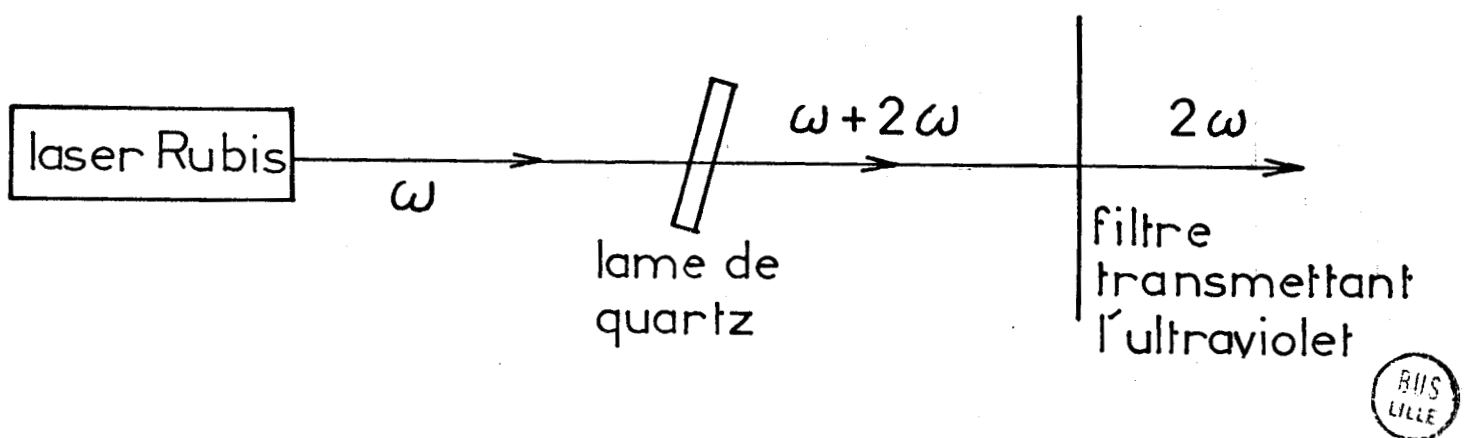


Fig 3 Schéma de l'expérience de Franken (1961)



HISTORIQUE :

La D.R.A.S.C. fait partie d'un ensemble de phénomènes d'optique non linéaire. L'existence de ces derniers phénomènes était prévue théoriquement depuis fort longtemps. Ils sont observés lors de l'interaction d'ondes électromagnétiques intenses avec la matière. Si on développe la polarisation électrique induite dans la matière par le champ électrique de l'onde électromagnétique \vec{E} , on a :

$$\vec{P} = \bar{\bar{X}}_1 \vec{E} + \bar{\bar{X}}_2 \vec{E} \times \vec{E} + \bar{\bar{X}}_3 \vec{E} \times \vec{E} \times \vec{E} + \dots \quad (1)$$

où $\bar{\bar{X}}_1$, $\bar{\bar{X}}_2$, $\bar{\bar{X}}_3$ sont respectivement des tenseurs d'ordre 2, 3, et 4 appelés susceptibilités d'ordre 1, 2 et 3.

On s'aperçoit que le premier terme de l'équation (1) est relatif à des phénomènes d'optique linéaire, c'est à dire l'absorption et la dispersion (relation linéaire entre \vec{E} et \vec{P}) tandis que les autres termes sont des termes non linéaires et sont responsables de ce que l'on appelle l'optique non linéaire.

En fait, les termes d'ordre supérieur de la Polarisation, bien que toujours existants, n'ont pu être observés expérimentalement qu'à partir du moment où l'on a disposé de sources ayant des densités de puissance importantes.

En effet, ce n'est qu'en 1961 que FRANKEN et Coll (1) ont effectué la première expérience fondamentale d'optique non linéaire.

Elle consistait à irradier un cristal de quartz par un laser à rubis (fig. 3). Ils observèrent alors la création d'un second faisceau à la fréquence double de la fréquence d'excitation.

On peut expliquer schématiquement la création de cette fréquence double en considérant le terme quadratique de la polarisation

$$X^{(2)} E \times E :$$

$$\text{Si } E = E_0 \cos w t$$

$$\text{on a : } X^{(2)} E \times E = X^{(2)} E_0 \times E_0 \cos^2 w t = \frac{1}{2} X^{(2)} E_0 \times E_0 (\cos 2 w t + 1)$$

On voit alors apparaitre un terme à la fréquence $2 w$ dans l'expression de la polarisation, ce qui expliquerait l'émission d'un champ électromagnétique de fréquence $2 w$.

Depuis lors, de nombreuses expériences dans ce domaine ont été réalisées. Les principaux effets jusqu'au troisième ordre ont été répertoriés (2) sur le tableau I.

On peut d'ailleurs relever plusieurs autres phénomènes faisant partie de l'optique non linéaire par combinaison de plusieurs fréquences. Parmi tous ces effets non linéaires, on peut signaler certains effets devenus actuellement la base de la construction de différents lasers à fréquences multiples :

- les doubleurs de fréquence ;
- les oscillateurs paramétriques-optiques.

La D.R.A.S.C. est un effet non linéaire du troisième ordre faisant intervenir deux fréquences excitatrices.

C'est en 1965 que MAKER et TERHUNE (3) ont commencé à étudier sur les liquides, le terme de susceptibilité du troisième ordre. De même RADO (4) a étudié ce terme de susceptibilité dans les gaz à l'aide d'un laser à rubis, ainsi que WYNNE (5) sur le composé LiNbO_3 à l'aide d'un laser à azote pompant 2 lasers à colorant. Mais c'est à TARAN et coll. que l'on doit les premières publications expérimentales sur ce phénomène en tant qu'outil nouveau d'analyse spectroscopique.

$P^0 = \chi^0 E^\omega E^\omega$: Effet de polarisation continue dun diélectrique : ou rectification optique

$P^\omega = \chi_1^\omega E^\omega$: Polarisation linéaire
$+ \chi_2^\omega \text{rot } E^\omega$: Activité optique naturelle
$+ \chi_3^\omega E^0 E^\omega$: Effet Pockels linéaire ou effet électro-optique : linéaire
$+ \chi_4^\omega E^0 E^0 E^\omega$: Effet Kerr
$+ \chi_5^\omega B^0 E^\omega$: Effet Faraday et Voigt
$+ \chi_6^\omega B^0 B^0 E^\omega$: Effet Cotton-Mouton
$+ \omega_7^\omega E^\omega E^\omega E^\omega$: Indice de réfraction dépendant de l'intensité
=====	
$P^{2\omega} = \chi^{2\omega} E^\omega E^\omega$: Seconde harmonique
$+ \chi_2^{2\omega} E^\omega \text{rot } E^\omega$: Seconde harmonique induite par une interaction : dipolaire magnétique
$+ \chi_3^{2\omega} E^0 E^\omega E^\omega$: Seconde harmonique induite par un champ élec- : trique statique
$+ \chi_4^{2\omega} B^0 E^\omega E^\omega$: Seconde harmonique induite par un champ magné- : tique statique
=====	
$P^{3\omega} = \chi^{3\omega} E^\omega E^\omega E^\omega$: Génération de la troisième harmonique

Tableau I

Tableau illustrant les divers effets non linéaires



Ils ont étudié (6, 7) les raies de vibration-rotation de H_2 , N_2 , O_2 et CO dans une flamme de bec Bunsen. Ils ont mesuré la température dans cette flamme avec une bonne précision par l'étude des bandes de rotation-vibration.

Ils ont montré qu'il était possible de déterminer des concentrations en hydrogène entre 10^2 et 10^5 ppm et que l'on pouvait faire une cartographie de la flamme en température et concentration de différentes espèces chimiques moléculaires.

Depuis lors, de nombreux travaux sur la D.R.A.S.C. ont été publiés. On peut répertorier ces travaux en fonction des milieux qui ont été étudiés, les milieux condensés et les milieux non condensés.

La plupart des auteurs ont travaillé sur des gaz. Hormis les nombreux articles de TARAN et coll. (8, 9), NIBLER et coll. (10, 11) ont étudié le spectre de vibration-rotation de D_2 avec un laser YAG ; BARRETT et coll. (12) ainsi que BYER (13, et 14), le spectre de CH_4 avec un laser continu à argon ionisé et BOQUILLON (15) ce même composé avec un laser à rubis pulsé ; HIRTH et NITSCH (16, 17) ont travaillé sur N_2, O_2 et C_2H_2 , de même que KRYNETSKY et coll. (18, 19) ont étudié D_2 et C_2H_2 avec une résolution de 40 MHz.

D'autres auteurs ont travaillé sur les liquides, ce sont parfois les mêmes. Citons BEGLEY et coll. (20, 21) qui ont travaillé sur le Benzène et la β ionone, avec un laser YAG ; CHABAY et coll. (22) ont publié des spectres sur le benzène et le diphényl-octatétraène ; CARREIRA (23), des spectres du β carotène avec un laser à azote et LAU (24) a effectué des spectres de résonance électronique sur le D.T.D.C. en détection multicanale.

On pourra remarquer que les spectres de la D.R.A.S.C. sur les gaz ont tous été faits avec une résolution moyenne (10^{-1} cm^{-1} à 10^{-3} cm^{-1}) en utilisant des lasers à grande stabilité et une détection monocanale.

Les auteurs ont montré que l'on pouvait obtenir des spectres d'une plus grande sensibilité que les spectres obtenus en Raman Spontané, pour des concentrations faibles ($\approx 10^{+3}$ ppm).

Pour les liquides, les auteurs ont soulevé le problème du fond non-résonant dû au solvant dans les milieux dilués. La résolution des spectres est beaucoup plus faible que les spectres de gaz, mais ceci tient à la nature condensée des liquides dont la largeur des raies est plus grande.

En accord avec différents auteurs, nous montrerons sur quelques exemples que la D.R.A.S.C. appliquée aux liquides n'est malheureusement pas une méthode d'analyse quantitative aussi bonne que peut être l'application de celle-ci dans les milieux peu condensés.

- CHAPITRE I -

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA D.R.A.S.C.

Dans cette partie, nous effectuerons un rappel assez détaillé des calculs faits par MOYA (25), dans le cas de l'application de la D.R.A.S.C. à des gaz ; cette introduction sera néanmoins suffisante pour faire transparaître les notions importantes comme la susceptibilité du troisième ordre, la longueur de cohérence, l'accord de phase qui sont à la base du phénomène physique.

I. - EQUATION DE MOUVEMENT DE LA COORDONNÉE NORMALE DE VIBRATION

L'équation du mouvement de la coordonnée normale de vibration dans le cas où le rayonnement électromagnétique interagit sur la matière assimilée à des oscillateurs harmoniques est :

$$(2) \quad \frac{\delta^2 q}{\delta t^2} + \gamma \frac{\delta q}{\delta t} + \omega_v^2 q = \frac{1}{2m} \frac{\delta \alpha}{\delta q} \delta E^2 (r, t)$$

- q : étant la coordonnée normale de vibration
- γ : constante d'amortissement avec $\gamma = \pi \Delta\nu$ où $\Delta\nu$ est la largeur de la raie Raman compte tenu des différents processus contribuant à l'élargissement de la raie

- $\frac{\delta\alpha}{\delta q}$: étant la dérivée de la polarisabilité d'une molécule dans l'approximation de PLACZEK.
- ω_v : la fréquence de vibration de la molécule $\omega_v = \frac{E_1 - E_0}{\hbar}$ dans le cas où l'on ne considère que 2 niveaux d'énergie correspondant à 2 niveaux de vibration ($0 \neq 1$)
- m : étant la masse réduite
- δ : représente la différence de probabilité de présence des électrons du niveau "0" au niveau "1" ;

L'équation d'évolution de δ en fonction du temps peut être obtenue à partir de l'équation de Liouville en faisant un calcul de perturbation dépendant du temps.

On obtient dans le cas où $\gamma = 0$

- E : étant le champ électrique total

L'expression générale de la contribution d'une composante du champ électrique total E à la fréquence de ω_j se propageant dans la direction "z" peut s'écrire :

$$E_{\omega_j}(z, t) = \frac{1}{2} [\mathcal{E}_j(z, t) e^{i(K_j z - \omega_j t)} + \mathcal{E}_j^*(z, t) e^{-i(K_j z - \omega_j t)}]$$

où \mathcal{E}_j est un vecteur à variation lente devant ω_j

et \mathcal{E}_j^* est la partie complexe conjuguée.

La polarisation créée à la fréquence ω_j dans le milieu peut s'écrire dans le cas des champs faibles :

$$P(z, \omega_j) = \chi(\omega_j) E_j(z, \omega_j)$$

où $\chi(\omega_j)$ est le tenseur de susceptibilité diélectrique.

Pour les champs intenses mais faibles devant les champs électriques internes de la molécule. On effectue un développement limité de P suivant les puissances de E. La polarisation à la fréquence ω sera alors composée, comme nous l'avons dit précédemment, d'une partie linéaire et d'une partie non linéaire.

$$P(z, \omega) = P_L(z, \omega) + P_{NL}(z, \omega)$$

$$P_{NL}(z, \omega) = \sum_{n=2}^{\infty} P_{NL}^{(n)}(z, \omega)$$

avec

$$(4) P_{NL}^{(n)}(z, \omega) = \frac{1}{2^{n-1}} \chi^{(n)}(l_1 \omega_1, l_2 \omega_2, \dots, l_n \omega_n) \mathcal{E}_1^{l_1}(\omega_1) \mathcal{E}_2^{l_2}(\omega_2) \dots \mathcal{E}_n^{l_n}(\omega_n)$$

$$\mathcal{E}^{l_j}(z, \omega_j) \text{ sera égal à } \mathcal{E}_j(z, \omega_j) \text{ ou } \mathcal{E}_j^*(z, \omega_j)$$

suivant que $l_j = 1$ ou $l_j = -1$

La fréquence de la polarisation d'ordre "n" sera égale à :

$$\omega = \sum_{j=1}^n l_j \omega_j$$

Les composantes du tenseur de susceptibilité seront généralement des grandeurs complexes

$$\chi^{(n)} = \chi'^{(n)} + i \chi''^{(n)}$$

II. - EQUATION D'EVOLUTION DU CHAMP

Le champ E (r, t) obéit aux équations de MAXWELL

$$(5) \quad \nabla_{\Lambda} (\nabla_{\Lambda} E) + \frac{1}{c^2} \frac{\delta^2 D}{\delta t^2} = 0$$

$$D = E + 4 \pi P$$

Pour N molécules on a :

$$P = N \alpha E = N \left[\alpha_0 + \left(\frac{\delta \alpha}{\delta q} \right) q \right] E = P_L + P_{NL}$$

d'où

$$(6) \quad \nabla_{\Lambda} (\nabla_{\Lambda} E) + \frac{\epsilon_L}{c^2} \frac{\delta^2 E}{\delta t^2} = - \frac{4\pi}{c^2} \frac{\delta^2 P_{NL}}{\delta t^2}$$

avec

$$\epsilon_L = 1 + 4 \pi N \alpha_0$$

Dans l'hypothèse où le champ E et la polarisation P sont des superpositions d'ondes polarisées suivant l'axe de x et se propageant suivant la direction z, l'équation (6) devient :

$$(7) \quad \frac{\delta^2 E}{\delta z^2} - \frac{\epsilon_L}{c^2} \frac{\delta^2 E}{\delta t^2} = \frac{4 \pi}{c^2} \frac{\delta^2 P_{NL}}{\delta t^2}$$

Dans le cas où l'on ne s'intéresse qu'à l'onde se propageant dans la direction z positive, on peut, en faisant les approximations

$$\left| \frac{\delta j}{\delta z} \right| \ll |K_j \mathcal{E}_j| \quad \text{et} \quad \frac{\delta j}{t} \ll \omega_j |\mathcal{E}_j|$$

ramener l'équation différentielle du deuxième ordre à une équation du premier ordre, on a alors :

$$\frac{\delta^2 E_j(z, t)}{\delta z^2} - \frac{\epsilon_L j}{c^2} \frac{\delta^2 E_j(z, t)}{\delta t^2} \approx i K_j \left| \frac{\delta \mathcal{E}_j}{\delta z} (z, t) + \frac{\epsilon_L j}{c} \frac{\delta \mathcal{E}_j(z, t)}{\delta t} \right| e^{i(k_j z - \omega_j t)} + cc$$

en supposant de plus que la variation de ξ_j en fonction du temps est faible devant la variation de ξ_j en fonction de z , on a alors :

$$(8) \quad \frac{\delta^2 E_j(z,t)}{\delta z^2} - \frac{\epsilon_{Lj}}{c^2} \frac{\delta E_j(z,t)}{\delta t^2} \approx iK_j \frac{\delta \xi_j(z,t)}{\delta z} e^{i(K_j z - \omega_j t)} + cc$$

De plus, si on écrit l'expression de la polarisation P_{NL} à la fréquence ω_j , créée par l'onde à la fréquence ω_j , sous la forme :

$$P_{NL,j} = \frac{1}{2} \left[\int^{(c)} (\omega_j) e^{i(K'_j z - \omega_j t)} + cc \right]$$

et si on reporte cette expression dans l'équation (7) dont le premier membre a été modifié par l'équation (8) ; on a alors :

$$(9) \quad \frac{\delta \xi_j}{\delta z} \approx i \frac{2\pi}{c} \frac{\omega_j}{n_j} \int^{(c)} (\omega_j) e^{i(K'_j - K_j)z}$$

n_j étant l'indice du milieu à la fréquence ω_j , le terme k'_j est généralement différent de k_j , ceci tenant à la dispersion du milieu.

III. - ETUDE DES EQUATIONS REGISSANT LA D.R.A.S.C.

A partir des équations du mouvement de la coordonnée normale de vibration et des équations d'évolutions des champs dans un milieu diélectrique, nous pouvons expliquer le phénomène de la Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente.

Les équations se résument ainsi :

$$(10.I) \quad \frac{\delta^2 q}{\delta t^2} + \gamma \frac{\delta q}{\delta t} + \omega_v^2 q = \frac{1}{2m} \frac{\delta \alpha}{\delta q} \int E^2$$

$$(10.II) \quad \frac{\delta \int}{\delta t} = - \frac{1}{h \omega_v} \left(\frac{\delta \alpha}{\delta q} \right) E^2 \left(\frac{\delta q}{\delta t} \right)$$

$$(10.III) \quad P_{NL} = N \left(\frac{\delta \alpha}{\delta q} \right) q E$$

$$(10.IV) \quad \frac{\delta \mathcal{E}_j}{\delta z} = i \frac{\Pi}{c} \left(\frac{\omega_j}{n_j} \right) \int (\omega_j) e^{i (K'_j - K_j) z} + cc$$

Dans le cas qui nous préoccupe, le champ électromagnétique sera la somme de quatre champs de fréquence ω_1 , ω_2 , ω_3 et ω_4 .

- ω_1 : est une fréquence laser
- $\omega_2 = \omega_1 - \omega_0$ est aussi une fréquence provenant d'un laser, elle correspond à la fréquence Stokes d'une fréquence de vibration
- $\omega_3 = \omega_1 + \omega_0$: fréquence Anti-Stokes
- $\omega_4 = \omega_1 - 2 \omega_0$: fréquence Stokes d'ordre 2

ω_3 et ω_4 sont des fréquences d'intensité beaucoup plus faibles car elles sont induites dans la matière par les fréquences ω_1 et ω_2 des deux lasers.

Le champ électrique E peut alors s'écrire :

$$E(z, t) = \sum_{j=1}^4 E_j(z, t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 |\mathcal{E}_j(z, t)| e^{i(K_j z - \omega_j t)} + cc$$

De l'équation 10.I, on cherche pour q , une solution de la forme :

$$q = \frac{1}{2} |q_0 e^{-i \omega_0 t} + q_0^* e^{i \omega_0 t}|$$

On résoud l'équation 10.I à l'ordre 1 en la découplant de l'équation 10.II, on admet pour cela que :

$$\frac{d\delta}{dt} = 0$$

En ne s'intéressant qu'aux parties réelles, on trouve après avoir effectué quelques calculs, les solutions suivantes :

$$11.a : \frac{\delta \mathcal{E}_1}{\delta z} = i \beta \omega_1 \delta \left[\frac{1}{D} \mathcal{E}_1 |\mathcal{E}_2|^2 + \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{D^*} \right) \mathcal{E}_1^* \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3 e^{-i \Delta K z} \right. \\ \left. + \frac{1}{D} \mathcal{E}_2^2 \mathcal{E}_4^* e^{i \Delta K' z} + \frac{1}{D^*} \mathcal{E}_1 |\mathcal{E}_3|^2 + \frac{1}{D^*} \mathcal{E}_2^* \mathcal{E}_3 \mathcal{E}_4 e^{-i \Delta K'' z} \right]$$

$$11.b : \frac{\delta \mathcal{E}_2}{\delta z} = i \beta \omega_2 \delta \left[\frac{1}{D^*} |\mathcal{E}_1|^2 \mathcal{E}_2 + \frac{1}{D^*} \mathcal{E}_1^2 \mathcal{E}_3^* e^{i K z} + \left(\frac{1}{D^*} + \frac{1}{D} \right) \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2^* \mathcal{E}_3 e^{i \Delta K' z} \right. \\ \left. + \frac{1}{D} \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_4^2 + \frac{1}{D} \mathcal{E}_1^* \mathcal{E}_3 \mathcal{E}_4 e^{-i \Delta K'' z} \right]$$

$$11.c : \frac{\delta \mathcal{E}_3}{\delta z} = i \beta \omega_3 \delta \left[\frac{1}{D} |\mathcal{E}_1|^2 \mathcal{E}_3 + \frac{1}{D} \mathcal{E}_1^2 \mathcal{E}_2^* e^{i \Delta K z} + \frac{1}{D} \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_4^* e^{i \Delta K'' z} \right]$$

$$11.d : \frac{\delta \mathcal{E}_4}{\delta z} = i \beta \omega_4 \delta \left[\frac{1}{D^*} |\mathcal{E}_2|^2 \mathcal{E}_4 + \frac{1}{D^*} \mathcal{E}_1^* \mathcal{E}_2^2 e^{i \Delta K' z} + \frac{1}{D^*} \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3^* e^{i \Delta K'' z} \right]$$

avec :

$$\beta = \frac{\pi}{c} \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q} \right)^2 \frac{N}{2m}, \quad K_j \approx \frac{\omega_j}{c}$$

$$\Delta K = 2 K_1 - K_2 - K_3, \quad \Delta K' = 2 K_2 - K_1 - K_4, \quad \Delta K'' = K_1 + K_2 - K_3 - K_4$$

$$D = \omega_v^2 - \omega_o^2 - i \gamma \omega_o \quad \text{et} \quad \omega_o = \omega_1 - \omega_2$$

D^* étant le complexe conjugué de D .

Si on néglige maintenant dans l'équation 11.c les termes dans lesquels interviennent ω_3 et ω_4 ou leurs expressions complexes, on trouve alors :

$$(12) \quad \frac{\delta \mathcal{E}_3}{\delta z} = i\beta\omega_3 \int \frac{1}{D} \mathcal{E}_1^2 \mathcal{E}_2^* e^{i\Delta K z}$$

par analogie avec l'équation (9.IV), on a aussi :

$$(13) \quad \frac{\delta \mathcal{E}_3}{\delta z} = i \frac{2\pi}{c} \omega_3 \mathcal{P}_{NL}(\omega_3) e^{i(K'_3 - K_3)z}$$

En utilisant l'expression qui donne la polarisation à l'ordre "n" (4) on peut écrire dans ce cas particulier :

$$(14) \quad \mathcal{P}_{NL}(\omega_3) = \frac{1}{4} \chi_A^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2^*$$

en remplaçant $\mathcal{P}_{NL}(\omega_3)$ de l'équation (14) dans l'équation (13) on trouve alors :

$$i \frac{2\pi}{c} \omega_3 \frac{1}{4} \chi_A^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2^* e^{i\Delta Kz} = i \beta \omega_3 \frac{1}{D} \mathcal{E}_1^2 \mathcal{E}_2^* e^{i\Delta Kz}$$

d'où l'expression de la susceptibilité du troisième ordre associée aux fréquences ω_1 , ω_1 et ω_2 .

$$(15) \quad \chi_A^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \frac{\delta N}{m} \left(\frac{\delta \alpha}{\delta q} \right)^2 \frac{1}{D}$$

L'équation (13) devient :

$$(16) \quad \frac{\delta \mathcal{G}_3}{\delta z} = \frac{i\pi}{2c} \omega_3 \chi_A^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) \mathcal{E}_1^2 \mathcal{E}_2^* e^{i\Delta Kz}$$

en introduisant la densité de puissance :

$$I_j = \frac{c}{8\pi} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_j^*$$

et en intégrant l'équation (16) on trouve :

$$(17) \quad I_3 = \frac{4\pi^2}{c^2} \omega_3^2 I_1^2 I_2 \left| \int_0^z \chi_A^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) e^{-i\Delta Kz'} dz' \right|^2$$

En supposant que $\chi_A^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ varie très peu avec z , on trouve que la puissance de l'onde Anti-Stokes est proportionnelle à :

$$(18) \quad I_3 \approx \frac{4\pi^2}{c^2} \omega_3^2 I_1^2 I_2 |X_A^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2 \left[\frac{\sin \frac{\Delta K z}{2}}{\frac{\Delta K}{2}} \right]^2$$

IV. - INTERPRETATION DE L'EQUATION

Nous allons essayer d'expliciter, à partir de l'équation (18) qui donne l'expression de l'intensité du faisceau D.R.A.S.C. à la fréquence ω_3 , les conditions permettant d'obtenir un signal optimum. Il est à noter tout d'abord que l'expression donnant l'intensité de l'onde à la fréquence ω_3 a été calculée premièrement dans le cas particulier où les ondes lasers aux fréquences ω_1 et ω_2 sont colinéaires et confondues, et deuxièmement dans le cas où les fréquences ω_1 , ω_2 et ω_3 sont loin d'une fréquence de résonance électronique du composé à étudier. Alors cette relation s'applique bien dans le cas où l'on travaille sur les milieux très dilués dans lesquels la dispersion est faible (gaz aux faibles pressions etc...). Néanmoins, nous pouvons l'utiliser pour l'interprétation de la valeur de l'intensité D.R.A.S.C. dans le cas des milieux condensés (liquides, solides) pour lesquels les faisceaux de fréquence ω_1 , ω_2 et ω_3 ne sont plus colinéaires.

Ainsi l'équation (18) montre que :

- le signal D.R.A.S.C. est proportionnel au carré de l'intensité de l'onde laser à la fréquence ω_1 et proportionnel à l'intensité de l'onde laser à la fréquence ω_2 . Il sera donc préférable de travailler avec une puissance laser à la fréquence ω_1 supérieure à la puissance laser de fréquence ω_2 ;

- le signal D.R.A.S.C. est proportionnel au carré de la susceptibilité du 3ème ordre. Ce terme est responsable du profil spectral de la raie D.R.A.S.C.. De l'équation (15) donnant l'expression approchée de la susceptibilité du 3ème ordre, lorsque les fréquences ω_1 , ω_2 et ω_3 sont loin d'une fréquence de résonance électronique, on voit que le signal D.R.A.S.C. est proportionnel au carré de la section efficace de diffusion et au carré du nombre de molécules présent lors de l'interaction des deux faisceaux de fréquence ω_1 et ω_2 avec la matière. Le signal D.R.A.S.C. sera d'autant plus important que la section efficace de diffusion ainsi que le nombre de molécules présent sera grand.

Nous donnons dans ce qui suit quelques précisions sur le profil spectral de $|\chi^{(3)}|^2$

Quand on étudie la forme de la susceptibilité du 3ème ordre (fig. 4), on voit qu'elle contient une partie réelle et une partie imaginaire dont les profils en fonction de $\omega_1 - \omega_2 = \Delta\omega$ ont été calculés. (33)

On peut écrire :

$$\chi^{(3)} = \chi' + i \chi''$$

Comme dans l'expression du signal D.R.A.S.C. intervient le module du carré de la susceptibilité, on obtient (fig.5) :

$$|\chi^{(3)}|^2 = \chi'^2 + \chi''^2$$

En fait, pour tenir compte de la véritable forme de $|\chi^{(3)}|^2$, on est obligé dans cette théorie simplifiée de faire intervenir un terme χ_{NR} que l'on introduit de façon phénoménologique. Ce terme est appelé susceptibilité non résonante, et est relatif aux déformations des couches électroniques des molécules. Il est indépendant des fréquences lasers ω_1 et ω_2 à condition que celles-ci soient loin d'une fréquence d'absorption électronique. Ce terme est proportionnel au nombre de molécules dans le milieu.

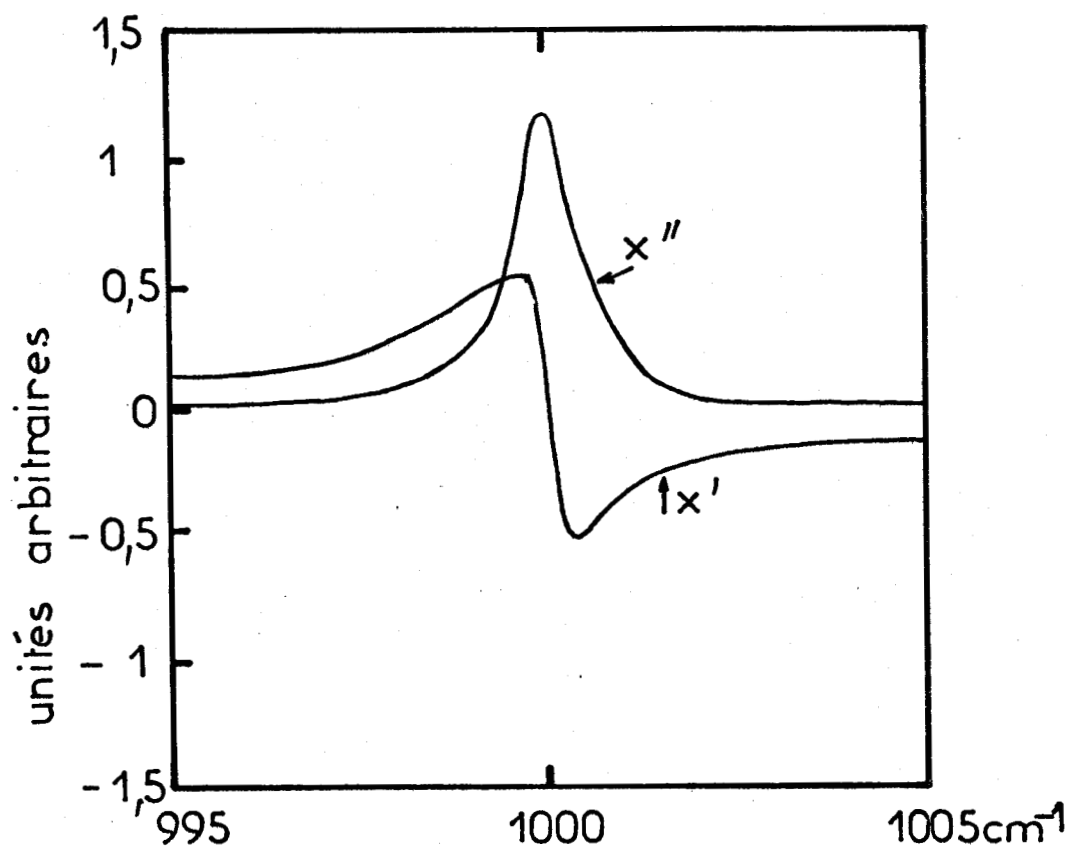


Fig:4 Profil calculé de la partie réelle (x') et de la partie imaginaire x'' de la susceptibilité du 3^e ordre.

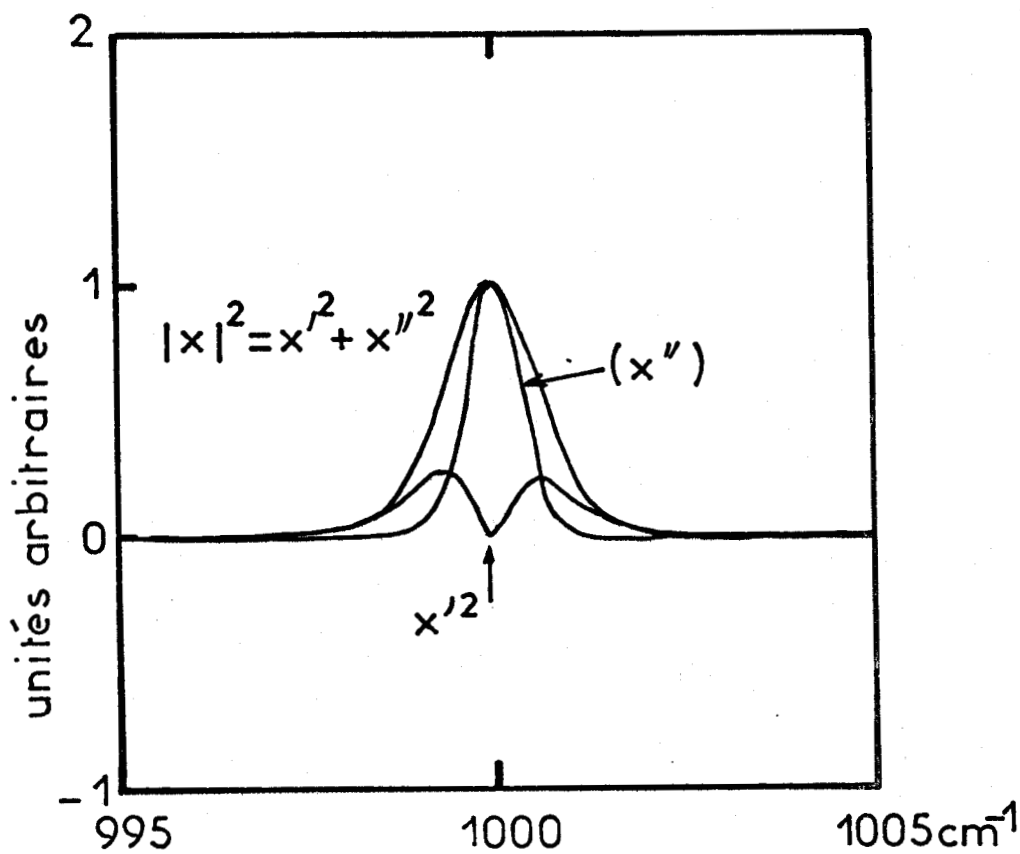


Fig:5 Profil calculé de $(x)^2$

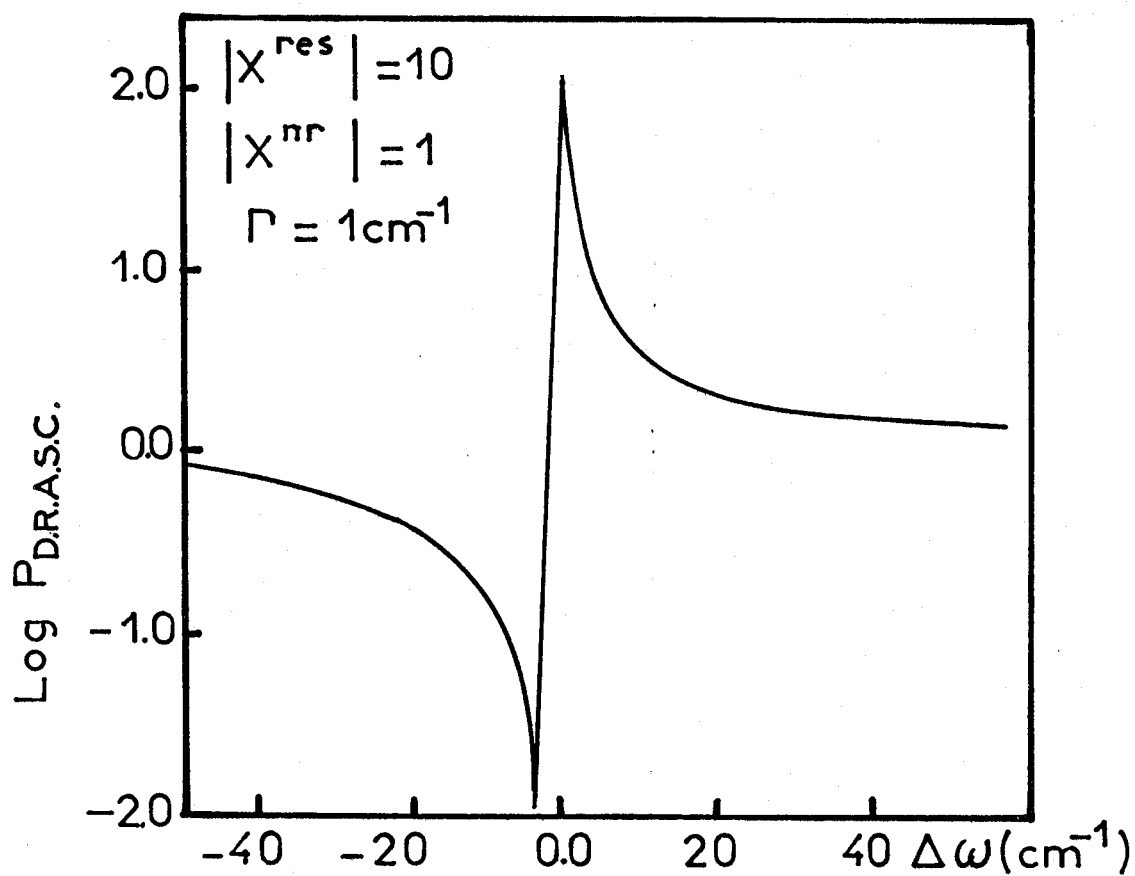


Fig:6 Profil théorique calculé d'une raie D.R.A.S.C.

Le terme χ_{NR} s'introduit naturellement en étudiant la D.R.A.S.C. de résonance électronique à l'aide du formalisme de la matrice densité ; on peut montrer facilement que loin d'une absorption électronique, χ_{NR} est responsable de la forme dissymétrique des raies D.R.A.S.C. (26).

On a en effet :

$$\chi = \chi' + \chi_{NR} + i \chi''$$

soit :

$$|\chi|^2 = |\chi' + \chi_{NR}|^2 + |\chi''|^2 = (\chi')^2 + 2 \chi' \chi_{NR} + \chi_{NR}^2 + (\chi'')^2$$

Comme χ' a un profil dissymétrique, alors le terme $\chi' \chi_{NR}$ aura un profil dissymétrique et par suite dans le cas où χ_{NR} est important, la raie D.R.A.S.C. présentera une dissymétrie (fig. 6).

MOYA et coll. (25) ont montré que la différence entre le maximum et le minimum de $|\chi^{(3)}|^2$ varie linéairement avec la concentration de l'espèce à étudier.

Le signal D.R.A.S.C. est un signal qui dépend de la longueur d'interaction "z" dans le milieu.

$$I(\omega_3) \text{ est proportionnel à } \left[\frac{\sin \frac{\Delta K}{2} z}{\frac{\Delta K}{2}} \right]^2$$

Il sera donc nécessaire de rendre ce terme de modulation d'amplitude du signal D.R.A.S.C. maximum.

Comme on l'a dit précédemment (équations 11), ΔK est le terme relatif aux écarts de phase entre les ondes de fréquence ω_1 , ω_2 et $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$.

$$\Delta \vec{K} = 2 \vec{K}_1 - \vec{K}_2 - \vec{K}_3$$

Ce terme ΔK n'est en général pas égal à zéro à cause de la dispersion dans le milieu. On s'aperçoit alors que l'onde Anti-Stokes à la fréquence ω_3 s'annule périodiquement pour :

$$\frac{\Delta K}{2} z = n\pi$$

pour $n = 1$, on a :
$$z = L_c = \frac{2\pi}{\Delta K}$$

L_c est appelé longueur de cohérence; c'est la distance à laquelle l'onde créée par la polarisation $P_{NL}(\omega_3)$ sur l'axe z en $z = L_c$ est en opposition de phase avec l'onde créée par $P_{NL}(\omega_3)$ au point d'abscisse $z = 0$;

on montre que :

$$L_c = \frac{\pi c}{(\omega_1 - \omega_2)^2 \left[\omega_1 \left(\frac{\partial^2 n}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_1} - 2 \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{\omega_1} \right]}$$

Deux cas se présentent alors ; soit la dispersion est faible, et la longueur de cohérence grande, soit la dispersion est grande et la longueur de cohérence faible.

Dans le cas où la dispersion est faible, c'est à dire le cas des milieux dilués comme les gaz à faible pression (longueur de cohérence de l'ordre du mètre, l'accord de phase $\Delta \vec{K} = \vec{0}$ est pratiquement respecté

lorsque les faisceaux laser au fréquence ω_1 et ω_2 sont colinéaires et confondues. Comme la longueur d'interaction L_I est nettement inférieure à la longueur de cohérence L_C , l'étude de la D.R.A.S.C. est effectuée dans cette configuration géométrique des lasers de fréquence ω_1 et ω_2 .

Dans le cas contraire, c'est à dire dans les milieux où la dispersion n'est pas négligeable (solide, liquide) on a souvent $L_I > L_C$, par suite l'onde Anti-Stokes pourra avoir une puissance très faible du

fait de la fonction $\left[\frac{\sin \frac{\Delta K z}{2}}{\frac{\Delta K}{2}} \right]^2$ dans l'expression de l'intensité du

signal Anti-Stokes (fig. 7). On réalise alors la condition $\Delta \vec{K} = \vec{0}$, condition d'accord de phase "phase matching" en ajustant l'angle θ ($\theta \approx 1^\circ$) entre les deux faisceaux de fréquence ω_1 et ω_2 à la focalisation ; l'onde Anti-Stokes créée dans le milieu sera alors en accord de phase en tant point z de l'interaction, le vecteur d'onde de l'onde créée fera un angle θ' avec le vecteur d'onde de l'onde à la fréquence ω_2 . La réalisation de l'accord de phase présentera de plus, l'avantage de permettre un filtrage spatial de l'onde Anti-Stokes (fig. 8).

CONCLUSION :

Avant de décrire le montage expérimental que nous avons utilisé pour l'étude de la D.R.A.S.C., nous donnerons comme conclusion de cette première partie, l'énumération des avantages et des inconvénients que présente la D.R.A.S.C. par rapport au Raman Spontané ; il est à remarquer que les avantages de la D.R.A.S.C. ont été surtout observés sur les milieux peu condensés (gaz à faible pression < 1 atm).

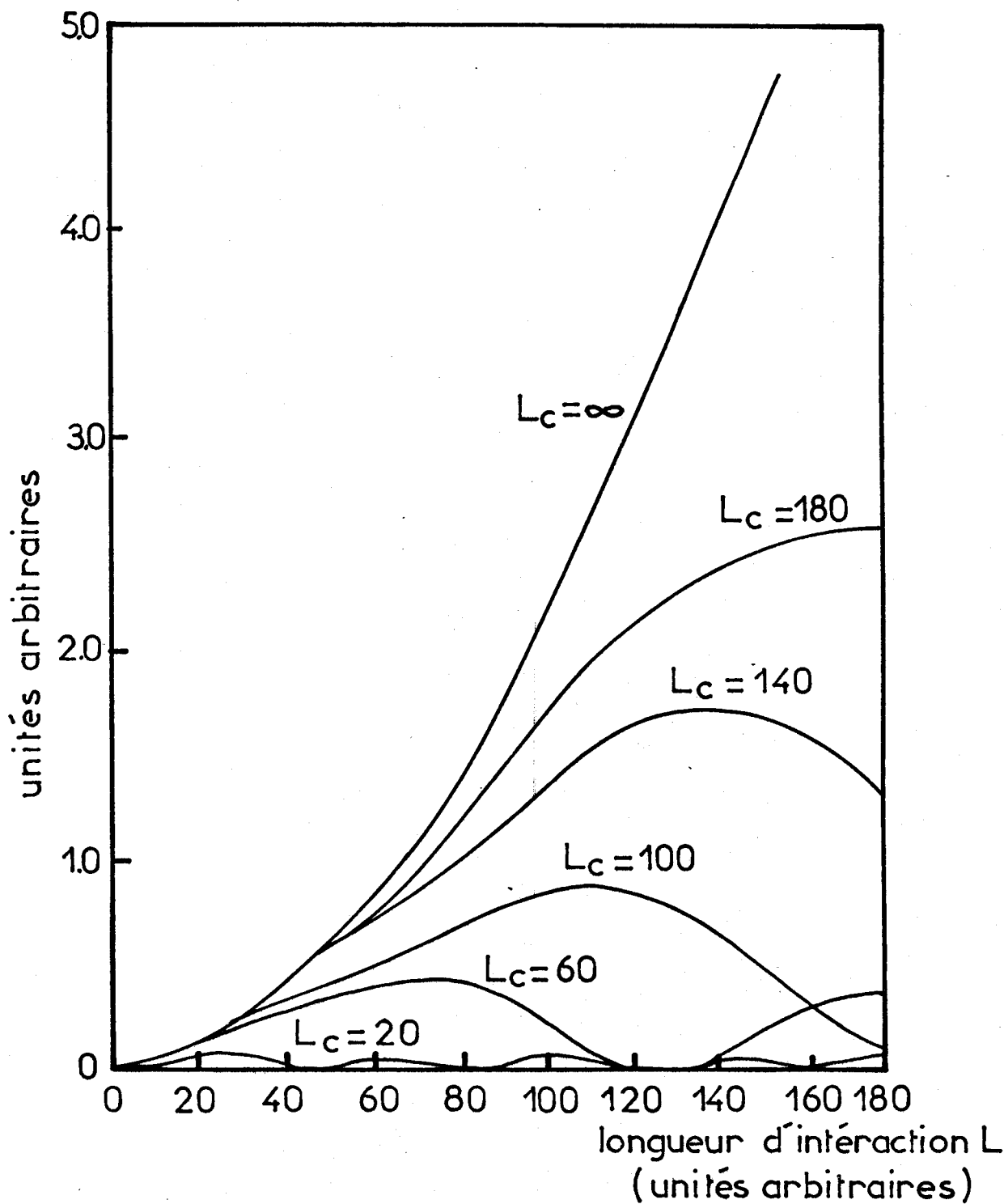


Fig:7 Courbe montrant l'efficacité de $P_{D.R.A.S.C.}$ en fonction de la longueur d'interaction.



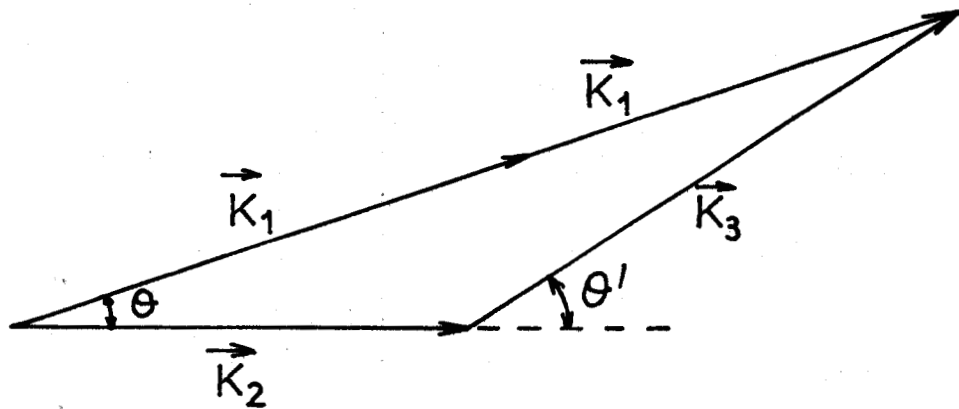


Fig:8 Schéma montrant la réalisation de l'accord de phase ($\Delta K = 0$)

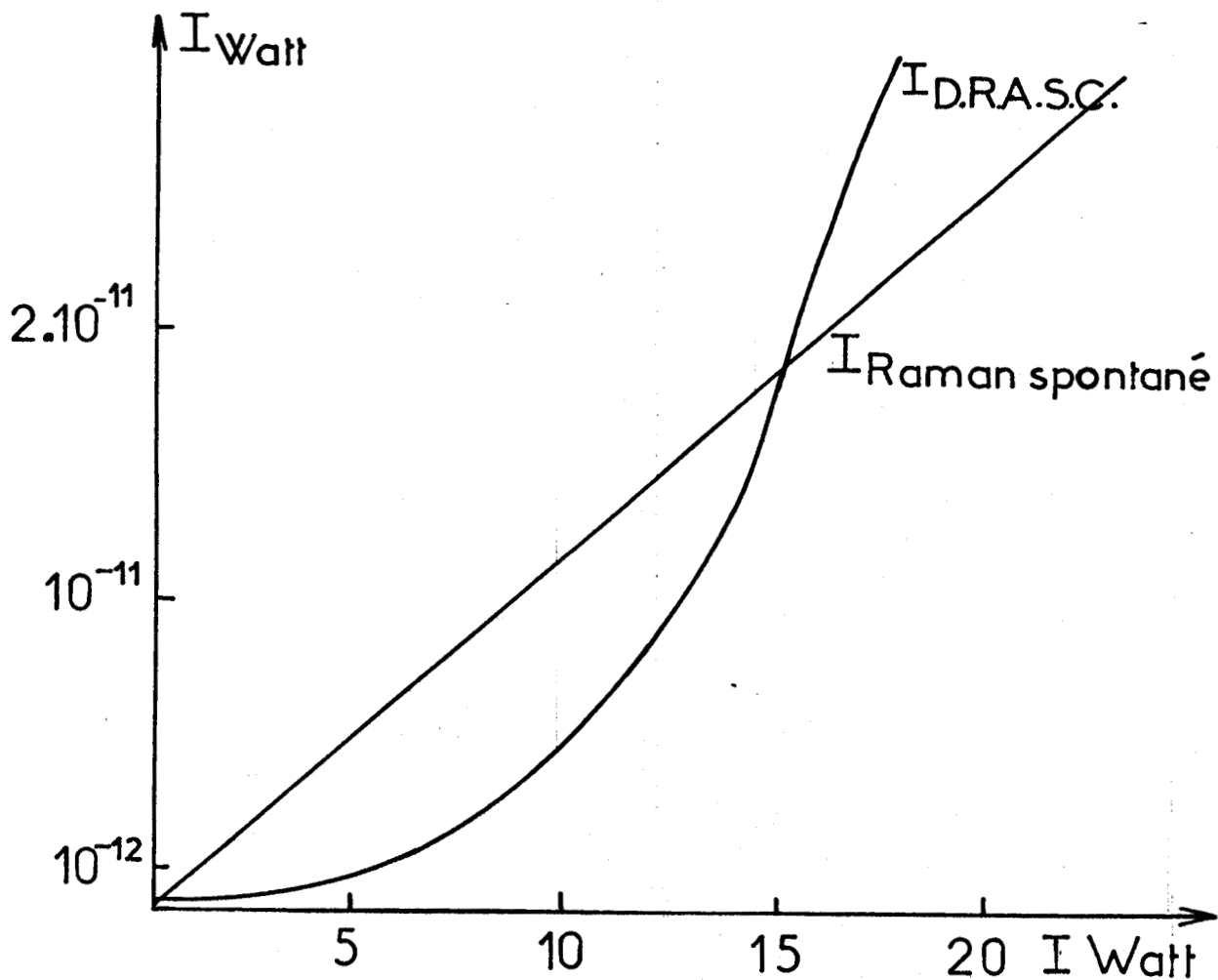


Fig:9 Schéma montrant l'efficacité du signal DRA S C et du Raman spontané.

- Avantages de la D.R.A.S.C. sur le Raman spontané :

- L'émission de la D.R.A.S.C. se fait dans un angle solide très faible permettant un filtrage spatial simple ;
- le signal D.R.A.S.C. est plus intense ; HIRTH et coll. (17) ont montré que pour des puissances supérieures à 15 W, le signal D.R.A.S.C. de l'azote de l'air était supérieur au signal dû au Raman Spontané (fig. 9) ;
- grande sensibilité de la D.R.A.S.C. sur des composés à faible pression ($\approx 10^{-10}$ atm) ;
- possibilité d'avoir une très haute résolution ($< 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) quand on effectue une analyse point par point, ceci étant rendu possible grâce aux qualités excellentes de certains lasers ;
- l'analyse en Anti-Stokes de la D.R.A.S.C. permet de discriminer la fluorescence et l'émission spontanée de flamme, de plasmas, etc...

- Inconvénients de la D.R.A.S.C. :

- Le signal D.R.A.S.C. dépendant du carré de la puissance laser à la fréquence ω_1 et de la puissance du laser à la fréquence ω_2 , sera malheureusement trop sensible aux fluctuations des lasers permettant la création de ce signal.

Mais l'on peut éliminer cet inconvénient en utilisant une voie de référence et en faisant une moyenne point par point sur plusieurs impulsions laser et ceci sur toute la zone spectrale que l'on veut étudier. On peut de même utiliser une détection multicanale en effectuant de la D.R.A.S.C. large bande.

Mais en fait, le plus sévère inconvénient de la D.R.A.S.C. est dû au terme de la susceptibilité non résonnante χ_{NR} qui limite la détection des composés à étudier (10 ppm dans les gaz, 1 % en volume dans les solutions aqueuses).

-oo0oo-

- CHAPITRE II -

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Dans cette partie nous détaillerons le montage expérimental que nous avons mis en oeuvre afin d'obtenir des spectres D.R.A.S.C. dans les liquides. Ce chapitre comprend essentiellement trois parties ; les sources lasers de fréquence ω_1 et ω_2 , la platine de transfert permettant l'irradiation de l'échantillon et la création de l'onde Anti-Stokes, et le système d'analyse et de détection du signal Anti-Stokes à la fréquence ω_3 .

I. - LES SOURCES.

a) Le laser de pompage : (fig. 10)

La fréquence ω_1 est générée par un laser déclenché à solide, équipé d'un doubleur de fréquence. C'est un laser Y.A.G. Quantel du type NG.24. Il comprend trois parties :

- un oscillateur
- un système d'amplification
- un doubleur de fréquence.

1. - L'oscillateur :

Il comprend :

- une cavité résonnante composée de deux miroirs, un miroir à coefficient de réflexion voisin de 1 pour une longueur d'onde de 1,06 micron et un miroir de sortie semi-réfléchissant à la même fréquence à coefficient de réflexion de 4 % ;

- une tête oscillatrice (HH 305) à flash hélicoïdal comportant un barreau de Y.A.G. ($Y_3Al_5O_{15}$) taillé à angle de Brewster dont le temps de fluorescence est de 230 μs ;
- un interrupteur optique, composé d'une cellule de Pockels et d'un polariseur. Ce système permet d'obtenir des impulsions laser polarisées de durée 20 nanosecondes.

Le caractère monomode transverse TEM_{00} de l'impulsion laser est assuré par un diaphragme intra-cavité de 1,7 mm de diamètre.

2. - Le système d'amplification :

L'impulsion laser émise par l'oscillateur comprenant une cavité d'environ un mètre de long, est amplifiée à deux reprises par :

- une tête pré-amplificatrice HH 305 à flash hélicoïdal équipée d'un barreau de Y.A.G. ;
- une tête amplificatrice (SF 320-16) utilisée en double passage, le double passage étant assuré par un prisme taillé à l'angle de Brewster.

3. - Doubleur de fréquence

C'est un cristal qui sous l'action d'une onde électromagnétique de fréquence ω_0 est susceptible de générer une onde de fréquence double $\omega_1 = 2 \omega_0$. La création de cette onde à la fréquence ω_1 est un phénomène d'optique non-linéaire du deuxième ordre. Néanmoins, pour avoir un rendement de conversion important, il faut que ce cristal réponde à plusieurs critères :

- une susceptibilité $\chi^{(n)}$ du deuxième ordre importante
- une structure cristalline ne possédant pas de centre de symétrie
- une biréfringence importante
- une faible absorption dans la zone spectrale utilisée

1. Miroir à couches diélectriques
2. Cellule de Pockels
3. Tête oscillatrice (H H 305)
4. Sélecteur de mode transverse
5. Miroir de sortie
6. Tête préamplificatrice
7. Prisme double passage
8. Amplificateur (SF-320-16)
9. Lentille convergente ($f = 2995$)
10. Doubleur de fréquence

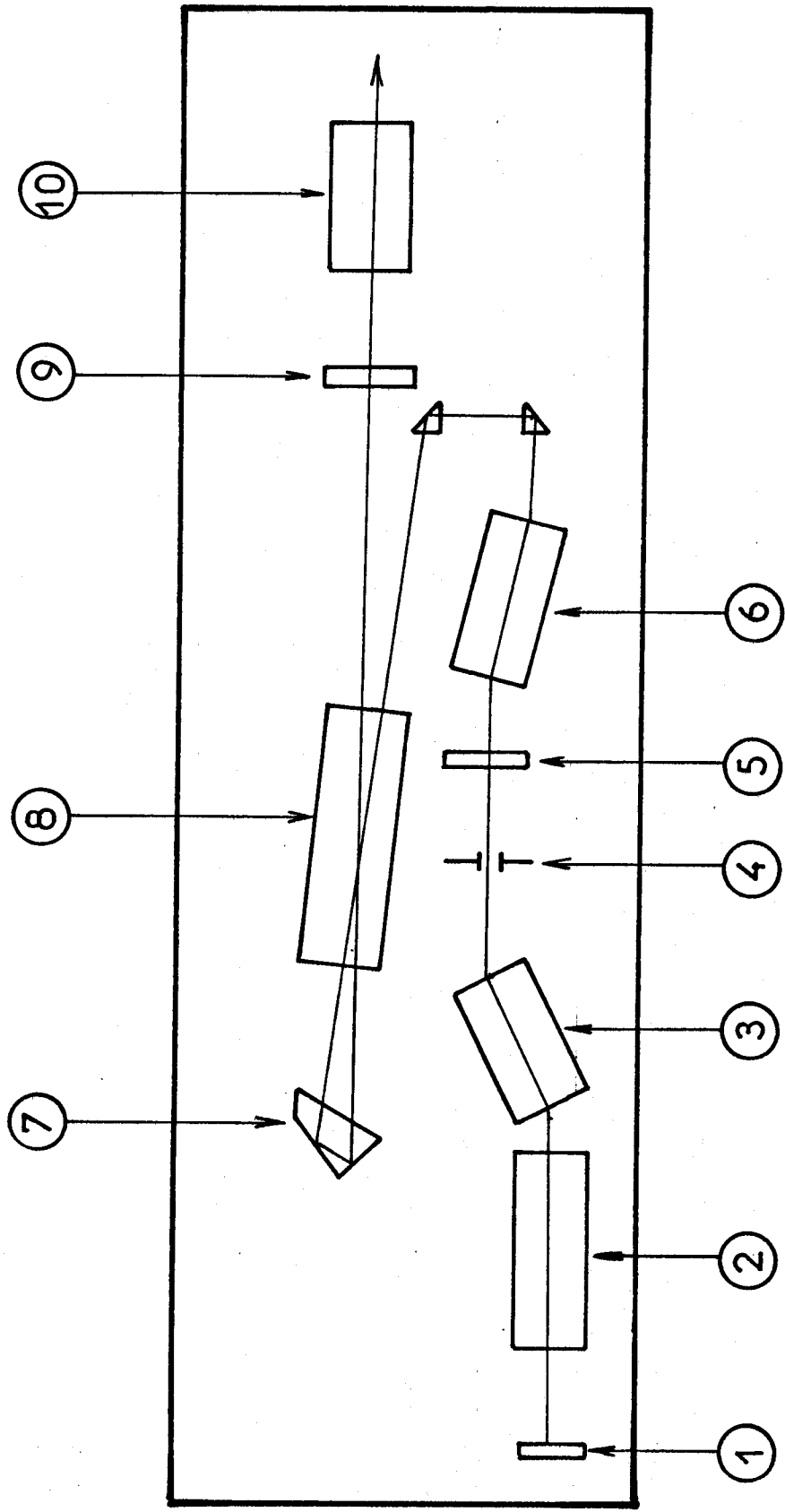


Fig:10 SCHEMA DU LASER YAG TYPE NG24 (QUANTEL)

- des bonnes propriétés mécaniques (facilité de taille)
- une bonne tenue aux fortes densités lumineuses.

C'est le cas du cristal utilisé ($K D_2 P O_4$) sur lequel on obtient une conversion maximale de la fréquence ω_0 ($\lambda = 1,06 \mu$) en la fréquence ω_1 ($\lambda = 0,532 \mu$) en orientant le cristal de telle manière que la vitesse de l'onde à la fréquence ω_0 dans le cristal soit égale à la vitesse de l'onde à la fréquence ω_1 dans le milieu. C'est l'accord de phase, les ondes à la fréquence ω_1 s'ajoutent.

Ceci est possible grâce à la biréfringence du cristal dans lequel est réalisée, à une longueur d'onde (ici $1,06 \mu$), l'égalité entre les deux valeurs de l'indice de réfraction (ordinaire et extraordinaire : $n_o = n_e$).

Les caractéristiques du laser sont résumées sur le tableau ci-dessous. Il est à noter que nous n'avons pas utilisé l'amplification due à la tête (SF 320-16) car l'utilisation du préamplificateur (HH 305) s'est avérée largement suffisante ($1,5 \text{ mJ}$ à 532 nm) pour pomper le laser à colorant et obtenir le signal D.R.A.S.C. à la fréquence ω_3 .

	Oscillateur ($1,06 \mu$)	Amplificateur $1,06 \mu$	Doubleur $0,532 \mu$
Energie	20 mJ	4 J	1,2 J
Durée de l'impul- sion	15 ns	15-20 ns	15-20 ns
Divergence		0,4 mrad	0,4 mrad
Stabilité en éner- gie sur 90 % des tirs	$\pm 8 \%$	$\approx \pm 8 \%$	$\approx 10 \%$
Fréquence de répétition	0,5 Hz	90 s	

Tableau donnant les caractéristiques du laser Y.A.G.

b) Le laser à colorant :

Nous avons comme objectif de construire un laser accordable en fréquence pompé par le laser Y.A.G. et ayant une largeur spectrale importante (supérieure à 10 Å, afin de pouvoir effectuer de la D.R.A.S.C. large bande.

La technique de la D.R.A.S.C. large bande consiste (fig.11) à focaliser dans un échantillon deux faisceaux lasers. Le premier émettant une raie fine de fréquence ω_1 , le second une bande large centrée sur la fréquence ω_2 de la raie de vibration du composé à étudier et dont la largeur spectrale $\Delta\omega_2$ est nettement supérieure à la largeur de cette raie. On observe alors l'image spectrale de la raie Anti-Stokes à la fréquence centrée en $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ et de largeur spectrale $\Delta\omega_3$. Cette technique présente l'avantage de fournir en une seule impulsion laser, l'image d'une région spectrale $\Delta\omega_2$ dans le domaine Anti-Stokes à condition d'utiliser une détection multicanale.

Afin de pouvoir réaliser cette condition, nous avons essayé plusieurs montages de lasers à colorant à large bande comportant comme sélecteurs intra-cavité différents réseaux (1200 tr/mn et 600 tr/mn) et nous avons finalement préféré utiliser un prisme.

Sur le tableau ci-dessous, nous donnons les largeurs spectrales obtenues par notre laser à colorant en utilisant, soit un réseau gravé à 600 traits par millimètre utilisé en Littrow dans l'ordre 1, soit un prisme comme élément dispersif.

	⋮ Réseau 600 tr/mn ⋮	⋮ Prisme ⋮
Largeur spectrale du colorant	4 Å	30 Å

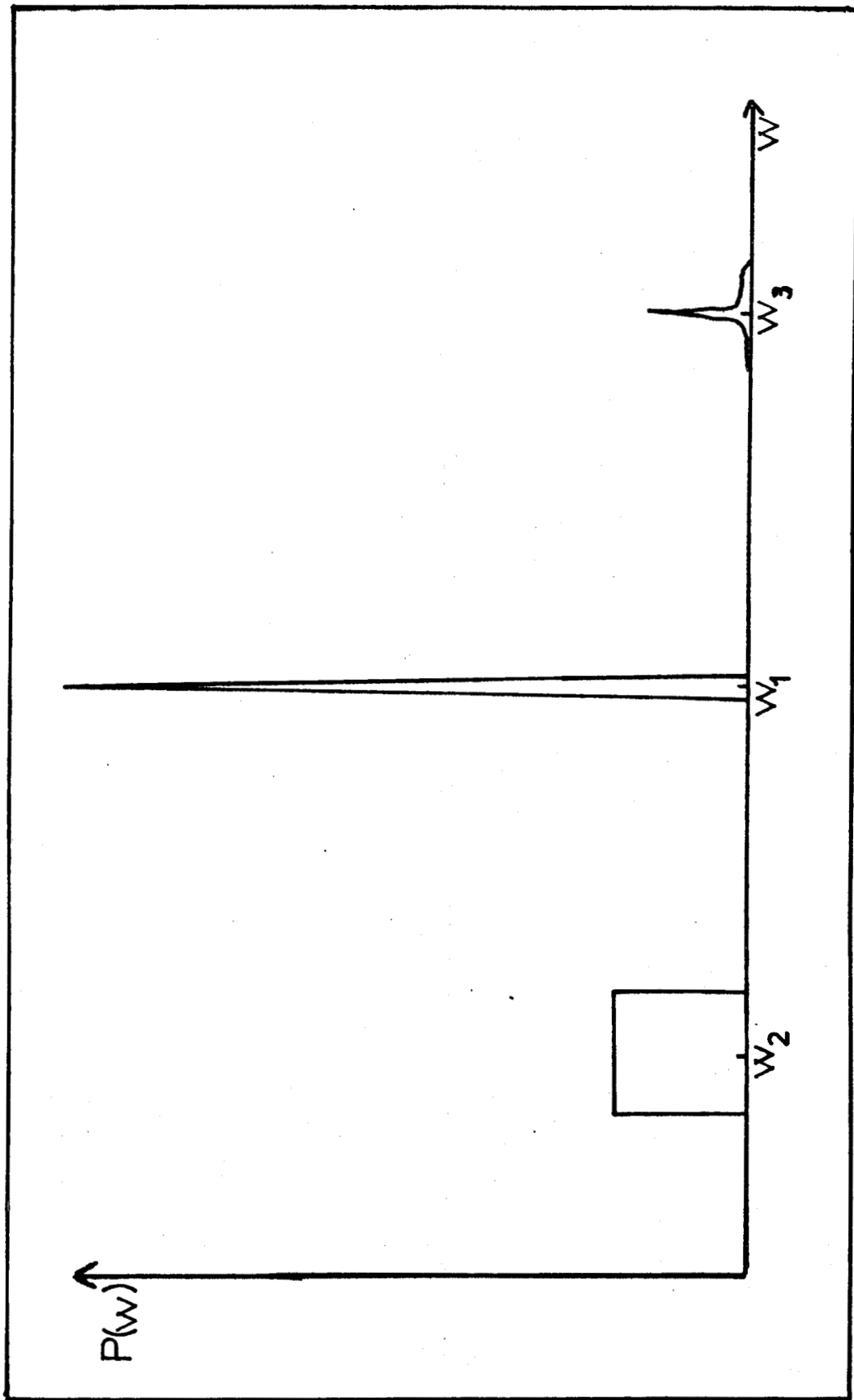


FIG: 11: PRINCIPE DE L'EXCITATION LARGE BANDE



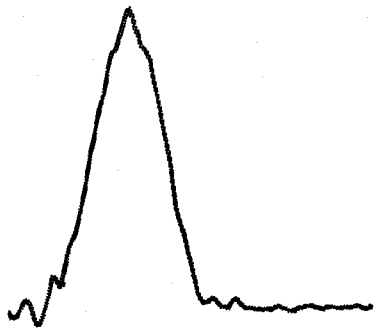


Fig:12 Profil spectral du laser à colorant .Largeur: 4 Å

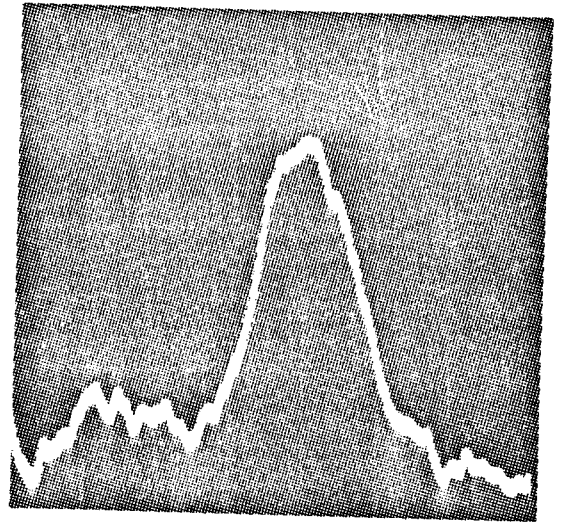


Fig:13 Profil du laser à colorant largeur 20 Å

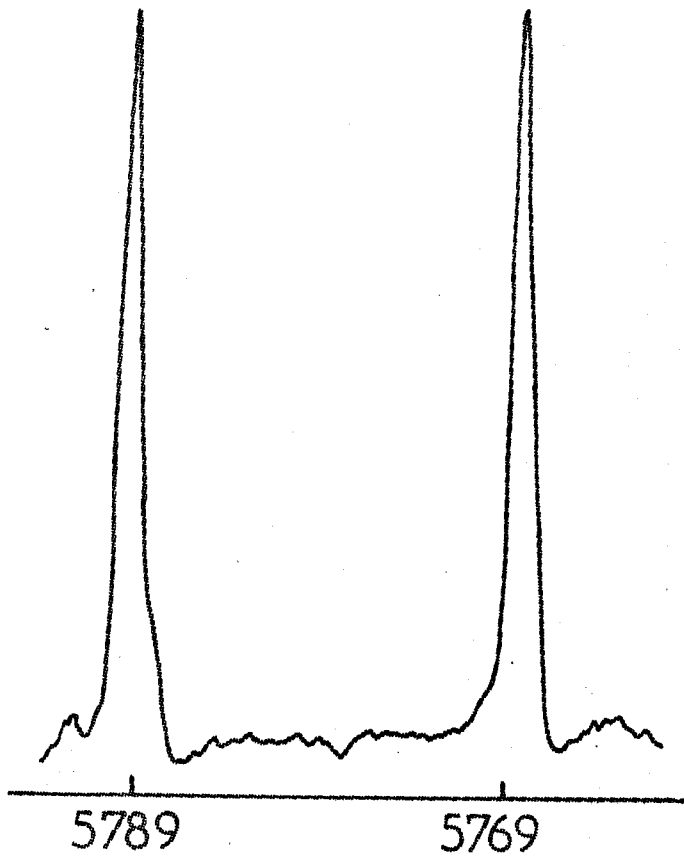


Fig 14

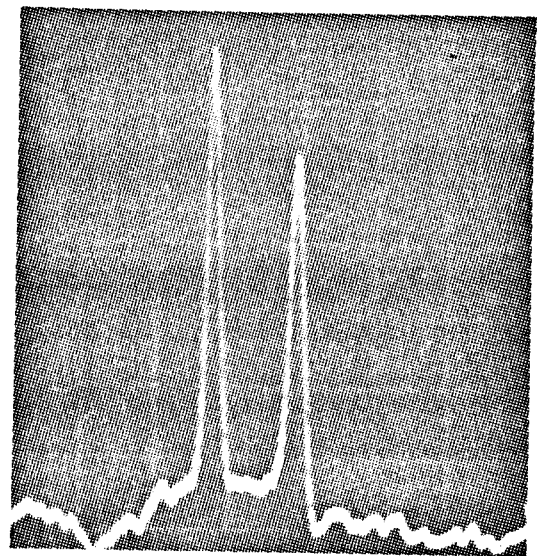


Fig 15

Doublet du mercure



Sur les figures 12 et 13, nous montrons le profil spectral du faisceau laser à colorant dans la région spectrale 575 nm - 580 nm obtenu avec le réseau 600 tr/mn et le prisme. Dans les deux cas, nous avons comparé ces largeurs spectrales avec le doublet jaune d'une lampe à mercure dont les deux raies sont distantes de 20 Å (fig. 14 et 15).

Nous avons donc réalisé un laser à colorant à bande spectrale supérieure à 10 Å. Nous avons employé une technique de pompage quasi-longitudinal. Nous avons optimisé l'énergie et la qualité du faisceau laser à colorant en utilisant une cavité de 30 cm de long. La modulation théorique due à la structure des modes est alors de $0,02 \text{ cm}^{-1}$. Le laser est composé de :

- un miroir R_{max} dans la zone spectrale 530 nm - 640 nm ;
- un diaphragme intra-cavité ;
- un prisme permettant le réglage en longueur d'onde du colorant ;
- une cuve à colorant dont les faces en quartz inclinées à angle de Brewster permettent d'obtenir une polarisation verticale du faisceau laser ;
- un miroir M_{min} de coefficient de transmission 50 % dans la zone spectrale 530 nm - 640 nm et de rayon de courbure $R = 50 \text{ cm}$;
- une lentille L_1 extra-cavité de focale $L = 50 \text{ cm}$ afin de corriger la divergence du faisceau laser.

Nous avons utilisé deux colorants, la Rhodamine 6.G et la Rhodamine B afin d'explorer des régions spectrales différentes.

II. - PLATINE D.R.A.S.C. (fig. 16)

a) Création du signal D.R.A.S.C. :

Sachant que pour les liquides, l'angle d'accord des phases est de l'ordre du degré, un système simple comportant deux miroirs M_1 et M_2 et une lentille convexe L_2 , s'est montré suffisant pour optimiser le signal D.R.A.S.C.

Les miroirs M_1 et M_2 sont fixés sur des supports permettant un réglage fin de translation et de rotation, et la lentille L_2 sur un support réglable uniquement en translation. On règle en un premier temps le parallélisme des faisceaux aux fréquences ω_1 et ω_2 à l'aide des réglages de rotations des miroirs M_1 et M_2 . Puis on effectue une translation du miroir M_1 afin de faire varier la distance entre les faisceaux des deux lasers. Le réglage de translation de la lentille L_2 ne sert qu'à positionner les faisceaux laser de fréquence ω_1 et ω_2 de part et d'autre du centre de cette lentille. L'angle d'accord de phase est égal à :

$$\theta^\circ \text{ en degré} = \frac{d}{F} \times \frac{180^\circ}{\pi}$$

d : distance des deux faisceaux de fréquence ω_1 et ω_2

F : focale de la lentille L_2

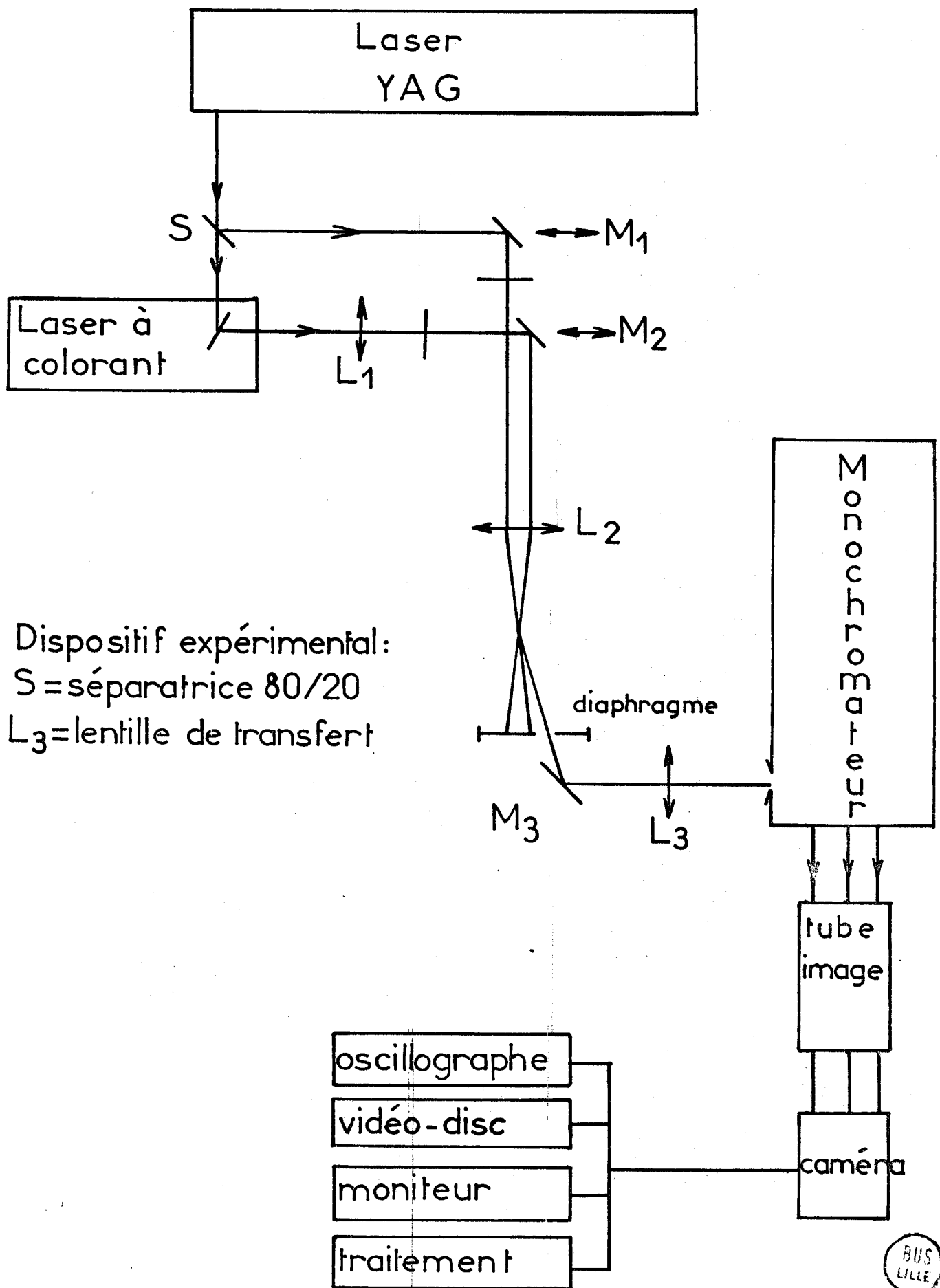


Fig:16 Schéma général du montage D.R.A.S.C.

La lentille utilisée a une focale de 200 mm. On a pu alors obtenir des angles pouvant varier de 0,6 à 3 degrés ; la limitation pour les angles faibles étant due aux diamètres des faisceaux aux fréquences ω_1 et ω_2 .

b) Positionnement du faisceau D.R.A.S.C. à la fréquence ω_3 :

La collection du faisceau D.R.A.S.C. et sa focalisation sur la fente d'entrée se sont avérées plus délicates. Elles s'effectuent à l'aide du miroir M_3 possédant des réglages de translation et de rotation. Un pré-réglage se fait, en supposant que l'angle d'accord de phase entre les faisceaux de fréquence ω_1 et ω_2 est égal à l'angle entre les faisceaux de fréquence ω_2 et ω_3 . Aussi, en réglant successivement, à l'aide du miroir M_3 , les faisceaux laser de fréquence ω_1 et ω_2 sur la fente d'entrée du spectrographe, en ayant pris soin de diminuer considérablement l'intensité de ces deux lasers, on déduit les variations d'angle et de translation du miroir M_3 , nécessaires à cette opération, que l'on reporte une seconde fois lorsque l'on positionne le faisceau D.R.A.S.C. sur la fente du spectrographe. Alors le signal doit apparaître sur la chaîne de détection. On effectue ensuite un affinement de proche en proche à l'aide des miroirs M_1 et M_3 et de la lentille L_2 . Il est à noter qu'il faut s'assurer préalablement que les faisceaux de fréquence ω_1 et ω_2 , le centre des lentilles L_2 et L_3 , la fente du spectrographe et le centre du réseau du spectrographe sont dans un même plan horizontal.

III. - DETECTION DU SIGNAL D.R.A.S.C.

Comme nous l'avons précisé précédemment, il est nécessaire pour analyser toute la région spectrale intéressante en une impulsion laser, d'utiliser un spectrographe couplé à un détecteur multicanal. Nous avons donc à cet effet, étudié un montage pouvant jouer le rôle de monochromateur et de spectrographe en y adaptant un détecteur multicanal.

a) Réalisation d'un monochromateur-spectrographe :

Pour pouvoir analyser spectralement un signal lumineux, un monochromateur comporte généralement :

- une fente d'entrée ;
- un système dispersif ;
- une fente de sortie.

Comme élément dispersif, notre monochromateur est équipé d'un réseau holographique concave. Ces réseaux ont été mis au point par la Société JOBIN-YVON depuis déjà quelques années. Ils sont réalisés à partir d'un système d'interférence produit par deux points sources issus d'un même laser, enregistré sur une couche photosensible. Un traitement chimique de développement et une métallisation sous vide de cette surface permettent d'obtenir alors un réseau par réflexion.

Ces réseaux présentent de nombreux avantages sur les réseaux gravés. Parmi ceux-là, ils possèdent un taux de lumière parasite très

faible. En effet, ils permettent d'éliminer les images fantômes dues aux défauts de périodicité du pas du réseau et une grande partie de la lumière parasite créée par les irrégularités de gravures. D'autre part, l'enregistrement des franges d'interférence sur des surfaces sphériques a permis d'obtenir des réseaux concaves qui suppriment les optiques collimatrices, source également de lumière parasite.

Il existe plusieurs types de réseaux (type I, II, III, IV). On les différencie par la position des points d'enregistrement.

Les réseaux que nous avons utilisés sont des réseaux du type III (fig.17) à 1200 tr/mn et 2000 tr/mn. Un des points sources permettant l'enregistrement des franges d'interférence est au centre de courbure. La théorie montre alors que le réseau est rigoureusement stigmatique pour trois longueurs d'onde.

De même, il existe plusieurs configurations de fonctionnement :

- La configuration spectrographe (fig. 17)

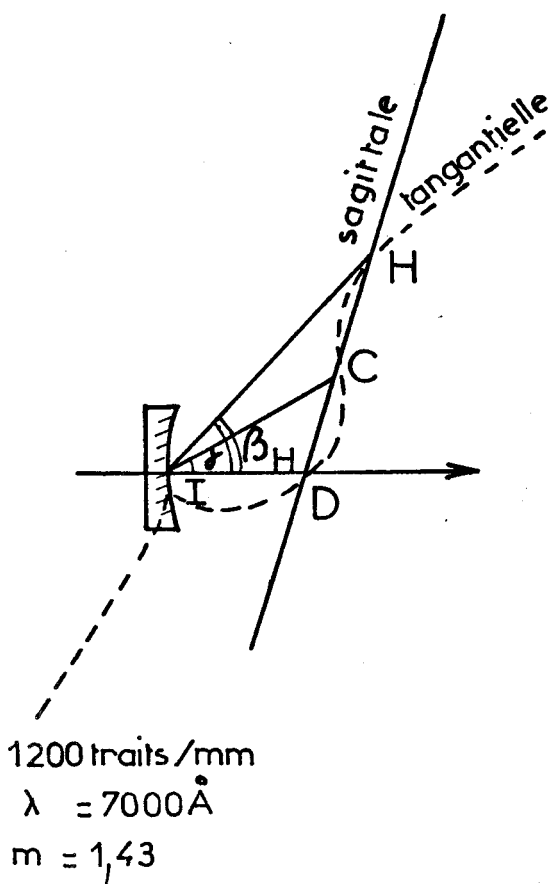
Dans ce montage, la fente d'entrée du spectrographe est au centre de courbure et l'angle d'incidence α est nul. La focale sagittale a la propriété d'être une droite ;

- La configuration en autocollimation (spectromètre)

Il existe deux possibilités d'arrangement (fig. 18 a. et b)

Dans le montage A, le plan défini par les rayons incidents et diffractés est perpendiculaire aux traits du réseau. L'angle d'incidence " α " est égal à l'angle de diffraction.

position de la source points de stigmatisme	D	C	H
D	0 Å	4880 Å	7000 Å
C	4880 Å	9760 Å	11850 Å
H	7000 Å	11850 Å	14000 Å



D: centre de courbure du réseau
 $ID = R = 500 \text{ mm}$

D, C, H: points de stigma

λ_H : longueur d'onde de stigmatisme en H

λ_0 : longueur d'onde servant à l'enregistrement du réseau

$\lambda_H = m \lambda_0$ (quand la source est en D) et

$\sin \gamma = \frac{\lambda_0}{a}$, $DC = \frac{R}{m}$, $DH = m \cdot R$

avec:

a = pas du réseau

R = rayon de courbure du réseau

$\lambda = 4880 \text{ \AA}$



Fig:17 Caractéristiques du réseau "90HC 51 III" montage en spectrographe.

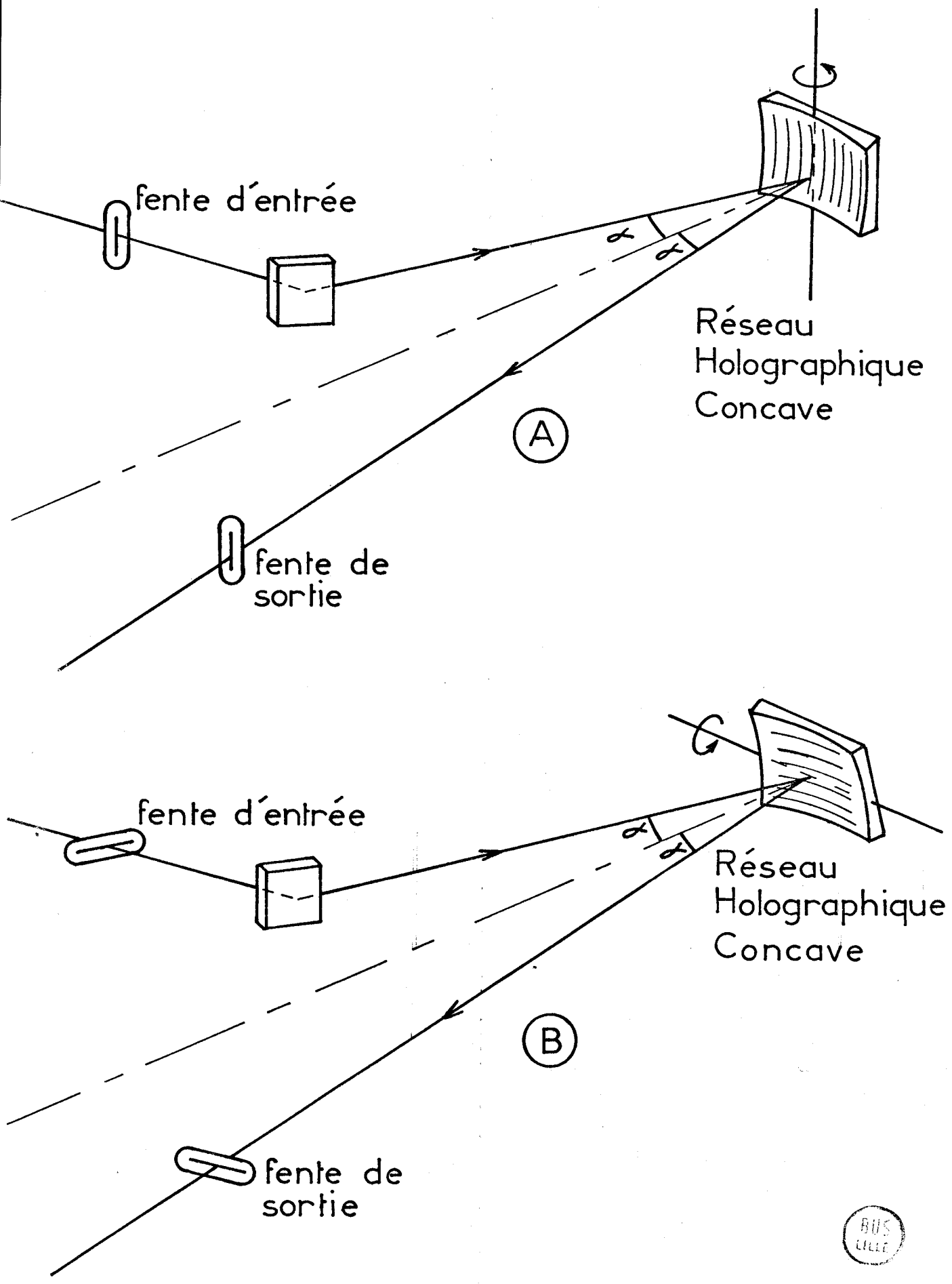


Fig. 18 Arrangements en autocollimation

BUS
LILLE

Dans le montage B, ce plan est parallèle aux traits du réseau, on a toujours l'égalité entre l'angle d'incidence et l'angle de diffraction.

Dans la configuration en autocollimation, la sagittale est une hyperbole.

Nous nous sommes servis des études menées par M. LECLERCQ (27) et P. BISSON (28) pour adapter les réseaux holographiques que nous possédions.

Ces auteurs ont montré que le montage B en autocollimation était le mieux adapté à la spectrographie. Ils ont souligné, de plus, l'importance de l'angle " α " qui doit être aussi faible que possible afin d'éviter les déformations et l'astigmatisme.

b) Analyseur multicanal :

Bien que la photographie sur plaque sensible soit théoriquement suffisante pour enregistrer l'émission D.R.A.S.C., nous avons préféré un détecteur multicanal plus élaboré. Ces détecteurs ont été utilisés depuis longtemps dans le laboratoire et une étude systématique en a été récemment présentée par H. TOURBEZ (29). Cette détection présente l'avantage d'être plus sensible que la photographie et de permettre l'utilisation de système électronique de traitement de signal. Elle est constituée d'un tube intensificateur d'images, d'un récepteur secondaire et d'un dispositif de visualisation.

1. - Tube intensificateur (fig. 19) :

Un tube intensificateur est un récepteur photoélectrique. La lumière issue du spectrographe est collectée sur une mosaïque de fibres optiques qui transfèrent l'image sur une photocathode réalisant la conversion de l'image optique en une image électronique. Les électrons ainsi créés sont accélérés et focalisés par un champ électrique et viennent frapper un écran fluorescent, la conversion électron-photon s'effectue avec un gain supérieur à 1 et les photons émis sont transférés par des fibres optiques à la photocathode suivante. Le processus d'amplification peut se reproduire plusieurs fois. Le tube que nous avons utilisé est un tube R.C.A. 4550 qui présente trois étages d'amplification. La focalisation des images électroniques est assurée électrostatiquement.

2. - Récepteur secondaire (fig. 20) :

L'image obtenue à la sortie du tube intensificateur est focalisée, à l'aide d'une optique de transfert à grande ouverture ($f/0,95$), sur l'entrée, constituée de fibres optiques, d'un tube analyseur. Cette caméra du type S.E.C. comprend une photocathode, une cible en chlorure de potassium sur support d'aluminium, et un canon à électron.

Les photoélectrons émis par la photocathode du tube sont accélérés et viennent heurter la cible de KCl, une émission d'électrons secondaires se produit et la cible se charge positivement de façon proportionnelle aux flux d'électrons éjectés. Une restabilisation du potentiel de la cible est assurée par un balayage périodique de celle-ci, réalisé par

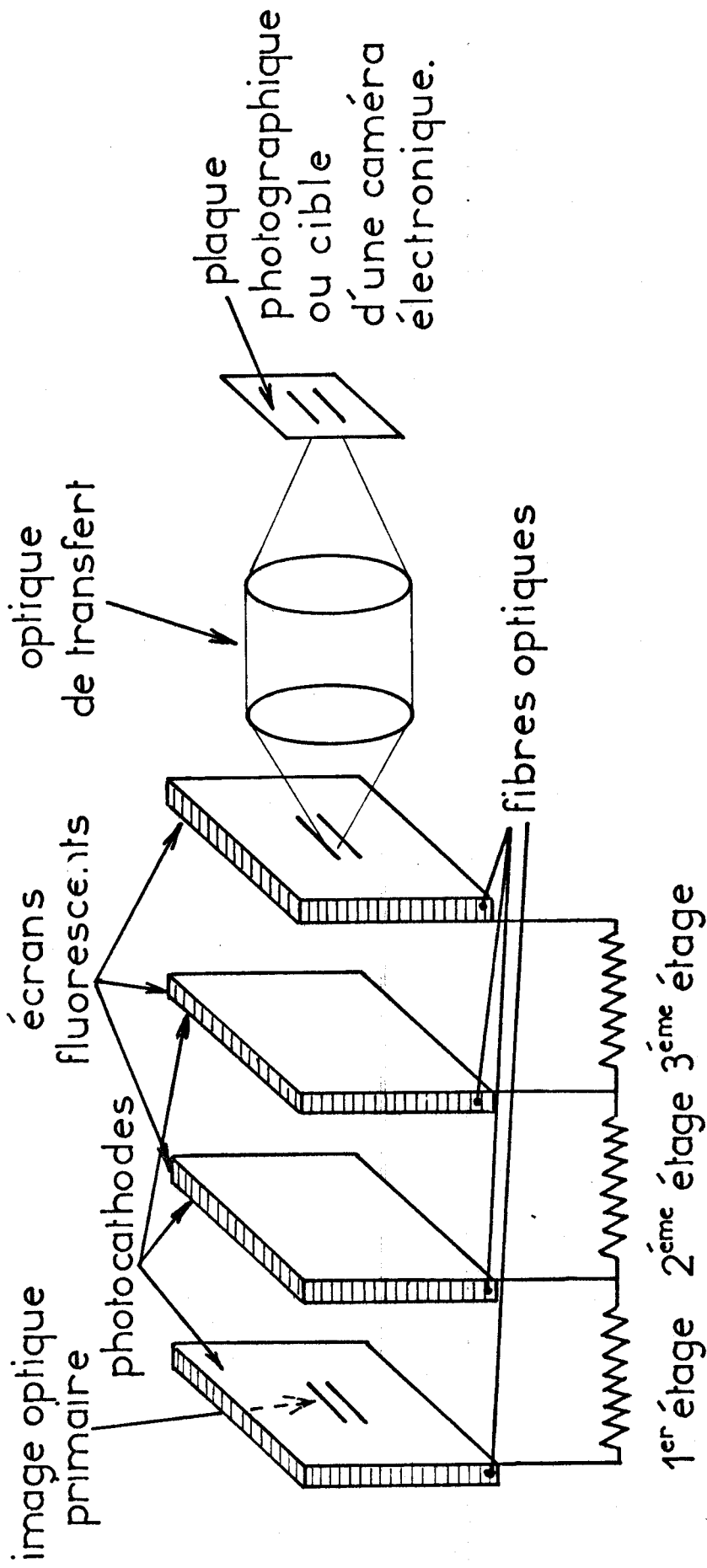


Fig: 19 Tube intensificateur d'images

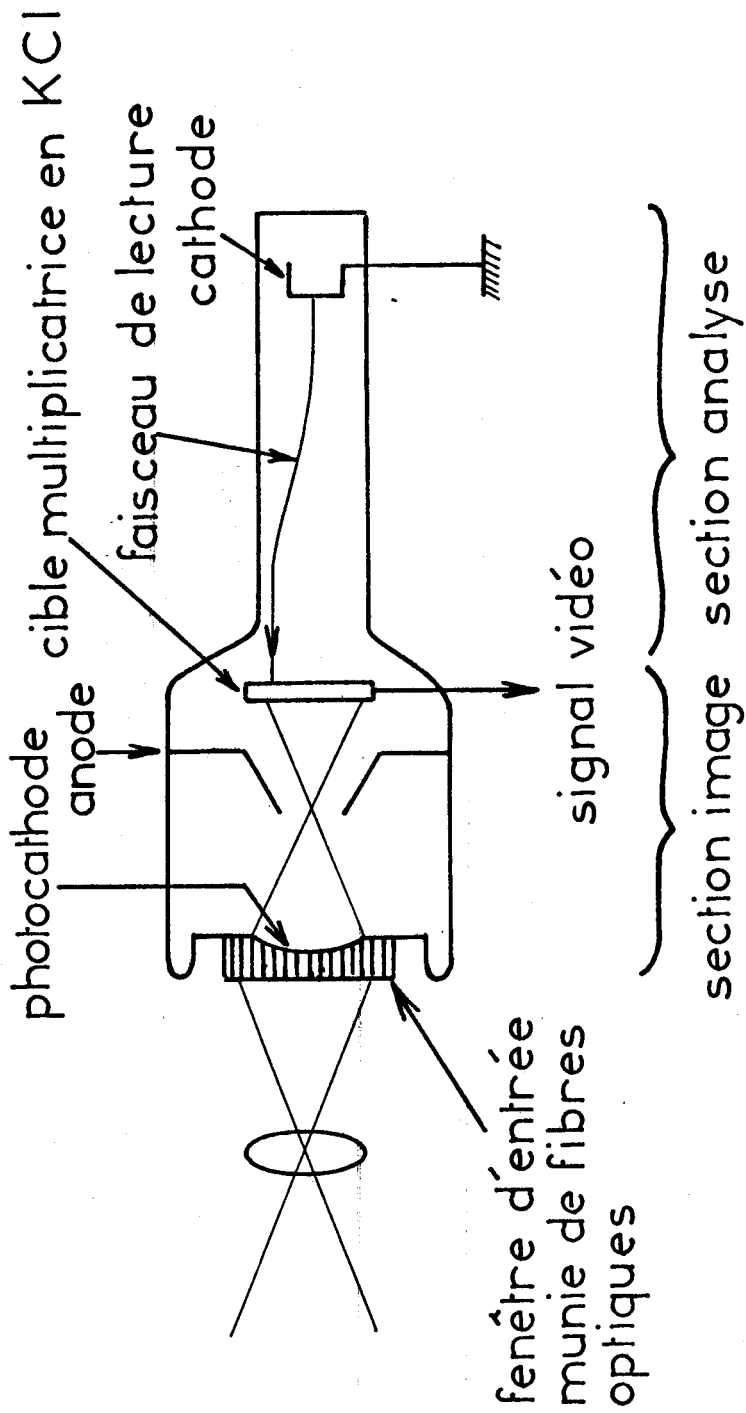


Fig: 20 Schéma de principe du VIDICON S.E.C.



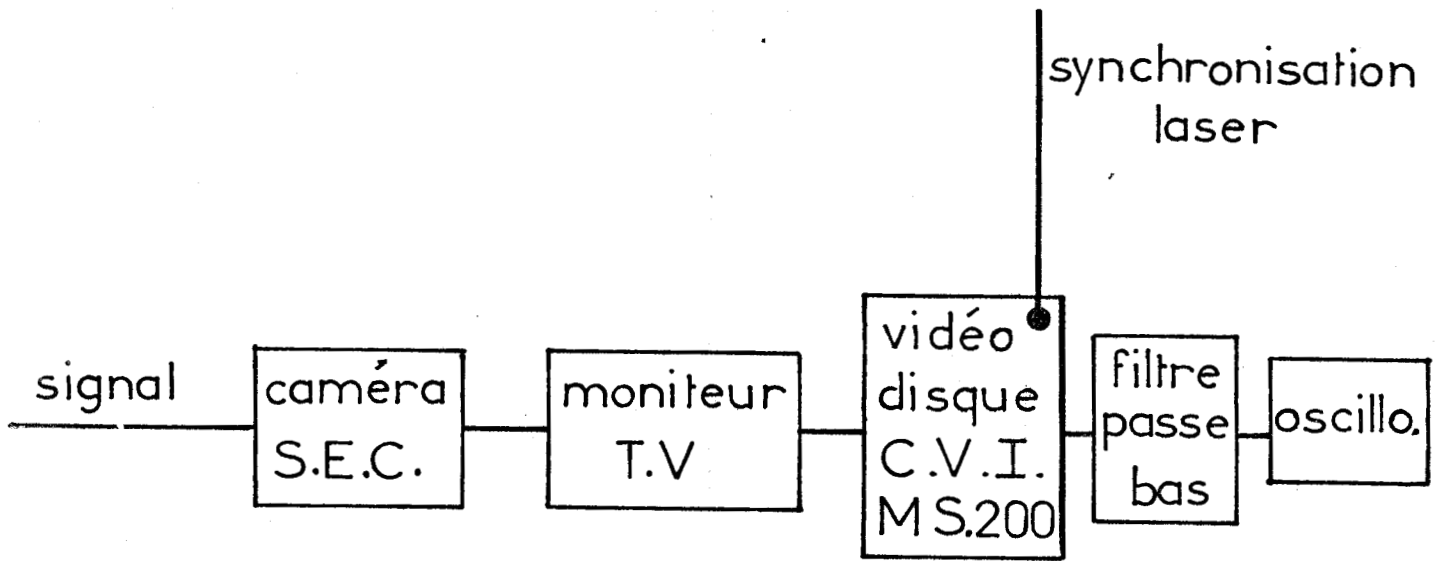


Fig:21 Schéma du dispositif de visualisation du signal D.R.A.S.C.

déflexion magnétique d'un faisceau d'électrons. L'impulsion du courant qui en résulte en chaque point de la cible est transmise et visualisée sur un moniteur de télévision ou un oscilloscope.

3. - Dispositif de visualisation (fig. 21)

Pour analyser le signal obtenu sur la cible de la caméra, nous nous sommes servis d'un système de mémorisation (vidéo-disque C.V.I. M.S.-200). La mémoire de base est un disque magnétique de 4 pouces de diamètre, tournant à la vitesse libre de 3600 tr/mn. Un système d'asservissement incorporé permet de réduire la vitesse de rotation de ce disque pour l'adapter à la fréquence (50 Hz) du signal délivré par la caméra lors de la lecture périodique de la cible. Par un bouton presseur, on déclenche le laser, le faisceau D.R.A.S.C. est alors imprimé sur la cible de la caméra ; l'enregistrement du signal de la caméra sur la mémoire magnétique est alors par cette commande, synchronisé avec le laser pour fixer cette image. L'enregistrement magnétique est ensuite lu en continu sur un moniteur de télévision. L'image du moniteur est alors transférée sur un oscilloscope afin de réaliser l'analyse spectrale de cette image. Nous avons pris soin d'utiliser un filtre passe-bas (filtrage de fréquences supérieures à 5 KHz) en vue d'éliminer les signaux parasites dus à la caméra.

CONCLUSION

Dans cette partie expérimentale, nous avons essayé de montrer comment, à partir d'un laser YAG, nous sommes parvenus à obtenir un signal D.R.A.S.C. et à le visualiser. Pour cela, nous avons appliqué à cette nouvelle spec-

troscopie, les techniques de détection utilisées dans le laboratoire afin de pouvoir effectuer de la D.R.A.S.C. large bande.

Nous présenterons dans les pages suivantes les principaux résultats que nous avons obtenus sur des composés liquides.

-00000-

- CHAPITRE III -

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION

I. - CONDITIONS D'ETUDE :

Nous avons essayé d'effectuer une étude expérimentale la plus générale possible de la spectroscopie D.R.A.S.C. large bande appliquée aux liquides. A cet effet, nous avons travaillé dans deux domaines spectraux différents.

Nous n'avons pas réalisé d'étude sur l'intensité du signal obtenu car comme nous le montrerons dans les résultats expérimentaux, une fluctuation d'intensité du laser de pompage à la fréquence ω_1 induit une fluctuation d'intensité sur le laser à colorant de fréquence centrée en ω_2 . Comme nous l'avons dit précédemment, l'intensité du signal D.R.A.S.C. est proportionnelle au carré de l'intensité de l'onde à la fréquence ω_1

et directement proportionnelle à l'intensité de l'onde à la fréquence ω_2 . Aussi, d'importantes fluctuations sont alors observées sur le signal Anti-Stokes. Il est possible de diminuer l'effet de ces fluctuations en intégrant plusieurs spectres D.R.A.S.C. sur la caméra. De même, il est envisageable de construire un laser accordable moins sensible aux fluctuations d'intensité du laser YAG en travaillant dans des conditions de saturation des colorants utilisés.

Dans les spectres que nous présentons, le profil des raies D.R.A.S.C., attendu théoriquement n'est pas respecté. En outre, nous ne mettons pas en évidence l'existence d'un minimum d'émission. Nous avons attribué cela à la faible dynamique de la détection.

Les conditions d'excitation pour l'obtention du signal D.R.A.S.C. correspondent à des énergies inférieures à 2 mJ pour le laser YAG. Comme la lame séparatrice S (fig. 16) a un coefficient de réflexion de 20 % sous une incidence de 45° , environ 80 % de l'énergie du laser YAG sert à pomper le laser à colorant. Le rendement de notre laser à colorant étant de l'ordre de 10 %, le signal D.R.A.S.C. a été créé à l'aide d'une puissance totale ne dépassant pas 0,6 mJ soit 400 μ J pour l'onde à la fréquence ω_1 et 200 μ J pour l'onde à la fréquence centrée en ω_2 .

Dans ce travail, nous avons voulu présenter la limite de détection de la D.R.A.S.C. de composés liquides. Nous verrons que malheureusement cette nouvelle méthode spectroscopique n'est pas bien adaptée à l'étude de milieux condensés, alors qu'elle donne de très bons résultats dans les milieux gazeux à faible pression. Nous présenterons donc des spectres D.R.A.S.C. de composés purs ainsi que de leur mélange. Nous montrerons que la fluorescence n'est pas une limitation pour cette spectroscopie et enfin nous ferons figurer des spectres de soluté dans différents solvants.

Remarque :

Pour ces expériences, nous nous sommes servis de deux réseaux holographiques différents pour disperser spectralement le faisceau D.R.A.S.C.. Aussi, afin d'éviter des confusions, nous avons noté les spectres par la lettre R_1 et R_2 signifiant que les spectres ont été obtenus respectivement avec un réseau 1200 traits/mn et un réseau 2000 traits/mn.

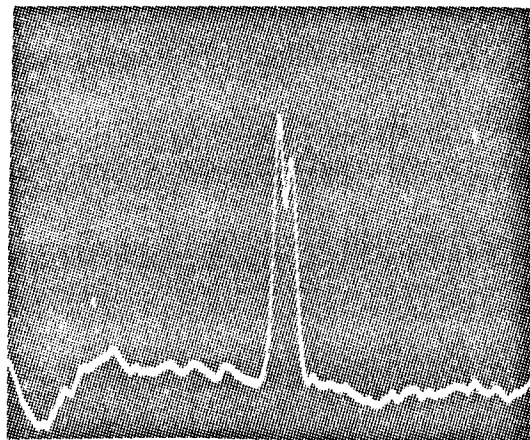
II. - SPECTRES D.R.A.S.C. DE COMPOSES PURS ET DE LEURS MELANGES :

a) Spectre de composés purs :

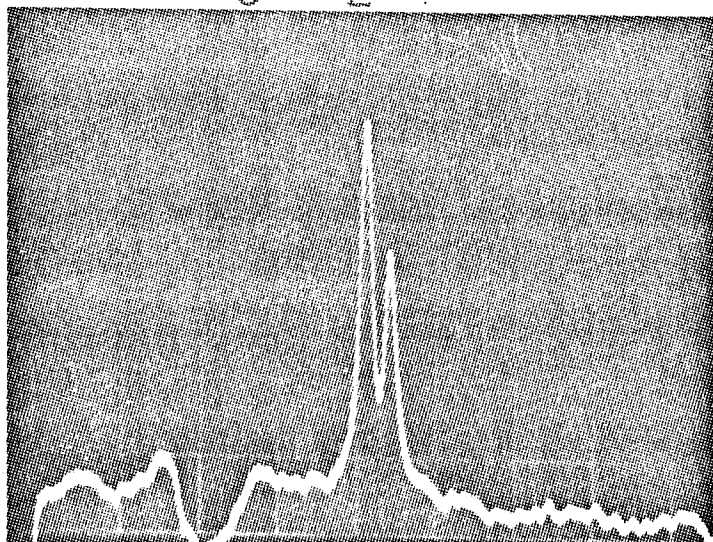
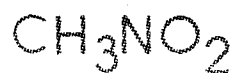
Nous avons photographié sur un oscilloscope les spectres de trois composés purs dans deux domaines spectraux différents. A l'aide de la Rhodamine 6 G, nous avons obtenu les spectres des raies à 1385 et 1405 cm^{-1} de CH_3NO_2 et ainsi que le spectre de la raie à 1345 cm^{-1} de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (fig. 22.a, 22.b et 23). Sur la figure 24, nous avons placé le spectre de la raie 2249 cm^{-1} de CH_3CN en utilisant de la Rhodamine B. Comme nous l'avons précisé précédemment nous n'observons pas le minimum d'émission annoncée théoriquement. Ces spectres ont été obtenus avec les puissances lasers les plus faibles. (environ $0,5 \text{ mJ}$ pour le laser YAG avant le pompage du laser à colorant).

b) Etude du spectre des raies 1385 cm^{-1} et 1405 cm^{-1} du nitrométhane pur en fonction de l'angle θ :

Nous avons fait varier l'angle d'accord de phase θ afin d'optimiser le signal D.R.A.S.C.. Travaillant à faible puissance du laser YAG,



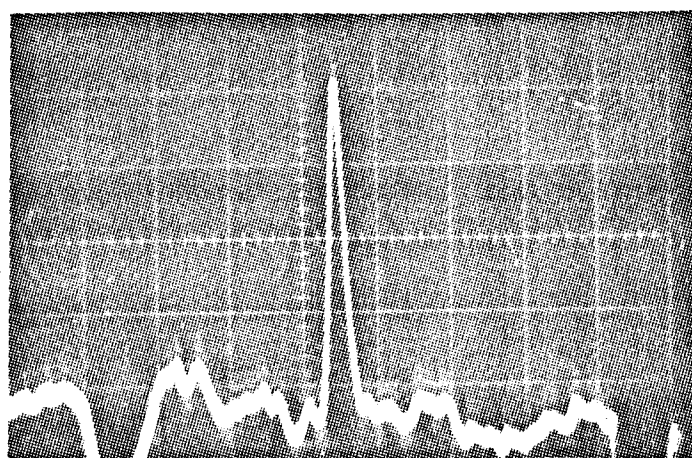
1405 1385 cm^{-1}



1405 1385 cm^{-1}

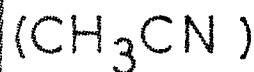
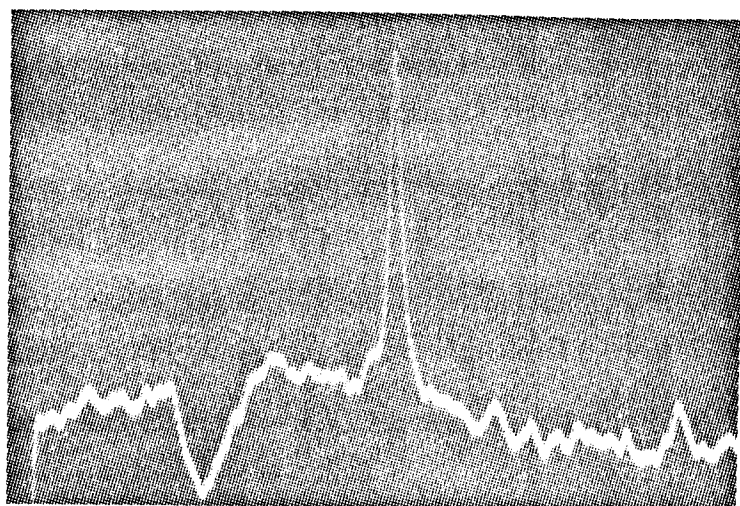
R₁ = Fig 22a

R₂ = Fig 22b



1345 cm^{-1}

R₂ = Fig 23

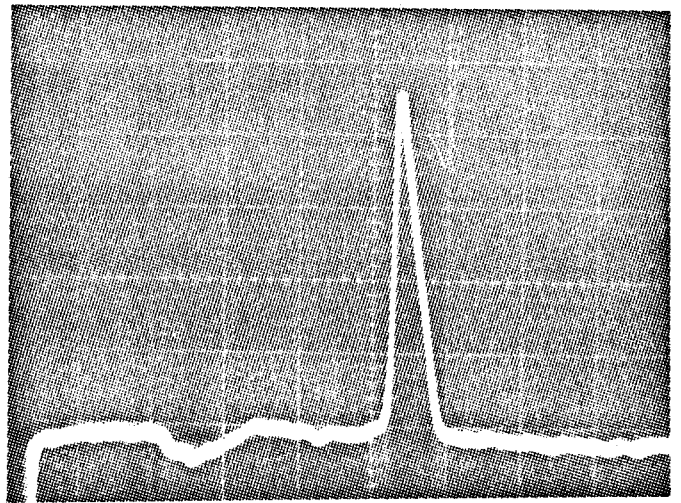


2249 cm^{-1}

R₂ = Fig 24



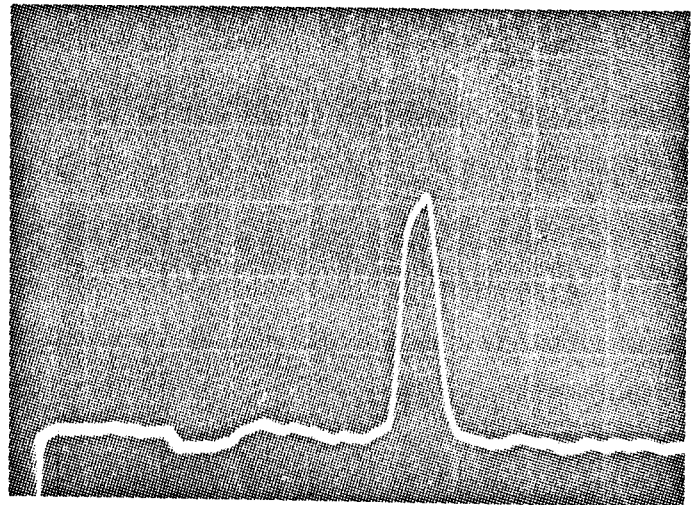
CH₃NO₂



R₁ = Fig 25a $\theta \approx 1,2^\circ$

1405 cm⁻¹

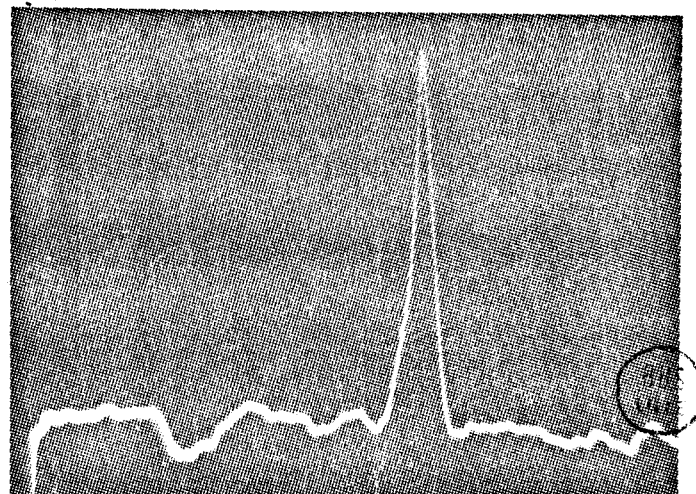
CH₃NO₂



R₁ = Fig 25b $\theta \approx 1,4^\circ$

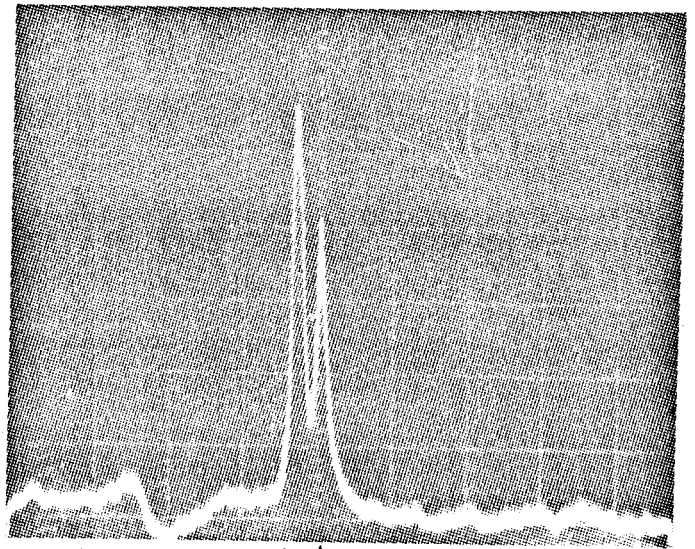
1345 cm⁻¹
1405 cm⁻¹

CH₃NO₂



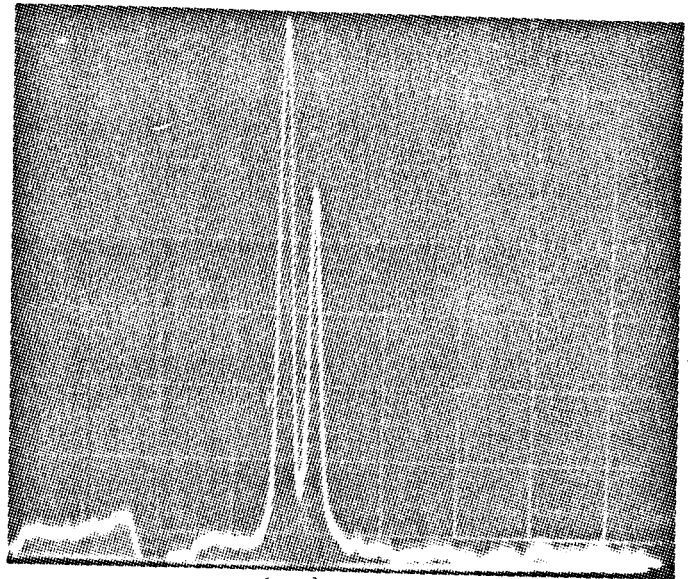
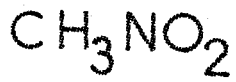
R₁ = Fig 25c $\theta \approx 1,6^\circ$

1385 cm⁻¹



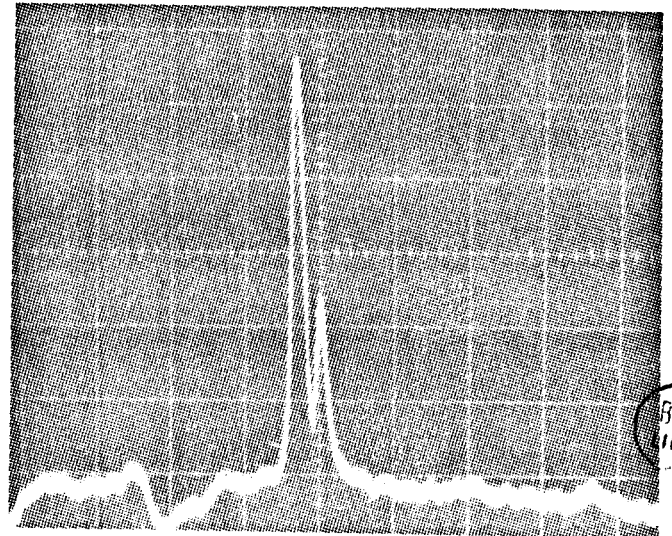
R₂ = Fig 26 a $\theta \approx 1,2$

1385 cm⁻¹
1405 cm⁻¹



R₂ = Fig 26 b $\theta \approx 1,4$

1325 cm⁻¹
1405 cm⁻¹



R₂ = Fig 26 c $\theta \approx 1,6$

1325 cm⁻¹
1405 cm⁻¹

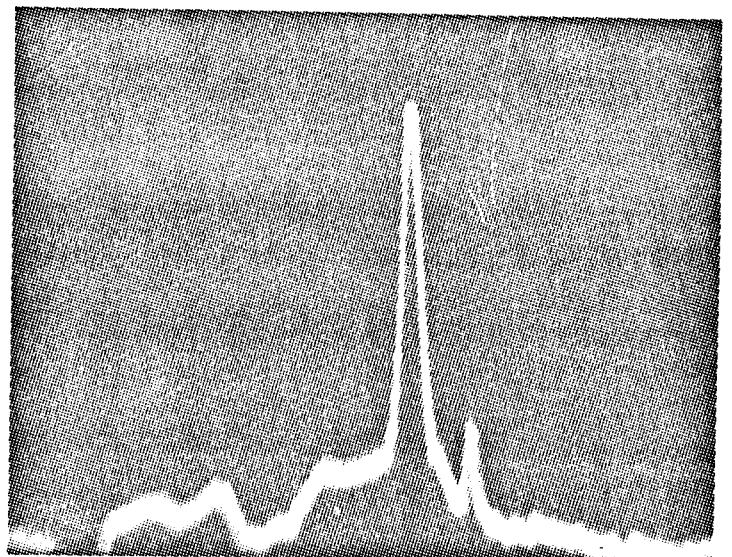
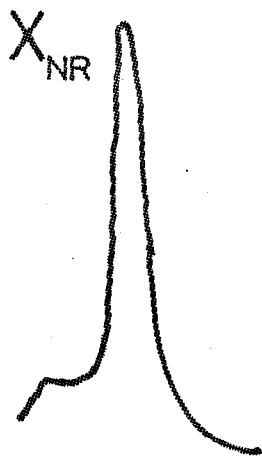
la reproductibilité en énergie des impulsions de ce laser et du laser à colorant est faible. Pour cette raison, a-t'il été difficile de donner une valeur précise de cet angle. Néanmoins, en augmentant progressivement la tension d'alimentation des lampes "flash" de la tête oscillatrice du laser YAG ainsi que celle de la tête préamplificatrice, et en admettant que l'accord de phase est réalisé au mieux lorsque l'on obtient un signal D.R.A.S.C. pour des énergies minimales du laser YAG, nous avons trouvé un angle $\theta = 1,4^\circ \pm 0,4^\circ$. Le calcul de cet angle a été effectué à partir de la distance séparant les deux faisceaux laser avant la lentille L_2 de focalisation ($f = 200$ mm). Nous nous sommes rendus compte qu'il était nécessaire d'utiliser une lentille L_2 achromatique, car comme le montrent les figures 25.a, b, et c, on peut, en faisant varier de quelques dixièmes de degré l'angle de focalisation, obtenir et cela de façon continue, des rapports d'intensité relatifs très différents entre les deux raies, 1385 cm^{-1} et 1405 cm^{-1} du nitrométhane.

L'emploi d'une lentille achromatique a attesté comme le montrent les figures 26.a, b, c, que les variations relatives d'intensité s'expliquent par le fait que les points de focalisation se déplacent avec la longueur d'onde de la bande spectrale du laser à colorant.

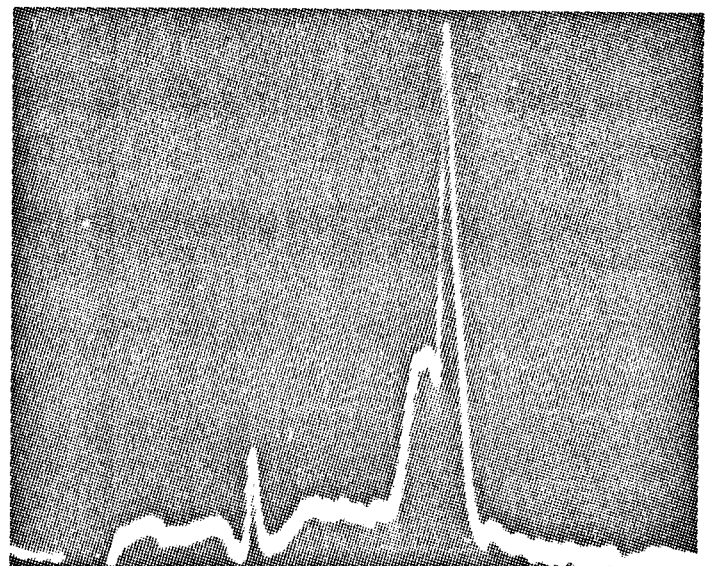
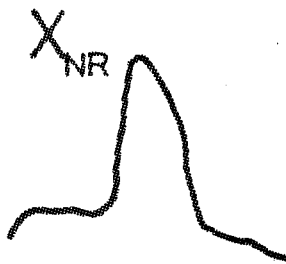
Il se peut qu'il y ait une légère variation relative d'intensité entre les deux raies du nitrométhane en fonction de l'angle θ comme l'exprime la théorie, mais la modulation d'amplitude de notre laser à colorant n'a pas permis d'essayer d'étudier expérimentalement ce phénomène.

c) Etudes des raies 1385 cm^{-1} et 1405 cm^{-1} de CH_3NO_2 en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant :

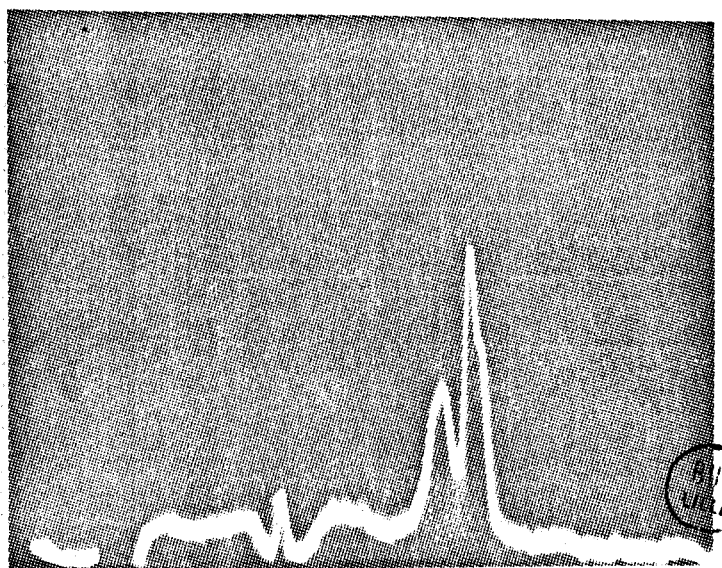
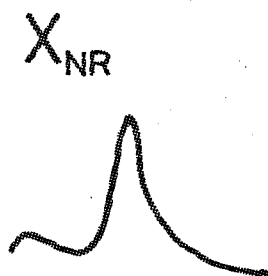
Sur les différentes figures (27.a,b,c,c',d,e) nous montrons les variations des spectres D.R.A.S.C. des raies de CH_3NO_2 en fonction de la longueur d'onde. Nous avons fait varier la longueur d'onde du laser à colo-



$R_1 = \text{Fig 27a}$



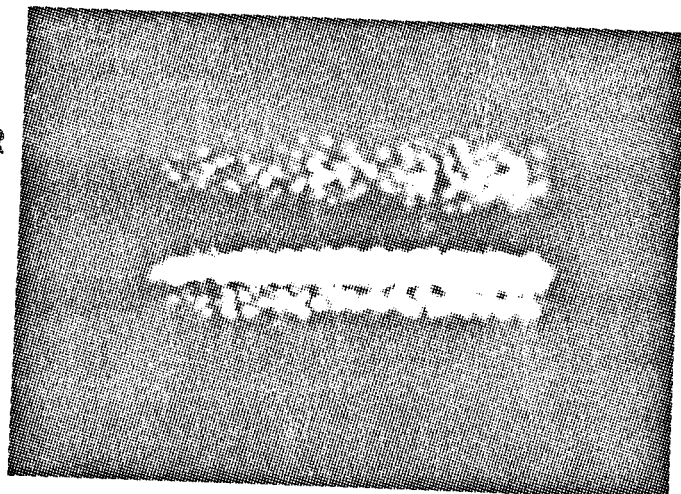
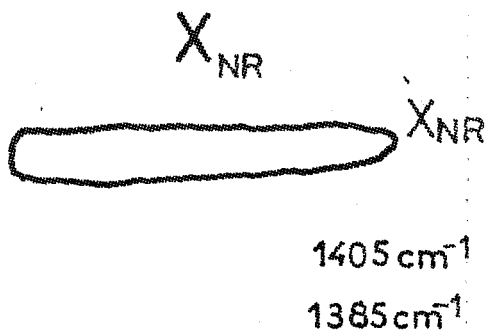
$R_1 = \text{Fig 27b}$



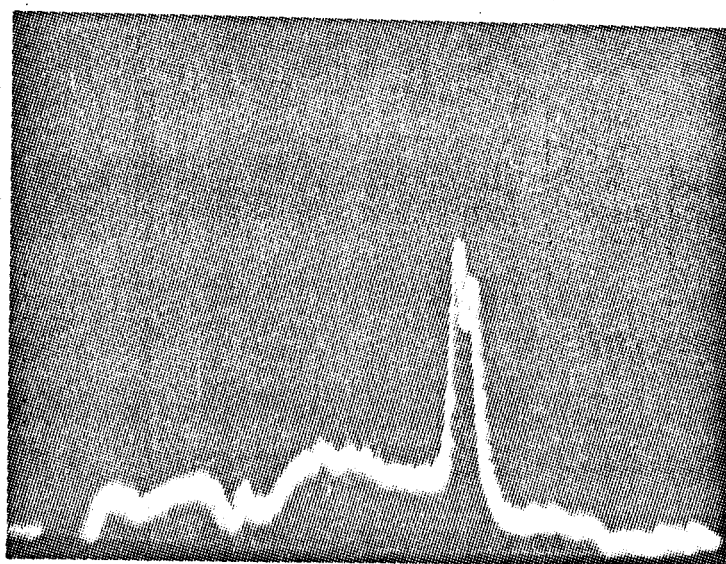
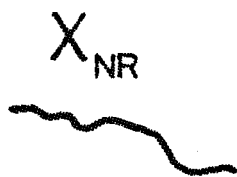
$R_1 = \text{Fig 27c}$

X_{NR} 1385cm^{-1}
 1405cm^{-1}

MS
USE

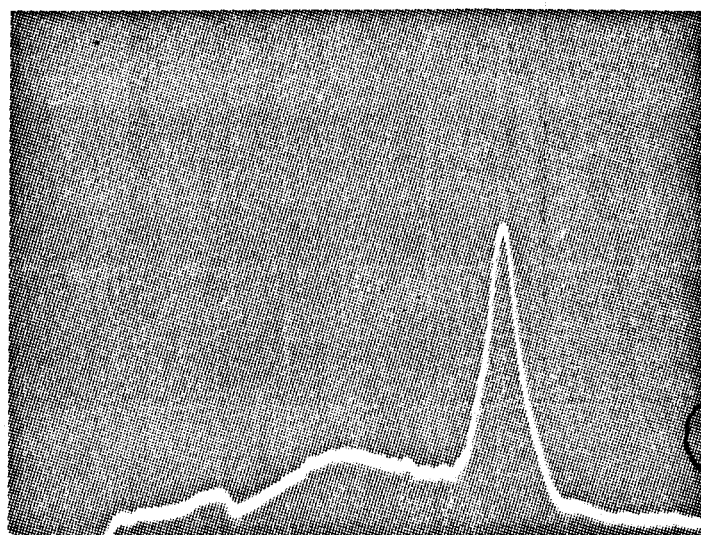
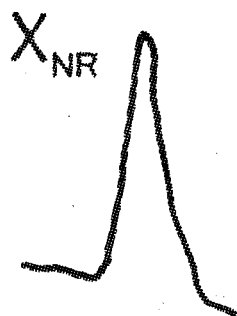


$R_1 = \text{Fig 27 c'}$



$R_1 = \text{Fig 27 d}$

1385 cm^{-1}
1405 cm^{-1}



$R_1 = \text{Fig 27 e}$

X'_{NR}

BUS.
VILLE

rant des hautes fréquences vers les basses fréquences. Il est à noter que tous ces spectres n'ont pas été réalisés avec les mêmes puissances des lasers de fréquence ω_1 et ω_2 . La raison en est que nous voulions montrer que l'interprétation des spectres expérimentaux obtenus ne peut se faire qu'après correction.

- *Figure 27.a :*

Le spectre a été obtenu avec les puissances laser les plus grandes (1 à 2 mJ pour le laser YAG avant le pompage du laser à colorant). Nous voyons apparaître du côté des hautes fréquences, l'émission due au fond non résonnant. Aux basses fréquences, nous discernons la raie 1405 cm^{-1} du nitrométhane ; la raie 1385 cm^{-1} est trop faible pour être détectée. C'est grâce à sa plus grande largeur spectrale que l'on peut distinguer du signal résonnant, l'émission du fond non résonnant, reflétant en Anti-Stokes la largeur spectrale du laser à colorant ;

- *Figure 27.b :*

Les puissances lasers sont plus faibles, on observe toujours l'émission du fond non résonnant, l'émission de la raie 1405 cm^{-1} est plus intense. A l'extrême gauche de la photographie, on observe une raie stimulée ;

- *Figure 27.c :*

On commence à observer un épaulement de la raie 1385 cm^{-1} sur la raie 1405 cm^{-1} ;

- *Figure 27.c' :*

Elle représente le même spectre observé sur le moniteur de télévision ;

- *Figure 27.d* :

Elle a été obtenue avec les puissances laser les plus faibles (0,5 mJ). Les deux raies 1385 et 1405 cm^{-1} du nitrométhane sont apparentes ;

- *Figure 27.e* :

Elle montre l'émission du fond non résonnant.

d) Limite de détection du nitrobenzène dans le nitrométhane :

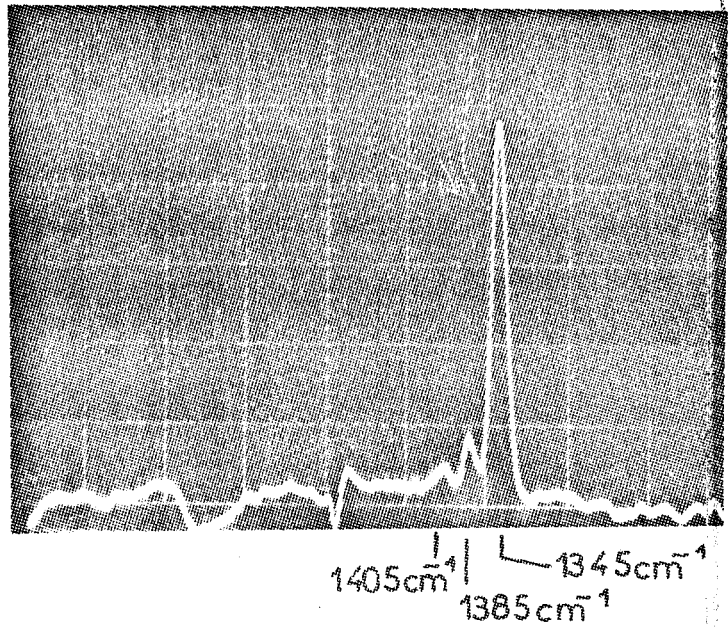
Sur les figures 28.a,b,c,d,e) nous montrons les spectres des raies 1405 cm^{-1} et 1385 cm^{-1} du nitrométhane et de la raie 1345 cm^{-1} du nitrobenzène. Nous avons effectué différentes dilutions afin de déterminer la limite de détection du nitrobenzène dans le nitrométhane. Nous avons fait varier les pourcentages en volume de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ dans CH_3NO_2 de 16,7 % à 2,5 %. La figure 28.c montre que l'on ne peut plus détecter la raie 1345 cm^{-1} du nitrobenzène à des concentrations inférieures à 2,5 % en volume de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

La figure 29 montre le spectre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ dans CH_3NO_2 en spectroscopie spontanée à une concentration en nitrobenzène de 1 % en volume, sa limite de détection en Raman spontané est donc inférieure à celle de la D.R.A.S.C.

On peut aussi remarquer que sur les figures 28.c et 30, représentant respectivement le spectre D.R.A.S.C. et le spectre en Raman conventionnel du même composé à une concentration identique (10 % en volume de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ dans CH_3NO_2), la raie à 1345 cm^{-1} du nitrobenzène est moins intense que la raie 1405 cm^{-1} du nitrométhane sur le spectre D.R.A.S.C. alors que sur le spectre Raman conventionnel, le rapport d'intensité de ces deux raies est inversé. On peut expliquer ceci par le fait que dans le spectre D.R.A.S.C.,

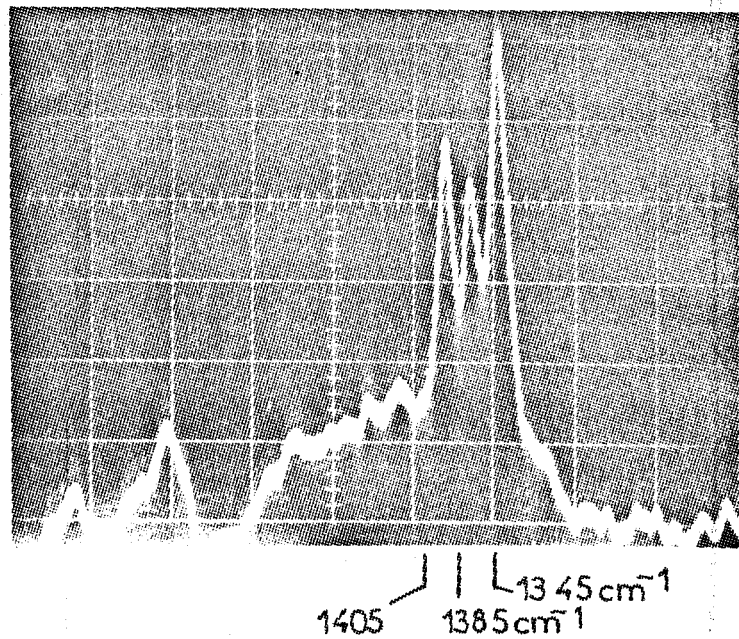
R₂ = Fig 28 a

C₆H₅NO₂ 16,7%



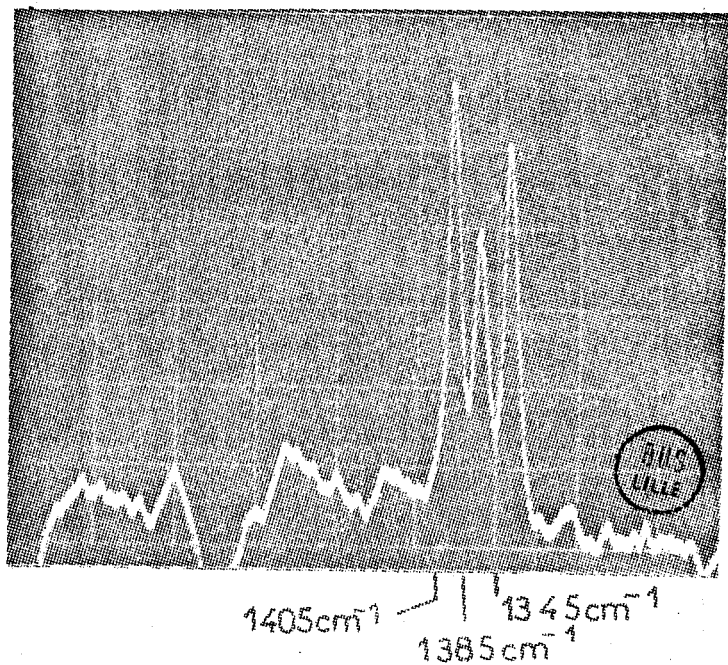
R₂ = Fig 28 b

C₆H₅NO₂ 12,3%



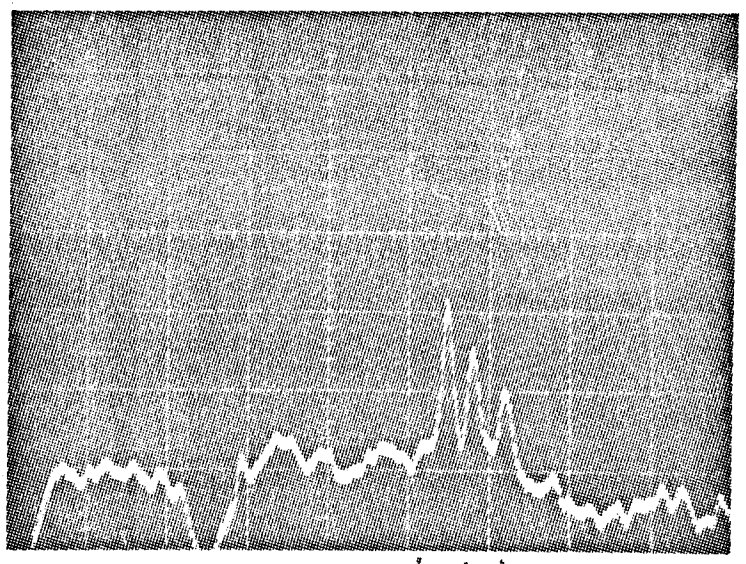
R₂ = Fig 28 c

C₆H₅NO₂ 10%



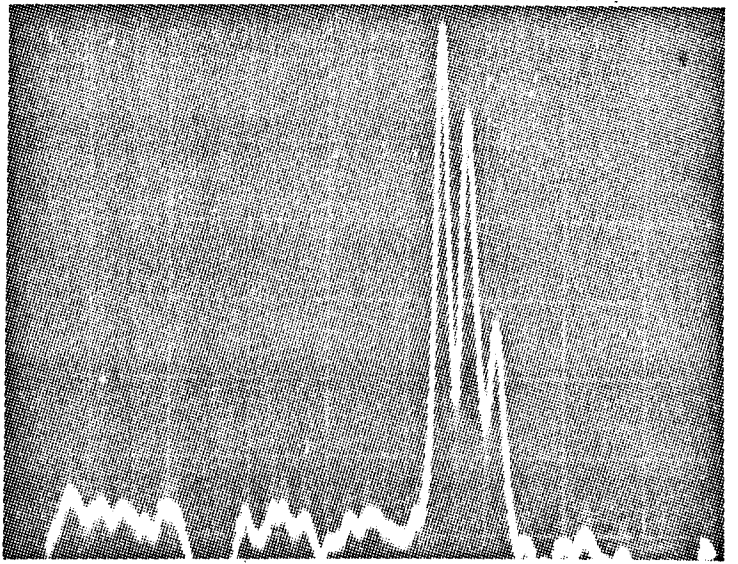
R₂ = Fig 28 d

C₆H₅NO₂ 7,5%



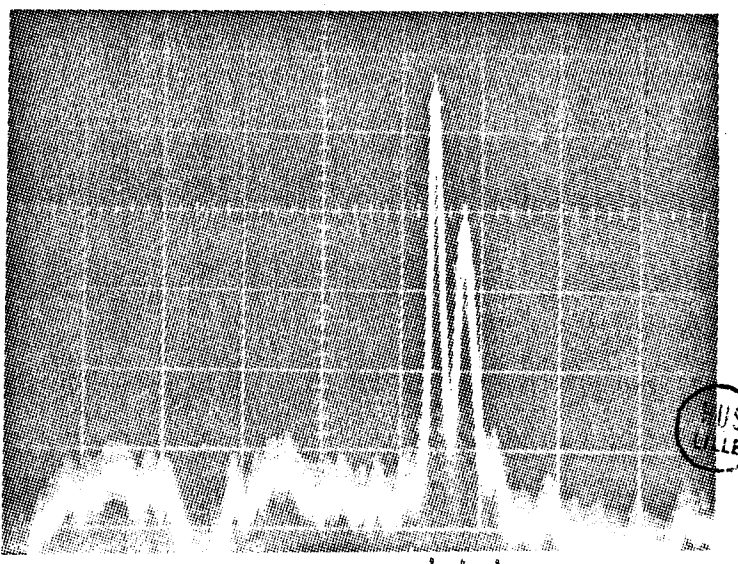
R₂ = Fig 28 e

C₆H₅NO₂ 5%



R₂ = Fig 28 f

C₆H₅NO₂ 2,5%



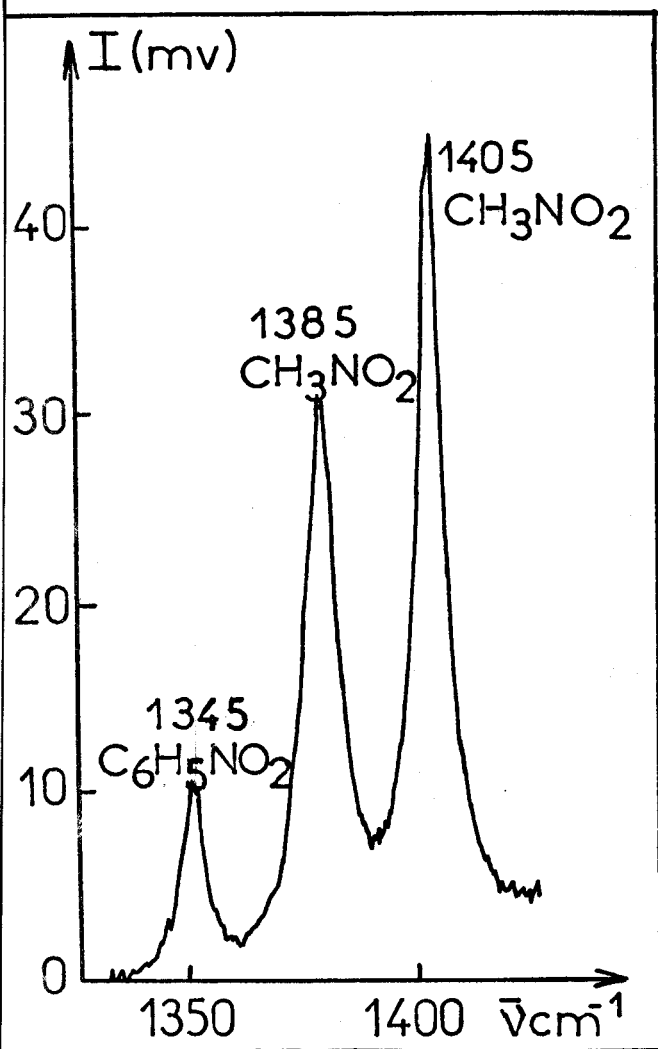


Fig: 29 (1% en volume)

Pl: 200mW

fente: 200 μ

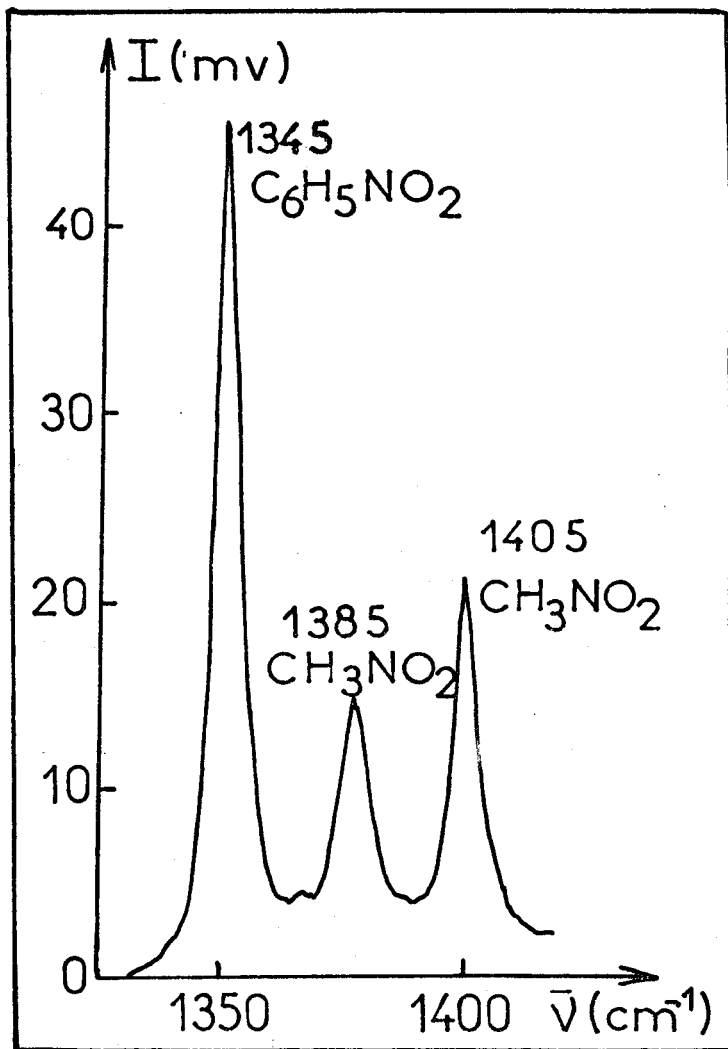


Fig: 30 (10% en volume)

Pl: 200mW

fente: 200 μ

Spectres Raman spontanés du Nitrobenzène dans le nitrométhane.

la largeur spectrale du laser à colorant est trop faible pour être à la fois centrée sur les raies du nitrométhane et sur celle du nitrobenzène. Aussi la raie 1345 cm^{-1} du nitrobenzène située sur le profil descendant de la bande spectrale du laser à colorant est moins exaltée en Anti-Stokes que les raies du nitrométhane. Si la largeur spectrale du laser à colorant était plus grande, la limite de détection du nitrobenzène dans le nitrométhane serait plus faible. Nous montrerons d'ailleurs plus loin que cette limite de détection est ramenée à 1 % en volume, lorsque l'on centre la largeur spectrale du laser à colorant sur la raie 1345 cm^{-1} du nitrobenzène.

e) Effet de la fluorescence :

Dans le nitrométhane, nous avons introduit une impureté présentant une fluorescence très intense (Rhodamine 6 G).

- La figure 31.a montre le spectre en Raman spontané de la région spectrale 1350 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} . On n'observe plus les raies à 1385 et 1400 cm^{-1} du nitrométhane ;
- La figure 31.b présente le spectre du nitrométhane sans Rhodamine 6 G dans la même zone spectrale. Ce spectre a été obtenu dans les mêmes conditions de puissance du laser (20 mW) que le spectre présenté sur la figure 31.a, avec toutefois une sensibilité de l'enregistreur 10 fois plus grande. Ceci prouve que le doublet du nitrométhane ne peut être observé en Raman spontané en présence d'une émission de fluorescence intense ;
- La figure 32 montre que le spectre D.R.A.S.C. n'est pas entaché par la fluorescence de la Rhodamine 6 G. Ceci s'explique par l'analyse en Anti-Stokes et par la direction du faisceau en D.R.A.S.C.

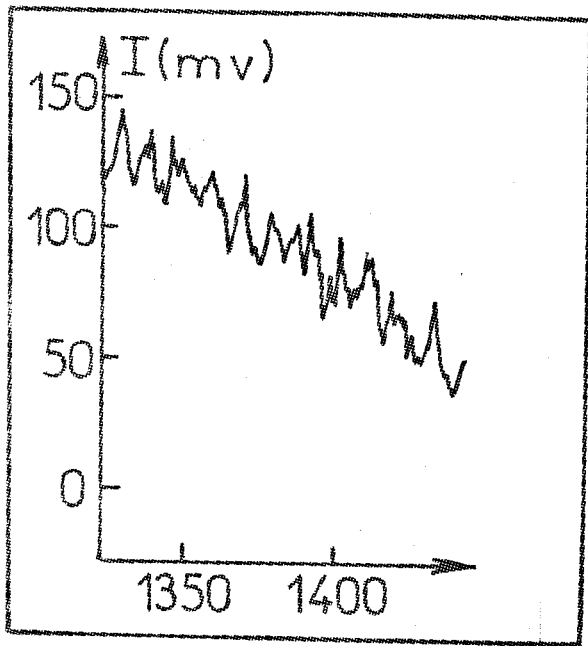


Fig:31-a Spectre du nitrométhane dans de la Rhodamine 6G

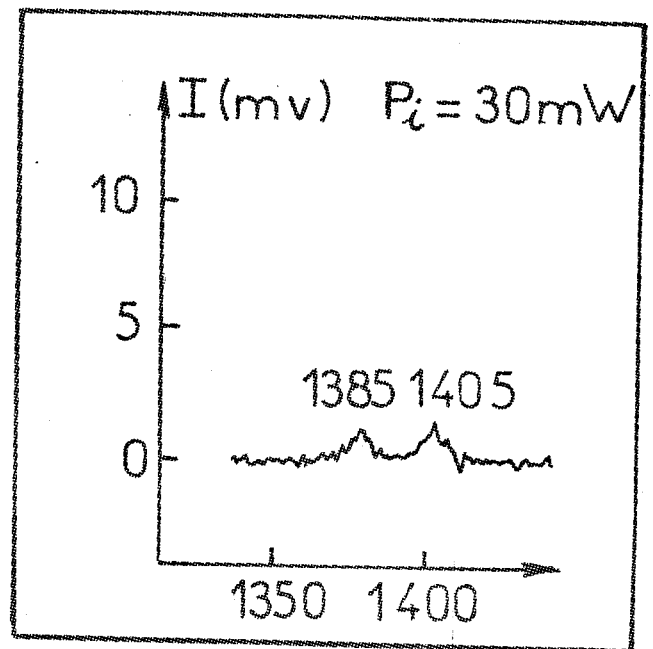
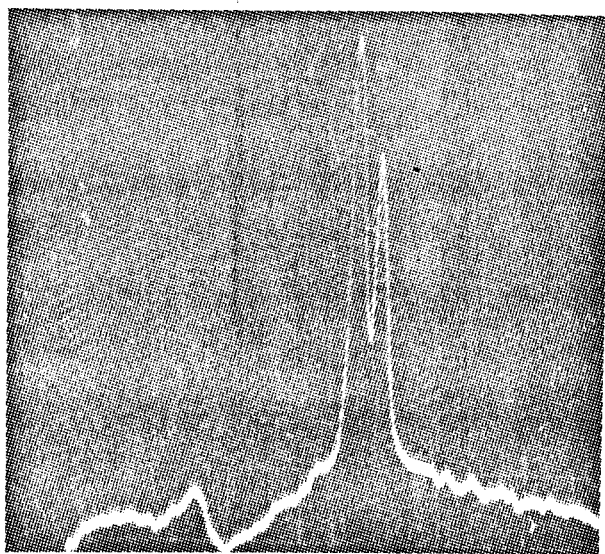


Fig:31-b Spectre du nitrométhane



Spectre D.R.A.S.C. avec Rhodamine 6B

1345 cm⁻¹
1405 cm⁻¹



R₂=Fig 32

III. - ETUDE DE SOLUTE DANS DIFFERENTS SOLVANTS - ESSAI DE DILUTION

a) Etude en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant de la raie 1377 cm⁻¹ du naphthalène dans le nitrobenzène :

Nous avons fait varier la longueur d'onde du laser à colorant des hautes fréquences vers les basses fréquences. Nous avons pu observer les raies 1377 cm⁻¹ du naphthalène et 1345 cm⁻¹ du nitrobenzène. Comme précédemment, l'émission du fond non résonnant est présente et se distingue des raies du naphthalène et du nitrobenzène par une plus grande largeur spectrale.

- *Figure 33.a :*

On observe l'émission du fond non résonnant et on distingue les raies du naphthalène et du nitrobenzène ;

- *Figure 33.b :*

Les raies du nitrobenzène et du naphthalène commencent à se détacher de l'émission du fond non résonnant ;

- *Figure 33.c :*

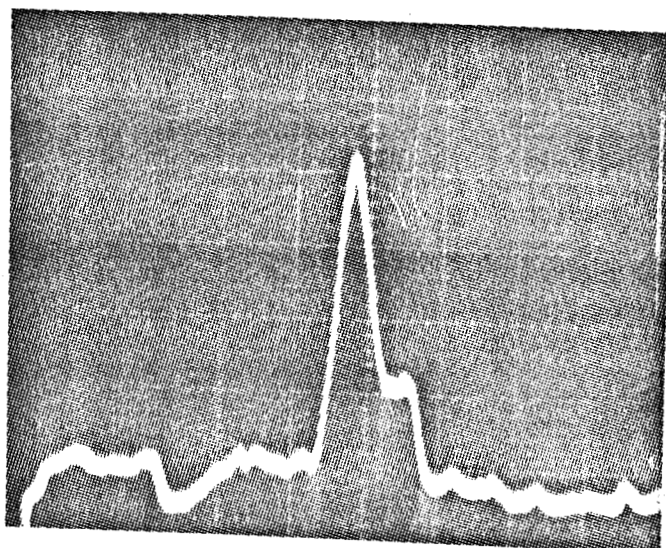
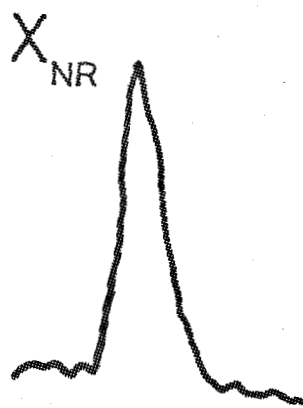
On remarque à peine l'émission du fond résonnant. Un épaulement de la raie 1377 cm⁻¹ du naphthalène apparaît sur la raie du nitrobenzène ;

- *Figure 33.d :*

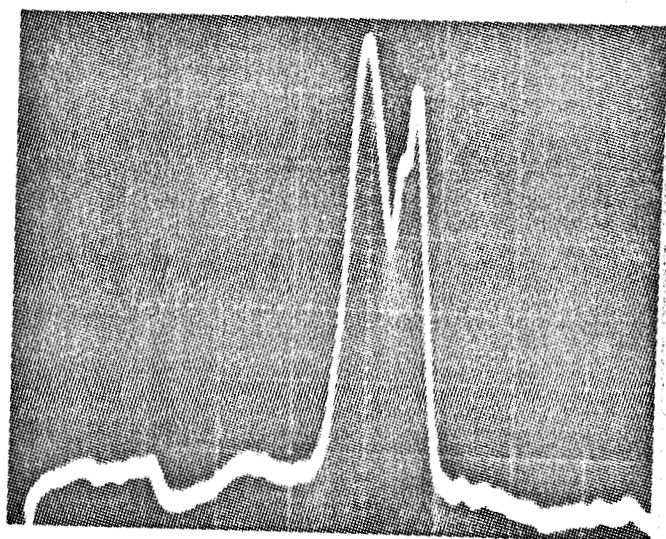
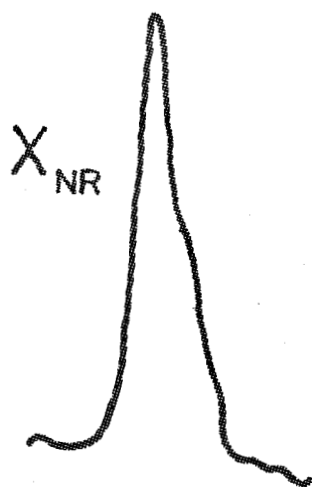
La raie du nitrobenzène est masquée par le fond non résonnant ;

- *Figure 33.e :*

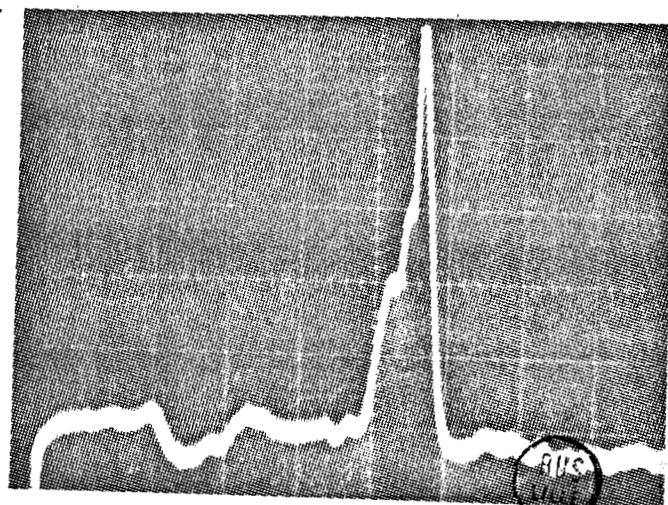
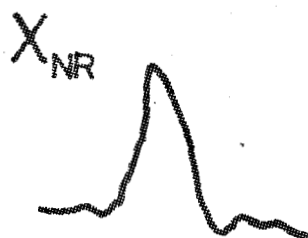
On observe la raie du nitrobenzène. L'émission du fond non réson-



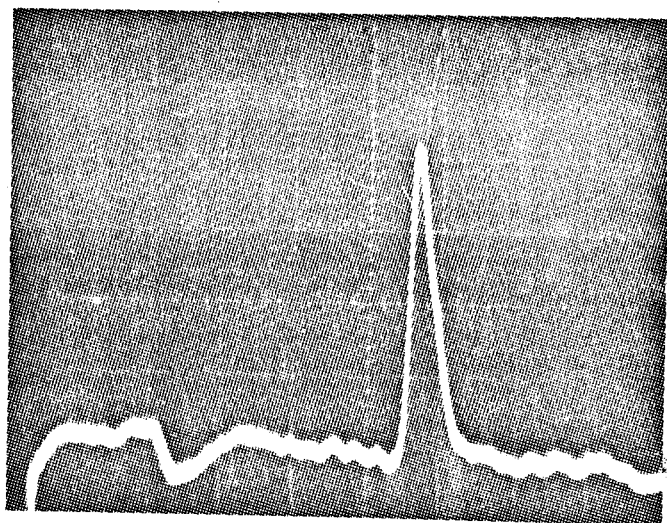
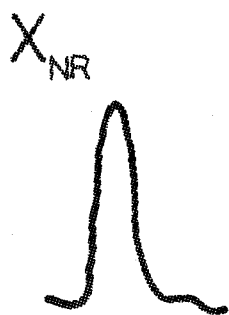
$R_1 = \text{Fig 33 a}$



$R_1 = \text{Fig 33 b}$

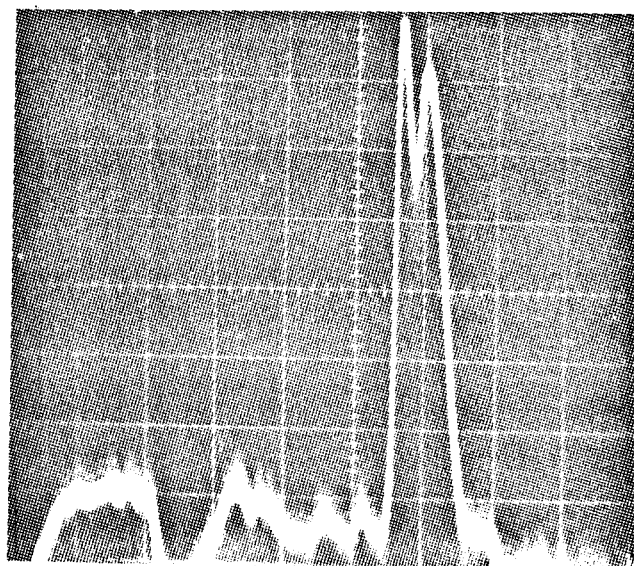
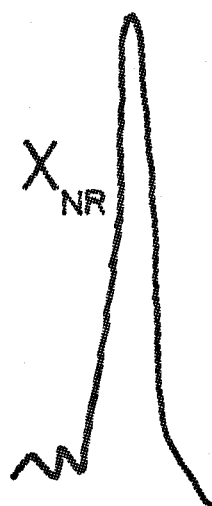


$R_1 = \text{Fig 33 c}$



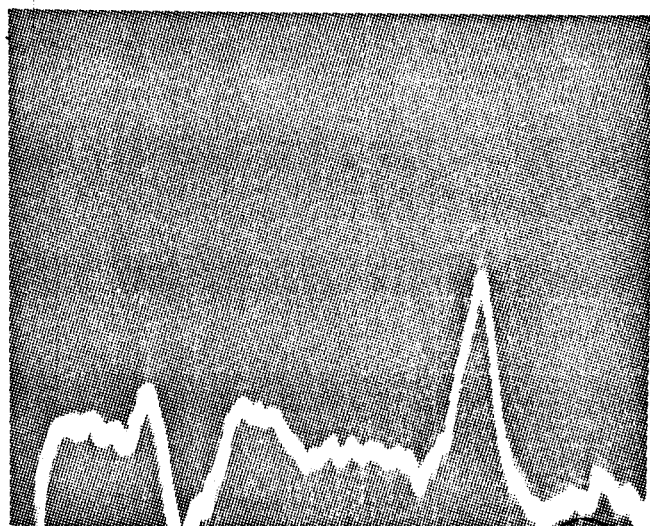
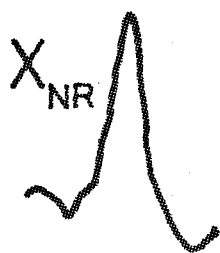
$R_1 = \text{Fig 33d}$

1345cm^{-1} X_{NR}



$R_1 = \text{Fig 33e}$

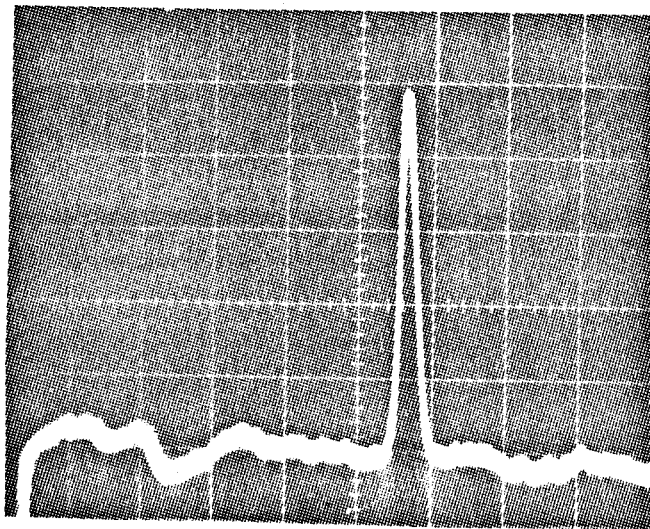
1345cm^{-1} X_{NR}



$R_1 = \text{Fig 33f}$

X_{NR}





1345 cm⁻¹

R₁: Fig: 34 = Spectre de C₆H₅NO₂ (référence)



nant se situe dans la région des basses fréquences.

- *Figure 33.f* :

On ne distingue que le fond non résonnant.

- *Figure 34* :

Ce spectre est le spectre de référence de la raie 1345 cm^{-1} du nitrobenzène.

b) Limite de détection de la raie 1377 cm^{-1} du naphthalène dans différents solvants : C_6H_6 - CCl_4 - CH_3OH :

Notre objectif premier étant de chercher la limite de sensibilité de la D.R.A.S.C. dans les liquides, nous avons effectué à cet effet des dilutions du naphthalène dans différents solvants. En accord avec la théorie, nous allons montrer l'importance du choix du solvant sur la limite de détection du signal D.R.A.S.C. du composé à étudier (ici le naphthalène). Nous savons en effet, que dans le signal D.R.A.S.C. intervient l'émission due au fond non-résonnant du solvant et du soluté. En admettant que les interactions solvant-soluté sont les mêmes quel que soit le solvant utilisé dans nos expériences, on peut considérer que l'émission du fond non-résonnant due au soluté est la même quel que soit le solvant. Par contre, l'émission du fond non-résonnant due aux différents solvants utilisés doit varier en intensité. C'est ce que nous observons :

Les figures 35.a,b,c présentent les spectres de la raie 1377 cm^{-1} du naphthalène dans le méthanol. La limite de détection est de $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$. Comme nous l'avons précisé antérieurement, nous sommes obligés lors des dilutions d'augmenter les puissances des deux lasers de pompage pour voir apparaître la raie du naphthalène sur l'émission du fond non-résonnant.

Les figures 36.a,b,c et 37.a,b,c montrent les spectres de la raie 1377 cm^{-1} du naphthalène dans le tétrachlorure de carbone et dans le benzène. On s'aperçoit alors que la limite de détection du naphthalène dans ces solvants est plus grande ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$) que celle du naphthalène dans le méthanol. Ces résultats semblent en désaccord avec les résultats proposés par Molelectron Cooperation (30) qui prédit une meilleure sensibilité dans les solvants aromatiques - tel le benzène - que dans le méthanol.

Pour notre part, nous ne savons pas interpréter cette contradiction apparente.

c) Limite de détection du nitrobenzène dans le méthanol

Nous avons centré la fréquence du laser à colorant sur la raie 1345 cm^{-1} du nitrobenzène et nous avons effectué des dilutions dans le méthanol : les figures 38.a,b,c,d, montrent que la limite de détection de cette raie se situe aux environs de $0,1 \text{ M/l}$, soit 1 % en volume. Si l'on se réfère à la figure 29, on se rend compte que la limite de détection en D.R.A.S.C. large bande sur la raie 1345 cm^{-1} du nitrobenzène dans le méthanol est plus grande que celle en Raman spontané.

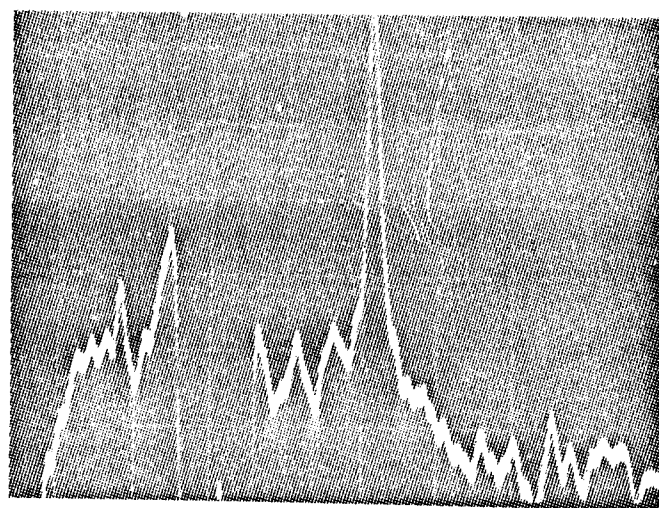
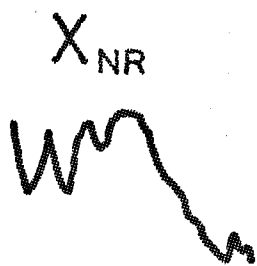
CONCLUSION :

Nous nous étions proposés au début de ce rapport, d'étudier expérimentalement dans les liquides, une technique récente (la D.R.A.S.C.), d'analyse spectroscopique qui présente de grands avantages par rapport à la spectroscopie Raman spontanée dans son application aux milieux peu condensés.

$R_2 = \text{Fig 35a (Naphtaléne)} = 0,3 \text{ M/l}$

$E_1 = \approx 30 \mu\text{J}$

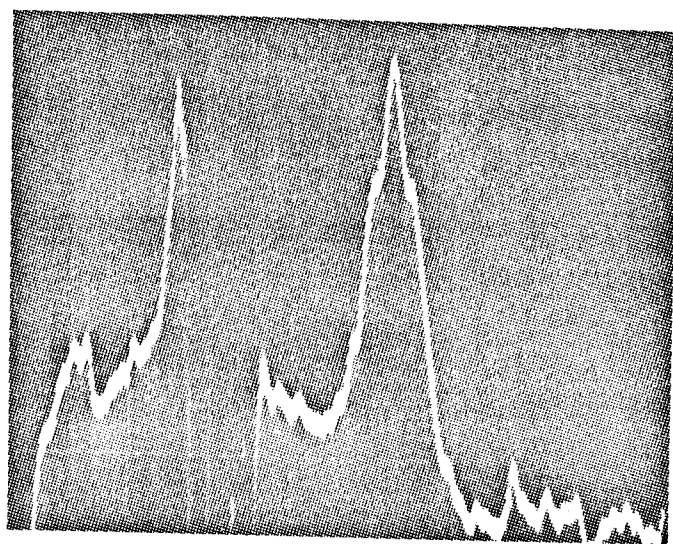
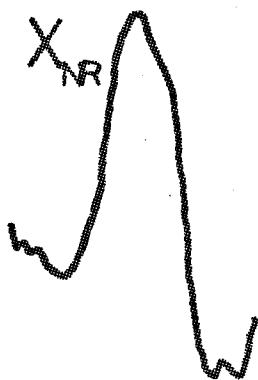
$E_2 = \approx 15 \mu\text{J}$



$R_2 = \text{Fig 35b (Naphtaléne)} = 0,03 \text{ M/l}$

$E_1 = \approx 100 \mu\text{J}$

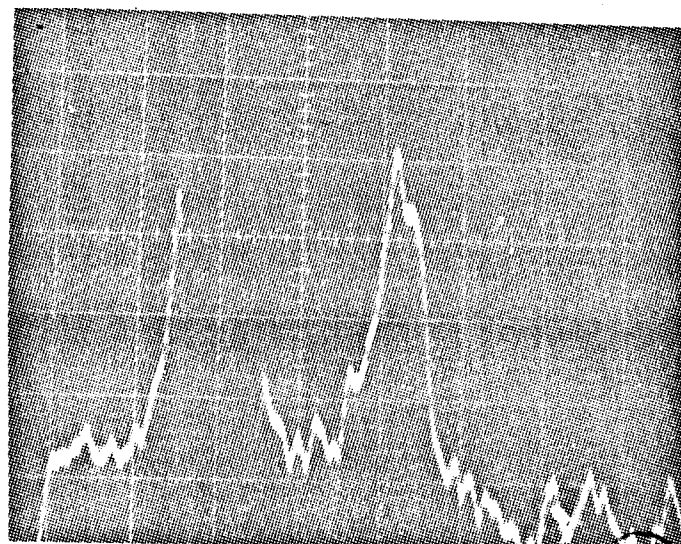
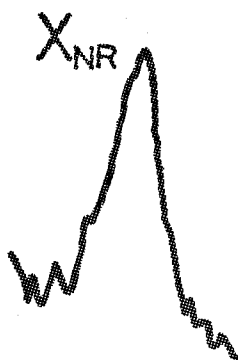
$E_2 = \approx 50 \mu\text{J}$



$R_2 = \text{Fig 35c (Naphtaléne)} = 0,003 \text{ M/l}$

$E_1 = \approx 200 \mu\text{J}$

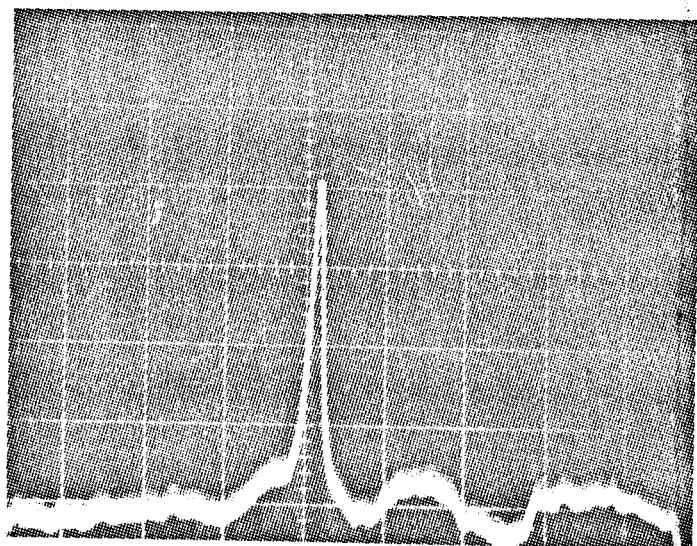
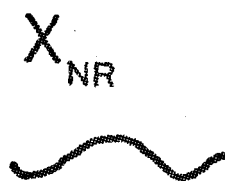
$E_2 = \approx 100 \mu\text{J}$



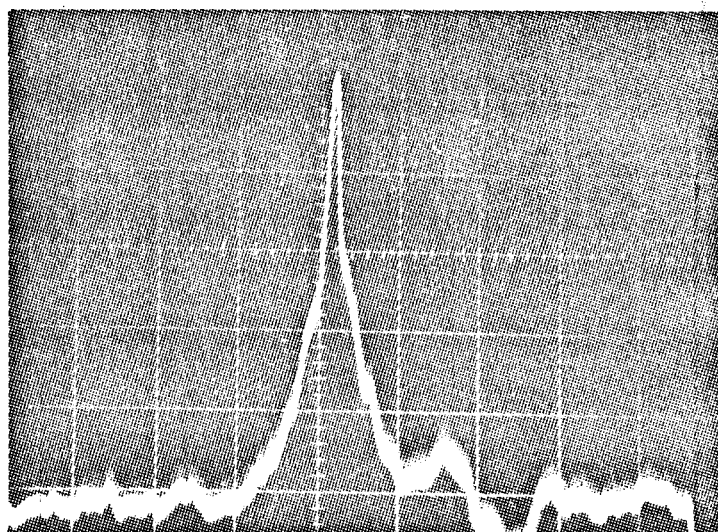
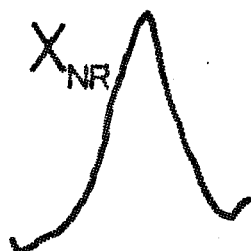
Naphtaléne en solution dans méthanol



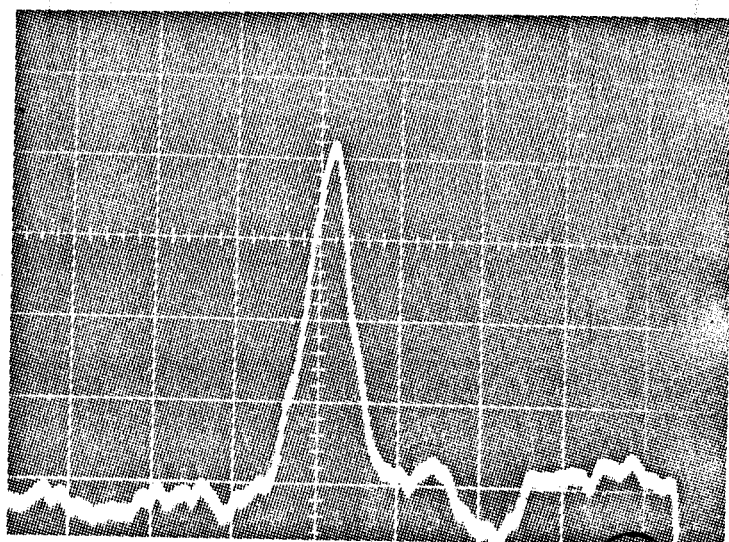
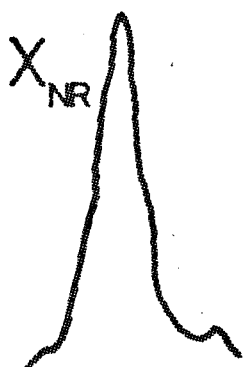
$R_2 = \text{Fig 36a (Naphtaléne)} = 2,3 \text{ M/l}$



$R_2 = \text{Fig 36b (Naphtaléne)} = 0,2 \text{ M/l}$



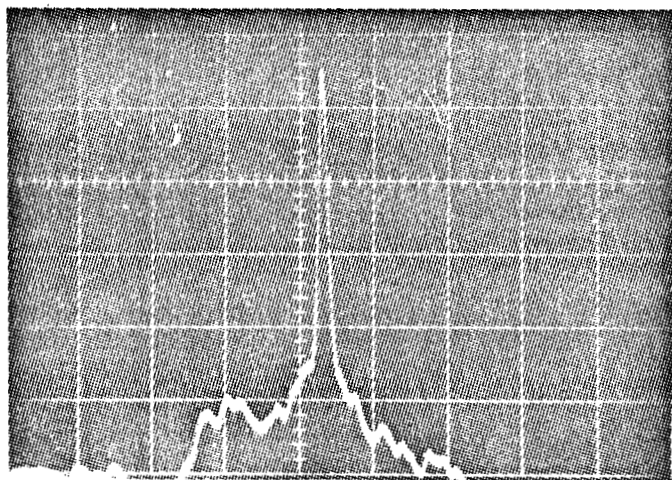
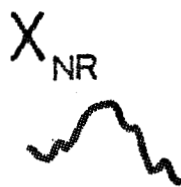
$R_2 = \text{Fig 36c (Naphtaléne)} = 0,02 \text{ M/l}$



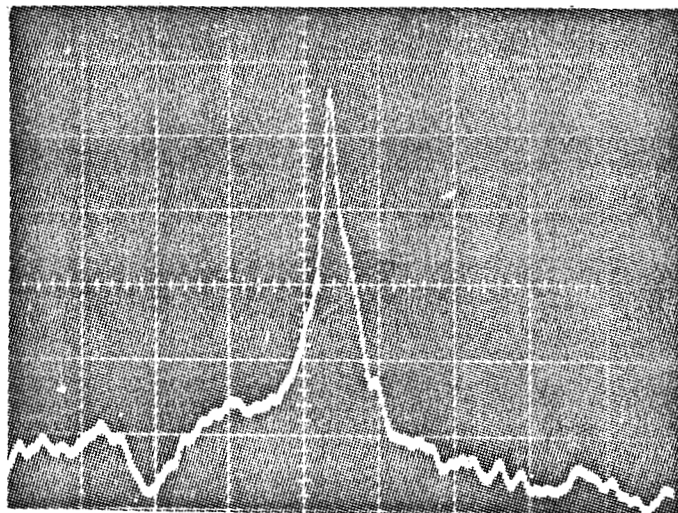
BUS
LILLE

Naphtaléne en solution dans CCl_4

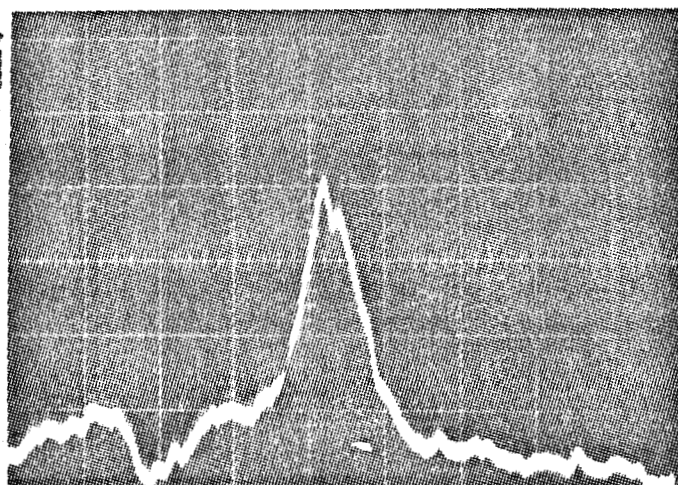
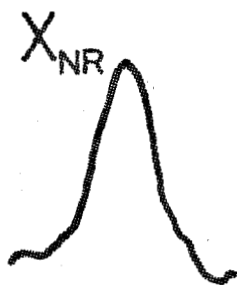
$R_2 = \text{Fig 37a (Naphtaléne)} = 3M/l$



$R_2 = \text{Fig 37 b (Naphtaléne)} = 0,3M/l$

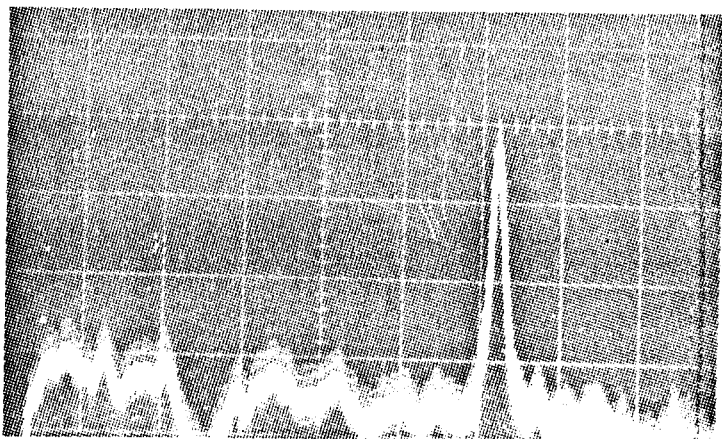
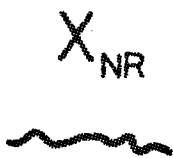


$R_2 = \text{Fig 37c (Naphtaléne)} = 0,03M/l$

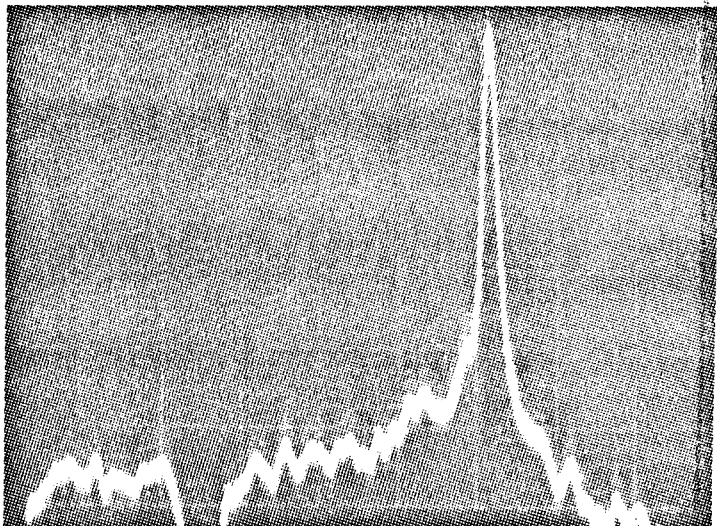
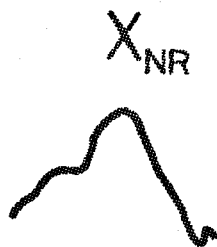


Naphtaléne en solution dans le benzéne

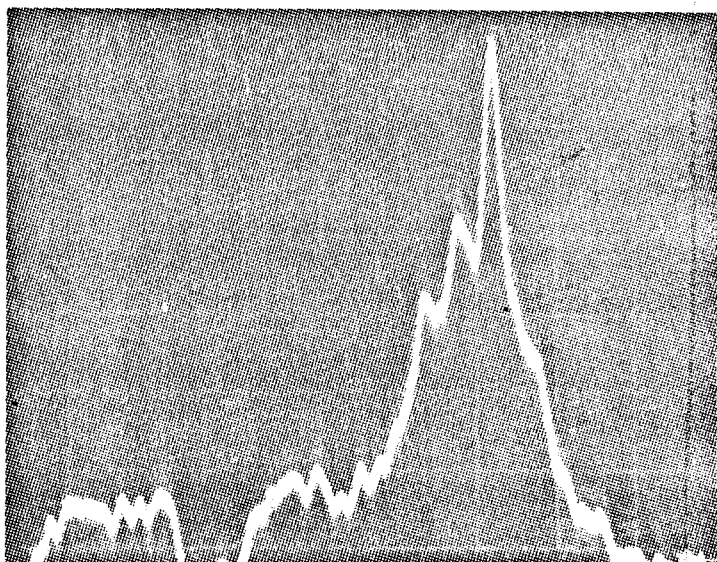
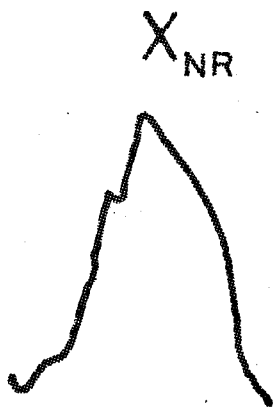
$C_6H_5NO_2$ dans CH_3OH



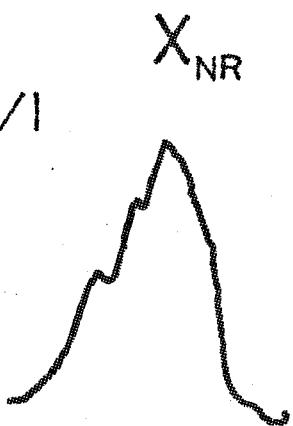
$R_2 = \text{Fig 38 a} : 1 \text{ M/l}$



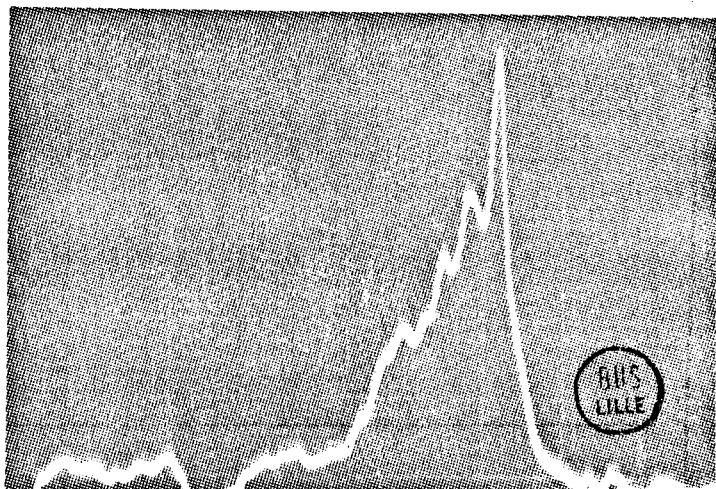
$R_2 = \text{Fig 38 b} : 0,5 \text{ M/l}$



$R_2 = \text{Fig 38 c} : 0,2 \text{ M/l}$



$R_2 = \text{Fig 38 d} : 0,1 \text{ M/l}$



- Discrimination de la fluorescence ;
- Limite de détection de composé moléculaire plus faible qu'en Raman spontané

Nous avons montré en utilisant un système de détection multicanale, que l'on pouvait réaliser des spectres D.R.A.S.C. dans les liquides en utilisant la technique large bande. Nous avons constaté comme prévu que la présence d'impuretés fluorescentes ne gênait pas les mesures. Par contre, l'intensité élevée du fond non résonnant, bien que variable suivant les solvants utilisés lors des différentes dilutions, rend cette technique peu appropriée à l'étude de milieux condensés et limite sévèrement la sensibilité.

- CONCLUSION -

Actuellement la D.R.A.S.C. et son application aux liquides n'est pas une bonne technique pour la détection de traces. L'émission du fond non-résonnant est trop importante. Néanmoins, on pourrait améliorer les résultats obtenus en utilisant d'autres méthodes provenant également des phénomènes liés à l'optique non linéaire, à savoir :

- le R.I.K.E.S. (Raman induit par effet Kerr) ; le principe consiste également à irradier simultanément un échantillon au moyen de deux lasers aux fréquences ω_1 et ω_2 . La grande densité de puissance du faisceau de pompe du laser de fréquence ω_1 , polarisé circulairement, perturbe le milieu et le rend anisotrope. La polarisation du faisceau sonde à la fréquence ω_2 (polarisée verticalement) se trouve alors modifiée, lorsque la différence de fréquence $\omega_1 - \omega_2$ est proche d'une vibration active en Raman. L'anisotropie du milieu provoque la transmission partielle du faisceau à la fréquence ω_2 à travers un polariseur (polarisation horizontale) qui normalement bloque ce faisceau. Ce spectre obtenu en faisant varier la différence $\omega_1 - \omega_2$ équivaut alors à un spectre Raman spontané. L'émission du fond non-résonnant à disparu (fig. 39).

Cette technique est assez délicate à mettre en oeuvre car premièrement elle nécessite que le taux de polarisation circulaire du faisceau de fréquence ω_1 soit supérieur à 99 %, deuxièmement que le polariseur placé après l'échantillon soit bien réglé pour ne laisser passer que la composante horizontale du faisceau sonde ω_2 .

- Le système à 3 lasers (the four waves difference mixing : 4 W.D.M.) ;
Cette technique permet également de supprimer l'émission due au fond non-résonnant. Elle consiste à focaliser trois faisceaux laser dans l'échantillon. La fréquence laser appelée précédemment ω_1 est dans ce cas dédoublée en deux fréquences voisines ω_1' et ω_1'' . Ces faisceaux proviennent d'un même laser et le dédoublement en fréquence est effectué dans la cavité de ce laser. Après passage dans un télescope, on utilise deux réseaux permettant de sélectionner les deux fréquences ω_1' et ω_1'' (fig. 40). On règle ensuite la fréquence ω_2 d'un deuxième laser tel que la différence de fréquence $\omega_1'' - \omega_2$ corresponde à une fréquence pour laquelle l'émission du fond non-résonnant est minimale. On fait ensuite varier la fréquence ω_1' de telle sorte que la différence de fréquence $\omega_1' - \omega_2$ décrive la raie de résonance du composé à étudier. On observe alors le signal à la fréquence $\omega_3 = \omega_1' + \omega_1'' - \omega_2$. On montre (32) que le signal résonnant en ω_3 interfère avec le signal dû au fond non-résonnant et que ce dernier se trouve affaibli.



- La D.R.A.S.C. de résonance

Comme pour le Raman de résonance électronique, on peut exalter les raies Raman en excitant près de bandes d'absorption électroniques. Pour la D.R.A.S.C. de résonance, le problème suivant que l'une ou l'autre des fréquences, ω_1 , ω_2 ou ω_3 soit calée sur une bande d'absorption électronique du composé à étudier. On peut distinguer :

- . la résonance à un photon, dans laquelle une ou plusieurs des fréquences ω_1 , ω_2 et ω_3 sont situées dans un domaine de résonance électronique (niveau discret ou continuum d'absorption) ;
- . la résonance à deux photons, dans laquelle la fréquence $\omega_1' = 2 \omega_1$ est située dans une bande d'absorption électronique du composé à étudier ou du solvant. On montre (26) que, dans le cas où l'absorption électronique est effectuée sur le solvant, on peut augmenter le gain de la détection.

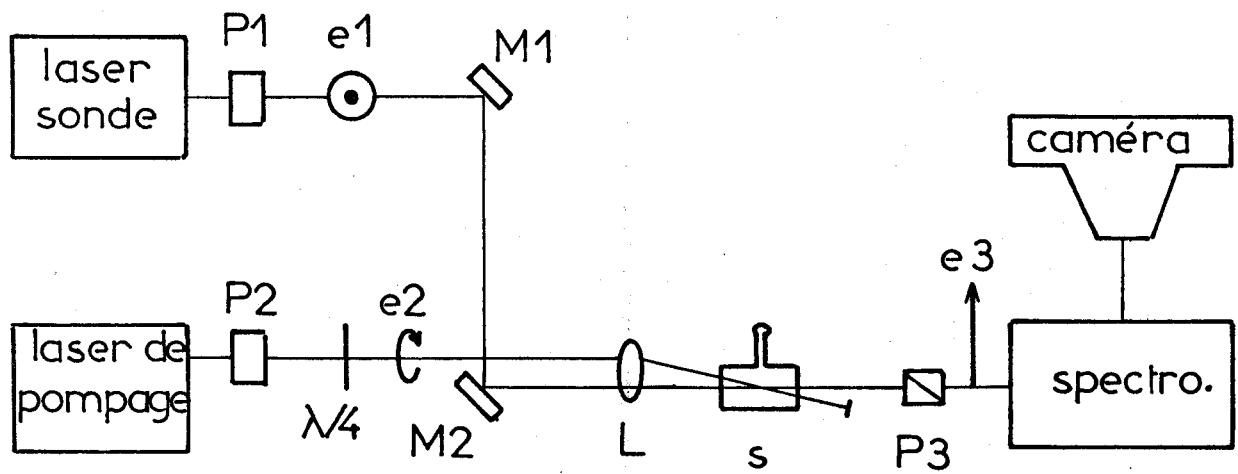


Fig: 39 Schéma du montage R.I.K.E.S. d'après référence 31.

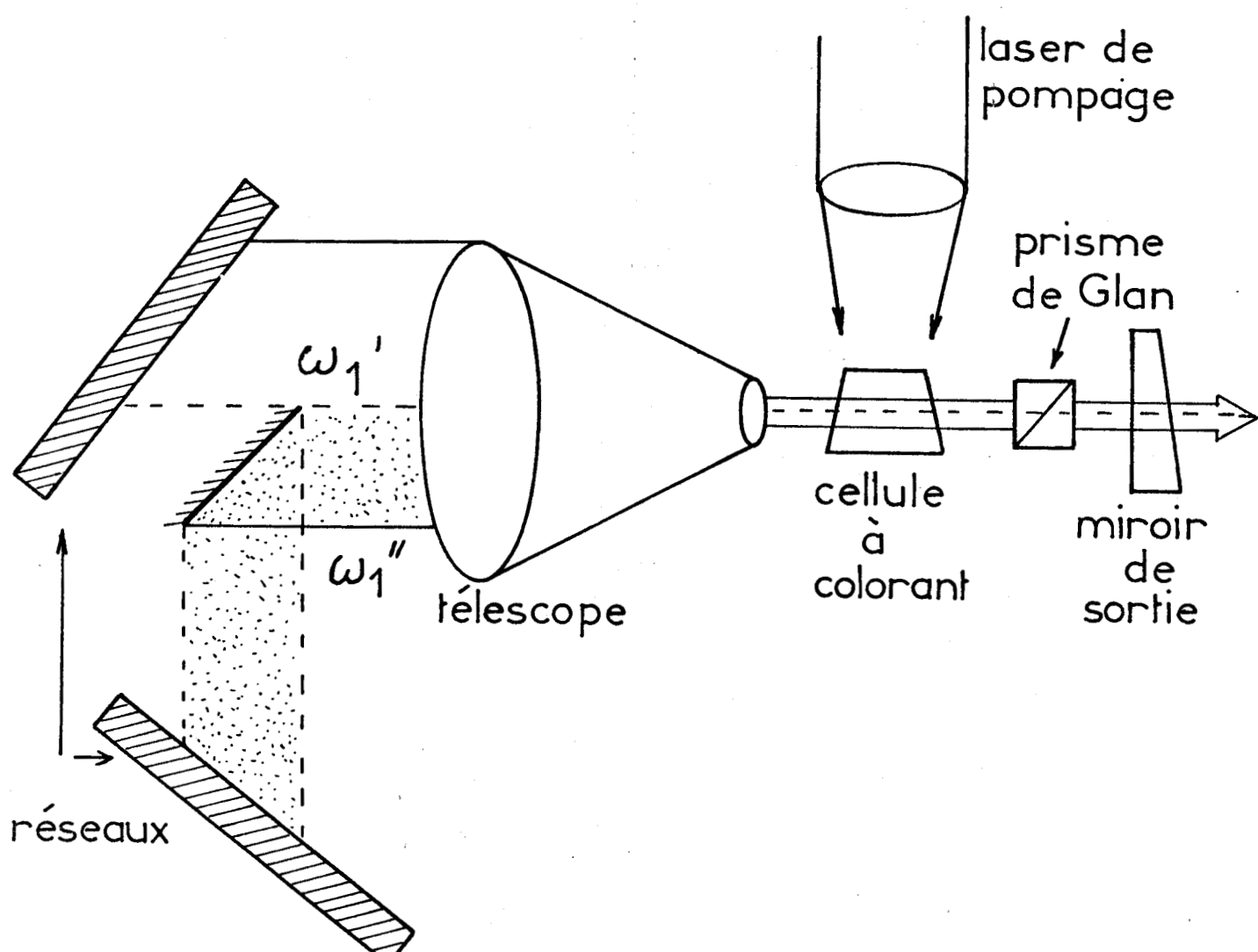


Fig:40 Schéma du laser à 2 longueurs d'onde d'après référence 32:

- Utilisation d'une voie de référence

On peut, avant focalisation des deux faisceaux dans l'échantillon, utiliser une lame séparatrice 50 % permettant d'obtenir deux signaux. Le premier vient d'un composé ne présentant pas de raie de résonance dans le domaine spectral étudié (voie de référence). Le second provient de l'échantillon dans lequel on veut analyser la résonance. On peut ensuite, en faisant une différence des deux signaux extraire le signal résonnant du signal non résonnant.

Dans l'avenir, nous avons l'intention de modifier notre laser à colorant car celui-ci est trop sensible aux fluctuations du laser YAG. Nous devons pour cela pomper le colorant dans des conditions de saturation. De même, on devra étudier le moyen de diminuer les modulations d'amplitude du laser à colorant si l'on veut obtenir des mesures plus sensibles de nos expériences.

Quand nous aurons stabilisé le laser à colorant large bande, nous comptons étudier expérimentalement les différentes techniques précédemment citées afin de déterminer les limites de détection dans les liquides.

- BIBLIOGRAPHIE -

1. - FRANKEN, HILLS, PETERS, WEINREICH
Physical Review Letters, 118, vol. 7 (1961)
2. - J.C. CANIT
Journal de Physique, 433 V, 26 (1965)
3. - P.D. MAKER, R.W. TERHUNE
Physical Review Letters, A.801, vol. 137 (1965)
4. - W.G. RADO
Applied physics letters, 123, vol. 11 (1967)
5. - J.J. WYNNE
Physical Review Letters, 650, vol. 29 (1972)
6. - P. REGNIER, J.P. TARAN
Applied Physics Letters, 240, vol. 23, (1973)
7. - F. MOYA, S. DRUET, J.P. TARAN
Optics communications, 169, vol. 13, (1975)
8. - F. MOYA, S. DRUET, M. PEALAT, J.P. TARAN
Tiré à part O.N.E.R.A. TP. n°1976 1

9. - J.P. TARAN
In proceed. V° ICORS (E.D. SCHMID ed.) H.F. SCHULZ Verlag
Freiburg im B., 695, (1976)
10. - J.W. NIBLER, J.R.Mc. DONALD, A.B. HARVEY
Optics communications 371, vol.18, (1976)
11. - J.W. NIBLER, J.R. Mc. DONALD, A.B. HARVEY
In proceed. 5° ICORS (E.D. SCHMID ed.) H.F. SCHULZ Verlag
Freiburg im B., 717, (1976)
12. - J.J. BARETT, R.F. BEGLEY
Applied Physics letters, 129, vol.27, (1975)
13. - M.A. HENESIAN, L. KULEVSKI, R.L. BYER
Journal of Chemical Physics, 5530, vol.65, (1976)
14. - M.A. HENESIAN, L. KULEVSKY, R.L. BYER
Optics communications, 225, vol.18, (1976)
15. - J.P. BOQUILLON, J. MORET BAILLY, R. CHAUX
C.R.Acad.Sc.Paris, B. 205, (1977)
16. - A. HIRTH, K. VOLLRATH
Rapport CO. 216/76 (Saint Denis)
17. - W. NITSCH, W. KIEFER
Rapport Universität München, Schellingstr. 4, D-8000 München 40, (1976)
18. - B.B. KRYNETSKY, L.A. KULEVSKY, V.A. MISHIN, A.M. PROKHOROV
Optics communications, 225, vol. 21 (1977)
19. - V.I. FABELINSKY, B.B. KRYNETSKY, L.A. KULEVSKY
Optics Communications, 389, vol.20, (1977)

20. - R.E. BEGLEY, A.B. HARVEY, R.L. BYER, B.S. HUDSON
Rev. International Laboratory, (Janv. 1975)
21. - R.F. BEGLEY, A.B. HARVEY, R.L. BYER
Applied Physics Letters, 387, vol. 25, (1974)
22. - I. CHABAY, G. KLAUMINZER, B. HUDSON
Applied Physics Letters, 27, vol. 28, (1976)
23. - L.A. CARREIRA, T.C. MAGUIRE, T.B. MALLOY
Journal of Chemical Physics, 2621, vol. 66 (1977)
24. - A. LAU, W. VERNCKE, J. KLEIN, M. PFEIFFER
Optics Communications, 399, vol. 21, (1977)
25. - F. MOYA
Thèse Paris XI, O.N.E.R.A. (1976)
26. - S. DRUET
Thèse Paris XI, O.N.E.R.A., (1976)
27. - M. LECLERCQ
Thèse, Lille (1976)
28. - P. BISSON
Thèse, Lille (1977)
29. - H. TOURBEZ
Thèse, Lille (1975)

30. - Molelectron Cooperation

Application note, number 112

31.- D. HEIMAN, R.W. HELLWARTH, M.D. LEVENSON

Physical Reviews Letters, 189, vol.36, (1976)

32. - H. LOTEM, R.T. LYNCH, N. BLOEMBERGEN

Physical Review, 1748, vol.14, (1976)

33. - W.M. TOLLES, J.W. NIBLER, J.R. Mc. DONALD, A.B. HARVEY

Applied Spectroscopy, 253, vol.31, n°4, (1977)

-00000-

RATA:

Dans les remerciements:

lire "initié" au lieu de "initier"

lire "manuscrit" au lieu de "manuscript"

Page 6: Dernier paragraphe Ref: detection multicanale

par B.ROH P.W.SCHREIBER, J.P.TARAN

TIRE à part T.Pr. n° I976-I2I (ONERA)

29.Avenue de la division Leclerc, 92320 CHATILLON (FRANCE)

Page 9: $\frac{\delta \delta}{\delta t} = - \frac{1}{\hbar \omega_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) E^2 \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)$

Page II: conditions d'approximation après équation (7)

lire

$$\frac{\partial \epsilon_j}{\partial \eta} \ll |K_j \epsilon_j| \text{ et } \frac{\partial \epsilon_j}{\partial t} \ll \omega_j | \epsilon_j |$$

Page I2: équation (IO, II)

$$\frac{\delta \delta}{\delta t} = - \frac{1}{\hbar \omega_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) E^2 \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)$$

Page I5:

lire: "dans lesquels intervient ϵ_3 et ϵ_4 "

Page I6:

lire:

$$\dots \dots i \beta \omega_3 \delta \frac{1}{0} \epsilon_1^2 \epsilon_2^* e^{i \Delta K \eta}$$

Page I8:

lire

-le signal D.R.A.S.C. est proportionnel au module au carré de la susceptibilité...

Page I9:

lire:

$$\dots = |X'|^2 + 2X'X_{NR} + X_{NR}^2 + |X''|^2$$

lire: "le minimum de $|X^{(3)}|$." au lieu de "le minimum de $|X^{(3)}|^2$..."

Page 20:

En réalité la distance $z = L_c$ est la longueur d'incohérence, d'après la définition

Page 23:

lire:

"(...composés à étudier(I00 à I000 ppm dans les gaz,...))

Page 26:

lire:

"(ordinaire et extraordinaire: $n_o (1,06 \mu) = (n_e (0,53 \mu))$)

Page 32:

lire

"irrégularités de gravure "

Fig: 25b lire: "I385cm^{-I} " au lieu de "I345cm^{-I} "

Fig 26b et 26c lire: "I385cm^{-I} " au lieu de "I325cm^{-I} "

Fig: 32, lire "I385cm^{-I} " au lieu de "I345cm^{-I} "

lire "Rhodamine 6G" au lieu de "Rhodamine 6B "