

N° d'ordre : 282

50376  
1981  
132

50376  
1981  
132

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le diplôme de

**DOCTEUR - INGENIEUR**

(Spectrochimie et Méthodes d'analyses)

par

Benoît ROSE

## CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DE LA SPECTROMETRIE RAMAN PICOSECONDE ET A SES APPLICATIONS



Soutenue le 30 novembre 1981 devant la Commission d'Examen

**Président et Rapporteur**  
**Examineurs**

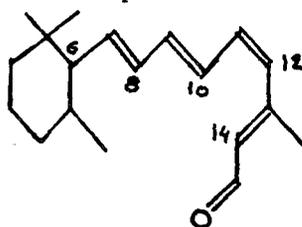
**Monsieur**  
**Messieurs**

**M. BRIDOUX**  
**M. DELHAYE**  
**G. LEPOUTRE**  
**M. CONSTANT**  
**E. DA SILVA**

**Madame**  
**Monsieur**

- ERRATA -

page 1	ligne 22	lire :	"(A 532 nm, 0,01 nm représente 0,35 cm <sup>-1</sup> )"
" 5	" 7	" :	"h, constante de Planck."
" 6	" 5	" :	".. peut être écrite sous la forme"
" 25	" 8	" :	".. et doit retrouver sa transparence To.."
" 27	" 2	" :	".. 25, 50, 100 ou 200 picosecondes"
" 41	" 8	" :	".. est absorbée par le milieu"
" 42	" 11	" :	".. le système peut se comporter comme un laser.."
" 44	" 1	" :	".. le moment dipolaire $P = \chi_1 \times E$ possède aussi.."
" 46	" 14	" :	".. et on observe, superposée aux raies Raman, la.."
" 48	Fig.2.5.a)	" :	"Spectre Raman spontané du benzène"
" 65	§ 3.2	" :	"L'image photonique qui apparait sur l'écran fluorescent du tube intensificateur d'images est focalisé sur la photocathode du tube analyseur d'images de télévision.."
" 67	ligne 16	" :	".. vis à vis des éclaircissements très intenses".
" 76	" 4	" :	".. pour un lissage de Stavinsky-Golay.."
" 97	" 8	" :	".. un état électronique excité, dit état résonnant, est impliqué.."
" 110	" 6	" :	"Ces réactions se produisent par irradiation du composé par un flux lumineux de longueur d'onde appropriée."
" 111	" 11	" :	".. en une forme de libre rotation ( $\phi$ -c-c- $\phi$ )"
" 113	" 7	" :	"- 1195 cm <sup>-1</sup> due aux élongations symétriques..."
" 116	" 10	" :	".. la rhodopsine, pigment visuel responsable de la vision, était composée.."
" 117	Fig.4.20	" :	"une erreur s'est glissée dans la numérotation des atomes, il faut comprendre :



" 127 ligne 9 " : "... nous ont conduits à faire une évaluation..".

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,  
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,  
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,  
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,  
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,  
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme	CORSIN Paule	Paléontologie
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M.	CROSNIER Yves	Electronique
Mle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DEMUNTER Paul	Sociologie
M.	DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M.	DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle	DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme	DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M.	DORMARD Serge	Sciences Economiques
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M.	DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
Mme	EVRRARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M.	FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M.	GERVAIS Michel	Gestion
M.	GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M.	JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M.	JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mme	LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M.	LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M <sup>lle</sup> MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M <sup>me</sup> N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M <sup>lle</sup> PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PEPROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M <sup>me</sup> SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M <sup>lle</sup> SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M <sup>me</sup> ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.P.2641 CNRS) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur BRIDOUX. Je lui suis très reconnaissant de l'attention qu'il a toujours portée à mon travail et des encouragements qu'il m'a prodigués.*

*Monsieur le Professeur DELHAYE m'a accueilli dans son laboratoire. Il accepte aujourd'hui de faire partie du jury de cette thèse : je l'en remercie vivement.*

*Je remercie également Monsieur DA SILVA, Monsieur l'Abbé LEPOUTRE et Madame CONSTANT d'avoir bien voulu juger ce travail.*

*En m'ayant fait bénéficier de sa compétence et de son aide constante, Monsieur DEFFONTAINE a contribué dans une large part à la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici, l'expression et le témoignage de ma reconnaissance.*

*J'associe également à ces remerciements mes collègues chercheurs et techniciens.*

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.P.2641 CNRS) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur BRIDOUX. Je lui suis très reconnaissant de l'attention qu'il a toujours portée à mon travail et des encouragements qu'il m'a prodigués.*

*Monsieur le Professeur DELHAYE m'a accueilli dans son laboratoire. Il accepte aujourd'hui de faire partie du jury de cette thèse : je l'en remercie vivement.*

*Je remercie également Monsieur DA SILVA, Monsieur l'Abbé LEPOUTRE et Madame CONSTANT d'avoir bien voulu juger ce travail.*

*En m'ayant fait bénéficier de sa compétence et de son aide constante, Monsieur DEFFONTAINE a contribué dans une large part à la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici, l'expression et le témoignage de ma reconnaissance.*

*J'associe également à ces remerciements mes collègues chercheurs et techniciens.*

## INTRODUCTION

Le développement des lasers durant ces dernières années a permis de produire des impulsions lumineuses de puissance importante et de plus en plus brèves. Actuellement, on peut obtenir des impulsions lasers d'une durée de quelques picosecondes, contenant une énergie de l'ordre du millijoule. Leur utilisation en spectrométrie permet de faire l'analyse spectrale avec une résolution temporelle de l'ordre de quelques picosecondes. Les mesures spectroscopiques qui ont été effectuées dans cette échelle de temps, ont apporté une quantité d'informations nouvelles sur les processus ultrarapides rencontrés dans les systèmes physicochimiques ou biologiques (0.1 à 0.9) comme les relaxations vibrationnelles ou moléculaire, l'effet de cage, la solvatation, le transfert de proton, etc... BRIDOUX, DEFFONTAINE et REISS (0.10) furent les premiers à utiliser de tels lasers en spectroscopie Raman. Mais, les particularités des impulsions picoseconde nécessitent certaines précautions expérimentales et nous amènent à quelques remarques.

La picoseconde est une unité de temps extrêmement petite et la précision sur la mesure de la durée d'une impulsion devient toute relative : en effet, la durée  $\Delta t$  et la largeur spectrale  $\Delta \nu$  de l'impulsion sont liées par la relation :

$$\Delta \nu \cdot \Delta t \approx \frac{1}{2\pi} \quad (\text{principe d'incertitude d'Heisenberg})$$

Pour  $\Delta t = 1$  ps, la largeur spectrale d'une impulsion de longueur d'onde 532,0 nm est égale à 0,2 nm ; pour  $\Delta t = 25$  ps, elle devient égale à 0,01 nm. Or, en spectroscopie Raman, il est nécessaire que l'échantillon soit irradié par une radiation monochromatique : nous nous rendons compte qu'il est difficile d'utiliser des impulsions plus brèves que 25 ps. (A 532 nm, 0,01 représente  $0,35 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'énergie de ces impulsions peut atteindre quelques millijoules. A 532 nm, le nombre de photons contenus dans une impulsion de 25 ps, de 1 mJ d'énergie est égal à  $2,7 \cdot 10^{15}$ . Si l'on considère un diamètre de faisceau de 100  $\mu\text{m}$ , la densité de puissance devient gigantesque : de l'ordre d'une centaine de  $\text{GW/cm}^2$ . Le champ électrique d'une telle impulsion peut atteindre des valeurs très élevées :

$2 \cdot 10^7$  V/cm<sup>2</sup> dans les conditions expérimentales envisagées plus haut (0.11). L'interaction de ces impulsions avec la matière provoque l'apparition de phénomènes dont les lois font intervenir le carré du champ électrique. On ne se trouve plus dans de telles conditions, en présence des équations linéaires qui régissent l'optique classique.

La production d'impulsions lasers fera l'objet du premier chapitre. Après quelques rappels théoriques, nous décrirons les différents types de lasers en impulsions et nous nous attarderons sur le fonctionnement du laser en impulsions picoseconde utilisé au laboratoire.

Les phénomènes non linéaires sont très gênants lorsqu'on veut observer la diffusion Raman spontanée. Il a fallu s'intéresser à ces phénomènes parasites pour mieux les connaître et pouvoir les maîtriser. Le second chapitre s'attachera donc à leur description, et leurs applications éventuelles, et nous dégagerons les contraintes qu'entraînera l'utilisation des lasers picosecondes en spectrométrie Raman.

Le troisième chapitre est consacré au dispositif expérimental utilisé. Nous décrirons les différents éléments de la chaîne d'analyse employés pour l'exploitation des spectres Raman spontané et nous insisterons sur la spécificité de ces appareils, spécialement adaptés à la spectrométrie en impulsions, que sont les spectromètres multicanaux, mis au point et développés au laboratoire depuis de nombreuses années.

L'application de la spectrométrie multicanale à l'étude de la diffusion Raman spontanée sera développée dans un quatrième chapitre. Une première partie démontrera la possibilité de l'emploi du laser en impulsions picoseconde pour l'obtention de spectres Raman d'espèces moléculaires en phase liquide (liquides purs ou solutions diluées) et en phase solide. Ensuite, une approche de réactions photochimiques, initiées par laser, sera envisagée avec l'optique de définir les meilleures conditions expérimentales à réunir pour mener à bien de telles études.

- 0.1. - EISENTHAL  
Ann. Rev. Phys. Chem., 28, 207 (1977).
- 0.2. - BIGELEISEN  
C. et E.N., 25, 26 (1977).
- 0.3. - RENTZEPIS, TOPP  
Phys. Rev. Letters, 25, 1742, (1970).
- 0.4. - LAUBEREAU, VON DER LINDE  
Phys. Rev. Lett., 28, 1162, (1972).
- 0.5. LAUBEREAU, KAISER  
Chem. Phys. Lett., 36, 232, (1975).
- 0.6. - EL SAYED, CAMPION, FERNER  
Biophys., J. 20, 369, (1977).
- 0.7. - HANSEN, WILBRANDT, PAGSBERG  
Rev. Sc. Inst., 50, 1532, (1979).
- 0.8. - ATKINSON, DOSSER, LEVIN, PALLIA, SWARC, WANG  
Chem. Phys. Letters, 62, 555 (1979).
- 0.9. - WOODRUFF, ATKINSON  
Analyt. Chem., 48, 1, 186 (1976).
- 0.10 - BRIDOUX, DEFFONTAINE, REISS  
C.R. Acad. Sc. Paris, C282, 771 (1976).
- 0.11 - LENGYEL  
"Introduction to laser physics" J. Wiley and sons Ed., N.Y. (1966).

## - CHAPITRE I -

### PRINCIPES ET PROPRIÉTÉS DES SOURCES LASERS UTILISÉES

#### 1. RAPPELS SUR LES LASERS

- 1.1. *Echange d'énergie entre un atome et un rayonnement.*
- 1.2. *Effet laser.*

#### 2. LA CAVITE LASER

- 2.1. *Auto entretien des oscillations.*
- 2.2. *Résonateur de Pérot-Fabry.*
- 2.3. *Spectre en fréquence.*

#### 3. LASERS EN IMPULSIONS

- 3.1. *Processus d'émission.*
- 3.2. *Fonctionnement en régime relaxé.*
- 3.3. *Principe de déclenchement.*

#### 4. PRODUCTION D'IMPULSIONS LASER PICOSECONDES

- 4.1. *Blocage des modes d'une cavité.*
- 4.2. *Saturation d'un milieu par une onde.*
- 4.3. *Blocage passif.*

#### 5. CARACTERISTIQUES DU LASER YAG QUANTEL YGH 48

- 5.1. *La cavité.*
- 5.2. *Sélection de l'impulsion.*
- 5.3. *Amplification.*
- 5.4. *Production d'harmoniques.*

## 1. - RAPPELS SUR LES LASERS

### 1.1. Echange d'énergie entre un atome et un rayonnement

Soit un ensemble d'atomes caractérisés par deux niveaux d'énergie distincts, un niveau fondamental  $E_1$  et un niveau excité  $E_2$ . A une température  $T$ , faible, telle que  $kT \ll E_2 - E_1 = \Delta E$  ;  $k$  constante de Boltzmann, presque tous les atomes se trouvent à l'état fondamental  $E_1$  (Fig. 1.1.a).

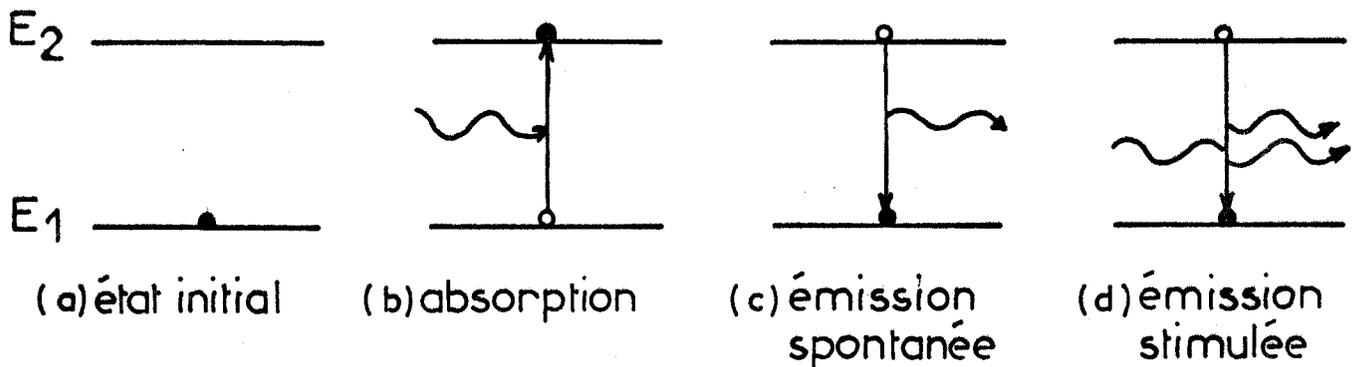


Fig:1.1 Intéraction lumière-matière

Les atomes sont susceptibles d'interagir avec un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$ , telle que :

$$h\nu = \Delta E ; h \text{ constante de Planck}$$

et d'absorber ce rayonnement : les atomes sont alors portés de l'état fondamental  $E_1$  à l'état excité  $E_2$  (Fig. 1.1.b).

De cet état  $E_2$ , les atomes peuvent soit retourner à l'état fondamental en émettant un photon d'énergie  $h\nu$  (Fig. 1.1.c), soit, sous l'influence de l'onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ , émettre deux photons : c'est le processus de l'émission stimulée (Fig. 1.1.d).

A chacune de ces transitions, sont associés des coefficients de probabilité. Les coefficients d'absorption, d'émissions spontanée et stimulée, sont liés entre

eux par des relations qui peuvent être directement déduites des lois de la thermodynamique statistique. Dans un champ électromagnétique isotrope d'intensité  $\frac{I(\nu)}{4\pi}$  dont la bande de fréquence a une largeur  $d\nu$ , la probabilité d'absorption d'un photon pendant le temps  $dt$  pour un atome dans son état fondamental peut être écrit sous la forme :

$$B_{12} \frac{I(\nu)}{4\pi} dt d\nu$$

Dans les mêmes conditions, la probabilité d'émission s'écrit :

$$A_{21} + B_{21} \frac{I(\nu)}{4\pi} dt d\nu$$

où  $A_{21}$  : coefficient d'émission spontanée, égal à l'inverse du temps de vie  $\tau$  de l'état excité

$B_{21}$  : coefficient d'émission stimulée.

Ces deux relations définissent les coefficients d'Einstein  $A_{21}$ ,  $B_{21}$ ,  $B_{12}$  (1.1.).

## 1.2. Effet laser

A la température  $T$  et à l'équilibre thermodynamique, le nombre d'atomes dans chacun des états considérés est donné par la relation de Boltzmann :

$$N_2/N_1 = \exp - (E_2 - E_1)/kT \quad (1.1)$$

où  $N_2$  est le nombre d'atomes dans l'état excité

$N_1$  est le nombre d'atomes dans l'état fondamental

$k$  la constante de Boltzmann.

D'autre part, on suppose que la probabilité de transition dans le sens  $1 \rightarrow 2$  et dans le sens  $2 \rightarrow 1$  sont égales ; le bilan devient :

$$g_1 B_{12} \frac{I(\nu)}{4\pi} d\nu = g_2 \exp - (\Delta E/kT) \left[ A_{21} + B_{21} \frac{I(\nu)}{4\pi} d\nu \right] \quad (1.2)$$

où  $g_1$  et  $g_2$  sont les poids statistiques des deux niveaux.

A l'aide de la relation de Planck et en identifiant les termes en  $\frac{I(\nu)}{4\pi} d\nu$ , nous obtenons :

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} = g_2 A_{21} \frac{c^2}{2h\nu^3 d\nu} = g_2 \frac{1}{\tau} \frac{c^2}{2h\nu^3 d\nu} \quad (1.3)$$

En outre, il a été déterminé que les radiations incidentes et issues de l'émission stimulée sont de même fréquence, de même phase, de même polarisation et de même direction. L'émission spontanée, elle, est isotrope et ne contribue guère à l'unidirectionnalité du faisceau d'intensité  $I(\nu)$  (1.2.).

Pour un milieu homogène, le gain de la perte d'énergie du rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$  varie exponentiellement en fonction du trajet optique parcouru dans le milieu :

$$I(\nu, x) = I(\nu, 0) \cdot \exp[-k(\nu) x] \quad (1.4)$$

où  $k(\nu)$  est le coefficient d'absorption.

Si  $\delta N_1(\nu)$  est le nombre d'atomes par unité de volume dans l'état fondamental, responsables de l'absorption,

$\delta N_2(\nu)$  est le nombre d'atomes par unité de volume dans l'état excité, responsables de l'émission stimulée

la variation d'énergie du rayonnement, à une distance  $x$  dans le milieu, peut s'exprimer par la relation suivante :

$$d[I(\nu) d\nu] = \delta N_1(\nu) dx h\nu B_{12} \frac{I(\nu)}{4\pi} d\nu - \delta N_2(\nu) dx h\nu B_{21} \frac{I(\nu)}{4\pi} d\nu \quad (1.5)$$

De (1.4) et (1.5), nous déduisons :

$$k(\nu) d\nu = - \frac{1}{I(\nu, x)} \frac{\delta I(\nu, x)}{\delta x} = \frac{h\nu}{4\pi} [B_{12} \delta N_1(\nu) d\nu - B_{21} \delta N_2(\nu) d\nu] \quad (1.6)$$

A partir de (1.3) et en intégrant (1.6) sur l'ensemble de la bande spectrale, nous obtenons :

$$\int k(\nu) d\nu = \frac{c^2}{8\pi\nu^2} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\tau} [N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2] \quad (1.7)$$

Pour obtenir une inversion de population, c'est à dire une situation où une majorité d'atomes se trouve dans l'état de plus haute énergie, il faut que le degré d'excitation soit tel que  $\frac{N_2}{g_2} > \frac{N_1}{g_1}$  ; le coefficient d'absorption devient alors négatif. Le terme  $-k(\nu) \cdot x$  dans l'équation (1.4) devient positif : l'intensité du faisceau dans la bande de fréquence considérée s'amplifie au fur et à mesure que la radiation traverse le milieu. Nous obtenons alors l'effet laser ; les radiations monochromatiques de ce rayonnement entrent en résonance avec l'émission stimulée.

Nous avons considéré jusqu'ici que le phénomène étudié se situe dans une bande de fréquence où le gain est maximum (Fig. 1.2). Cette bande est déterminée par la largeur naturelle de la transition considérée, élargie par des facteurs d'environnement tels que l'agitation thermique des atomes (effet Doppler) et les collisions interatomiques (effet Lorentz).

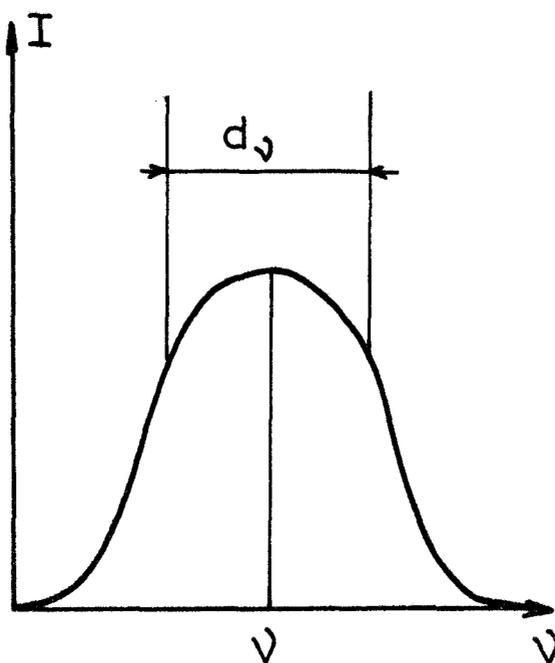


Fig:1.2. Répartition spectrale de l'émission stimulée

## 2. - LA CAVITE LASER

### 2.1. Auto-entretien des oscillations

Jusqu'ici, nous avons considéré uniquement le milieu où se crée l'inversion de population. Les ondes électromagnétiques issues de ce système sont alors rayonnées vers l'extérieur ; si l'on provoque un retour de ces ondes dans le milieu, l'inversion de population est maintenue et le système joue le rôle d'un générateur d'ondes auto entretenu. Pour faciliter l'auto entretien, on a intérêt à réduire les pertes par rayonnement, en enfermant le milieu dans une cavité résonnante ; l'onde émise est alors réfléchiée et amplifiée à chaque passage dans le système.

Il faut cependant que le gain dû à l'amplification soit supérieur aux pertes dues à l'absorption et à la diffraction à l'intérieur de la cavité.

### 2.2. Résonateur de Pérot-Fabry

Le résonateur le plus couramment utilisé est l'interféromètre de Pérot-Fabry : il consiste en deux miroirs plans parallèles placés de part et d'autre du milieu laser de gain  $-k(\nu)$  par unité de longueur et distants d'une longueur  $L$  (1.3).

Le champ électrique associé à l'onde de fréquence  $\nu$  est amplifié et subit un retard de phase à chaque passage dans la cavité.

Au premier passage, l'onde dont le champ électrique a pour amplitude 1, est amplifiée par un facteur  $(-L \frac{K(\nu)}{2})$  et subit un retard de phase égal à  $2 \pi L \nu/c$  (Fig. 1.3).

Soit  $r$ , le coefficient de réflexion d'un miroir. Au niveau du second miroir, l'amplitude de l'onde électromagnétique réfléchiée est définie comme étant la partie réelle de son amplitude complexe :

$$\text{Re} \left\{ r \exp L \left[ -\frac{k(\nu)}{2} + j \frac{2\pi\nu}{c} \right] \right\}$$

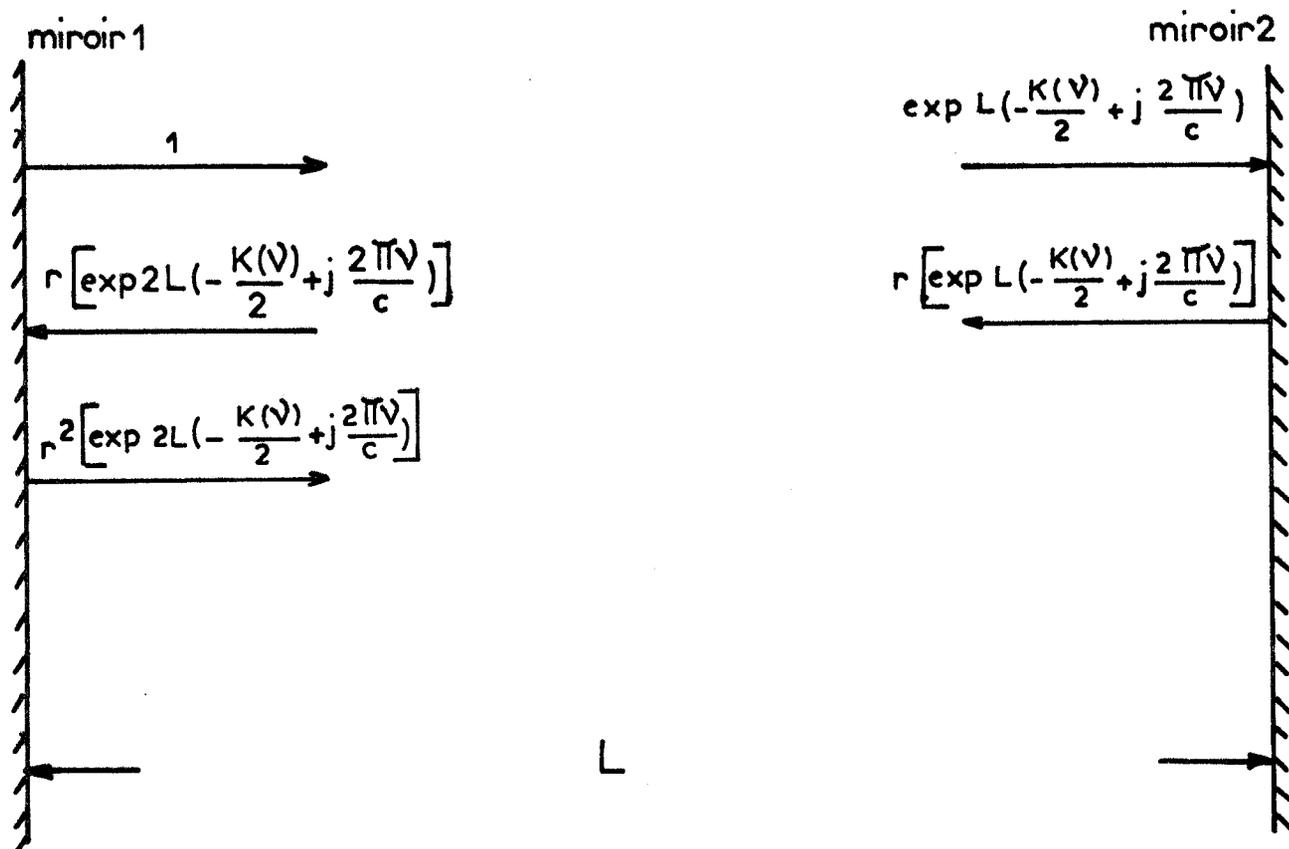


Fig: 1.3 Valeur de l'amplitude après plusieurs passages successifs dans un résonateur Perot - Fabry

Après un nouveau passage dans le milieu amplificateur et une nouvelle réflexion l'amplitude devient :

$$\text{Re} \left\{ r^2 \exp 2 L \left[ -\frac{k(\nu)}{2} + j \frac{2\pi\nu}{c} \right] \right\}$$

En un point donné, par exemple à la surface du premier miroir, les ondes successives interfèrent, ce qui nous donne pour l'amplitude du champ électrique :

$$A = \text{Re} \left\{ 1 + r^2 \exp 2L \left[ -\frac{k(\nu)}{2} + j \frac{2\pi\nu}{c} \right] + r^4 \exp 4L \left[ -\frac{k(\nu)}{2} + j \frac{2\pi\nu}{c} \right] + \dots \right\}$$

L'intensité de l'onde résultante est le carré de l'amplitude :

$$I = A^2 = \frac{1}{1 - 2R^2 e^{-k(\nu)L} \cos \frac{4\pi L\nu}{c} + R^2 e^{-2k(\nu)L}}$$

où  $R = r^2$ , coefficient de réflexion total du système.

Sur la figure 1.4, sont représentées les variations de l'intensité en fonction de la fréquence pour quelques valeurs particulières de  $R^2$ . Il a été supposé un gain nul (1.4).

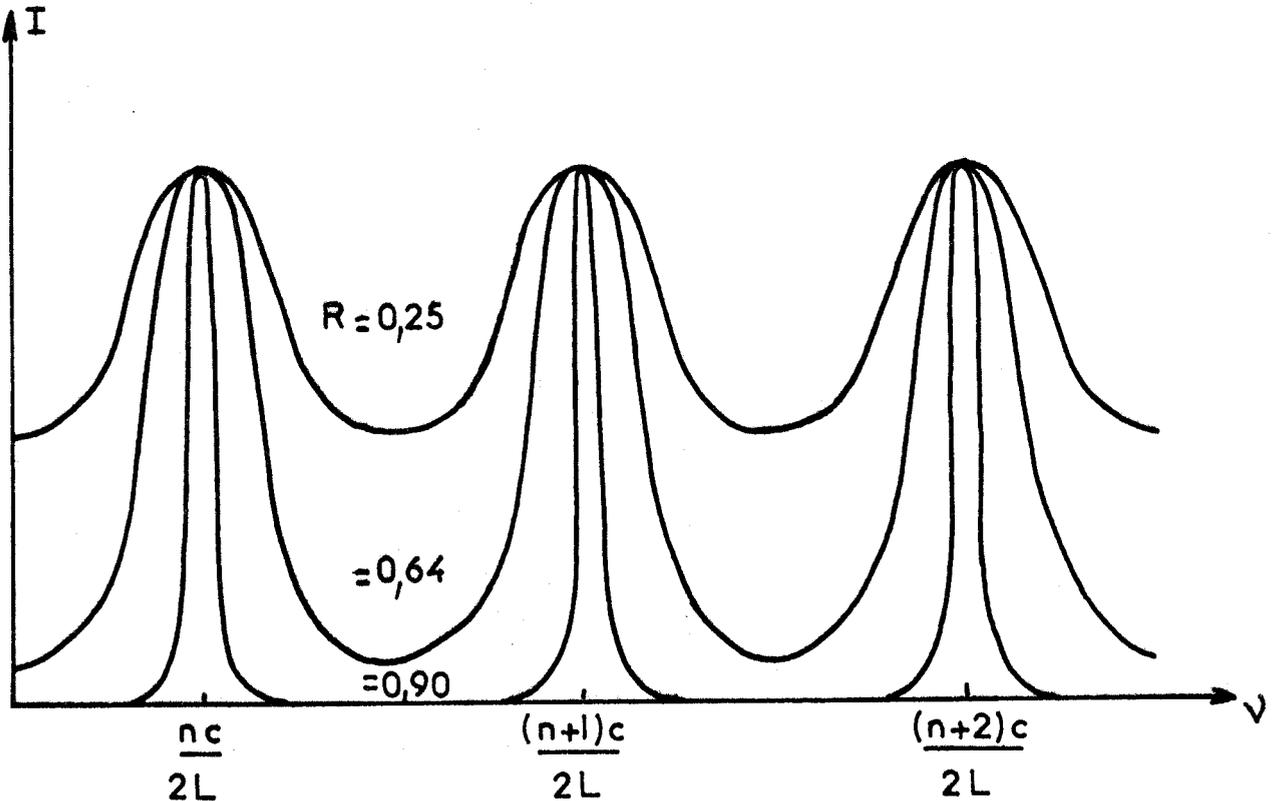


Fig:1.4. Distribution spectrale en fonction de  $R$

### 2.3. Spectre en fréquence

On obtient des maxima d'intensité lorsque  $4\pi \frac{L\nu}{c} = 2n\pi$ , c'est à dire lorsque  $L = n \frac{\lambda_n}{2}$

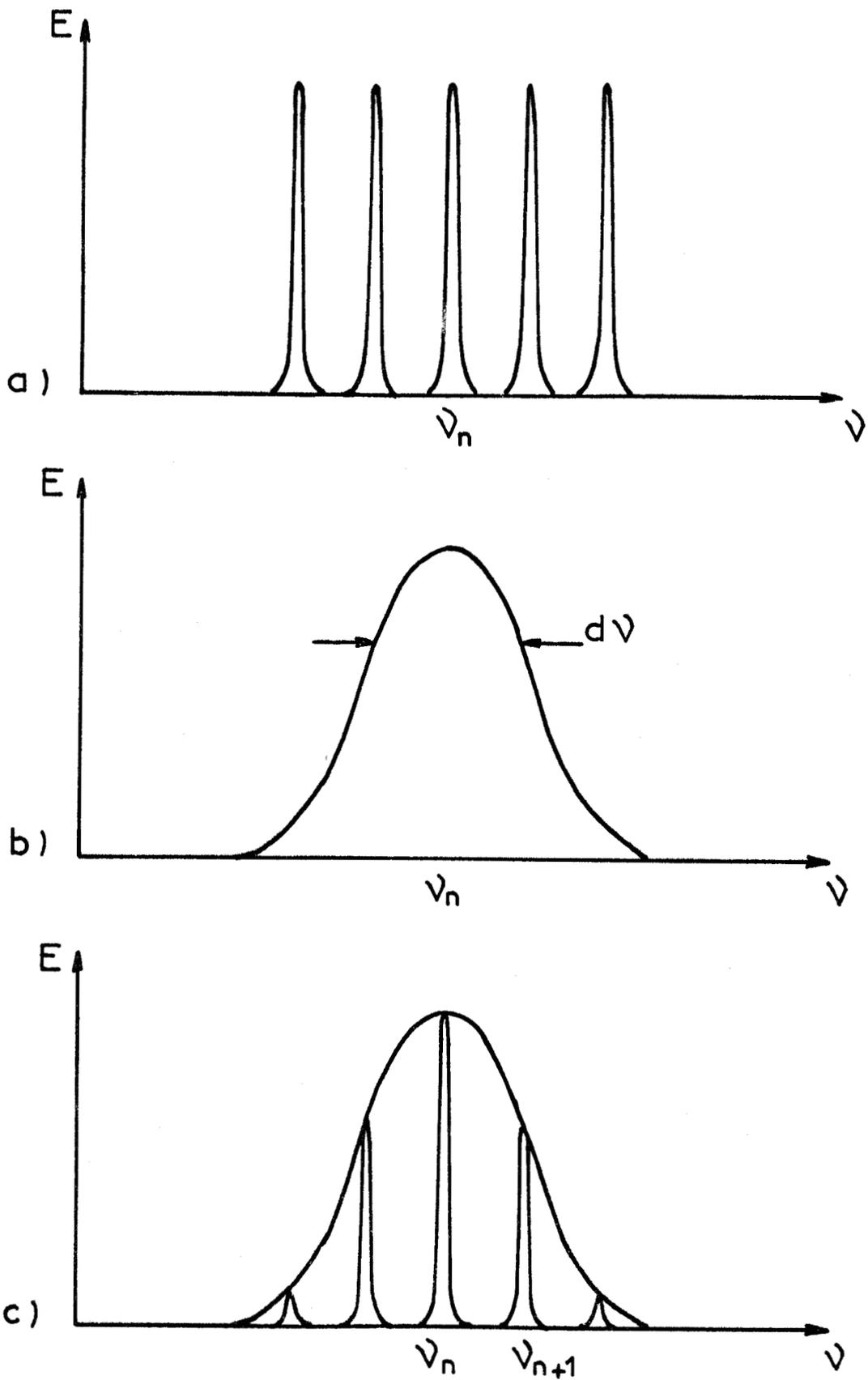


Fig: 1.5. a) modes de la cavité  
b) courbe de gain du milieu laser  
c) modes longitudinaux du laser

La longueur de la cavité résonnante est alors égale à un nombre entier ( $n$ ) de demi-longueur d'onde de la radiation considérée, ( $\lambda_n = \frac{2L}{n}$  ou  $\nu_n = n \frac{c}{2L}$ ).

La condition de résonance, pour un gain nul, dépend uniquement de la longueur de la cavité et les fréquences  $\nu_n$  sont appelées modes longitudinaux de la cavité (Fig. 1.5.a). Au voisinage immédiat des fréquences de résonance, les modes de l'interféromètre sont de très faible largeur spectrale.

Cependant, le gain n'est pas constant, il varie avec la fréquence et présente un profil gaussien centré sur la fréquence  $\nu_n$  (Fig. 1.5.b). Ainsi certaines fréquences sont particulièrement favorisées dans le résonateur (Fig. 1.5.c).

Nous avons considéré jusqu'ici que l'axe de propagation des ondes électromagnétiques est perpendiculaire aux deux miroirs. Mais, par effet de diffraction, des résonances apparaissent en dehors de cet axe : ce sont les modes transverses caractérisés par une phase et une distribution en amplitude non uniforme. Généralement, ils sont éliminés dans la cavité par un sélecteur spatial de modes.

Pour extraire l'énergie de la cavité laser, on remplace l'un des réflecteurs par un miroir semi réfléchissant dont le coefficient de réflexion doit être suffisant pour permettre l'auto entretien des oscillations dans la cavité.

### 3. - LASERS EN IMPULSIONS

De nombreux lasers fonctionnent en régime d'impulsions : l'inversion de population dans le milieu n'est pas continue. Nous décrivons ici le fonctionnement d'un tel laser en prenant pour exemple le laser YAG utilisé au laboratoire.

#### 3.1. Processus d'émission

Le matériau utilisé est un barreau de YAG ( $Y_3Al_5O_{15}$ ), monocristal synthétique, homogène et transparent, dans lequel sont dispersés des ions néodyme ( $Nd^{+++}$ ) qui sont responsables de l'effet laser. L'émission est initiée par l'illumination du milieu actif au moyen d'un flash hélicoïdal qui entoure le barreau de YAG.

Le processus d'émission est à quatre niveaux (Fig. 1.6).

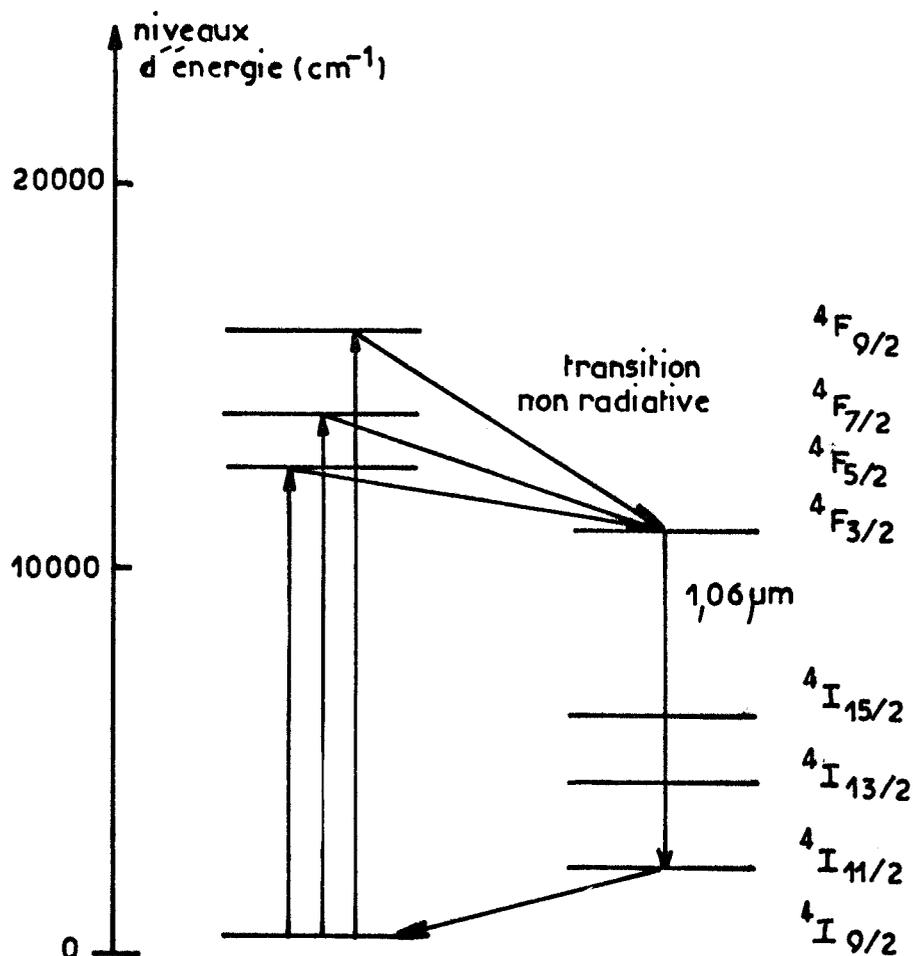


Fig: 1.6 Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Nd<sup>3+</sup>

En effet, la plupart des ions se trouvent dans l'état de plus basse énergie. Pour créer l'inversion de population, il faut porter un grand nombre d'ions dans l'état excité : le flash doit alors fournir une très grande énergie. Si nous considérons une transition entre deux niveaux excités normalement dépeuplés, le pompage optique est plus facile qu'entre un niveau excité et le niveau fondamental : il suffit de porter quelques ions dans le niveau supérieur pour déclencher l'émission stimulée vers le niveau inférieur totalement dépeuplé. Dans le cas de l'ion néodyme, une absorption d'énergie porte les ions de l'état fondamental  $^4I_{9/2}$  vers des états excités  $^4F_{7/2}$ ,  $9/2$ ,  $11/2$ , peu stables ; une transition non radiative

conduit les ions dans l'état métastable  $^4F_{3/2}$ , puis l'émission laser a lieu de  $^4F_{3/2}$  vers  $^4I_{11/2}$  à la longueur d'onde  $1,064 \mu$  (1.5).

### 3.2. Fonctionnement en régime relaxé

La configuration d'un laser à solide en régime relaxé est représentée sur la figure 1.7. (1.6).

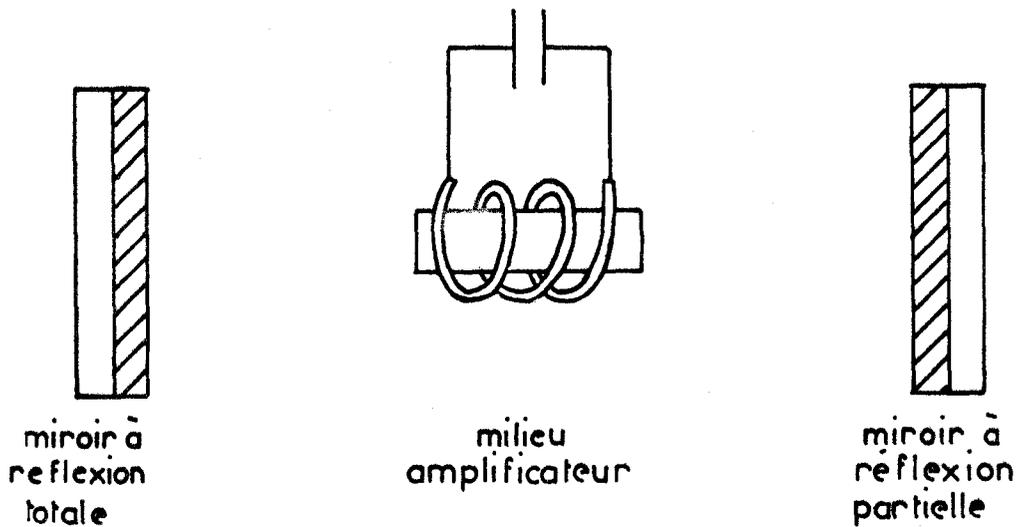


Fig: 1.7. Schéma de principe d'un laser fonctionnant en régime relaxé.

La décharge du condensateur déclenche la lampe flash et provoque l'inversion de population ; une oscillation laser se produit et consomme l'énergie accumulée dans le barreau : c'est un phénomène d'auto extinction. On extrait de la cavité laser une impulsion qui dure quelques nanosecondes. La partie du rayonnement laser réfléchi par le miroir de sortie, permet au milieu, par émission stimulée d'atteindre à nouveau le seuil d'oscillation et d'engendrer une nouvelle onde laser. L'énergie d'excitation se maintient aux environs du seuil d'oscillation (Fig. 1.8.b) et le profil temporel de l'onde laser émise présente une série de pics. Le phénomène cesse lorsque le flash ne peut plus maintenir l'énergie à son seuil d'émission.

Pour un gain élevé et une forte énergie d'excitation, la distribution temporelle présente une série de pics perchés sur un fond continu (Fig. 1.8.c).

Avec ce type de laser, nous pouvons obtenir des impulsions plus brèves en diminuant la durée du flash et en augmentant la puissance de crête de l'impulsion : on réalise un processus de déclenchement ou "Q switching".

### 3.3. Principe de déclenchement

La durée de vie de l'état excité  ${}^4F_{3/2}$  étant longue, (200  $\mu$ s dans les cristaux) (1.8), on obtient un large excès de population dans le niveau excité si l'auto-oscillation peut être maintenue au dessus du seuil d'apparition de l'émission stimulée. Ce processus est facilité en bloquant la cavité au moyen d'une porte optique. Le niveau excité sert de réservoir d'énergie (1.7).

Supposons qu'au temps  $t_0$ , la porte s'ouvre instantanément. La population de l'état excité va décroître lentement car l'émission stimulée au moment de l'ouverture de la porte est faible (Fig. 1.9.a).

Soit  $\tau_1$ , le temps nécessaire à la montée du front de l'impulsion (Fig. 1.9.b). Ce temps est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes. Au bout de ce temps, l'émission stimulée est suffisamment importante dans la cavité pour que le phénomène d'amplification lumineuse se reproduise : la puissance s'accroît d'une manière exponentielle tandis que l'état excité se dépeuple. Le temps de montée de l'impulsion,  $\tau_2$ , est très court, une vingtaine de fois plus faible que  $\tau_1$ . On atteint ainsi des puissances énormes : si, au début du processus, la puissance de sortie est de l'ordre de quelques milliwatts, elle peut atteindre plusieurs centaines de mégawatts à la fin de l'amplification.

L'inversion de population décroît alors très rapidement pendant un temps  $\tau_3$  : le milieu amplificateur devient transparent à l'onde laser avec un gain voisin de l'unité.

Puis la puissance de sortie décroît ( $\tau_4$ ) car le milieu ne joue plus son rôle d'amplificateur.

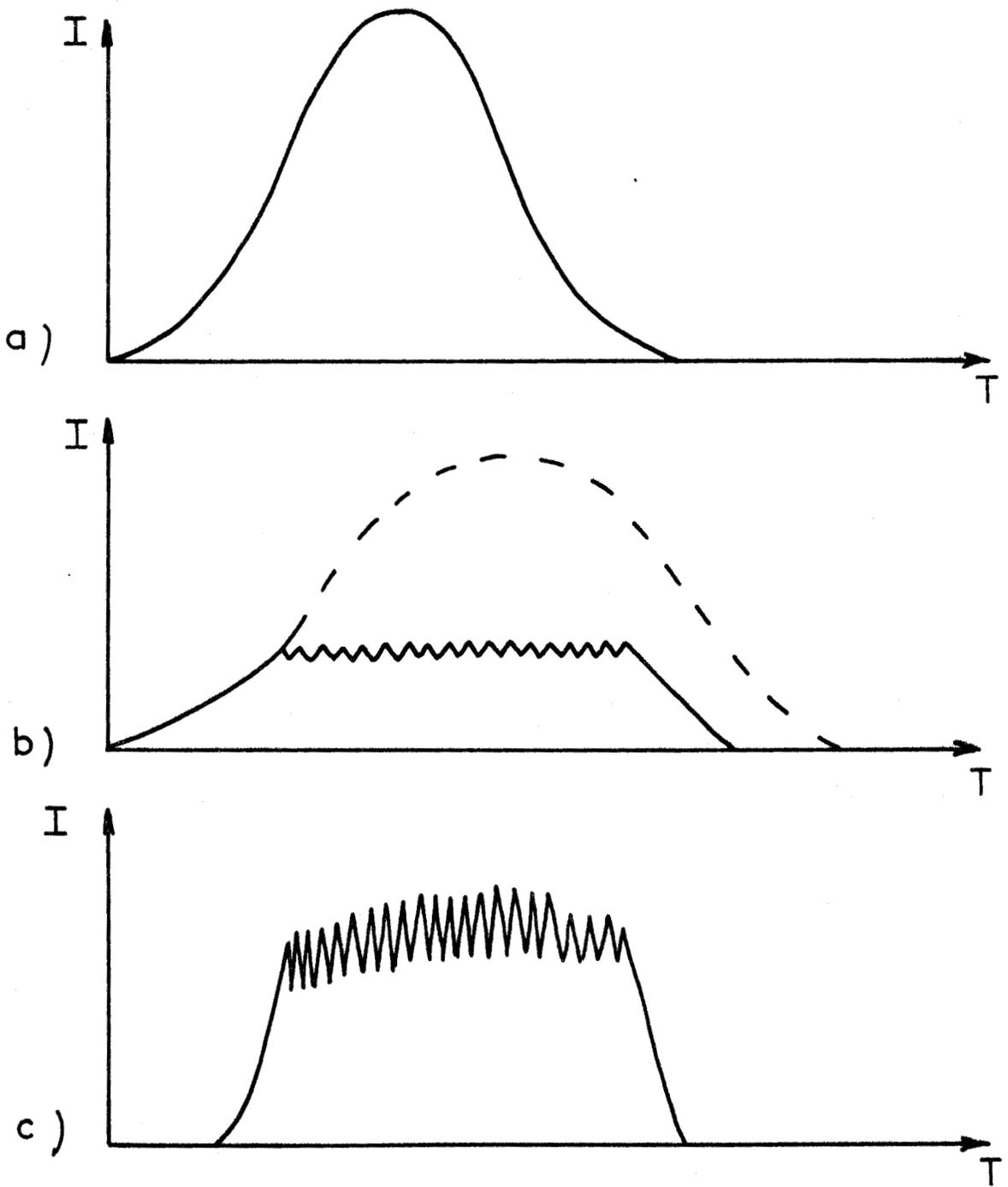


Fig: 1.8 Distribution temporelle de l'énergie  
a) diffusée par la lampe de pompage  
b) accumulée dans le milieu amplificateur  
c) du faisceau laser



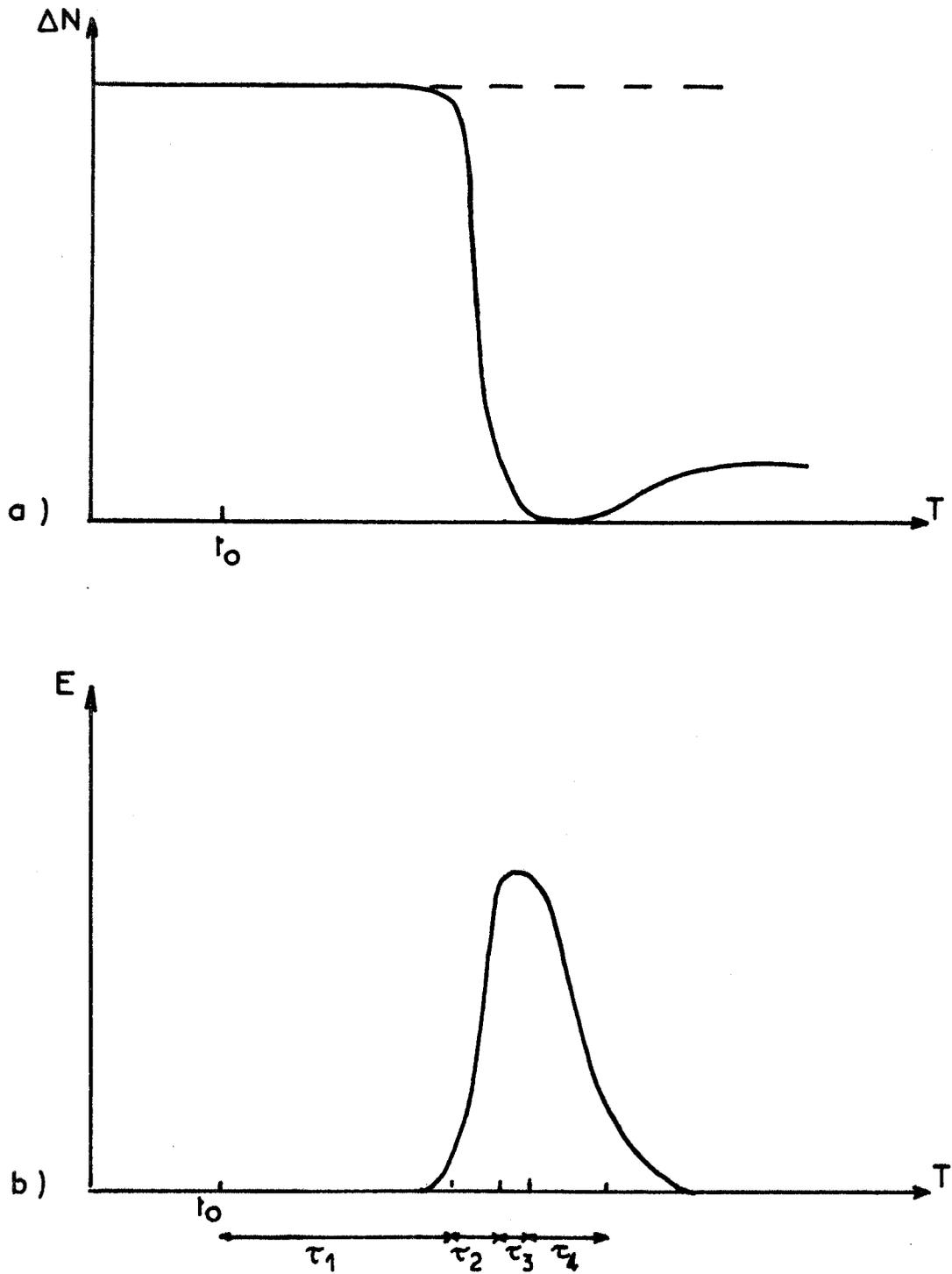


Fig: 1.9. a) Evolution temporelle de l'inversion de population

b) Forme de l'impulsion



#### 4. - PRODUCTION D'IMPULSIONS LASER PICOSECONDE

##### 4.1. Blocage des modes d'une cavité

Nous avons vu dans le paragraphe 2.3. que le laser peut émettre un certain nombre de fréquences discrètes qui correspondent chacune à un mode longitudinal de résonance de la cavité :

$$\nu_n = n \frac{C}{2L}$$

D'autre part, le mode qui coïncide avec le maximum de gain du milieu amplificateur est favorisé (Fig. 1.5).

La distribution temporelle de l'énergie laser résulte de la superposition des champs électriques  $E_n$  des différents modes longitudinaux de fréquence  $\nu_n$  (1.9). Le champ résultant est fonction des amplitudes, des phases relatives et de la polarisation de ces différents modes.

Considérons deux modes voisins de fréquences  $\nu_n$  et  $\nu_{n+1}$ , de même polarisation, de même amplitude, de phases  $\phi_n$  et  $\phi_{n+1}$  :

$$\begin{aligned} E_n &= a \cos (2\pi \nu_n t + \phi_n) \\ E_{n+1} &= a \cos (2\pi \nu_{n+1} t + \phi_{n+1}) \end{aligned}$$

L'intensité moyenne  $I(t)$  est proportionnelle à la moyenne du carré du champ total  $E$ ,  $E = E_n + E_{n+1}$

$$\begin{aligned} I(t) &= \alpha \langle E^2 \rangle \\ &= \alpha a^2 \left\{ 1 + \cos [2\pi (\nu_{n+1} - \nu_n)t + \phi_{n+1} - \phi_n] \right\} \end{aligned}$$

où  $\phi_n$  et  $\phi_{n+1}$  varient aléatoirement dans le temps, indépendamment l'un de l'autre (Fig. 1.10).

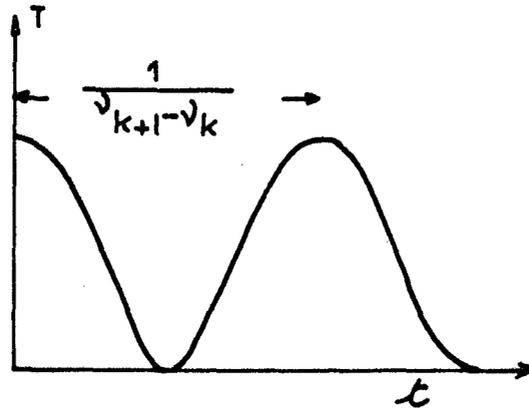


Fig:1.10 Modulation de l'intensité

Le terme d'interférence  $\cos [2\pi (\nu_{n+1} - \nu_n) t + \phi_{n+1} - \phi_n]$  a une valeur moyenne nulle : l'intensité est la somme des intensités des différents modes. Le laser fonctionne en régime relaxé.

Pour obtenir un battement lumineux, il est nécessaire que les phases soient liées les unes aux autres : on réalise un blocage des modes en phase. Si on connaît les distributions en amplitude et en phase de  $I(\nu)$ , on peut déduire par transformée de Fourier,  $I(t)$  (1.10.). En supposant tous les modes en phase,  $I(t)$  est fonction du terme d'interférence et se présente sous forme d'un train d'impulsions :

\* de durée  $\tau = \frac{1}{\Delta\nu}$  où  $\Delta\nu$  est la largeur du champ spectral

\* de période  $T = \frac{1}{\delta\nu}$  où  $\delta\nu$  est l'écart séparant deux modes

$$\delta\nu = \nu_{n+1} - \nu_n = \frac{c}{2L} \quad (\text{Fig. 1.11}).$$

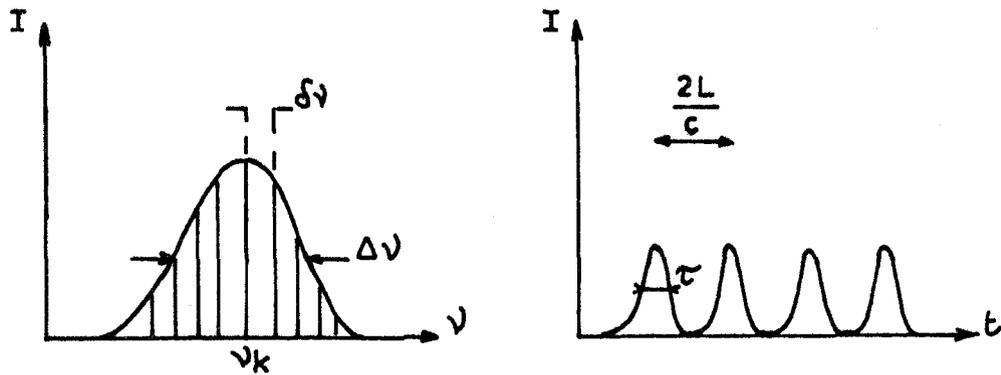


Fig:1.11 Correspondance entre distribution spectrale et temporelle

En bloquant les modes, on peut concentrer l'énergie dans des impulsions d'autant plus brèves que la bande spectrale  $\Delta\nu$  est large : pour des lasers YAG où  $d\nu \approx 10^{11}$  Hz,  $\tau \approx 10$  ps (1.11).

#### 4.2. Saturation d'un milieu par une onde

Le blocage des modes ne peut se faire que par l'intermédiaire du milieu où elles interagissent.

Considérons l'interaction d'une onde monochromatique correspondant à un mode unique, avec le milieu amplificateur : cette interaction va se traduire soit par une absorption, soit par une amplification. Si l'onde électromagnétique est suffisamment intense, elle crée dans le milieu une inversion de population et conduit à la saturation, condition limite où il y aura égalité entre les populations des niveaux supérieurs et inférieurs (1.12).

Si plusieurs modes existent simultanément dans la cavité et que la différence de fréquence entre deux modes est inférieure à la largeur spectrale de la transition impliquée, il va y avoir en général compétition entre ces modes, chacun

cherchant son gain parmi un ensemble commun de molécules qui constituent le milieu amplificateur. Ils n'auront donc pas le même comportement que s'ils existaient seuls dans la cavité : toute variation de l'amplitude et de la phase de l'un des modes va agir sur les autres, ce qui conduit au couplage des modes. Le couplage est d'autant plus efficace que les maxima et minima (ventres et noeuds) du champ des différents modes coïncident.

#### 4.3. Blocage passif

Le problème pour concentrer l'énergie dans le temps est donc de favoriser et de contrôler le blocage des modes. Plusieurs méthodes peuvent être mises en oeuvre, mais, dans ce travail, nous développons seulement le principe du blocage passif utilisé dans les lasers YAG.

On peut obtenir un blocage efficace des modes à la fréquence  $\nu$  en introduisant dans la cavité un milieu absorbant saturable. Il s'agit en général d'un colorant qui possède :

- une bande d'absorption à la longueur d'onde de la transmission laser
- une largeur de bande au moins égale à celle du laser
- un temps de retour à l'état fondamental plus court que la durée d'un aller-retour d'une onde dans la cavité.

En outre, le coefficient d'absorption de l'absorbant saturable doit être une fonction décroissante de l'intensité lumineuse qui le traverse. Pour une certaine valeur de l'intensité,  $I_A$ , le coefficient de transmission reste constant et égal à 1 (Fig. 1.12) : l'absorbant est alors transparent.

Pour atteindre cette intensité limite, les modes doivent se coupler de façon à ce que l'intensité moyenne soit maximum. Si le seuil  $I_A$  n'est pas atteint, les modes seront absorbés et on n'observera pas d'effet laser.

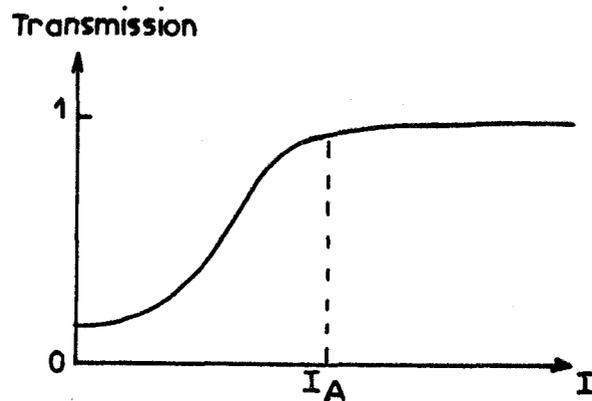


Fig:1.12 Courbe de transmission du colorant

#### 4.3.1. - Mise en forme de l'impulsion

Considérons une impulsion longue et symétrique effectuant des allers-retours dans la cavité. En pénétrant dans l'absorbant saturable, le front de l'impulsion est absorbé jusqu'à ce que l'intensité de l'impulsion soit suffisante pour rendre l'absorbant transparent. Si le temps de relaxation du colorant  $T_A$  est supérieur à la durée de l'impulsion, la queue du signal traverse le colorant sans déformation (Fig. 1.14) alors que le temps de montée de l'impulsion a été raccourci. Après réflexion sur un miroir de la cavité, l'onde électromagnétique traverse à nouveau le milieu amplificateur qui subit une modification du gain, fonction de l'intensité qui le traverse (Fig. 1.13).

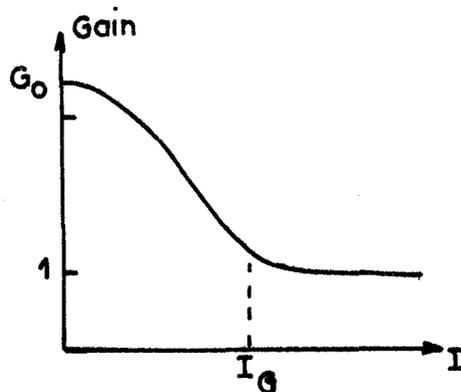


Fig:1.13 Courbe de gain du milieu amplificateur

A partir d'une certaine valeur de l'intensité,  $I_G$ , le gain devient égal à 1 quand l'onde dissymétrique traverse le milieu. Le front de l'impulsion est alors amplifié et la queue qui traverse le milieu amplificateur, alors qu'il est saturé, n'est pas amplifiée. Le temps de descente de l'impulsion est raccourci. Le signal est donc amplifié et sa durée diminuée. Il faut noter que ceci n'est réalisable que si le temps  $T_G$ , nécessaire au milieu pour retrouver son gain  $G_0$  est supérieur à la durée de l'impulsion.

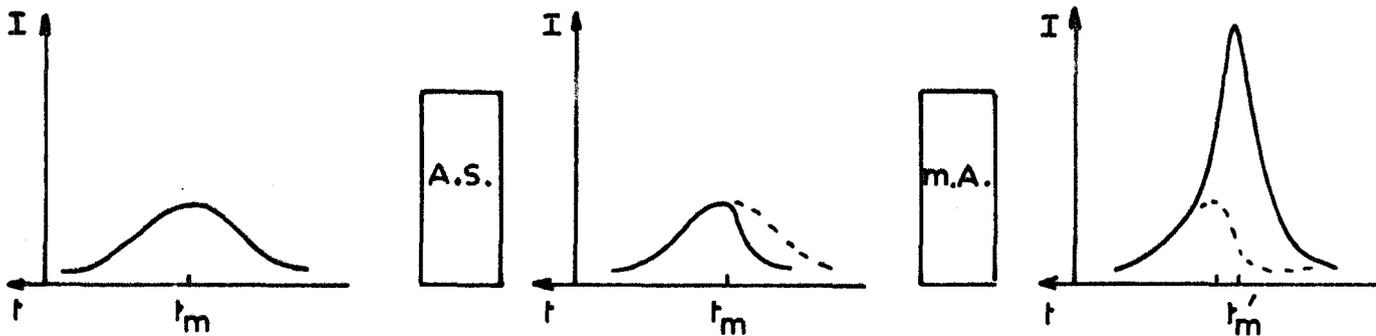


Fig:1.14 Mise en forme du signal

#### 4.3.2. - Conditions de bon fonctionnement

Si l'on veut amplifier la partie centrale de l'impulsion, il faut qu'elle traverse le milieu absorbant après qu'il ait été saturé et le milieu amplificateur avant qu'il ne le soit complètement. Le milieu absorbant doit donc se trouver avant le milieu amplificateur ce qui implique que  $I_A < I_G$ .

On désire, d'autre part, raccourcir le front de l'impulsion. Si l'on suppose que les deux milieux ont retrouvé leurs populations d'équilibre, le front de l'impulsion "voit" un gain  $G_0$  et une transmission  $T_0$  : or, le produit  $G_0 T_0$  doit être supérieur à 1 pour permettre l'oscillation.  $T_G$  et  $T_A$  étant tous deux très inférieurs

au temps  $T$  d'un aller retour dans la cavité, le front de l'impulsion est fortement amplifié et on ne peut observer de retrécissement, l'absorbant saturable ayant atteint très rapidement son seuil de transparence.

On choisit  $T_G$  de telle manière que le milieu amplificateur ne puisse revenir à son état d'équilibre pendant un aller retour de l'impulsion dans la cavité : l'impulsion voit un gain  $G$  plus faible et se trouve d'autant moins amplifiée. L'absorbant saturable peut alors jouer son rôle et doit retrouver sa transparence  $T_0$  entre chaque passage :

$$T_G \approx T \gg T_A \quad (1.13)$$

#### 4.3.3. Régime stationnaire

Pour obtenir un régime stationnaire, il faut que l'énergie contenue dans l'impulsion et sa durée gardent la même valeur après un aller retour dans la cavité.

Initialement, l'énergie apportée par le milieu amplificateur est très supérieure à celle dissipée dans l'absorbant saturable. L'énergie de l'impulsion croît, mais le milieu amplificateur et l'absorbant atteignent leur saturation de plus en plus vite. Le gain et la transmission tendent vers leur valeur limite, le profil de l'impulsion reste stable. On tend alors vers un état stationnaire où l'énergie apportée par le milieu amplificateur est perdue par diffusion dans la cavité et dans l'absorbant. L'énergie contenue dans l'impulsion devient alors constante (1.14).

La durée de l'impulsion doit aussi rester stable. Or, à chaque passage dans l'absorbant saturable, l'impulsion se raccourcit. En fait, la durée de l'impulsion est limitée par des phénomènes de dispersion à l'intérieur de la cavité (1.15). Le temps de transit à travers chaque élément dispersif est différent suivant les fréquences des composantes spectrales de l'impulsion. Au cours d'un aller retour, les plus basses fréquences se retrouvent à l'avant de l'impulsion et les plus hautes à l'arrière. Le régime stationnaire est atteint lorsque l'élargissement causé par la dispersion, est compensé par le retrécissement apporté par l'ensemble milieu amplificateur-absorbant saturable.

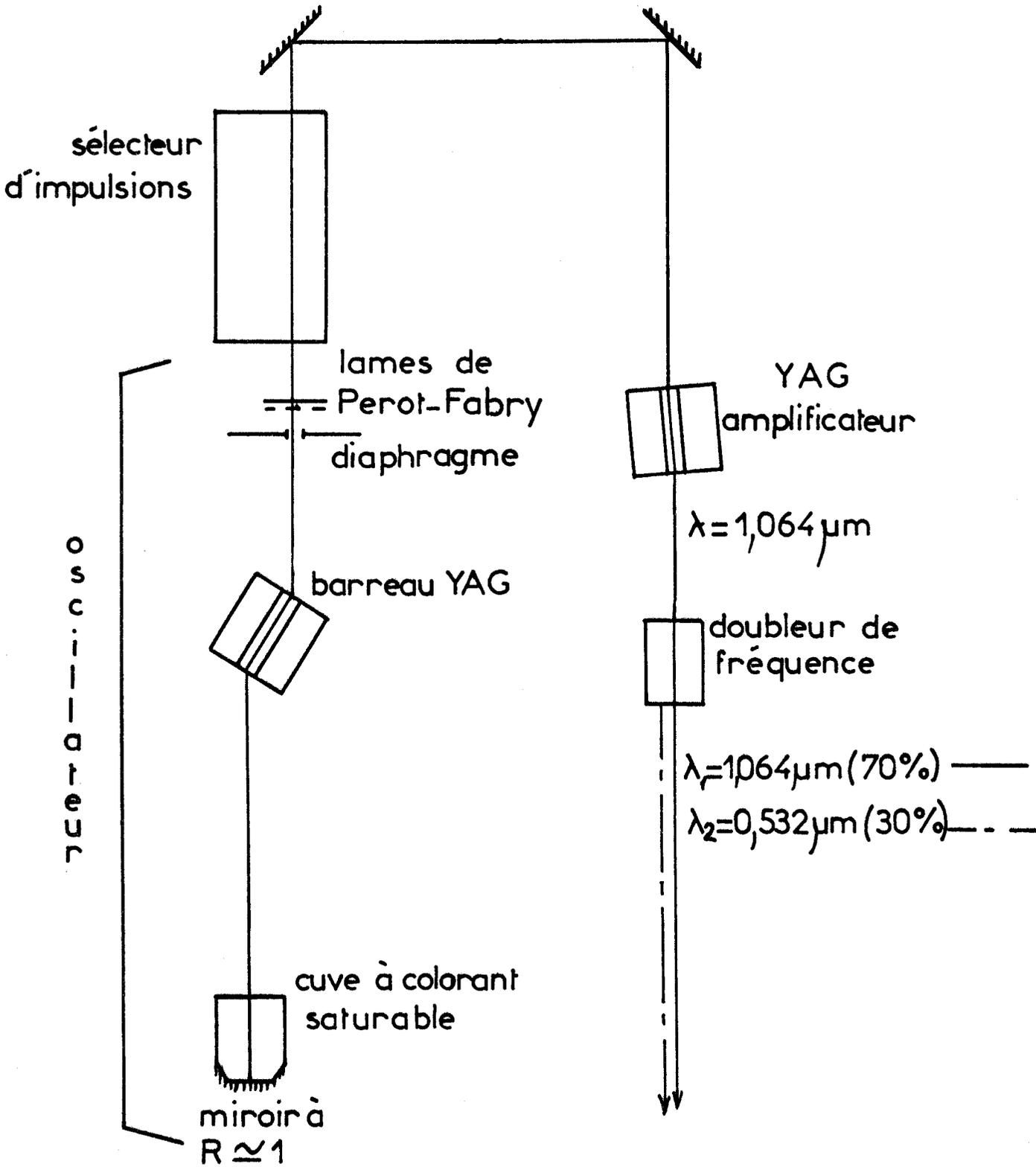


Fig:1.15 Laser YAG ps

## 5. - DESCRIPTION DU LASER YAG QUANTEL YGH 48

Il s'agit d'un laser Nd<sup>+++</sup> : YAG de marque QUANTEL qui délivre des impulsions de durée : 25, 50, 100 ou 200 picoseconde à la longueur d'onde 1,064  $\mu\text{m}$ , chaque impulsion pouvant atteindre une énergie de 10 mJ (Fig. 1.15).

### 5.1 La cavité

Le milieu amplificateur est un barreau de YAG dopé aux ions néodyme de 5 mm de diamètre et de 45 mm de long, dont les extrémités sont taillées à l'angle de Brewster. Le pompage optique est assuré par un flash hélicoïdal (1.16).

L'absorbant saturable est le colorant EASTMAN-KODAK A 9740 en solution dans du chlorobenzène. Le temps de relaxation, mesuré par Armstrong (1.17), est estimé à 35 ps. Une agitation magnétique assure le renouvellement des molécules sur le trajet du faisceau laser. Le miroir à coefficient de réflexion maximum est directement en contact avec la cuve contenant l'absorbant saturable.

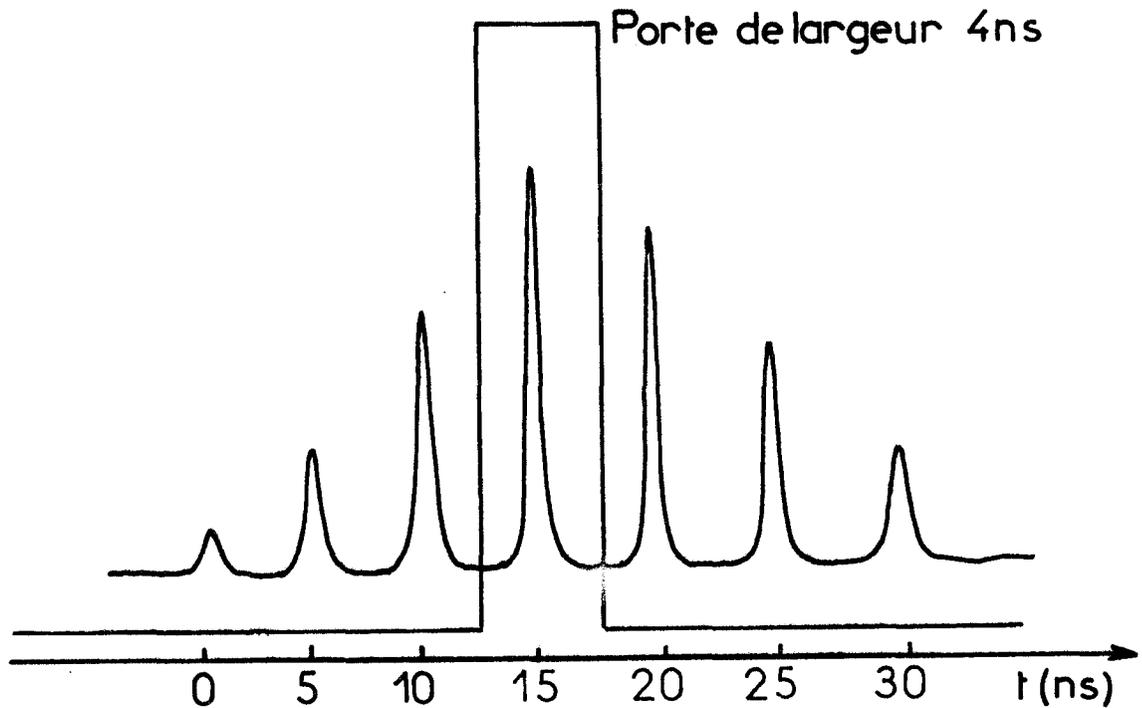
Le miroir de sortie est constitué d'une lame de Pérot Fabry dont l'épaisseur détermine la durée des impulsions. Quatre lames d'épaisseur différentes peuvent être utilisées et il est ainsi possible de sélectionner quatre durées d'impulsions : 25, 50, 100 et 200 picosecondes.

Un sélecteur de modes transverses (diaphragme) sélectionne le mode de propagation TEM<sub>00</sub>.

Le laser fournit un train d'une dizaine d'impulsions lumineuses d'une énergie totale de 10 mJ (Fig. 1.16). Le temps qui sépare deux impulsions successives correspond à un aller retour de l'onde électromagnétique dans la cavité.

### 5.2. Sélection de l'impulsion

Il est possible d'isoler l'impulsion la plus intense du train. Le sélecteur d'impulsions est constitué d'une cellule de Pockels, placée entre deux polariseurs croisés. Les premières impulsions polarisées verticalement traversent la cellule



Observation temporelle d'un train d'impulsion.

Fig: 1.16. Sélection d'une impulsion

sans changement de polarisation et sont rejetées par l'analyseur. Juste avant qu'elle ne soit traversée par l'impulsion la plus intense, on applique aux bornes de la cellule un champ électrique de façon à y induire une birefringence qui fait tourner de  $90^\circ$  le vecteur de polarisation de l'impulsion. Celui-ci est alors horizontal et l'impulsion est transmise intégralement à travers l'analyseur.

Une ligne à retard permet d'ajuster la durée d'ouverture de la porte optique ainsi créée (Fig. 1.16) de façon à ce que seule l'impulsion la plus intense du train soit transmise et que le reste du train soit piégé dans le sélecteur.

### 5.3. Amplification

L'impulsion traverse ensuite un amplificateur constitué d'un barreau de YAG pompé par un flash hélicoïdal. La longueur d'onde de la radiation est toujours 1064 nm.

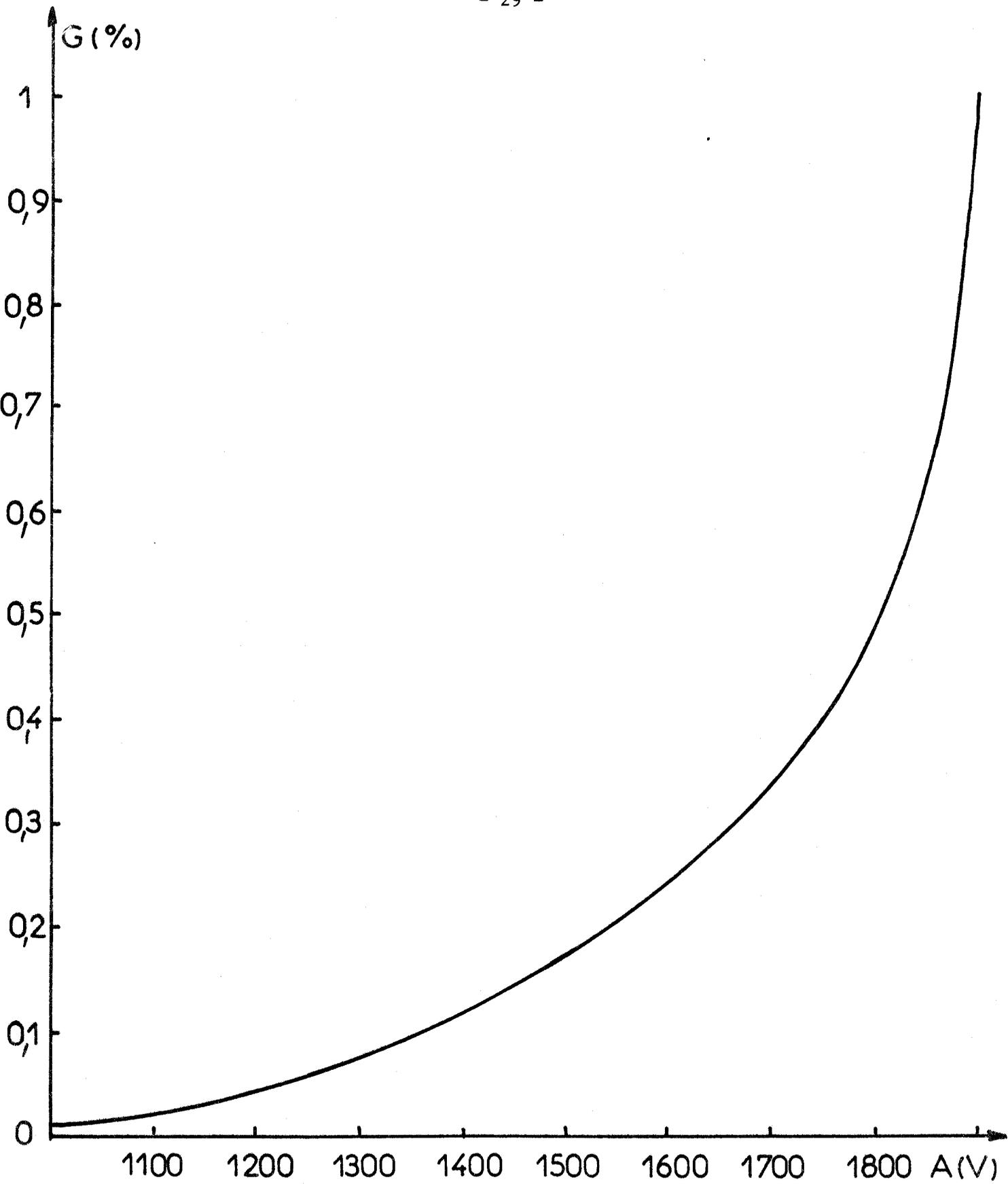


Fig:1.17. Courbe de gain de l'amplificateur du laser YAG picoseconde  $G(\%) = f(A(V))$



Nous présentons sur la figure 1.17 la courbe  $E = f(V)$

où  $E$  est la moyenne énergétique sur plusieurs impulsions  
 $V$  la tension d'alimentation du flash.

#### 5.4. Production d'harmoniques

Pour les études que nous avons menées, nous avons besoin de raies excitatrices dans le domaine visible ou ultra violet. On utilise alors un cristal doubleur de fréquence qui transforme la raie infrarouge de fréquence  $\omega$  en une raie de fréquence double  $2\omega$  ( $\lambda = 532$  nm) avec un rendement de conversion de l'ordre de 30 %. Avec un second cristal doubleur de fréquence, il est possible d'obtenir la fréquence  $4\omega$  (266 nm) avec le même rendement de conversion.

Nous pouvons également obtenir une onde de fréquence triple  $3\omega$  (355 nm) par mélange des ondes  $\omega$  et  $2\omega$  dans un cristal tripleur de fréquence. (Une explication de ces phénomènes non linéaires fera l'objet d'un paragraphe dans le prochain chapitre).

En spectroscopie Raman, nous utilisons comme radiation excitatrice la raie verte à 532 nm. Un filtre coloré permet de sélectionner cette longueur d'onde en absorbant l'infrarouge. L'énergie maximum de l'impulsion à 532 nm est de l'ordre de 3 mJ.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1.1 - BRUHAT  
"Optique" Chap. XXXVI Ed. Masson & Cie.
- 1.2 - DELHAYE, CORNU, BAUDIN  
"Emplois des lasers en analyse chimique" Ed. Azoulay (1971).
- 1.3 - BARBILLAT  
"Thèse de 3ème Cycle", Lille (1975)
- 1.4 - HAUGHT  
Ann. Rev. of Phys. Chem., 19, 343, (1968).
- 1.4 - LEFEBVRE  
"Thèse 3ème Cycle", Bordeaux (1975).
- 1.6 - J.K. Lasers Limited  
"Notice technique"
- 1.7 - DE MARIA  
Progress in optics IX, 31-71 (1971)
- 1.8 - ORSZAG  
"Les lasers et leurs applications" Ed. Masson & Cie.
- 1.9 - COUILLAUD, DUCASSE  
Rev. Phys. Appl., 14, 331 (1979).
- 1.10 - POCHON  
"Thèse d'Etat", Paris, (1979).
- 1.11 - NEW  
Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 298, 247 (1980).

1.12 - VON DER LINDE

I.E.E.E. J. Quant. Electr. QE 8, 328 (1972).

1.13 - NEW

I.E.E.E. J. Quant. Electr. QE 10, 115 (1974)

1.14 - HAUSS

I.E.E.E. J. Quant. Electr. QE 11, 736 (1975)

1.15 - YASA, TESCHKE, BRAYERMANS, DIENES

Opt. Commun. 15, 354 (1975).

1.16 - QUANTEL

"Notice Technique"

1.17 - ARMSTRONG, SHELTON

I.E.E.E. J. Quant. Electr. QE 3, 696 (1967)

## - CHAPITRE II -

### IMPULSIONS LASER ET PHÉNOMÈNES D'OPTIQUE NON LINÉAIRE

#### 1. EFFETS PARAMETRIQUES

- 1.1. Généralités. Observation du phénomène.
- 1.2. Production d'harmoniques.
- 1.3. Production de fréquence somme.
- 1.4. Application.

#### 2. EFFET RAMAN STIMULÉ

- 2.1. Effets Raman spontané et stimulé.
- 2.2. Principe : théorie classique.
- 2.3. Applications de l'effet Raman stimulé.

#### 3. AUTRES PHÉNOMÈNES NON LINÉAIRES

- 3.1. Auto-focalisation du faisceau laser.
- 3.2. Auto-modulation de phase
- 3.3. Claquage.

#### 4. CONDITIONS D'OBTENTION DU RAMAN SPONTANÉ

- 4.1. Augmentation de la section du faisceau laser.
- 4.2. Diminution de l'énergie contenue dans une impulsion.
- 4.3. Effet de résonance.

En 1961, P.A. FRANKEN et ses collaborateurs irradièrent un cristal de quartz avec le faisceau d'un laser à rubis ( $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ ) et observèrent l'émission d'un rayonnement ultra violet de fréquence double ( $\lambda = 3471 \text{ \AA}$ ) (2.1.). Le doublement de fréquence, familier dans les systèmes non linéaires mécaniques ou électriques, se manifestait pour la première fois aux fréquences optiques.

Cette expérience a pu être réalisée grâce au développement des lasers qui ont rendu possible la production de faisceaux lumineux monochromatiques de très forte puissance. Dans le cas d'un laser à rubis la densité de puissance instantanée peut atteindre quelques  $\text{MW/cm}^2$  dans le plan focal d'un système optique.

L'interaction de ces ondes lumineuses avec la matière peut conduire à divers phénomènes non linéaires que nous divisons en deux catégories :

- Les effets paramétriques qui conduisent à la production d'harmoniques ou dans le cas de l'interaction de deux ondes sur la matière, à la somme ou la différence de leurs fréquences.
- Les effets induits où l'on observe la formation d'ondes lumineuses à des fréquences différentes de l'onde excitatrice, ou une modification spectrale ou temporelle de l'onde excitatrice elle-même.

Enfin, nous verrons dans une dernière partie les dispositions que nous devons prendre pour observer l'effet Raman spontané sans être gêné par ces phénomènes.

## 1. - EFFETS PARAMETRIQUES

### 1.1. - Généralités. Observation du phénomène

La propagation d'une onde électromagnétique peut être considérée à différents niveaux.

Du point de vue macroscopique, le champ électromagnétique incident crée une

polarisation dans la matière (2.2. - 2.4.). Dans la théorie classique, on suppose que la polarisation  $\vec{P}$  est linéaire par rapport au champ électrique  $\vec{E}$ . Pour des matériaux isotropes,  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  varient en phase. Dans ce cas, le vecteur induction électrique  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  est proportionnel à  $\vec{E}$ ,  $\epsilon_0$  étant la constante diélectrique du vide. On peut écrire  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  et déduire des équations de Maxwell, la relation qui lie la vitesse de propagation à la constante diélectrique

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (2.1)$$

où  $\mu$  est la perméabilité magnétique du milieu.

Pour un matériau non diélectrique,  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  ont des phases différentes. D'autre part,  $\epsilon$  prend une forme complexe et l'atténuation de l'onde est fonction de la partie imaginaire de  $\epsilon$ .

Dans le cas de matériaux anisotropes,  $\vec{P}$  n'est pas toujours parallèle à  $\vec{E}$  et la relation entre  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  devient tensorielle.

Au niveau microscopique, le champ électromagnétique exerce des forces sur les parties chargées. Le noyau de masse plus élevée se déplace plus difficilement que les électrons. Il y a déformation des couches électroniques et modification des densités de charges : le centre des charges négatives ne coïncide plus avec celui du noyau et il en résulte un moment dipolaire qui est responsable de la polarisation de l'onde lumineuse (2.5.). Pour des champs faibles correspondant à des sources incohérentes, les couches électroniques se déforment légèrement et la polarisation varie linéairement avec  $\vec{E}$  :

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.2)$$

où  $\chi$  est une constante appelée polarisabilité. Les fortes puissances des lasers conduisant à des champs de l'ordre de  $10^5$  V/cm : les couches électroniques ne subissent pas une simple homothétie, mais leur déformation relative se modifie ; il y a apparition des non linéarités, ce qui nous donne au niveau de la polarisation :

$$P = \chi E (1 + a_2 E + a_3 E^2 + \dots) \quad (2.3)$$

où  $a_i$  est un coefficient non linéaire.

1.3. Production d'harmoniques (2.6)

Considérons la polarisation créée par un champ  $\vec{E}$  variant à la fréquence  $\omega$ , soit :

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (2.4)$$

Si  $E$  est suffisamment intense, on ne peut négliger le terme  $a_2$  dans l'équation (2.3). La polarisation devient :

$$P = \chi E_0 \sin \omega t + \frac{1}{2} \chi a_2 E_0^2 (1 - \cos 2 \omega t) \quad (2.5)$$

On voit apparaître dans l'équation (2.5) un terme à la fréquence  $2 \omega$  (harmonique).

Intéressons nous maintenant à la propagation de cette onde harmonique dans un cristal et à son intensité à la sortie de ce cristal.

Nous nous bornerons au cas où la radiation fondamentale est une onde plane. Celle-ci traverse un cristal d'épaisseur  $l$  (Fig. 2.1) (2.7).

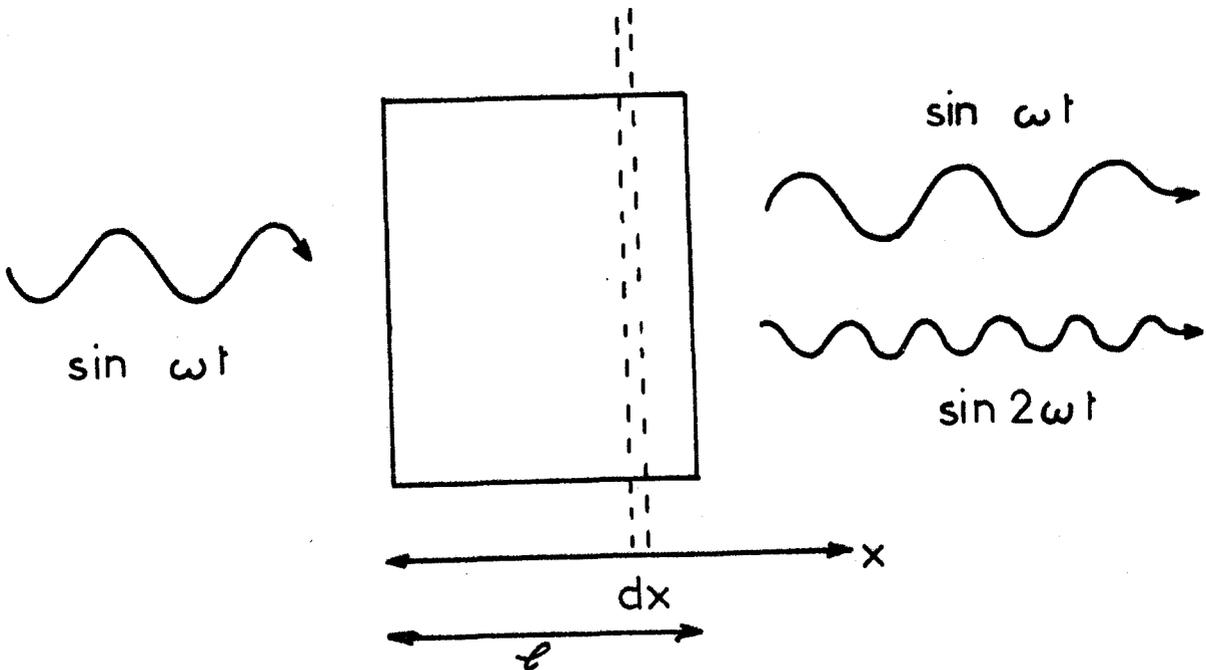


Fig: 2.1. Génération d'un second harmonique par un cristal.

Le champ électrique de l'onde fondamentale dans le cristal se traduit par :

$$E = E_0 \sin (k_1 x - \omega t) \quad (2.6)$$

où  $k_1$  est le module du vecteur d'onde.

L'amplitude de la polarisation à la fréquence  $2\omega$  est appelée  $P^{2\omega}$  :

$$P^{2\omega} \text{ est proportionnel à } \cos (2 k_1 x - 2 \omega t) \quad (2.7)$$

Il est important de noter que la polarisation  $P^{2\omega}$  est liée spatialement à l'onde fondamentale ; on utilise dans l'équation (2.7) le terme  $2 k_1 x$  plutôt que  $k_2 x$  où  $k_2$  est le vecteur d'onde du second harmonique. Soit  $dE^{2\omega}$ , l'élément de champ électrique à la fréquence  $2\omega$  créé par le passage de l'onde de fréquence  $\omega$  à travers un élément de longueur  $dx$  du cristal :

$$dE^{2\omega} \text{ est proportionnel à } \cos [2 k_1 x - 2\omega(t-t')] dx \quad (2.8)$$

où  $t'$  représente le temps mis par la radiation harmonique pour atteindre la face de sortie du cristal :

$$t' = \frac{1-x}{v} = (1-x) \frac{k_2}{2\omega} \quad (2.9)$$

Le champ total du second harmonique s'écrit :

$$\int_0^1 dE^{2\omega} \text{ est proportionnel à } \frac{1}{2k_1 - k_2} \sin \frac{1}{2} (2k_1 - k_2) \cdot \sin(1k_1 + 1k_2 - 2\omega t) \quad (2.10)$$

Nous en déduisons l'intensité du second harmonique :

$$I^{2\omega} \text{ est proportionnel à } \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (2k_1 - k_2)}{(2k_1 - k_2)^2} = \frac{\sin^2 [(1\omega - c)(n_1 - n_2)]}{(n_1 - n_2)^2} \quad (2.11)$$

Cette expression montre le rôle joué par les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  du cristal pour chacune de ces fréquences. Dans le cas où  $n_1 \rightarrow n_2$ , l'intensité à la sortie du cristal augmente en fonction du carré de l'épaisseur et nous avons alors le maximum de conversion.

Dans le cas de cristaux isotropes, la condition  $n_1 = n_2$  ou  $2 k_1 = k_2$  n'est pas vérifiée. De tels cristaux se prêtent donc difficilement à la production d'harmoniques (2.8).

Cependant les cristaux anisotropes présentent la propriété de posséder plusieurs indices de réfraction : l'indice ordinaire  $n^o$  et l'indice extraordinaire  $n^e$ . Il suffit donc de choisir une direction de propagation pour l'onde incidente telle que l'indice ordinaire pour l'une des fréquences soit égal à l'indice extraordinaire pour l'autre.

Tel est le cas du monophosphate de potassium, appelé KDP. Sur la figure 2.2., nous avons représenté les ellipsoïdes des indices, pour chacune des fréquences considérées. Ces ellipsoïdes présentent une symétrie de révolution autour d'un axe (oz). La condition d'égalité des indices est satisfaite lorsque les vecteurs de propagation font un angle  $\theta$  avec l'axe z (2.9). Nous avons alors :

$$n_1^o = n_2^e(\theta) \quad (2.12)$$

La valeur de  $\theta$  peut être calculée suivant l'expression :

$$\frac{1}{[n_2^e(\theta)]^2} = \frac{1}{[n_2^o]^2} \cos^2 \theta + \frac{1}{[n_2^e(\frac{\pi}{2})]^2} \sin^2 \theta \quad (2.13)$$

Pour le K.D.P.,  $\theta \approx 50^\circ$  (2.10).

En faisant intervenir dans l'équation (2.3), les termes  $a_3, a_4, \dots$ , nous obtenons, de la même manière, les harmoniques triple, quadruple, etc...

### 1.3. Production de fréquence somme

Supposons que l'on irradie un cristal par deux ondes électromagnétiques de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Le champ électrique résultant est :

$$E = E_1 \sin \omega_1 t + E_2 \sin \omega_2 t \quad (2.14)$$

D'après l'équation (2.3), la polarisation devient :

$$\begin{aligned}
 P = \quad & \chi E_1 \sin \omega_1 t & = & \chi E_1 \sin \omega_1 t \\
 & + \chi E_2 \sin \omega_2 t & & + \chi E_2 \sin \omega_2 t \\
 & + \chi a_2 E_1^2 \sin^2 \omega_1 t & & + \chi a_2 E_1^2 (1 - \cos 2\omega_1 t) \\
 & + \chi a_2 E_2^2 \sin^2 \omega_2 t & & + \chi a_2 E_2^2 (1 - \cos 2\omega_2 t) \\
 & + 2\chi a_2 E_1 E_2 \sin \omega_1 t \cdot \sin \omega_2 t & & + \chi a_2 E_1 E_2 [\sin(\omega_1 - \omega_2)t + \sin(\omega_1 + \omega_2)t]
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Nous pouvons remarquer que le dernier terme contient les fréquences somme  $(\omega_1 + \omega_2)$  et différence  $(\omega_1 - \omega_2)$ .

L'expression (2.11) devient fonction de trois vecteurs  $k_1, k_2, k_3$  :

$$I^{\omega_2 + \omega_1} \text{ est proportionnel à : } \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (k_1 + k_2 - k_3)}{(k_1 + k_2 - k_3)^2} \tag{2.16}$$

Nous avons un maximum de conversion lorsque  $k_1 + k_2 = k_3$ .

Nous pouvons généraliser cette condition à la somme de plusieurs fréquences  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n$  :

$$k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n = k_{n+1} \tag{2.17}$$

#### 1.4. Application

La principale application de ces cristaux réside dans l'obtention d'harmoniques des raies émises par des lasers. C'est un de ces cristaux qui nous permet d'obtenir le second harmonique de la raie infrarouge délivrée par le laser YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).

D'autre part, il nous est possible de :

- disposer à la suite du premier cristal, un autre cristal qui double la fréquence de la raie à 532 nm et conduit à l'obtention du quatrième harmonique :  $\lambda_4 = 265 \text{ nm}$
- faire la somme des fréquences des raies vertes et infrarouges à l'aide d'un cristal de K.D.P. taillé différemment et ainsi de produire le troisième harmonique :  $\lambda_3 = 355 \text{ nm}$ .

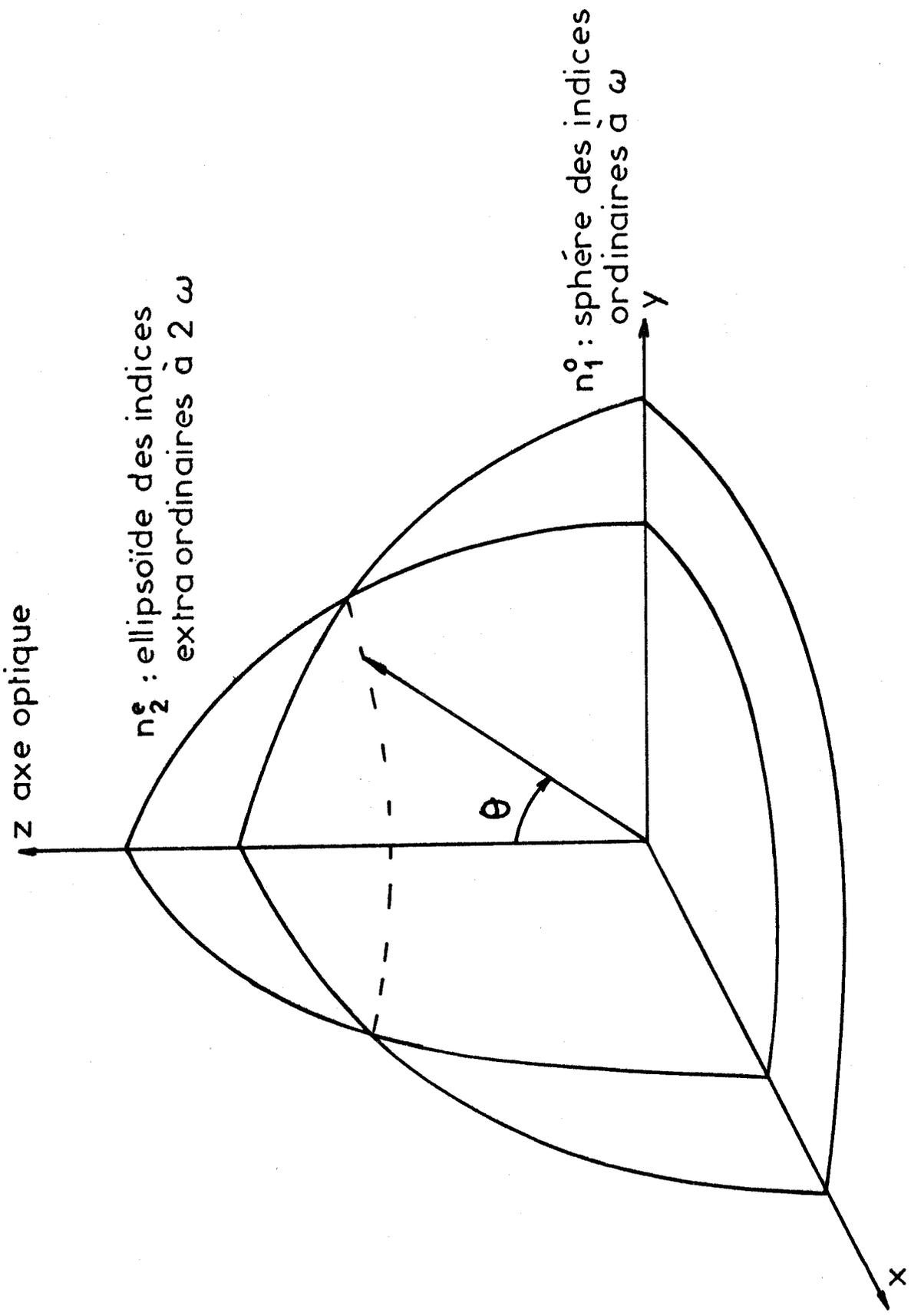


Fig: 2.2 Ellipsoïde des indices de réfraction de KDP



## 2. - EFFET RAMAN STIMULE

### 2.1. Effets Raman spontané et stimulé

Lorsqu'un ensemble de molécules est irradié par une onde lumineuse, on observe plusieurs phénomènes différents :

- Une diffusion de la lumière incidente dans toutes les directions, sans changement de fréquence : c'est la diffusion Rayleigh. La molécule absorbe un photon  $h\nu_p$  et le réémet à la même fréquence (Fig. 2.3.a).

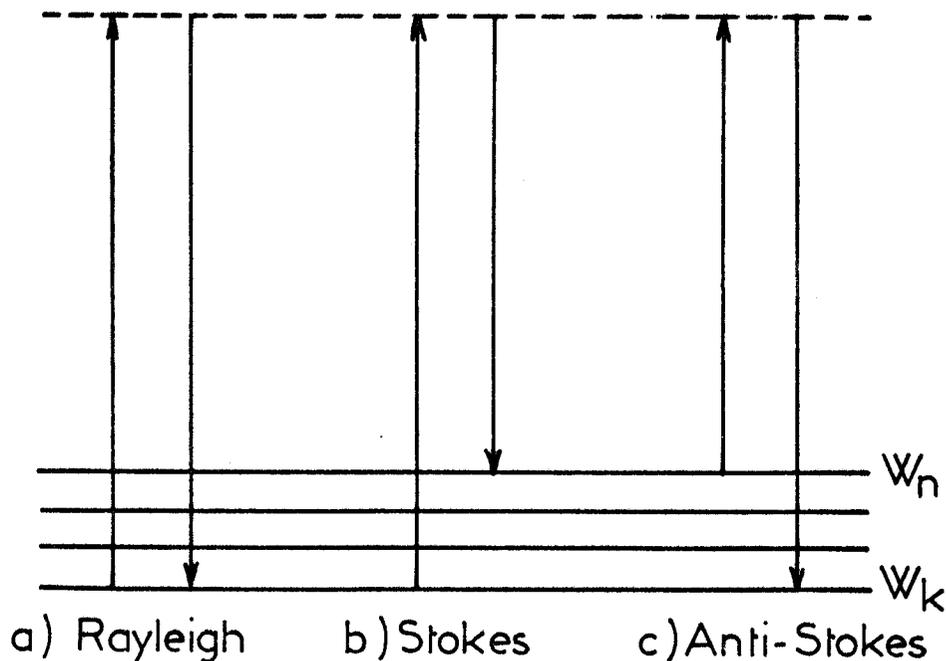


Fig: 2.3. Diagramme d'énergie des différentes diffusions.

- Une diffusion à d'autres fréquences discrètes, appelée effet Raman spontané. Le photon incident d'énergie  $h\nu_p$  est diffusé avec changement de fréquence en un photon  $h\nu_s$ . La différence d'énergie  $h(\nu_p - \nu_s) = h\nu_0$  est absorbé par le milieu. Cette fréquence  $\nu_0$  correspond à la fréquence d'un mouvement interne de vibration ou de rotation de la molécule irradiée. La fréquence  $\nu_s$  est appelée fréquence

Stokes et est plus faible que la fréquence excitatrice,  $\nu_s = \nu_p - \nu_o$  (Fig. 2.3.b).

Si le système est dans un état excité, il peut retourner dans un état plus stable, en diffusant de la lumière à des fréquences plus élevées que celle de l'onde incidente,  $\nu_{as} = \nu_p + \nu_o$ . Ces fréquences sont dites Anti-Stokes (Fig. 2.3.c).

Si la puissance de l'onde incidente ne dépasse pas un certain seuil, les molécules sont portées d'un état fondamental à un état de plus haute énergie, par l'intermédiaire d'un état instable : apparition des raies Stokes. Si le niveau de départ est un état excité et le niveau final d'énergie plus faible, la diffusion donne naissance aux raies Raman anti-Stokes.

Dans le cas de l'utilisation de lasers en impulsions, la puissance incidente est très importante et le système peut se comporter comme à un laser à trois niveaux : un état fondamental dans lequel se trouvent la plupart des molécules, un état de très haute énergie, virtuel, où les molécules sont portées par les photons incidents d'énergie  $h\nu_p$ , et un état intermédiaire dépeuplé. Il y a création d'une inversion de population et la transition à la fréquence  $\nu_3$  se trouve facilement amplifiée. La raie Raman devient stimulée et présente les caractéristiques des ondes lasers : elle est monochromatique, unidirectionnelle et de faible divergence (2.11).

## 2.2. Principe : théorie classique

Le moment dipolaire  $\vec{P}$  du système moléculaire est relié au champ électrique par l'expression  $\vec{P} = \chi \vec{E}$  où  $\chi$  est la susceptibilité du système qui est fonction de la position relative des divers atomes dans la molécule. Au cours d'une vibration moléculaire, ces atomes oscillent autour de leur position d'équilibre et provoquent des modifications périodiques de  $\chi$ . Soit  $x$ , la coordonnée normale associée à une telle vibration. Nous pouvons représenter  $\chi$  par :

$$\begin{aligned}\chi &= \chi_0 + \chi_1 x + \dots \\ &= \chi_0 + \chi_1 x_0 \cos \omega_M t\end{aligned}$$

$\omega_M$  fréquence propre des molécules.

Lorsqu'un champ  $E(r,t) = E^{\circ} \cos (kr - \omega_L t)$  est appliqué au système moléculaire, la polarisation résultante comporte des composantes de Fourier aux fréquences  $\omega_S = \omega_L - \omega_M$  (Stokes),  $\omega_{AS} = \omega_L + \omega_M$  (Anti Stokes).

L'amplitude de vibration moléculaire,  $x_o$ , est indépendante du champ appliqué lorsque celui-ci est faible ; c'est le cas du Raman spontané. Pour de fortes valeurs de  $E$ , la réaction du champ électromagnétique sur les vibrations moléculaires devient importante. L'énergie du système moléculaire soumis au champ total  $E$  est :

$$W = \frac{1}{2} \chi E^2$$

Il existe aussi, lorsque  $\chi$  dépend de  $x$  un couplage entre les vibrations moléculaires et le champ électromagnétique, sous la forme d'une force  $f$  :

$$f = - \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial x} E^2 = \frac{1}{2} \chi_1 E^2$$

Cette force, étant proportionnelle au carré du champ total d'expression

$$E = E_L^{\circ} \cos (k_L r - \omega_L t) + E_S^{\circ} \cos (k_S r - \omega_S t)$$

possède une composante de Fourier à la fréquence  $\omega_L - (\omega_L - \omega_M) = \omega_M$  :

$$f(\omega_M) = \frac{1}{2} \chi_1 E_L^{\circ} E_S^{\circ} \cos [(k_L - k_S) r - \omega_M t]$$

L'équation représentant les vibrations moléculaires se met sous la forme :

$$M\ddot{x} + R\dot{x} + Cx = f(\omega_M)$$

$$\text{où } \frac{C}{M} = \omega_M^2 \text{ et } \frac{R}{M} = \Delta\omega_M$$

où  $R$  est un facteur d'amortissement  
et  $\Delta\omega_M$  la largeur de la raie spectrale

On en déduit :

$$\chi_1 x = \frac{\chi_1^2}{2 \omega_M R} E_L^{\circ} E_S^{\circ} \sin [(k_L - k_S) r - \omega_M t]$$

Le moment dipolaire  $P = \chi_1 \times E$  possède aussi une composante à la fréquence  $\omega_S$  :

$$P_S = \frac{\chi_1^2}{4R\omega_M} |E_L^\circ|^2 E_S^\circ \cos(k_S r - \omega_S t)$$

L'énergie cédée au champ par unité de temps par ce moment dipolaire est :

$$\langle E \cdot \frac{dP_S}{dt} \rangle = \frac{\chi_1^2 \omega_S}{8R\omega_M} |E_L^\circ|^2 \cdot |E_S^\circ|^2$$

Cette quantité est positive quel que soit  $r$ . Il y a amplification de l'onde à la fréquence Stokes. Celle-ci va croître exponentiellement avec la distance de propagation dans le milieu où a lieu l'effet Raman.

De plus, la polarisabilité a une composante Anti-Stokes à la fréquence  $2\omega_L - \omega_S$  :

$$P_{AS} = \frac{\chi_1^2}{4R\omega_M} |E_L^\circ|^2 E_S^\circ \cos[(2k_L - k_S) r - \omega_{AS} t]$$

La phase de cette polarisation n'est fixée par rapport à celle de l'onde anti-Stokes que si la relation  $2k_L = k_S + k_{AS}$  est vérifiée (Fig. 2.4).

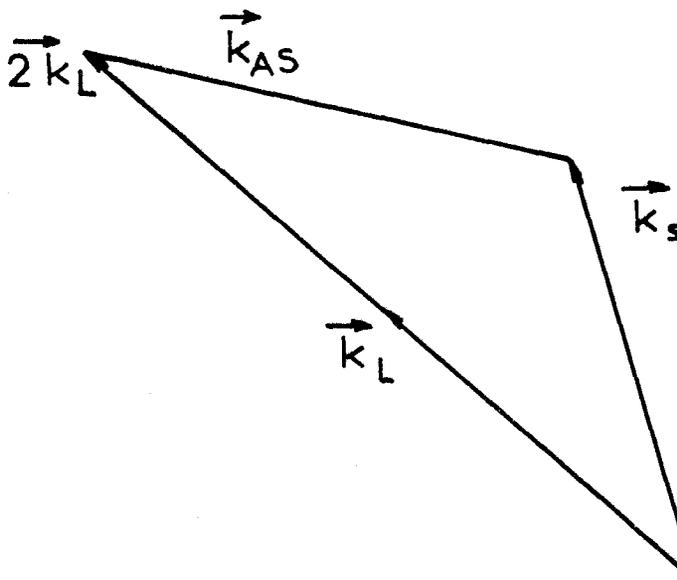


Fig: 2.4. Accord des phases

$k_L$ ,  $k_S$ ,  $k_{AS}$  sont les vecteurs d'ondes correspondant aux fréquences laser, Stokes et Anti-Stokes. Nous avons ici un effet à caractère paramétrique : la polarisation n'est fonction que des champs  $E_L$  et  $E_S$  et la conservation de la phase relative n'est pas automatiquement assurée. Les fréquences anti-Stokes n'apparaissent que sur des cônes dont l'angle au sommet est déterminé par les indices du milieu.

### 2.3. Applications de l'effet Raman stimulé

Ce phénomène non linéaire permet d'obtenir des raies laser à d'autres fréquences que la fréquence d'émission propre du laser considéré.

Prenons comme exemple le cas de l'hydrogène : L'hydrogène possède une fréquence  $\omega_M$  de vibration moléculaire à  $4155 \text{ cm}^{-1}$ . Excitons une cellule remplie de ce gaz par un laser YAG doublé en fréquence ( $\omega_L = 532 \text{ nm}$  soit  $18723 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous obtiendrons deux raies Raman stimulées aux fréquences :

$$\omega_S = \omega_L - \omega_M = 14568 \text{ cm}^{-1} \text{ soit } 687 \text{ nm}$$

$$\omega_{AS} = \omega_L + \omega_M = 22878 \text{ cm}^{-1} \text{ soit } 437 \text{ nm}$$

Lorsque l'onde excitatrice est suffisamment intense, les ondes Stokes et anti-Stokes se comportent comme des ondes lasers et peuvent générer à leur tour deux nouvelles radiations stimulées aux fréquences :

$$\omega'_S = \omega_S - \omega_M = 10413 \text{ cm}^{-1} \text{ soit } 960 \text{ nm}$$

$$\omega'_{AS} = \omega_{AS} + \omega_M = 27033 \text{ cm}^{-1} \text{ soit } 370 \text{ nm}$$

et ainsi de suite. Nous pouvons obtenir par cette technique, à partir d'une raie dans le visible, des excitations dans l'ultra-violet ou l'infrarouge (2.15).

Il faut noter qu'une seule (exceptionnellement deux) vibration (s) d'une molécule est/sont susceptible(s) de donner lieu à l'effet Raman stimulé ; il s'agit de la vibration d'espèce symétrique pour laquelle la section efficace pour la diffusion Raman est la plus grande pour la molécule considérée. Par exemple, les raies  $\nu_1$  à  $459 \text{ cm}^{-1}$  du tétrachlorure de carbone,  $660 \text{ cm}^{-1}$  du disulfure de carbone ou à

$992 \text{ cm}^{-1}$  du benzène donnent lieu à un effet Raman stimulé (2.16 - 2.17).

En spectrométrie Raman, on analyse la lumière diffusée à  $90^\circ$ ; or l'onde Raman stimulée est créée dans la direction de l'onde excitatrice et on va observer la diffusion Rayleigh de l'onde Raman stimulée, considérablement plus intense que la diffusion Raman spontanée du composé étudié. Les spectres présentés sur la figure 2.5. illustrent comment une densité de puissance trop élevée du laser qui excite la diffusion Raman peut compromettre l'interprétation du spectre.

- Le spectre inférieur est le spectre Raman spontané "ordinaire" entre  $300$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . La raie la plus intense, correspondant à la "respiration du cycle" se trouve à  $992 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre a été excité par la radiation  $530,9 \text{ nm}$  d'un laser  $\text{Kr}^+$  continu de puissance  $20 \text{ mW}$ .
- Le spectre supérieur a été obtenu en excitant l'échantillon avec une impulsion laser de puissance élevée (de l'ordre de  $10 \text{ mW/cm}^2$ ). La raie de vibration à  $992 \text{ cm}^{-1}$  est stimulée et on observe, superposé aux raies Raman, la diffusion Rayleigh de la radiation stimulée. Remarquons que nous nous sommes placés pour enregistrer ce spectre à une densité de puissance à peine supérieure au seuil d'apparition de l'effet Raman stimulé et qu'il est encore possible d'identifier les raies à  $606$  et  $840 \text{ cm}^{-1}$ , mais dès que la densité de puissance augmente un peu, l'onde Raman stimulée est considérablement amplifiée (phénomène non linéaire) et il est alors pratiquement impossible d'exploiter le spectre de diffusion à  $90^\circ$ .

### 3. - AUTRES PHENOMENES NON LINEAIRES

D'autres phénomènes non linéaires peuvent apparaître lorsque la densité de puissance du laser est très forte. Ce sont principalement les effets d'autofocalisation, d'automodulation de phase et de claquage.

#### 3.1. Autofocalisation du faisceau laser

L'indice de réfraction s'exprime en fonction de la susceptibilité magnétique  $\chi$  et peut donc s'écrire en fonction du champ électromagnétique incident par :

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 + n_4 |E|^4 + \dots \quad (2.18)$$

Les termes  $n_2 E^2$  et  $n_4 E^4$  sont négligeables pour des valeurs du champ électromagnétique faibles (cas des sources laser continues). Avec les lasers en impulsions, le rapport  $\frac{n_2 E^2}{n_0}$  peut couramment atteindre  $10^{-2}$ . Dans le cas où  $n_2$  est positif, la variation d'indice est plus importante au centre du faisceau où l'intensité est plus élevée qu'à la périphérie (Fig. 2.6). La vitesse de propagation de l'onde laser,  $\frac{c}{n}$ , est alors plus faible au centre. Une surface d'onde incidente plane va donc s'incurver en présentant une concavité au centre. Ceci accroît encore les densités d'énergie donc la courbure des rayons et le phénomène s'autoamplifie. Après un parcours suffisant dans le milieu, on constate que les rayons s'autofocalisent. Au foyer la densité d'énergie est telle que les rayons lumineux voient un indice notamment plus élevé que celui du milieu environnant. Il peut alors se former des filaments lumineux de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre dans lesquels les rayons semblent emprisonnés par réflexions internes totales (2.19).

La puissance critique au delà de laquelle ce phénomène se produit est très variable selon les composés : 10  $\text{kW/cm}^2$  pour le disulfure de carbone ou le nitrobenzène, 300  $\text{kW/cm}^2$  pour le tétrachlorure de carbone (2.20).

### 3.2. Automodulation de phase

Ce phénomène est lié aussi aux variations temporelles de l'indice de réfraction et se traduit par un élargissement spectral, inhomogène et pouvant présenter une structure quasi-périodique, de la raie excitatrice. Ce phénomène est très gênant car il masque les raies Raman proches de l'excitatrice (jusqu'à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  parfois). L'automodulation de phase n'est, en général, pas observée seule : elle accompagne généralement l'autofocalisation du faisceau laser et l'émission Raman stimulée (2.21).

### 3.3. Claquage

Le champ électrique de l'onde laser peut être tellement intense qu'un électron des couches périphériques quitte le champ d'attraction du noyau : la molécule s'ionise. Il se produit une émission lumineuse très intense sur tout le spectre.

	a)	b)
laser	Kr <sup>+</sup>	YAG
(nm)	530,9	532,0
temps d'intégration d'un spectre	20 ms	25 ps
nombre de spectres accumulés	10	1
énergie totale d'excitation	4	2

- 48 -

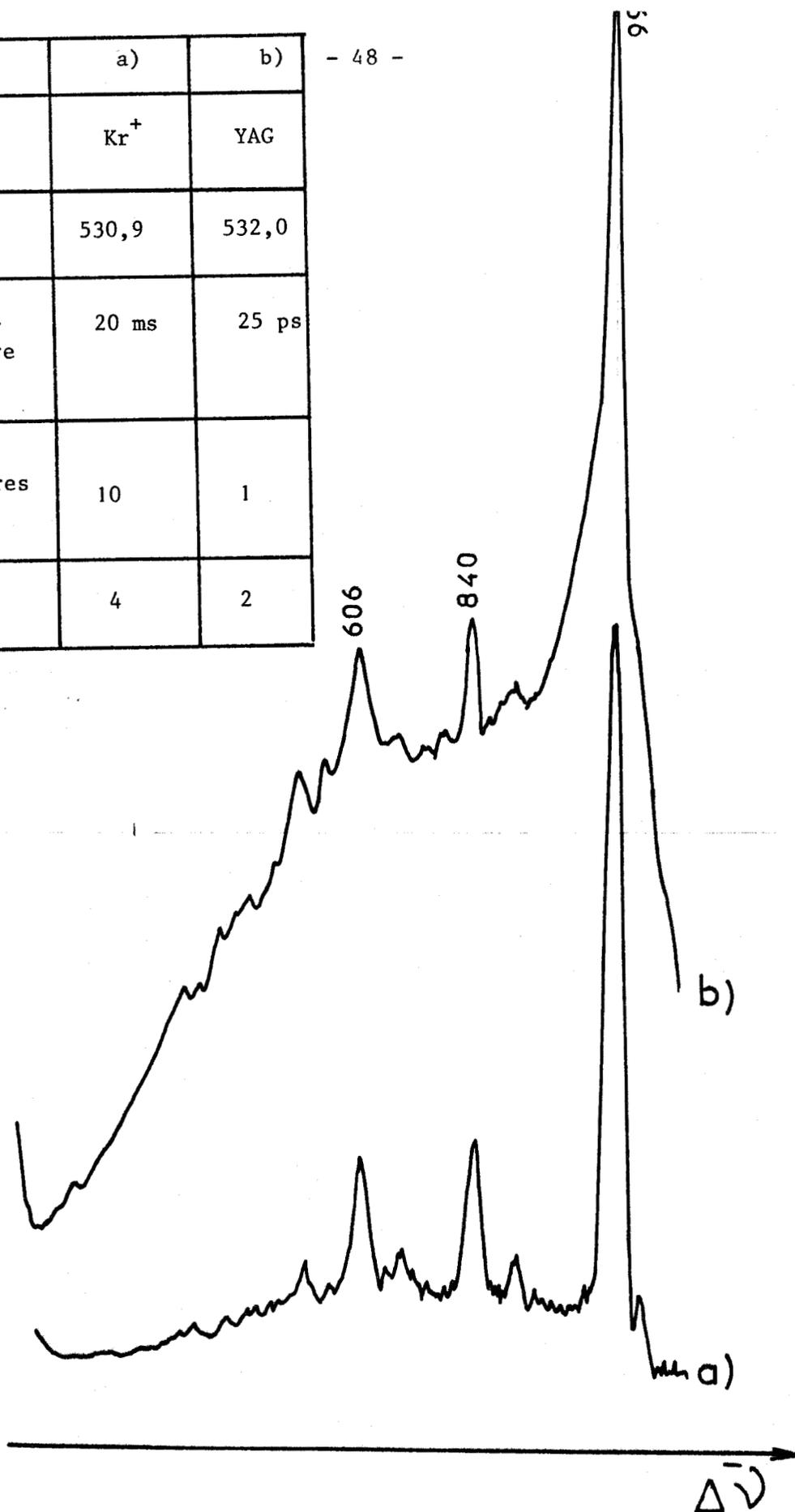


Fig:2.5. a) Spectre Raman spontané picoseconde du benzène.  
 b) Stimulation de la raie à  $992\text{cm}^{-1}$  du benzène

Pour pouvoir observer l'effet Raman spontané, nous devons rester en deçà du seuil correspondant à ces phénomènes non linéaires, dont l'intensité lumineuse est beaucoup plus grande que celle de la diffusion Raman spontanée.

#### 4. - CONDITIONS D'OBTENTION DU RAMAN SPONTANE

En spectrométrie Raman, on focalise le faisceau laser dans l'échantillon et la lumière diffusée à  $90^\circ$  est collectée par l'intermédiaire d'un objectif qui réalise l'image de la trace diffusante sur la fente d'entrée du spectromètre (Fig. 2.7). Pour collecter le maximum de lumière, il faut donc conjuguer optiquement la trace du faisceau laser dans l'échantillon et la fente d'entrée du spectromètre, dont la largeur conditionne la résolution spectrale qui est d'autant meilleure que la fente est fine.

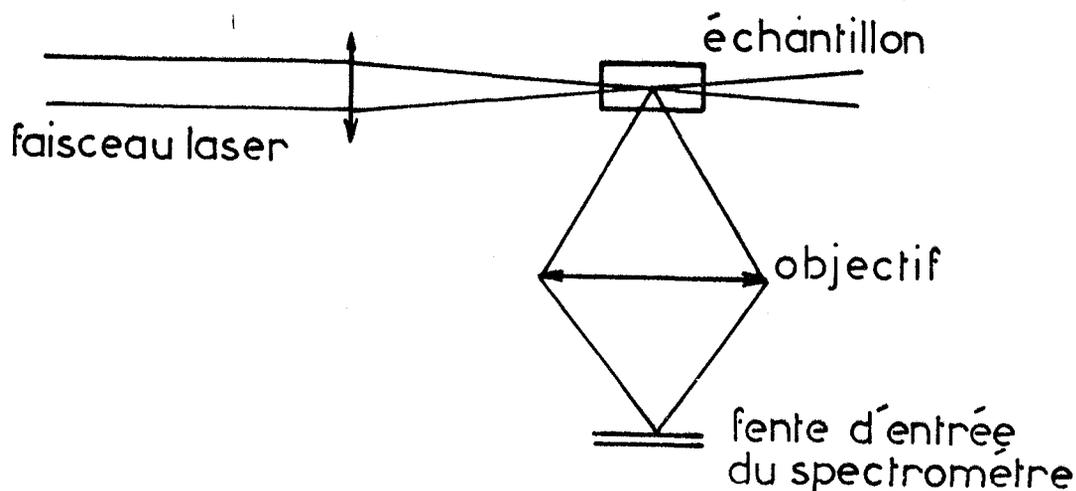


Fig:2.7. Intéraktion laser-échantillon

Cependant cette technique, courante en spectrométrie Raman, peut poser des problèmes lorsqu'on utilise, comme source excitatrice, un laser en impulsions. En effet, la densité de puissance instantanée dans l'échantillon peut être énorme et provoquer l'apparition des phénomènes non linéaires exposés ci-dessus, indésirables lorsqu'on veut observer la diffusion Raman spontanée.

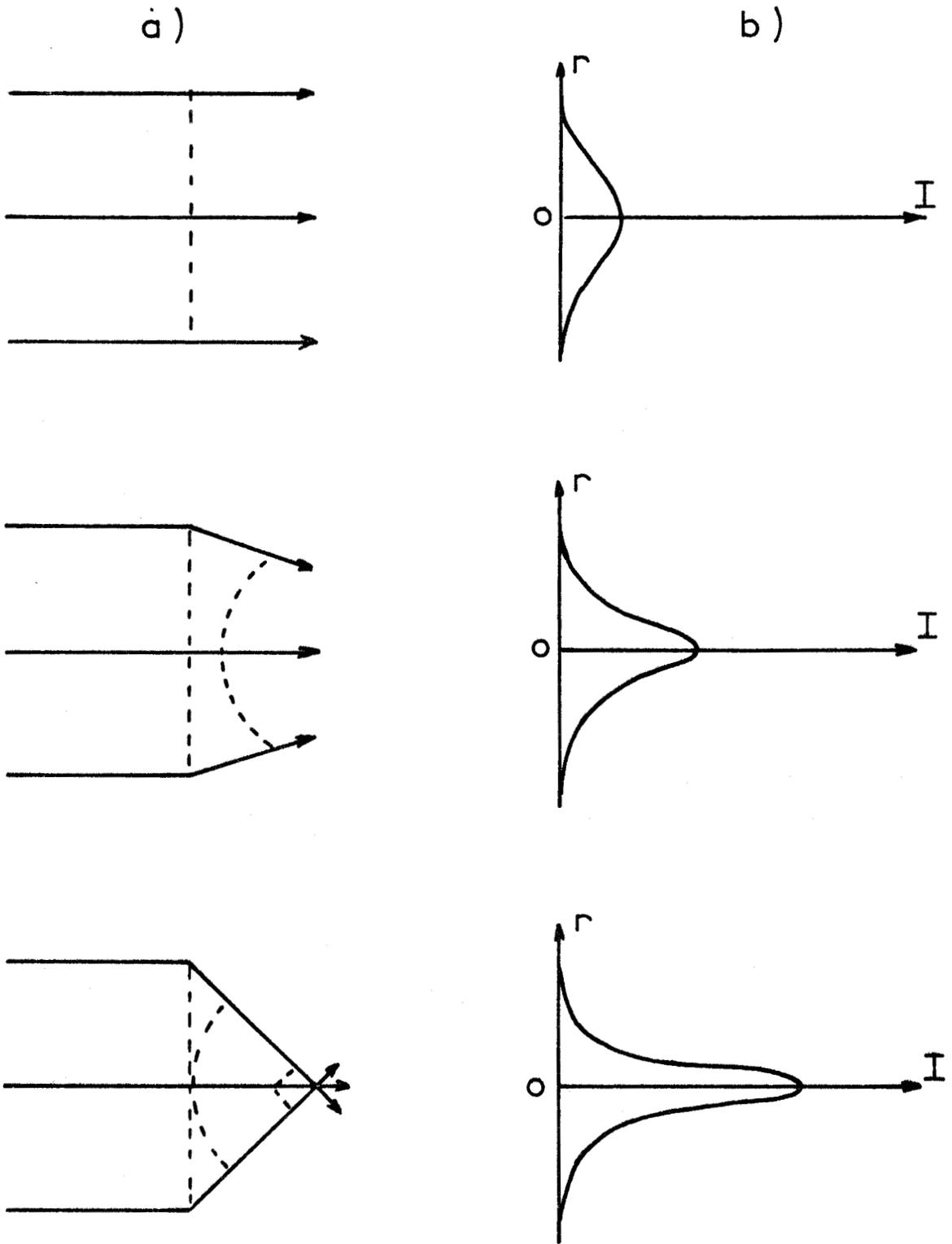


Fig:2.6. a) Autofocalisation d'un faisceau lumineux  
b) Répartition de l'intensité lumineuse selon le rayon du faisceau



A titre d'exemple, les calculs suivants donnent une idée de la densité de puissance obtenue en focalisant une impulsion laser d'énergie 1 mJ et de durée 25 ps :

- pour un diamètre du faisceau de 10  $\mu\text{m}$  : 
$$\Phi = \frac{10^{-3}\text{J}}{25 \cdot 10^{-12}\text{s}} \cdot \frac{4}{\pi \cdot (10^{-3}\text{cm})^2} = 50 \cdot 10^{12}\text{W/cm}^2$$

- pour un diamètre du faisceau de 100  $\mu$  : 
$$\Phi = 0,5 \cdot 10^{12}\text{W/cm}^2 = 500\text{GW/cm}^2$$

Il nous faut rester en deçà du seuil d'apparition des phénomènes non linéaires et trouver des compromis afin d'obtenir le maximum de signal Raman. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour diminuer la densité de puissance de l'onde laser au niveau de l'échantillon.

#### 4.1. Augmentation de la section du faisceau laser

Nous pouvons "défocaliser" le faisceau laser dans l'échantillon. Son diamètre étant plus grand, la densité de puissance diminue. Mais, pour collecter le maximum de lumière, il est nécessaire d'ouvrir la fente d'entrée du spectromètre, ce qui entraîne une perte de résolution.

TOURBEZ et VALAT (2.22) ont utilisé pour focaliser le faisceau laser dans l'échantillon une lentille cylindrique qui, d'un faisceau lumineux de section circulaire, donne un pinceau de lumière (Fig. 2.8). L'intérêt de cette technique réside dans le fait que le faisceau de lumière possède une section plus grande (d'un facteur 40, par exemple) mais qu'il est possible de détecter la même quantité de lumière diffusée en gardant la même largeur de fente. On peut éliminer ainsi la densité de puissance au niveau de l'échantillon (d'un facteur 40). Cependant le faisceau laser dans ces conditions n'est plus homogène et cette technique ne permettrait pas de conjuguer deux faisceaux laser dans l'échantillon pour utiliser la méthode de perturbation et sonde.

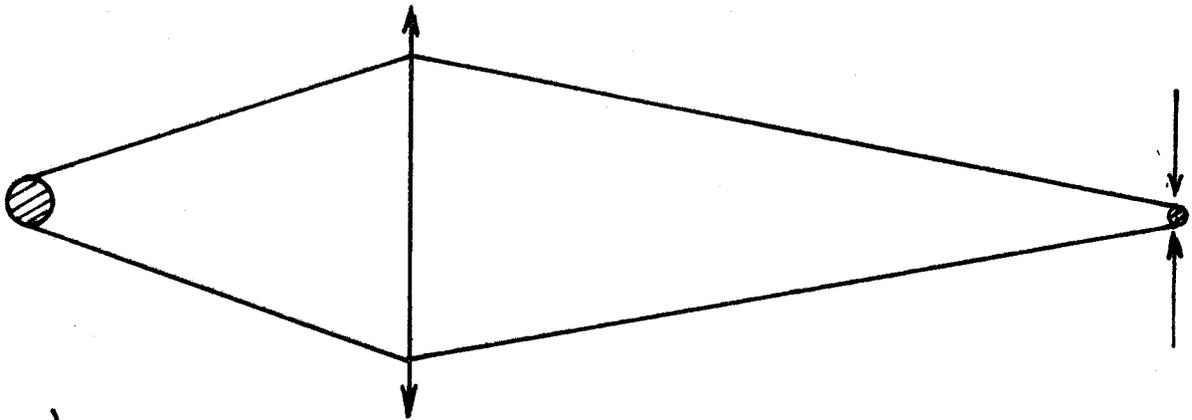
#### 4.2. Diminution de l'énergie contenue dans une impulsion

Une manière beaucoup plus simple de diminuer la densité de puissance au sein de l'échantillon est de réduire l'énergie de l'impulsion. En effet, avec une énergie

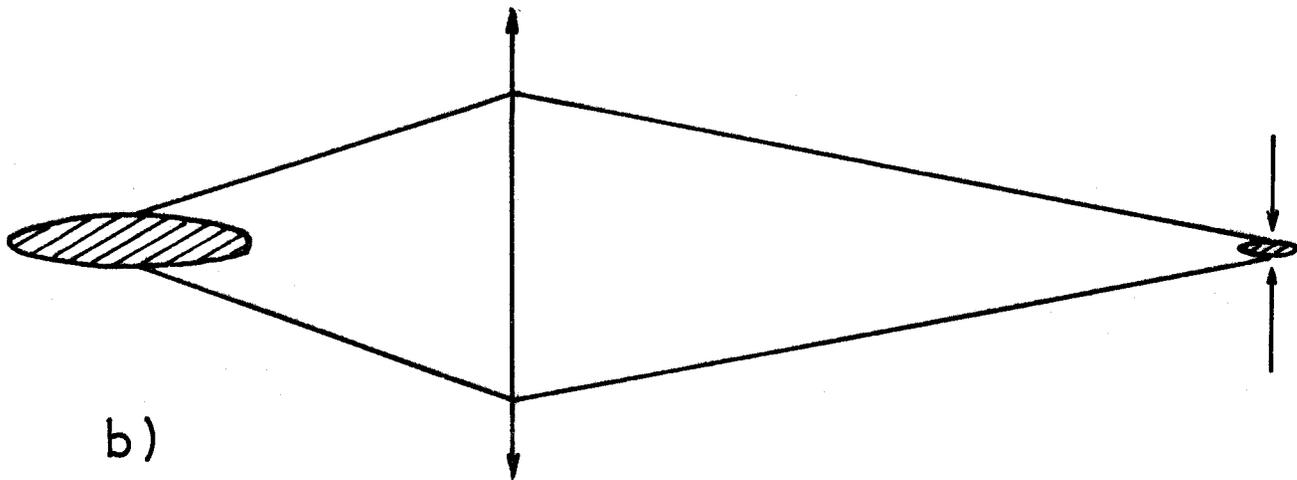
trace du faisceau  
laser dans  
l'échantillon

optique  
de  
transfert

fente d'entrée  
du  
spectromètre



a)



b)

Fig: 2.8. Utilisation d'une lentille a) sphérique  
b) cylindrique



plus faible, nous restons en deçà du seuil d'apparition du phénomène de stimulation. Mais en conséquence, l'intensité du spectre Raman est assez faible. Il faut donc augmenter la détectivité du spectromètre ou accumuler un grand nombre de spectres. Le spectre résulte alors dans ces conditions de l'interaction, de plusieurs excitations laser successives de l'échantillon.

#### 4.3. Effet de résonance

L'effet Raman de résonance est observé lorsqu'on excite un échantillon avec une radiation dont la longueur d'onde coïncide avec une bande d'absorption du composé étudié. Il se produit alors une forte exaltation de certaines raies Raman dont l'intensité peut être multipliée par un facteur  $10^6$  dans les meilleures conditions. Il faudra donc une énergie assez faible pour exciter le spectre Raman de résonance de la molécule et obtenir un spectre de bonne qualité. Cependant, cette technique se restreint à un nombre limité d'espèces chimiques : celles qui possèdent une bande d'absorption coïncidant avec la longueur d'onde de la radiation excitatrice. Nous reviendrons de façon plus détaillée sur cet effet dans le chapitre IV.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 2.1. - FRANKEN, HILL, PETERS  
Phys. Rev. Letters, 7, 118, (1961).
- 2.2. - KLEINMAN  
Phys. Rev. Letters, 128, 4, 1761, (1962).
- 2.3. - KLEINMAN  
Phys. Rev. 126, 6, 1977 (1962).
- 2.4. - KLEINMAN  
Phys. Rev., 145, 1, 348, (1966).
- 2.5. - BREWER, MAC LEAN  
Phys. Rev. Letters, 21, 5, 271, (1968).
- 2.6. - BJORKHOLM  
Phys. Rev., 142, 1, 126, (1964).
- 2.7. - FRANKEN, WARD  
Rev. of Modern Physics., 35, 1, 85, (1963).
- 2.8 - DUCUING, BLOEMBERGEN, ARMSTRONG, PERSMAN  
Phys. Rev., 127, 6, 1918 (1962)
- 2.9. - GIORDMAINE  
Phys. Rev. Letters, 8, 19, (1962).
- 2.10 - MAKER, TERHUNE, SAVAGE  
Phys. Rev. Letters, 8, 21, (1962).
- 2.11 - LENGYEL  
"Introduction to laser physics" J. Wiley and Sons, N.Y. (1966).

2.12 - BLOEMBERGEN

Am. Journ. of Physics, 35, 11, 989, (1967).

2.13 - HELLWARTH

Phys. Rev., 130, 5, 1850 (1963)

2.14 - SHEN

Phys. Rev., 138, 6 1, 1 1471.

2.15 - VAN DUYNÉ, SPARKS

Chim. Phys. Letters, 76, 2, 196, (1980)

2.16 - WOODBURY

Phys. Rev. Letters, 9, 11, 455

2.17 - MAKER, SAVAGE

Phys. Rev. Letters, 12, 507, (1964).

2.18 - GAZENGEL

"Thèse d'Etat", Angers, (1981)

2.19 - SHIMIZU, STOICHEFF

I.E.E.E. J. of Quant.Electr. QE.5, 11, 544 (1969)

2.20 - ORSZAG

"Les lasers et leurs applications", Ed. Masson et Cie (1980).

2.21 - AKHMANOV, KHOKHLOV

"Self focusing and self modulations of lasers beams" Handbook of lasers  
C.R.C. Ed.

2.22 - TOURBEZ, VALAT

J. of Raman Spectr., 8, 3, 139 (1979).

## - CHAPITRE III -

### "DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL"

#### 1. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

1.1. *Technique monocanale.*

1.2. *Système multicanal.*

#### 2. PARTIE OPTIQUE DU SPECTROMÈTRE

2.1. *Spectromètre à réseau holographique concave.*

2.2. *Spectromètre à réseaux plans.*

#### 3. DETECTEURS OPTIQUES MULTICANAUX

3.1. *Tube intensificateur d'images.*

3.2. *Tube analyseur d'images.*

3.3. *Utilisation d'une barrette de photodiodes comme détecteur secondaire.*

#### 4. EXPLOITATION DU SPECTRE

4.1. *Moniteur de télévision.*

4.2. *"Masque électronique"*

4.3. *Oscilloscope.*

4.4. *Miniordinateur Plurimat S.*

4.5. *Présentation des spectres.*

4.6. *Mode opératoire.*

L'enregistrement d'un spectre Raman nécessite :

- Une source lumineuse monochromatique pour irradier l'échantillon.
- Un système de collection de la lumière diffusée.
- Un dispositif optique qui analyse la lumière et en fournit le spectre.
- Un détecteur optique qui transforme les signaux lumineux en signaux électriques qui pourront être visualisés ou mémorisés pour un traitement ultérieur.

L'utilisation d'un laser en impulsions comme source excitatrice nécessite de recourir à la technique de spectroscopie Raman multicanale où tous les éléments spectraux sont analysés simultanément (Fig. 3.1).

## 1. - TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Lorsqu'on utilise comme source excitatrice un laser en impulsions, le spectre est obtenu par l'interaction d'une seule impulsion laser avec l'échantillon et il est nécessaire d'enregistrer le spectre avec un minimum de pertes d'informations en un temps très court. Un tel enregistrement ne peut se faire avec les techniques conventionnelles de spectrométrie monocanale.

### 1.1. Technique monocanale

Le principe de cette technique est basé sur le défilement des raies devant la fente de sortie du spectromètre, derrière laquelle est placé un photomultiplicateur. On analyse successivement chaque élément spectral, en découpant le spectre en  $n$  intervalles étroits de largeur  $\delta\lambda$  et en enregistrant les signaux lumineux correspondant à chaque élément spectral.

Si  $t$  est la durée d'analyse d'un élément spectral, la durée d'enregistrement totale du spectre est :

$$T = nt$$

Or, pendant le temps  $t$ , le détecteur n'analyse qu'un seul élément spectral ;

les  $(n-1)$  autres ne sont pas pris en compte. Pendant toute la durée de l'analyse, nous avons  $(n-1).n$  éléments d'information perdus.

### 1.2. Systeme multicanal

Les  $n$  éléments du spectre sont analysés simultanément par le détecteur unique comportant  $n$  canaux d'informations. On diminue ainsi considérablement le temps nécessaire pour l'obtention d'un spectre Raman et aucun événement spectral n'est perdu pendant la durée de l'enregistrement, contrairement à ce qui se passe lorsqu'on travaille avec la technique monocanale (3.1. - 3.3.).

Si  $T'$  est la durée d'enregistrement du spectre, en posant  $T' = t = \frac{T}{n}$ , et en gardant les autres conditions expérimentales égales, le spectre enregistré par la technique multicanale présente le même rapport signal sur bruit que celui enregistré par la technique monocanale ; la précision d'analyse est la même, mais la résolution temporelle est multipliée par  $n$ , ce qui correspond à un gain de  $(n-1)$  éléments spectraux pendant le temps  $t$ . Une seule impulsion peut suffire dans le meilleur des cas, pour analyser la totalité du spectre Raman de l'espèce étudiée.

Pour un temps  $T' = T$ , c'est à dire pour une résolution temporelle identique, la technique multicanale conduit à un gain  $\sqrt{n}$  sur le rapport signal sur bruit.

## 2. - PARTIE OPTIQUE DU SPECTROMETRE

Après interaction du faisceau laser avec l'échantillon, la lumière diffusée à  $90^\circ$  est collectée par un objectif et focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre. Le spectromètre est un système optique dispersif qui permet de séparer les éléments spectraux afin d'en effectuer l'analyse. Nous décrivons ici rapidement les deux spectromètres que nous avons utilisés au cours de nos études.

### 2.1. Spectromètre à réseau holographique concave

L'élément essentiel en est le réseau holographique concave dont la qualité

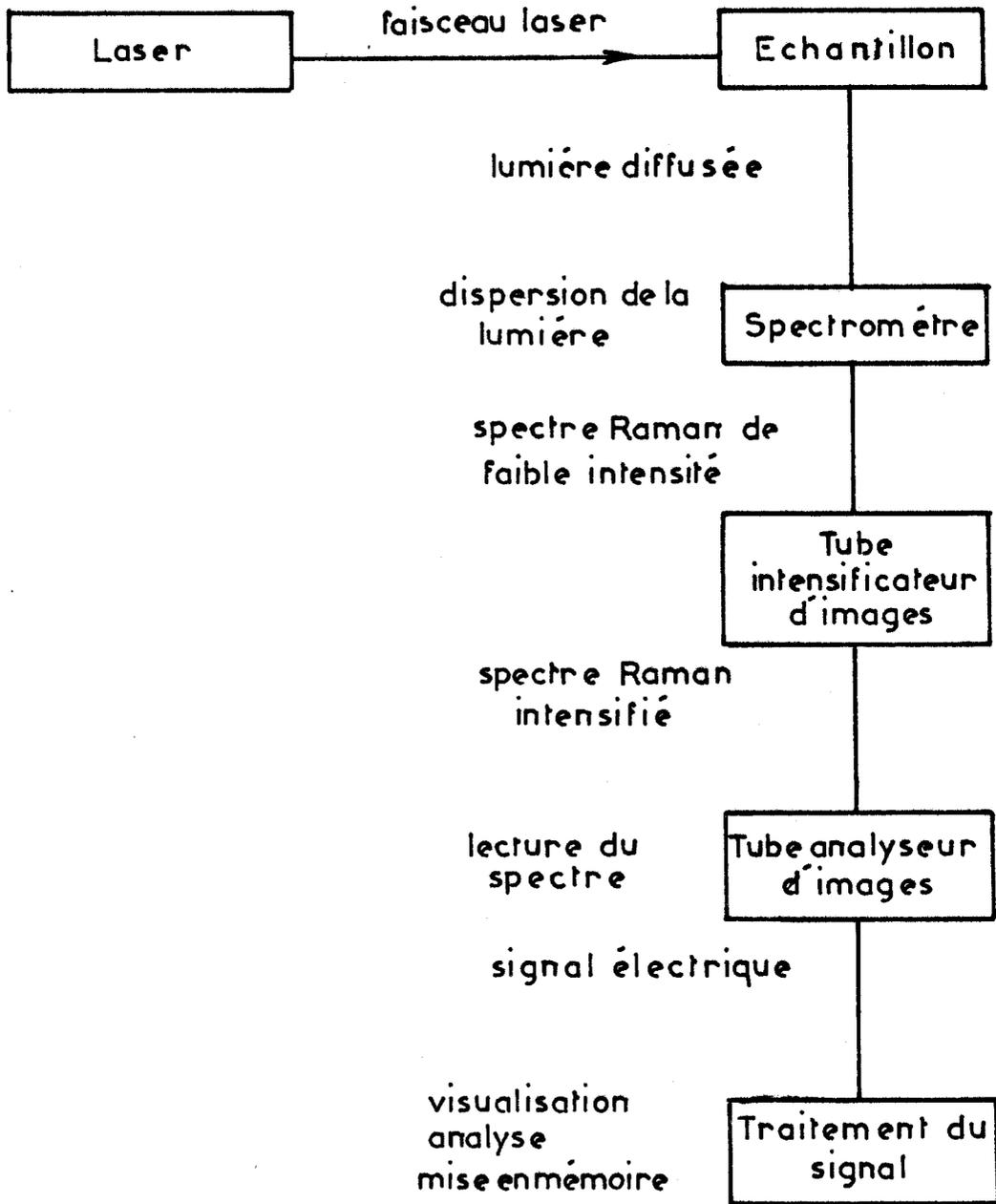


Fig:3.1. Spectrométrie Raman multicanale

optique, meilleure que celle des réseaux gravés, conduit en particulier à un taux de lumière parasite extrêmement faible. Un réseau concave réalise à la fois la dispersion de la lumière et la focalisation du spectre et évite donc l'utilisation d'objectifs ou de miroirs concaves dans le spectromètre : la luminosité est améliorée et le taux de lumière parasite diminué. (Fig. 3.2)

Le spectromètre présente :

- Une dispersion dans le plan focal du réseau, de l'ordre de 2 nm/mm, soit pour la raie excitatrice à 532 nm, une dispersion linéaire réciproque de  $80 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ .
- Un champ plan permettant un couplage direct avec les détecteurs utilisés. Ce champ est de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  sur 50 mm (pour la raie excitatrice  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).
- Une ouverture numérique très grande (F/3,2) assurant une excellente luminosité.

## 2.2. Spectromètre à réseaux plans

La conception optique du spectromètre multicanal précédent, qui ne compte qu'un seul étage dispersif, ne permet guère d'enregistrer des spectres Raman de basse fréquence, c'est à dire comportant des raies Raman proches de la raie Rayleigh. Il n'est pas possible, en particulier, d'étudier des échantillons qui se trouvent sous forme solide ; en effet, la rejection de lumière parasite est insuffisante.

Nous avons donc utilisé un autre spectromètre Raman multicanal à trois étages dispersifs mis au point au laboratoire avec la collaboration de la Société DILOR qui commercialise cet appareil sous le nom d'O.M.A.R.S. Ce spectromètre qui compte un filtre optique placé devant un spectrographe à réseaux (Fig. 3.3.) permet d'enregistrer, par la technique multicanale, des spectres Raman de solides avec un bon rapport signal sur bruit (3.4).

Le filtre optique (prémonochromateur) est composé de deux monochromateurs à réseau, montés de façon soustractive ; la lumière diffusée par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée et dispersée par un réseau plan (1800 traits/mm) par l'intermédiaire d'un miroir concave ( $f = 500 \text{ mm}$ , F/10). Dans le plan foca

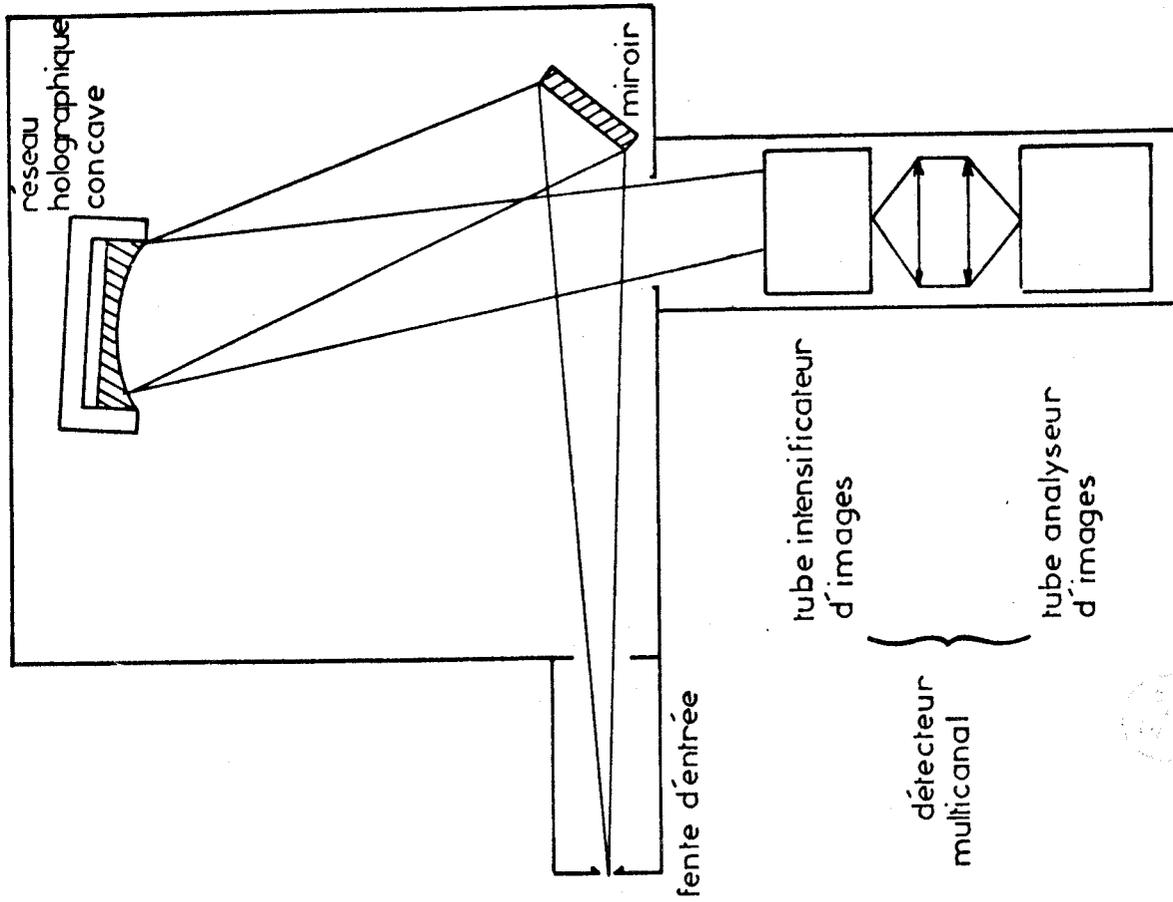


Fig:3.2. Spectromètre multicanal

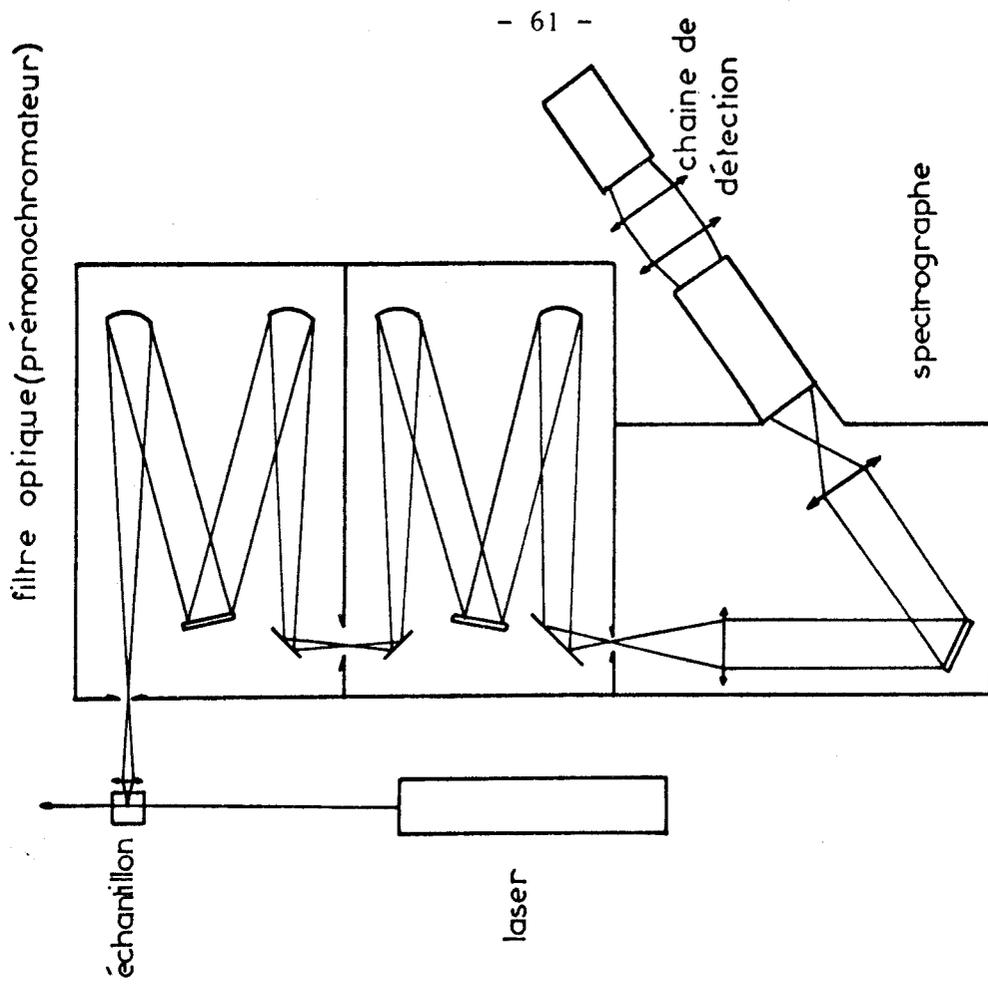


Fig: 3.3. Schéma de principe de l'O.M.A.R.S.

de ce premier monochromateur, est positionnée une fente intermédiaire large, dont le rôle est de sélectionner le domaine spectral analysé ( $700 \text{ cm}^{-1}$  au voisinage de  $532 \text{ nm}$  pour une largeur de fente de  $20 \text{ mm}$ ) (Fig. 3.4).

Les éléments du spectre ainsi sélectionnés sont recombinaés par le second monochromateur (montage optique soustractif) et focalisés sur la fente de sortie du prémonochromateur. Celle-ci assure aussi le rôle de fente d'entrée du spectrographe.

Ce prémonochromateur possède donc une dispersion nulle, sa transmission est élevée ( $40 \%$ ) et son taux de lumière parasite inférieur à  $10^{-8}$  à  $20 \text{ cm}^{-1}$  de la radiation excitatrice.

La bande spectrale sélectionnée par le prémonochromateur est dispersée à nouveau par le spectrographe qui est équipé d'un collimateur à lentilles ( $f = 600 \text{ mm}$ ), d'un réseau plan à  $1800 \text{ traits/mm}$  et d'un objectif de chambre de longueur focale  $400 \text{ mm}$ . La dispersion est de  $1,5 \text{ nm/mm}$  soit  $49 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  au voisinage de  $532 \text{ nm}$ . La limite de résolution atteinte dans ces conditions est de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Notons que le filtre optique est commutable et qu'il est possible d'utiliser le spectrographe seul.

### 3. - DETECTEURS OPTIQUES MULTICANAUX

Dans le plan focal du spectromètre, nous obtenons donc le spectre Raman du produit analysé. Mais les intensités des raies sont extrêmement faibles et il faut utiliser une chaîne de détection très sensible qui comprend un tube intensificateur d'images suivi d'un analyseur d'images multicanal.

#### 3.1. Tube intensificateur d'images

Le spectre Raman est focalisé sur la photocathode du tube intensificateur. A ce niveau, l'image optique primaire est convertie en une image électronique

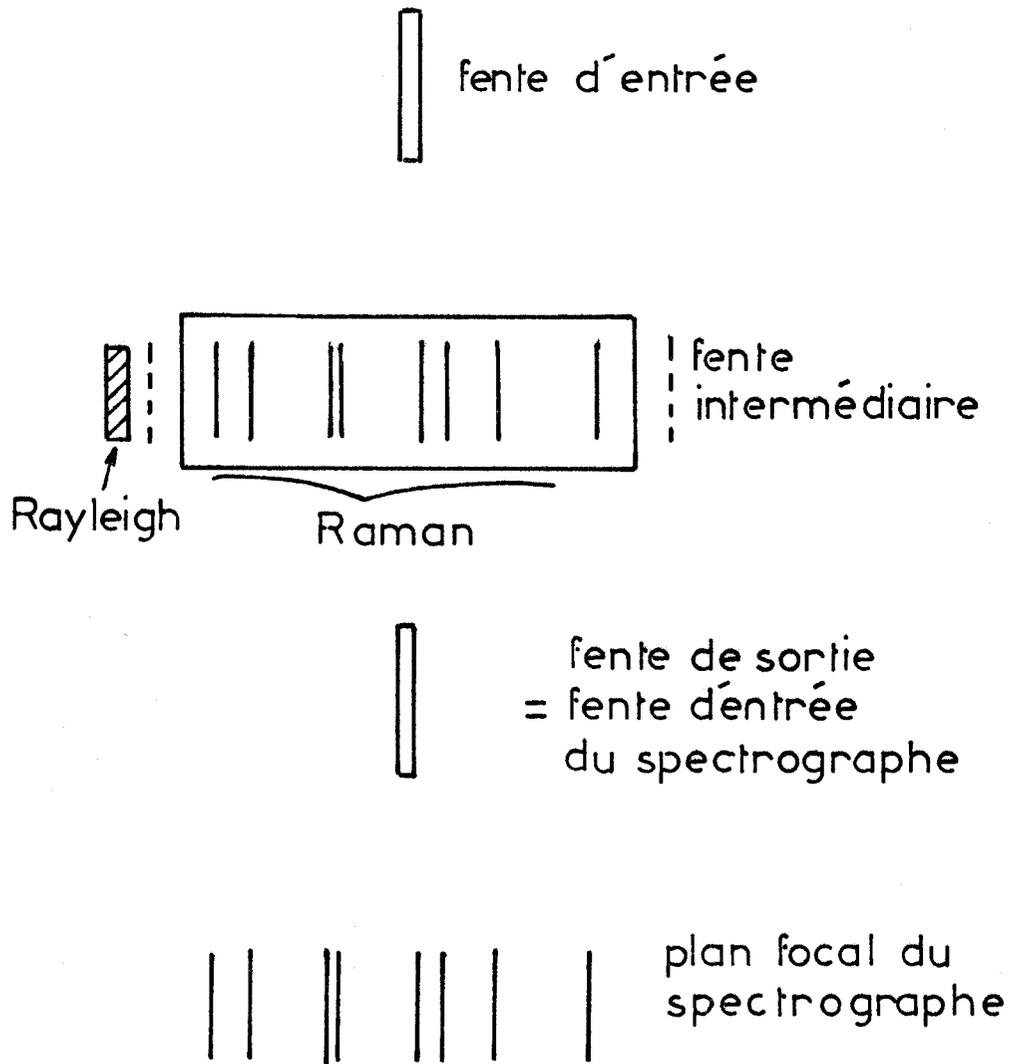


Fig: 3.4. Rôle du filtre optique



avec un rendement quantique qui peut atteindre 20 % au maximum de sensibilité (3.5). Les électrons issus de la photocathode sont accélérés par un champ électrique intense, viennent frapper un écran fluorescent et donnent ainsi naissance à un grand nombre de photons (Fig. 3.5.). Le gain photonique d'un tel tube est de l'ordre de  $10^2$ . On peut grouper plusieurs de ces tubes en série, en couplant la photocathode du second à l'écran fluorescent du premier par l'intermédiaire de fibres optiques. On obtient sur le dernier écran fluorescent, une image intensifiée qui conserve les caractéristiques photométriques et géométriques de l'image primaire.

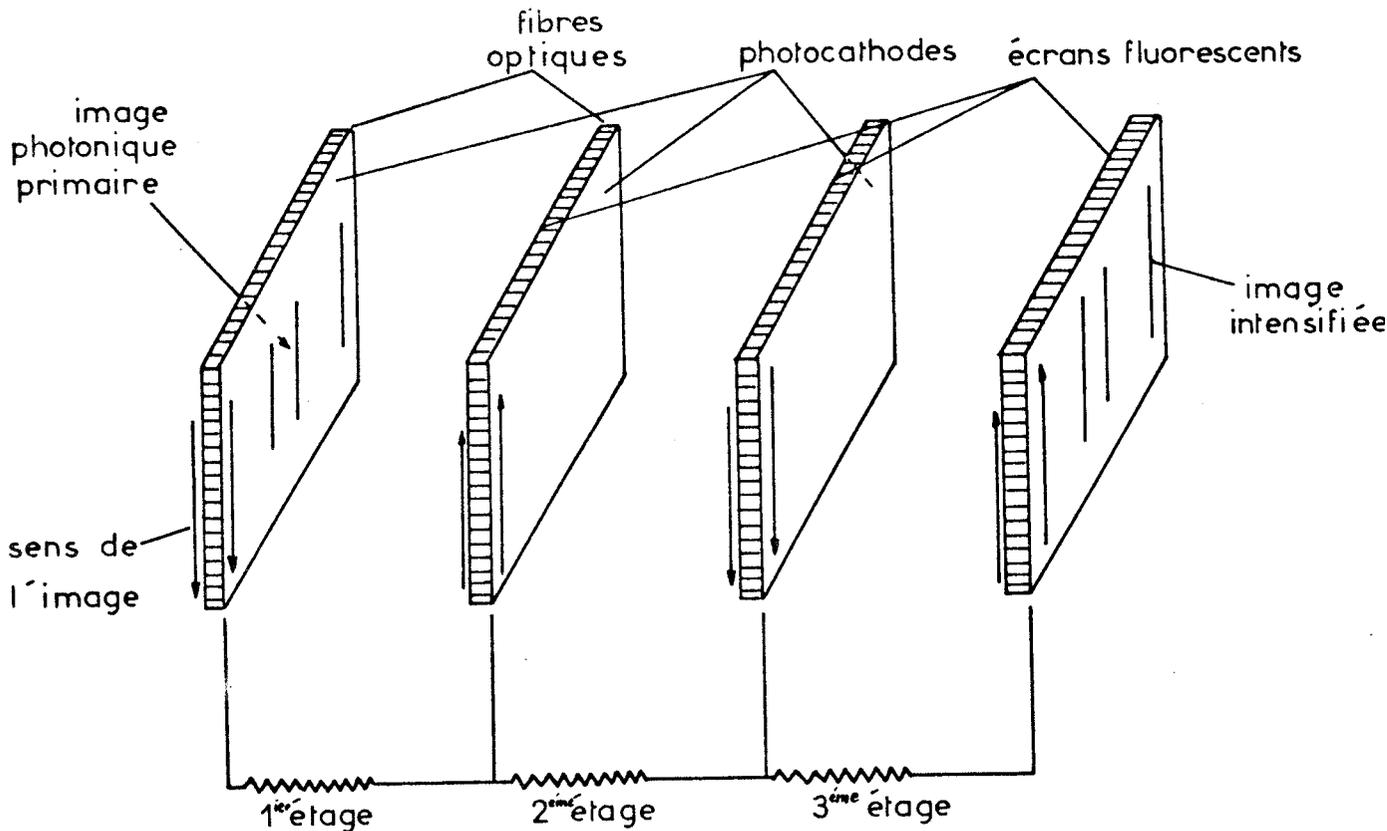


Fig:3.5. Schéma de principe du tube intensificateur

Nous avons utilisé un tube R.C.A. à trois étages (type 4549) à focalisation électrostatique dont les caractéristiques sont :

- *La dynamique* : elle est définie comme étant l'étendue de la plage pour laquelle la réponse du tube (luminance de l'écran en fonction de l'éclairement de la photocathode) est linéaire pour un gain donné. A  $\lambda = 546,1 \text{ nm}$ , elle est voisine de 300 (3.6). Ceci signifie que nous pourrions observer simultanément et sans distorsion deux signaux dont le rapport d'intensité est au maximum égal à 300.

- *Le gain* : c'est le rapport  $G = \frac{\text{Nbre de photons émis par l'écran de sortie}}{\text{Nbre de photons incidents sur la photocathode}}$  pour une longueur d'onde donnée et est évaluée à  $6 \cdot 10^4$ . En fait, il est plus judicieux de définir un gain pratique qui tient compte en particulier du fait que la lumière émise par l'écran fluorescent du tube intensificateur n'est collectée que partiellement pour l'objectif qui assure le report du spectre intensifié sur le détecteur secondaire. Ce gain pratique a été mesuré par TOURBEZ (3.6) :  $G_p = 1500$  à  $496,0$  nm.
- *La limite de résolution* : elle caractérise la finesse des raies observables pour un contraste donné. Elle est, au maximum de 28 paires de lignes par mm, au centre de la photocathode (3.7).

Signalons enfin que l'information fournie par le tube intensificateur est entaché de signaux parasites, dus essentiellement à l'émission thermique des photocathodes, ce qui limite le rapport signal/bruit que l'on peut atteindre.

### 3.2. Tube analyseur d'images

L'image photonique qui apparait sur l'écran fluorescent du tube intensificateur d'images de télévision, second élément de la chaîne de détection, par deux objectifs à grande ouverture ( $f = 50$  mm,  $F/0,95$ ), placés tête bêche et réglés à l'infini (Fig. 3.2.).

Le tube analyseur d'images (caméra de télévision) que nous utilisons au laboratoire est du type S.I.T. (Silicon Intensified Target). Ce tube assure :

- une fonction de photodétection
- une fonction de mémorisation
- une fonction de lecture de cible.

L'élément photosensible du tube S.I.T. est une photocathode S 20. Les photons incidents, donnent lieu à une émission d'électrons qui, accélérés et focalisés, frappent une cible où ils s'accumulent. Cette cible, constituée d'un matériau semi-conducteur, garde l'empreinte électronique du spectre sous forme d'une répartition de charges. La présence d'électrons piégés sur la cible traduit un signal optique qui est d'autant plus intense que la concentration en électrons

est forte. La lecture de la cible est effectuée par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons lents qui balaie la cible suivant une succession de lignes parallèles (balayage standard de télévision) et transforme l'image électronique en signaux électriques (Fig. 3.6.).

Le tube S.I.T. présente :

- une grande sensibilité ( $200 \mu\text{A}/\text{lm}$ )
- un gain de cible important (2500)
- une faible rémanence
- une bonne résistance aux éclairagements intenses (par rapport à d'autres types de caméra de télévision pour bas niveaux lumineux) (3.8).

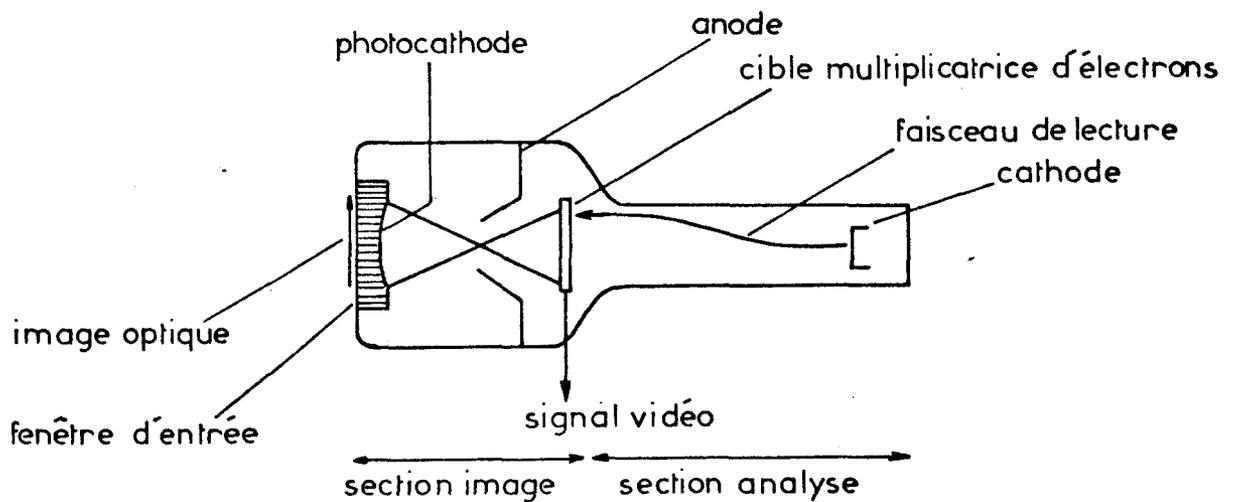


Fig:3.6. Schéma de principe d'un tube analyseur d'images à cible photo émissive.

La caméra que nous avons utilisée au laboratoire possède un certain nombre de défauts, en particulier des taches très gênantes, puisqu'elles donnent des signaux vidéo qu'on ne peut pas toujours discriminer des signaux utiles. Il est donc nécessaire de soustraire des spectres, les signaux vidéo correspondant à ces taches. De plus, on verra que, par filtrage des signaux vidéo, il est possible d'éliminer un certain nombre de signaux parasites.

### 3.3. Utilisation d'une barrette de photodiodes comme détecteur secondaire

Ce système de détection est constitué d'un ensemble de photodiodes au silicium (Réticon 1024 S) couplé optiquement au tube intensificateur. Chaque photodiode mesure 2.5 mm de hauteur et 25  $\mu\text{m}$  de large et permet d'analyser un élément spectral discret. Les 1024 diodes placés côte à côte forment un ensemble de détecteurs indépendants qui peuvent analyser simultanément un grand nombre d'éléments spectraux.

Le principe de fonctionnement du détecteur est le suivant : à chaque diode est associée un condensateur chargé. Lorsque la diode est éclairée, elle produit un courant qui décharge le condensateur. Après illumination, le contenu de chaque condensateur est lu par l'intermédiaire d'un courant de recharge et est stocké sous forme numérique dans une mémoire. On effectue ensuite une seconde mesure sans illumination laser et l'on soustrait les résultats des deux lectures successives de façon à obtenir le spectre de l'échantillon analysé, dégagé de tous les signaux parasites non aléatoires (bruits de commutation, en particulier) (3.9).

Ce système de détection présente les avantages suivants :

- Une immunité totale vis à vis des éclairagements très intense. En effet, il n'y a aucune destruction possible du système : lorsqu'un condensateur est totalement déchargé, la diode correspondante devient aveugle.
- Une capacité d'intégration extrêmement importante : on peut intégrer les signaux optiques pendant des temps variant de 0,1 s à 50 s (quand la barrette est refroidie à  $-20^{\circ}\text{C}$ ).
- Une dynamique très importante ( $\approx 70000$ ).
- Une sensibilité équivalente à celle d'une caméra pour bas niveaux lumineux.

Cependant les avantages de cet analyseur de spectres optiques sont limités par l'emploi du tube intensificateur auquel il est couplé : c'est le détecteur primaire qui limite les performances de la chaîne de détection.

#### 4. - EXPLOITATION DU SPECTRE

Le signal électrique délivré par le tube analyseur d'images peut être exploité par différentes méthodes dont le choix sera justifié par la finalité de l'analyse et qui font appel à l'utilisation d'un moniteur de télévision, d'un "masque électronique", de filtres, d'un oscilloscope ou d'un mini-ordinateur (Fig. 3.7).

##### 4.1. Moniteur de télévision

Il permet une visualisation immédiate du spectre Raman et donne une information qualitative sur la composition de l'échantillon.

##### 4.2. "Masque électronique"

Lorsqu'on utilise une caméra comme détecteur de spectres, ceux-ci n'apparaissent que sur une partie de la cible de forme rectangulaire. Tous les autres signaux détectés hors de cette zone "utile" sont des signaux parasites qu'il est judicieux de discriminer des signaux utiles.

Ceci a été rendu possible grâce à un "masque électronique" mis au point au laboratoire par F. GRASE (3.10). Ce "masque" permet d'isoler une bande perpendiculaire aux lignes de balayage. Cette bande est de largeur ajustable et on peut en régler la position (Fig. 3.8). On peut ainsi n'exploiter que les signaux contenus dans cette "fenêtre" (qui peut être visualisée sur le moniteur T.V.) ; tous les autres signaux qui apparaissent en dehors de la fenêtre ne sont pas pris en compte.

Un filtre passe-bas élimine les hautes fréquences du signal vidéo. La bande passante est réglable entre 0 et 3 à 8 KHz.

Les signaux filtrés peuvent être visualisés sur un oscilloscope, ou mémorisés et traités dans un système d'acquisition de données.

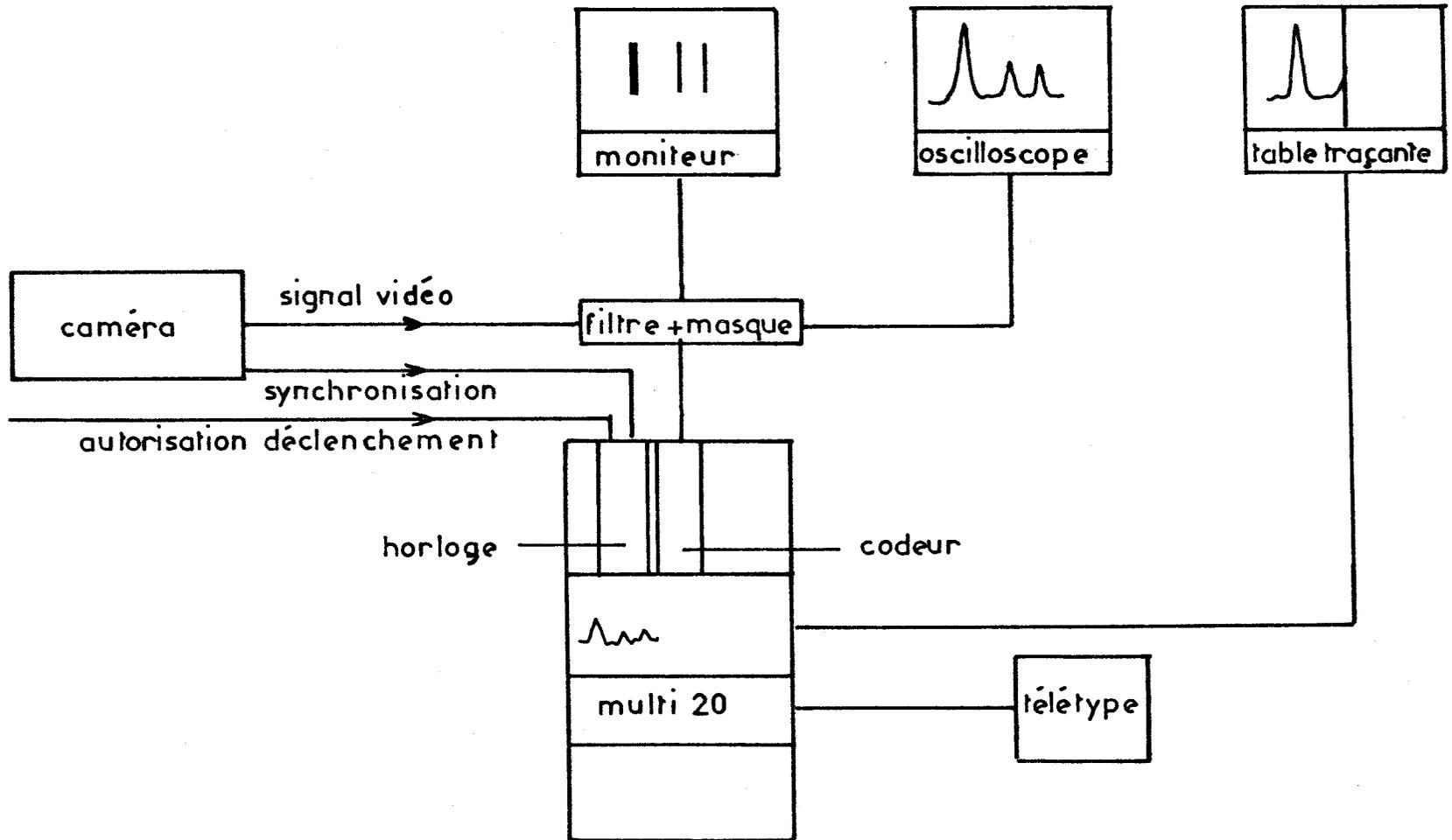


Fig:3.7. Exploitation du spectre



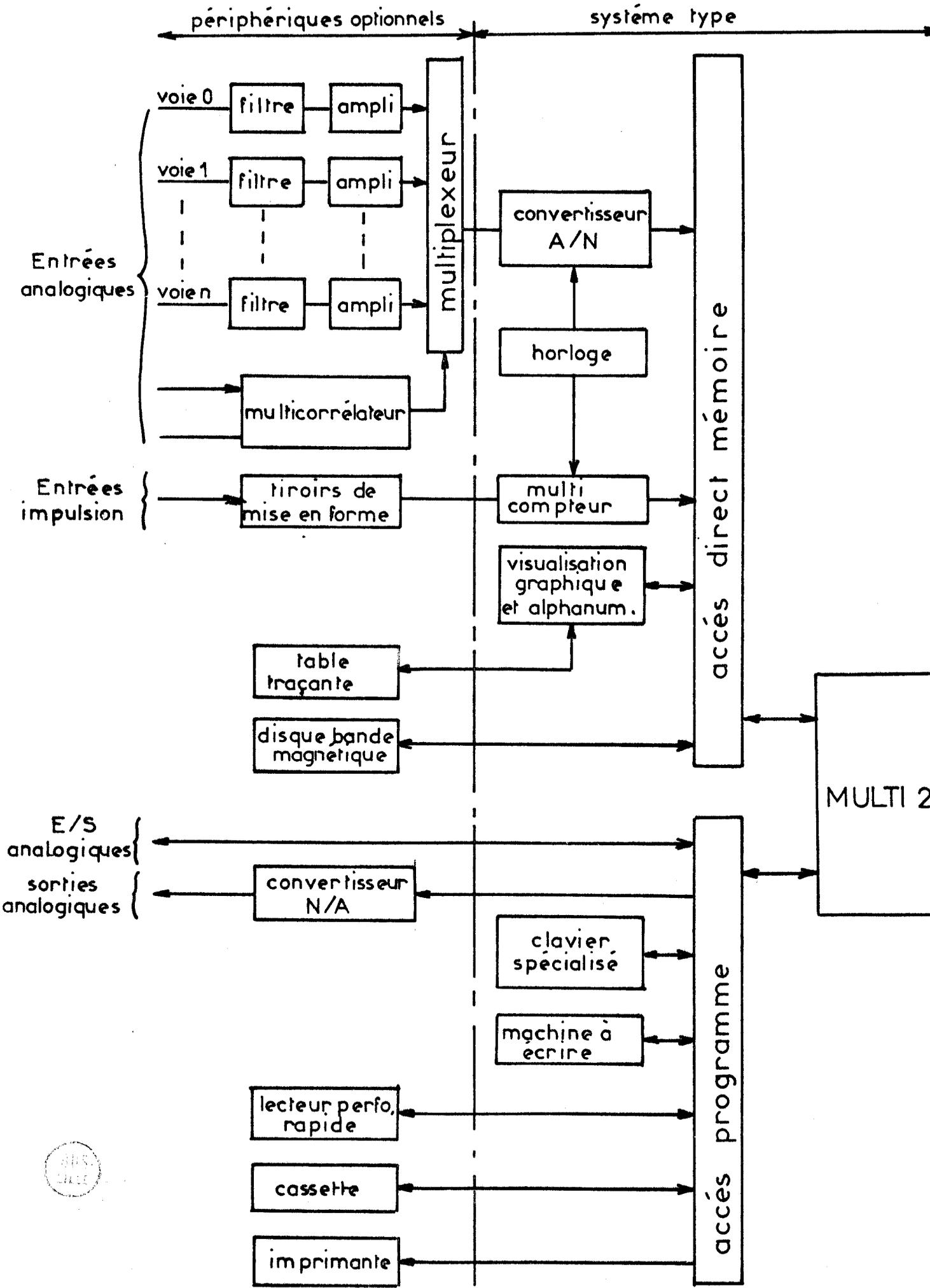


Fig: 3.9. Schéma bloc Plurimat S



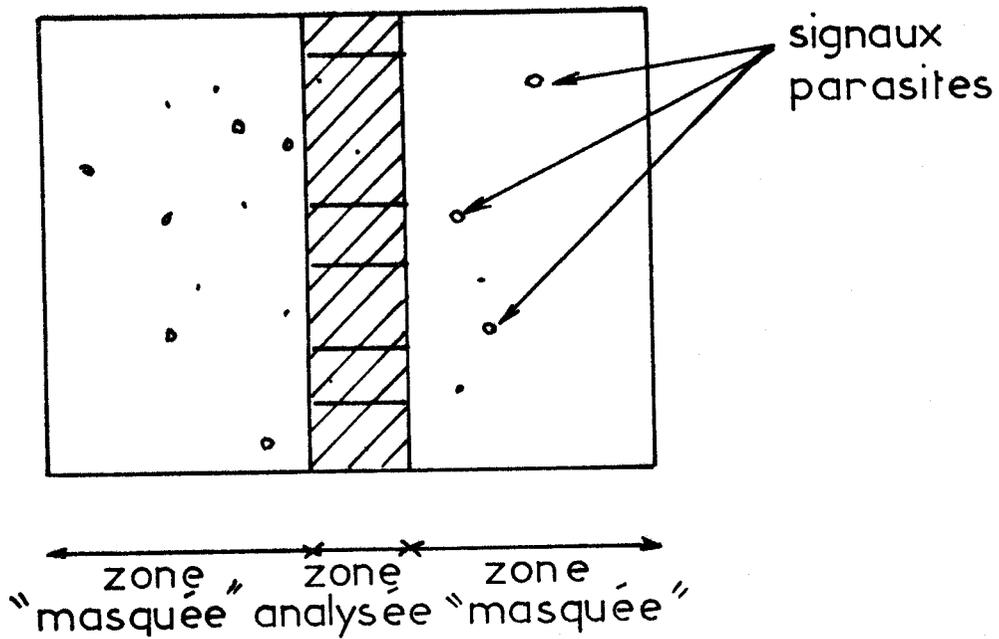


Fig: 3.8. Rôle du "masque" électronique

#### 4.3. Oscilloscope

Il permet de visualiser le spectre Raman sous une forme conventionnelle  $I = f(\lambda)$  et de déterminer quantitativement la concentration des constituants.

#### 4.4. Mini-ordinateur Plurimat S

Pour toute acquisition et tout traitement du spectre, nous utilisons le mini-ordinateur Plurimat S qui comprend :

- Un convertisseur analogique-numérique.
- Une horloge.
- Un calculateur Multi 20.
- Une unité de visualisation.
- Un clavier fonctionnel.
- Des unités périphériques (Fig. 3.9).



#### 4.4.1 - Le convertisseur analogique-numérique CT 135

Il admet, en entrée analyse, des signaux analogiques de  $\pm 2$  volts. Ces signaux sont transformés en signaux numériques, compatibles avec l'ordinateur. La durée totale de conversion est inférieure à 5  $\mu$ s. La pente de conversion permet de choisir le nombre de niveaux en sortie ( $\pm 32$ ,  $\pm 128$ ,  $\pm 512$ ,  $\pm 2048$  pour  $\pm 2$  volts (3.11)).

#### 4.4.2 - L'horloge HT 135

L'horloge commande le convertisseur en faisant alterner opérations d'échantillonnage (acquisition de données) et de conversion (traduction analogique-numérique). La fréquence d'échantillonnage peut être choisie, multiple du Hertz : 20 mHz à 1 mHz.

Chaque séquence de conversion analogique numérique est commandée par une horloge qui peut fonctionner :

*en mode interne* : l'horloge produit des signaux impulsionnels ; au moment du lancement d'une série d'acquisitions de données, l'échantillonnage commence à partir de la première impulsion de l'horloge.

*en mode externe* : les signaux impulsionnels ne sont plus fournis par l'horloge proprement dite mais par une source externe qui délivre des signaux logiques TTL + 5,0 ; 0 Volt. C'est ce dernier mode de synchronisation que nous utilisons.

De plus l'horloge est elle même commandée par un signal d'autorisation externe 0 + 5 volts. L'échantillonnage est alors conditionné par ce signal et aucune conversion ne peut être effectuée en dehors de la durée d'utilisation.

#### 4.4.3 - Le calculateur Multi 20

C'est un calculateur numérique microprogrammé. L'architecture interne du Multi 20 est organisée sur la base de l'octet (8 bits). Le Multi 20 est doté de deux mémoires :

- La mémoire principale à tores de ferrite a un temps de cycle de 1  $\mu$ s.
- La seconde mémoire est permanente et constitue le support des microprogrammes : son temps de cycle est de 200 ns.

Le programme de base est écrit en langage assembleur et occupe 24 K octets. Sa capacité mémoire étant de 32 K, les acquisitions et les traitements de données se font sur 8 K octets, soit 4096 canaux ; l'information numérique dans chaque canal se traduit par un mot de 16 bits, soit de 2 octets. L'acquisition peut se faire sur un bloc de 4096 canaux, 2 blocs de 2048 canaux, etc... ou au maximum sur 64 blocs de 64 canaux, en modifiant la taille des blocs.

Les signaux à analyser sont, faute d'un multiplexeur, rangés obligatoirement dans le premier bloc appelé bloc 0.

#### 4.4.4 - Unité de visualisation

Le Plurimat S permet de visualiser toute la zone des données réservée aux traitements et aux acquisitions. La visualisation étant permanente pendant les acquisitions, l'utilisateur a constamment sous les yeux le contenu de tous les blocs mémoire.

Les courbes se présentent sous forme de graphes  $N = f(x)$  où  $x$  est le numéro du canal,  $N$  son contenu. Tout point d'une courbe peut être marqué d'un point surbrillant ; on peut ainsi connaître par impression sur une télétype, par exemple, le numéro et le contenu du canal correspondant à ce point.

Des loupes X et Y permettent de dilater une courbe dont on veut observer une partie intéressante. Une commande bicourbe permet la comparaison des courbes entre-elles.

#### 4.4.5 - Un clavier fonctionnel

L'utilisateur, grâce à ce clavier, pilote le calculateur. Il appelle par l'intermédiaire de boutons poussoirs, les différentes fonctions déjà programmées ;

visualisation, entrée-sortie, acquisition, format, valeurs numériques, traitements. De plus, il peut définir une suite de fonctions élémentaires (programmes) à l'aide d'opérateurs destinés à la programmation, à l'édition et à l'exploitation de ces programmes.

#### 4.4.6 - Les unités périphériques

Elles sont constituées par les différents organes d'entrées et de sorties. La machine à écrire ASR.33 Télétype et la perforatrice qui lui est associée permettent de stocker sur papier le contenu des canaux d'un bloc de données, ou une séquence d'instruction .

Un lecteur optique assure le chargement rapide dans l'ordinateur, du programme de base du Multi 20, ou des données perforées précédemment.

Une table traçante XY Hewlett Packard 7004 A retranscrit sur papier les spectres acquis ou traités.

#### 4.5. Présentation des spectres (rappels)

La lecture totale de la cible du tube analyseur s'effectue en 40 ms. En fait, il s'agit d'une image de télévision qui est lue en deux temps : une première lecture des lignes impaires suivie d'une lecture des lignes paires. La durée de lecture de chaque trame est donc de 20 ms. Un signal de synchronisation image sépare chaque trame.

En spectrométrie par impulsion, le phénomène lumineux est mémorisé en un temps inférieur à 20 ms, mais pour obtenir un signal de vidéo correspondant à plus de 90 % du signal mémorisé dans la cible du tube analyseur, il est nécessaire de faire la somme des lectures correspondant à trois trames.

Bien que les signaux vidéo se trouvent débarrassés d'une grande partie des bruits aléatoires et des signaux parasites (dus essentiellement aux taches), grâce au "masque électronique", il subsiste dans la zone analysée des signaux fort gênants qui devront être éliminés par des traitements informatiques.

D'autre part, il ne faut pas oublier que le fonctionnement du laser est erratique : il arrive que le spectre ne soit pas excité car l'effet laser n'a pas eu lieu ; ou bien, l'apparition de phénomènes non linéaires empêche l'exploitation du spectre Raman spontané et les spectres correspondants ne doivent pas être mémorisés.

#### 4.6 Mode opératoire

Pour mémoriser des spectres dans le Plurimat S, il faut tout d'abord assurer une synchronisation entre le laser et les éléments de la chaîne de détection et de traitement.

##### 4.6.1. - *Synchronisation et acquisition*

La commande de déclenchement du laser est reliée à l'horloge du Plurimat S : celle-ci reçoit un signal d'autorisation au moment où une impulsion laser est produite. Ce signal permet à l'horloge de commander le convertisseur analogique-numérique pendant tout le temps de l'analyse (Fig. 3.10.a).

Le signal vidéo est mémorisé dès le début de lecture d'une trame, l'horloge et la caméra étant synchronisées (Fig. 3.10.b).

Le spectre est immédiatement visualisé. Pendant toute la période de l'autorisation (ajustable), on peut faire l'acquisition de signaux correspondant à un nombre programmable de trames de lecture (Fig. 3.10.c).

##### 4.6.2. - *Exploitation avec excitation immédiate*

L'opérateur peut commander, à l'aide du clavier, une fonction du Plurimat S et en lancer l'exécution. Voici les fonctions que nous utilisons le plus couramment :

- *Accumulation* : Compte tenu des énergies d'excitation disponibles, un spectre enregistré à l'aide d'une impulsion unique n'est pas toujours d'excellente qualité et souvent, un seul spectre ne permet pas une exploitation rationnelle. On

préfère alors réaliser une accumulation de spectres pour améliorer le rapport signal sur bruit (3.12).

- *Mise en forme* : Les spectres peuvent être fortement entachés de bruits et on peut être amené à améliorer le profil du spectre par un lissage de Satwinsky-Golag en 7,9 ou 11 points.
- *Opérations sur blocs* : Le Plurimat S offre la possibilité d'effectuer toutes les opérations arithmétiques entre un bloc et une constante ou entre deux blocs. La différence de deux blocs de données est très utile pour débarrasser un spectre de signaux parasites constants (3.13). Il suffit de faire l'acquisition d'un spectre Raman, puis de lui soustraire le résultat de l'acquisition d'une lecture de la cible de la caméra. Le spectre résultant est alors dépouillé des signaux parasites correspondant aux taches (Fig. 3.11).

#### 4.6.3. - Mode programmé

Le Plurimat S peut fonctionner en mode programmé. On distingue le mode programmé séquentiel où l'utilisateur compose un programme pour en demander l'exécution ultérieurement, et le mode programmé en temps réel qui permet à l'utilisateur de faire une analyse en continu du signal : en effet, dans ce mode, on met à profit la possibilité d'effectuer simultanément une acquisition et des opérations de traitements.

Un programme que nous avons mis au point permet de rendre compte des avantages de ce système :

- |    |                  |      |      |  |      |   |
|----|------------------|------|------|--|------|---|
| 0. | Taille des blocs | 1024 | EXEC | Définition de la résolution spectrale : le spectre est réparti sur 1024 points ou canaux. Nous disposons ainsi de 4 blocs de 1024 points chacun. |      |   |
| 1. | +                | 2    | ESP  | 1  | EXEC | Addition du contenu du bloc 1 dans le bloc 2. Dans ce programme, le bloc 2 est le bloc mémoire où se trouve le résultat obtenu le résultat final. |

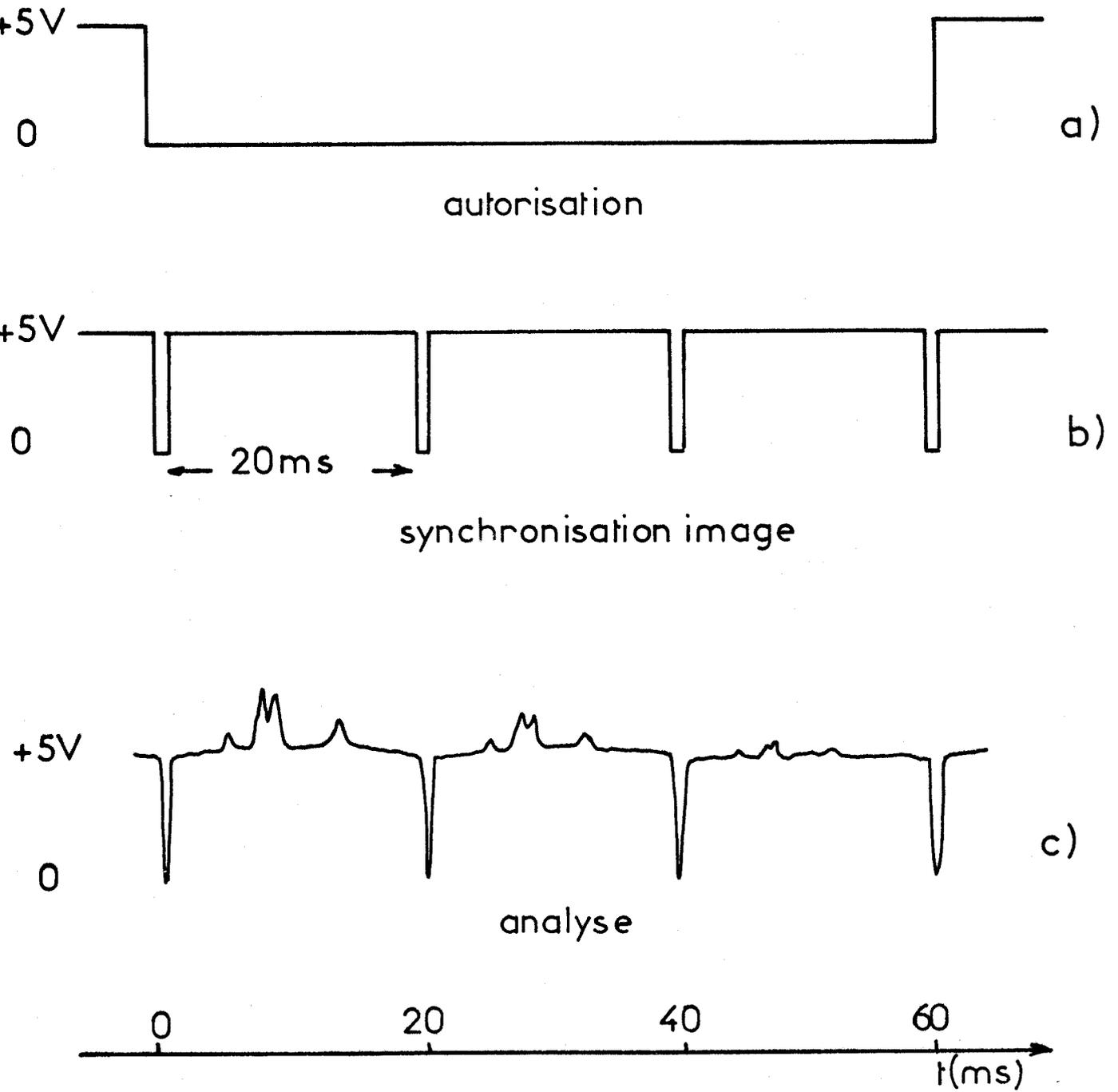


Fig: 3.10. Couplage caméra-calculateur

2.	RAZ	0	EXEC						Remise à zéro des blocs 0 et 1. Le calculateur est prêt à faire une acquisition dans ces blocs.
3.	RAZ	1	EXEC						
4.	$\Sigma$	0	ESP	3	EXEC				Acquisition dans le bloc 0 de trois trames correspondant au spectre Raman de l'échantillon étudié.
5.	SEM		EXEC						Attente de la fin de l'acquisition
6.	+	1	ESP	0	EXEC				Transfert du contenu du bloc 0 dans le bloc 1.
7.	RAZ	0	EXEC						Remise à 0 de tous les canaux du bloc 0 qui est ainsi prêt pour une nouvelle acquisition.
8.	$\Sigma$	0	ESP	3	EXEC				Acquisition dans le bloc 0 de trois trames. Le spectre obtenu représen- te les taches de la caméra, à l'exclu- sion de tout signal utile.
9.	SEM		EXEC						Attente de la fin d'acquisition.
10.	-	1	ESP	0	EXEC				Soustraction des signaux parasites (taches) au spectre utile dans le bloc 1.

Une touche commande l'exécution séquentielle du programme qui s'arrête après l'instruction 3. Le Plurimat S est prêt pour l'acquisition. Il suffit de déclencher le laser pour commander les acquisitions. A la fin du programme, nous obtenons dans le bloc 1, le spectre obtenu par l'interaction d'une seule impulsion avec l'échantillon. L'expérimentateur peut alors relancer une seconde séquence et le spectre

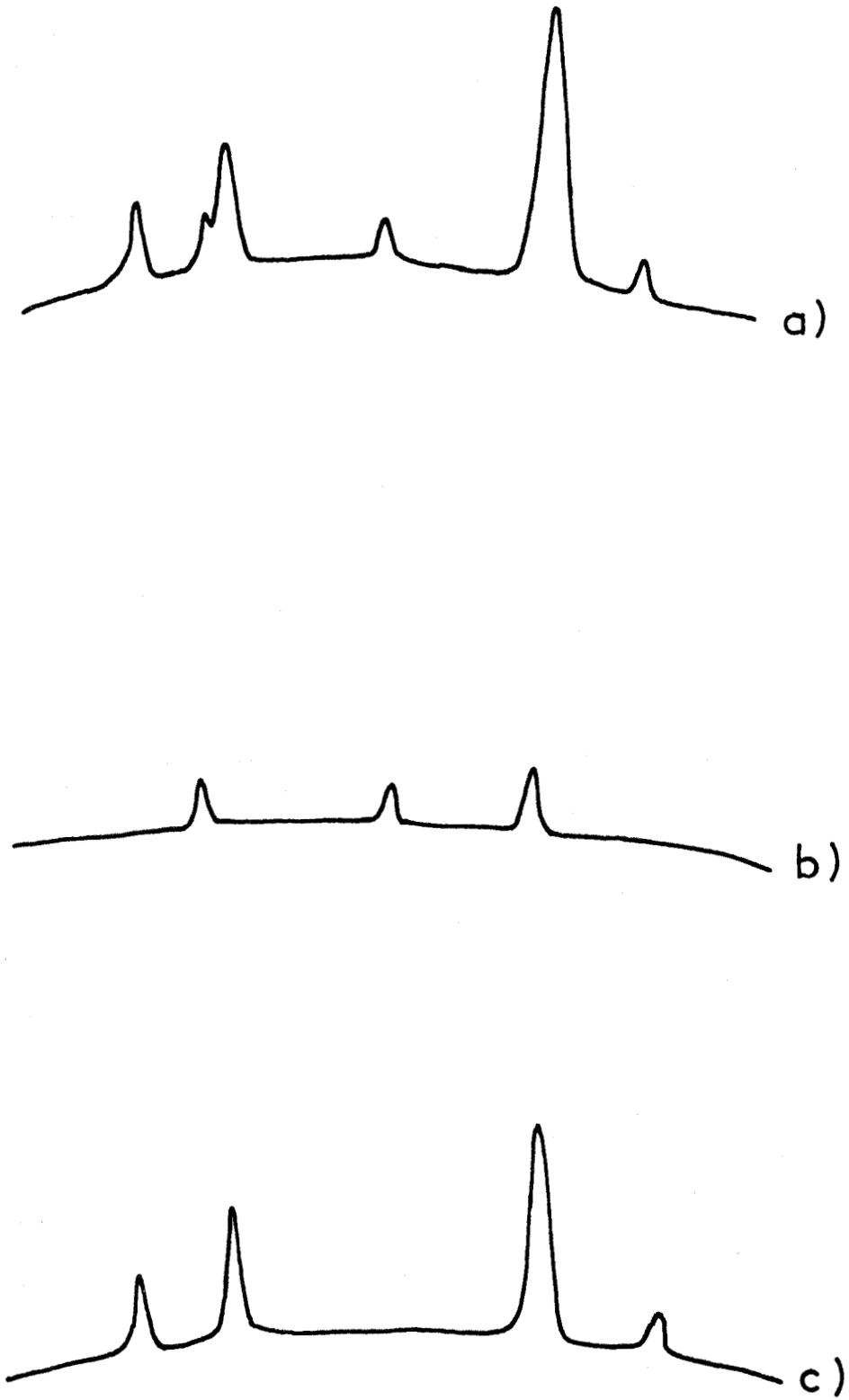


Fig:3.11. Accumulations de spectres



est additionné au contenu du bloc mémoire 2. Afin de ne pas prendre en compte les spectres "blancs" ou présentant des artefacts, il est possible d'annuler l'acquisition correspondante. Le spectre obtenu est donc la somme d'un certain nombre de spectres élémentaires, chacun étant excité par une impulsion laser unique ; le rapport signal sur bruit est amélioré et l'influence de l'énergie de l'impulsion laser est moyennée.

- BIBLIOGRAPHIE -

3.1 - BRIDOUX

Thèse d'Etat, Lille (1966).

3.2 - BRIDOUX

Rev. d'Opt., 389, 8 (1967).

3.3 - BRIDOUX, DELHAYE

Nouv. Rev. d'Opt. Appl., 1, 23, (1970).

3.4 - DEFFONTAINE, ROSE, ROUSSEL, BRIDOUX, DELHAYE

C.R. Acad. Sc. Paris, 292, 567, (1981).

3.5 - MARILLEAU

L'onde électrique, 50, 4, 286 (1970)

3.6 - TOURBEZ

Thèse de 3ème Cycle, Lille (1975).

3.7 - R. C. A.

"Notice Technique".

3.8 - DEFFONTAINE

Thèse de 3ème Cycle, Lille (1975)

3.9 - TALMI, SIMPSON

Appl. Optics, 19, 9, 1401 (1980).

3.10 - GRASE

Thèse 3ème Cycle, Lille (à paraître).

3.11 - INTERTECHNIQUE

Notice Technique

3.12 - BENY

Thèse de 3ème Cycle, Lille (1978)

3.13 - LORRIAUX

Thèse de 3ème Cycle, Lille (1979).

- CHAPITRE IV -

SPECTROMETRIE RAMAN MULTICANALE PICOSECONDE

1. COMPARAISON DE SPECTRES

- 1.1. *Présentation de l'expérience.*
- 1.2. *Spectres d'échantillons purs.*
- 1.3. *Spectres de solutions diluées.*
- 1.4. *Spectres Raman de résonance.*

2. INFLUENCE DE LA FLUORESCENCE EN SPECTROSCOPIE RAMAN

- 2.1. *Superposition des spectres Raman et de fluorescence.*
- 2.2. *Description du phénomène.*
- 2.3. *Cause du phénomène.*

3. UTILISATION D'UN OBTURATEUR A EFFET KERR

- 3.1. *L'effet Kerr.*
- 3.2. *Application à la spectroscopie Raman.*
- 3.3. *Résultats.*

4. ETUDES PRELIMINAIRES A DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES

- 4.1. *Isomérisation cis-trans du stilbène.*
- 4.2. *Le rétinol et le mécanisme de la vision.*

5. SPECTRES RAMAN PICOSECONDE DE SOLIDES

- 5.1. *Dispositif expérimental.*
- 5.2. *Résultats.*

L'enregistrement de spectres Raman spontané picoseconde présente un grand intérêt potentiel pour l'étude d'espèces chimiques à courte durée de vie et l'observation de leur évolution : ainsi, la photodissociation, l'effet de cage, les phénomènes de solvatation, les transferts d'énergie intermoléculaire deviennent accessibles à cette technique.

Mais il faut s'assurer tout d'abord que l'utilisation d'un laser en impulsions picoseconde est compatible avec les conditions requises pour l'obtention des spectres Raman spontané, ou en d'autres termes, qu'il ne provoque pas de modifications du spectre Raman de l'espèce étudiée. La première étape de notre travail a consisté en l'acquisition de spectres Raman picoseconde de composés liquides purs et la comparaison avec les spectres Raman correspondants, excités par une radiation laser continue.

Ensuite, l'étude d'espèces chimiques à basse concentration pour laquelle l'effet Raman de résonance est intervenu, a retenu notre attention et nous a permis de déterminer la limite de détectivité de la méthodologie utilisée.

Nous avons, d'autre part, appliqué la technique de spectrométrie multicanale picoseconde à l'enregistrement de spectres Raman spontané de solides en utilisant le spectromètre à trois étages dispersifs, décrit précédemment (Chapitre III, § 2.2.).

Lors de ces études, nous avons été confrontés au problème de la fluorescence, très gênant lorsqu'on observe la diffusion Raman et nous montrerons ici que la spectrométrie Raman picoseconde peut être un élément de solution à la discrimination de ces phénomènes.

Les résultats obtenus conduisent à définir les meilleures conditions expérimentales pour enregistrer des spectres Raman picoseconde et il est possible d'envisager l'étude par spectrométrie Raman des réactions photochimiques initiées par laser dans le domaine de temps de la picoseconde.

## 1. COMPARAISON DE SPECTRES

### 1.1. Présentation de l'expérience

Pour s'assurer de la fiabilité des résultats, nous avons, pour chaque expérience, enregistré à l'aide du même spectromètre multicanal (à réseau holographique concave) les spectres Raman excités par :

- un laser continu
- un laser en impulsions picoseconde

et nous avons comparé les spectres obtenus.

#### 1.1.1. *Laser continu - mode opératoire*

Avec le laser en impulsions picoseconde, nous utilisons comme radiation excitatrice le second harmonique de la raie infrarouge à 1064 nm ( $\lambda = 532$  nm). Pour pouvoir effectuer des comparaisons entre les spectres, il faut que la longueur d'onde du laser continu soit proche de celle du laser en impulsions. Notre choix s'est porté sur la raie verte ( $\lambda = 530,9$  nm) du laser à krypton ionisé. La puissance disponible sur cette radiation est de 20 mW.

La chaîne d'analyse utilisée pour ces expériences se compose d'un tube intensificateur et d'une caméra S.I.T. Le temps d'obtention d'un spectre est celui de la lecture de la cible du tube analyseur, soit 20 ms. L'intensité de ce spectre est en général très faible et il est nécessaire d'accumuler, dans une des mémoires du Plurimat S, plusieurs spectres, c'est à dire le résultat de plusieurs lectures de la cible : nous améliorons ainsi le rapport signal sur bruit.

Pour obtenir un signal maximum sans pour autant augmenter le bruit et perdre en résolution spectrale, il faut ajuster différents paramètres : ouverture de la fente d'entrée du spectromètre, gain du tube intensificateur, gain de la caméra.

Dans la plupart des cas, les conditions expérimentales sont les suivantes :

- fente d'entrée du spectrographe d'une largeur de  $150 \mu\text{m}$ , soit  $5 \text{ cm}^{-1}$ .
- tube intensificateur : gain pratique 1000.
- caméra S.I.T. : gain maximum.

### 1.1.2. Identification des spectres

Les spectromètres multicanaux utilisés ne possèdent pas de dispositifs d'étalonnage interne. De plus, la dispersion est linéaire en longueur d'onde, et non en nombre d'onde comme c'est le cas pour les spectromètres monocanaux à balayage du spectre, utilisés couramment en spectrométrie Raman. Ceci explique que l'échelle des nombres d'onde, sur les spectres présentés, n'est pas linéaire et que la résolution est meilleure pour les grandes valeurs de  $\Delta\bar{\nu}$ .

Lors de chaque enregistrement, il est nécessaire d'enregistrer un spectre de référence qui puisse servir d'étalonnage du spectromètre. Ce spectre de référence peut être un spectre Raman bien connu ou un spectre d'émission comme celui du néon qui présente un grand nombre de raies sur tout le domaine visible. Il suffit de superposer ce spectre à celui de l'échantillon analysé et de déterminer par interpolation la position des raies Raman du composé étudié.

### 1.1.3. Exploitation des spectres

Lorsqu'un spectre est enregistré, il peut présenter un certain nombre de défauts : les mesures d'intensité des raies, en particulier, sont entachées d'erreurs et toute mesure quantitative doit tenir compte de la précision expérimentale. Celle-ci est limitée pour un certain nombre de facteurs :

- L'énergie des impulsions délivrées par le laser utilisé fluctue : deux spectres consécutifs seront différents quant à leur intensité. Le laser peut ne pas se déclencher et il ne faudra pas tenir compte du "spectre blanc" (Chapitre III, § 4.6). Au contraire, certaines impulsions sont très énergétiques et les raies deviennent tellement intenses que le photodétecteur se sature : sa réponse n'étant plus linéaire, les rapports d'intensité des raies sont faussés. Nous rappellerons qu'il faut éviter pour les mêmes raisons, toute apparition du phénomène de Raman stimulé.

- Il est difficile d'ajuster très précisément la polarisation des impulsions laser car la valeur de l'énergie de chaque impulsion n'est pas constante.
- Indissociable du spectre Raman, apparait le bruit statistique des photons dans l'effet Raman. Quelle que soit l'espèce étudiée, nous avons un bruit lié à la diffusion Raman au niveau de l'échantillon.
- Le tube intensificateur introduit dans la chaîne d'analyse un défaut très important : le gain n'est pas homogène et varie avec la position de l'image optique sur la surface de la photocathode : la même raie positionnée à deux endroits différents de la photocathode (au centre et au bord, par exemple), présentera des intensités différentes. Si on travaille avec deux longueurs d'onde différentes, la comparaison de spectres n'a de sens que si les spectres résultants, sont superposables au niveau de la photocathode du tube.
- L'apparition de bruits ioniques et thermiques est un autre défaut inhérent au tube intensificateur. Le bruit ionique est particulièrement gênant ; il se caractérise par l'ionisation d'un atome à l'intérieur du tube : l'ion accéléré par le champ électrique acquiert une énergie cinétique proportionnelle à sa masse et produit au niveau de l'écran fluorescent de sortie, une tache très intense. Lors de la traduction de l'image photonique en signaux vidéo, le signal "ionique" est difficilement discernable d'une raie Raman.
- Les deux objectifs tête-bêche qui assurent le couplage optique entre le tube intensificateur et le tube analyseur introduisent un vignettage qui se traduit par une transmission plus importante au centre que sur les bords des objectifs.
- De plus, la caméra S.I.T. employée, présente un défaut de balayage : les amplitudes de déflexion ne sont pas constantes et les inconvénients que ce défaut peut occasionner, dilatation ou contraction du spectre, sont particulièrement préjudiciables lors d'accumulations ou de comparaisons de spectres.
- Enfin, une nouvelle cause d'erreur est introduite par l'opérateur : celui-ci est seul juge du résultat obtenu et doit décider si le spectre obtenu présente un artefact (saturation du détecteur, effet non linéaire, défaut de fonctionnement du détecteur ou du laser, ...) et le rejeter, ou au contraire le prendre en compte.

L'artéfact peut être évident, mais parfois le cas est difficile à trancher et il faut envisager des risques d'erreurs liés aux critères adoptés par l'expérimentateur pour juger de la validité d'une expérience.

Ces considérations nous amènent à constater que les mesures d'intensité effectuées sur les spectres Raman obtenus par la technique multicanale sont entachées d'une incertitude que nous évaluons à 20 %.

### 1.2. Spectres d'échantillons purs

Nous avons choisi de présenter, à titre d'exemples, les spectres du toluène, du tétrahydrofurane et du tétrahydronaphtalène.

#### 1.2.1. *Toluène*

Les spectres obtenus (fig. 4.1) sont comparables à celui réalisé par DOLLISH (4.1.). On reconnaît les raies à 780, 1003, 1035 et 1210  $\text{cm}^{-1}$ . Afin de comparer les spectres excités en continu et en impulsions, nous avons calculé pour chaque raie des rapports d'intensité de la manière suivante :

$$\frac{\text{Hauteur de la raie considérée}}{\text{Hauteur de la raie la plus intense du spectre}}$$

Pour le toluène, la raie de référence est la raie à 1003  $\text{cm}^{-1}$ .

Nombre d'onde de la raie	Spectre excité en continu (a)	Spectre excité en impulsions (b)
780 $\text{cm}^{-1}$	0,19	0,17
1003 $\text{cm}^{-1}$	1,00	1,00
1035 $\text{cm}^{-1}$	0,18	0,17
1210 $\text{cm}^{-1}$	0,18	0,17

Il faut noter que chaque spectre présenté est le résultat de l'accumulation de dix spectres : le rapport signal sur bruit est supérieur à 50 pour la raie à

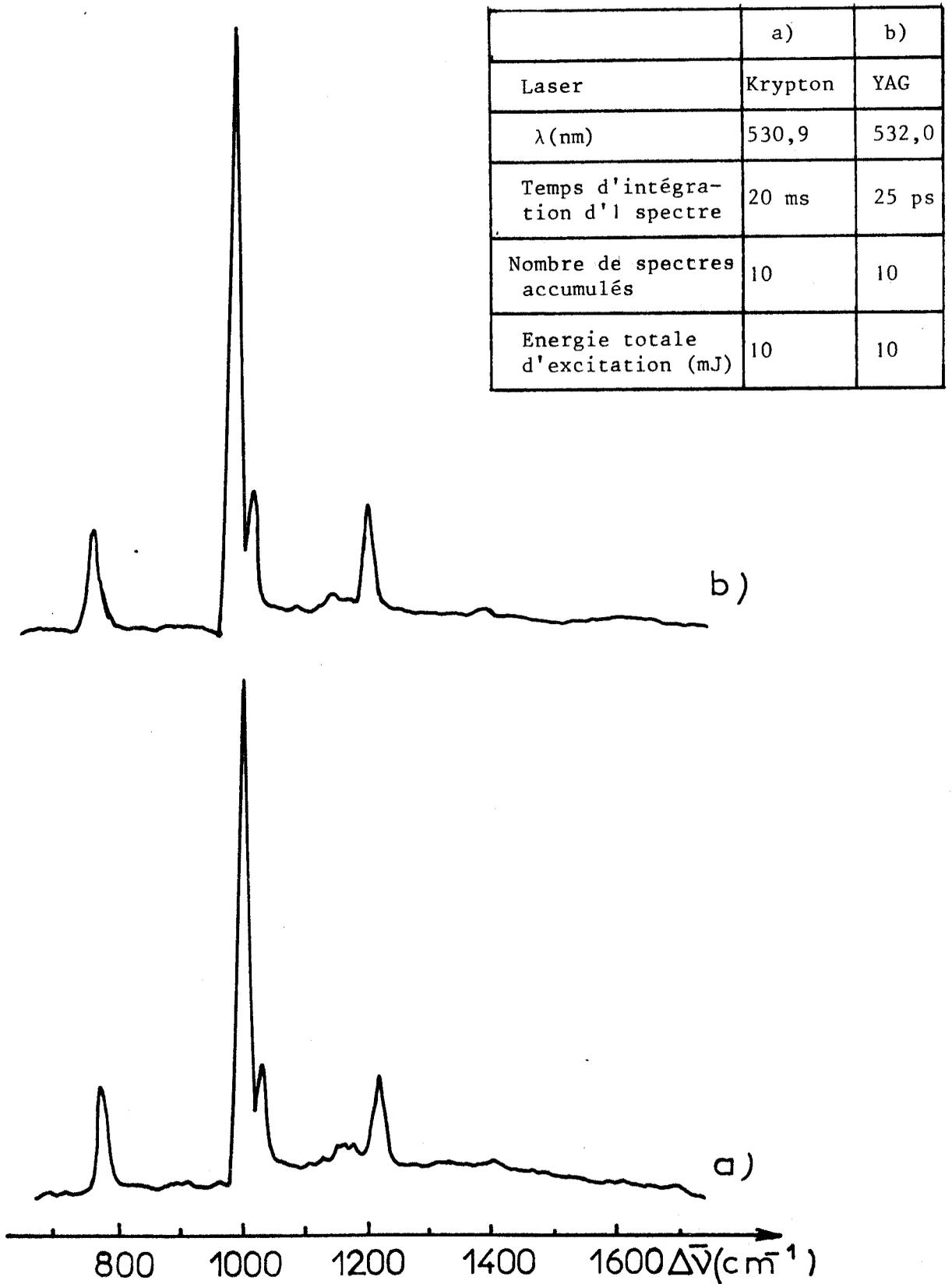


 Fig:4.1 Spectres Raman du toluène obtenus par la technique multicanale

1003  $\text{cm}^{-1}$ . Cette raie étant susceptible de se stimuler, nous avons pris garde de rester en deçà du seuil d'apparition du phénomène non linéaire.

Les spectres excités en impulsions et en continu sont comparables, dans les limites expérimentales, comme l'attestent les valeurs des rapports d'intensité.

### 1.2.1. *Tétrahydrofurane*

Ce liquide que nous utilisons très souvent comme solvant possède des raies de vibrations aux fréquences suivantes :

920 $\text{cm}^{-1}$	"respiration du cycle"
1030 $\text{cm}^{-1}$	rotation plane des $-\text{CH}_2-$
1070 $\text{cm}^{-1}$	élongation du cycle
1290 $\text{cm}^{-1}$	balancement hors du plan des $-\text{CH}_2-$
1460 $\text{cm}^{-1}$	} déformation angulaire des $-\text{CH}_2-$
1510 $\text{cm}^{-1}$	

Les deux spectres (Fig. 4.2) sont conformes à ceux décrits dans la littérature (4.2. - 4.3.). Les rapports d'intensité avec la raie à 920  $\text{cm}^{-1}$ , prise comme référence, sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Nombre d'onde de la raie	Spectre excité en continu (a)	Spectre excité en impulsions (b)
920 $\text{cm}^{-1}$	1,00	1,00
1030 $\text{cm}^{-1}$	0,15	0,13
1290 $\text{cm}^{-1}$	0,16	0,16
1460 $\text{cm}^{-1}$	0,07	0,06
1510 $\text{cm}^{-1}$	0,07	0,05

### 1.2.3. *Tétrahydronaphtalène*

Nous présentons ici un spectre (Fig. 4.3. b) obtenu à l'aide de dix impulsions laser picoseconde. Le spectre présenté en référence est le résultat de l'accumulation de dix spectres (Fig. 4.8. a). Ce spectre qui a été comparé à celui obtenu sur un spectrographe monocanal présente des raies à 1040, 1080, 1160, 1205, 1290, 1350, 1430, 1580 et 1605  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, nous pouvons remarquer que la raie à 1430  $\text{cm}^{-1}$

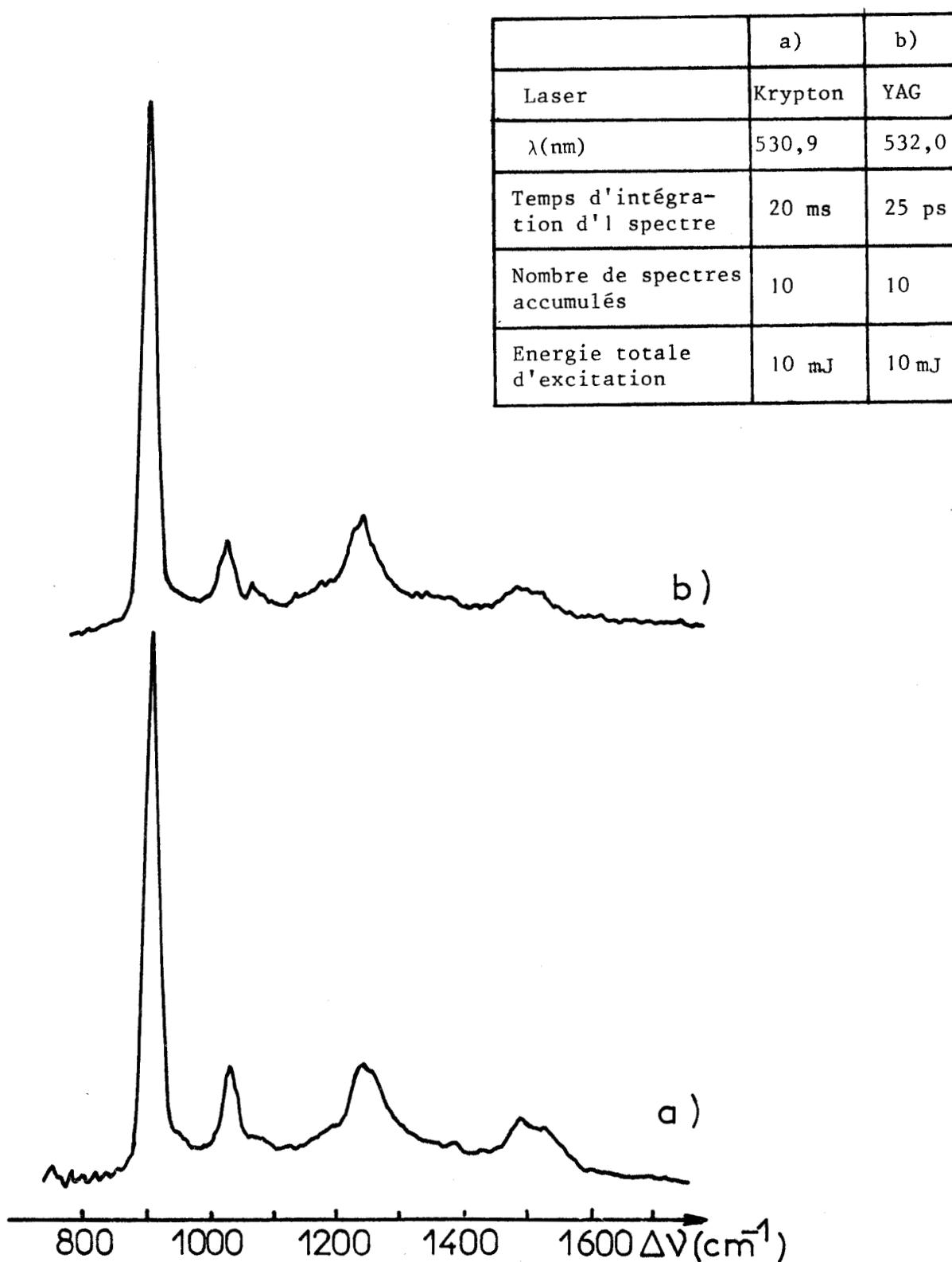


Fig:4.2 Spectres Raman du Tétrahydrofurane obtenus par la technique multicanale



	a)	b)
Laser	Krypton	YAG
$\lambda$ (nm)	530,9	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	20 ms	25 ps
Nombre de spectres accumulés	10	10
Energie totale d'excitation	10 mJ	10 mJ

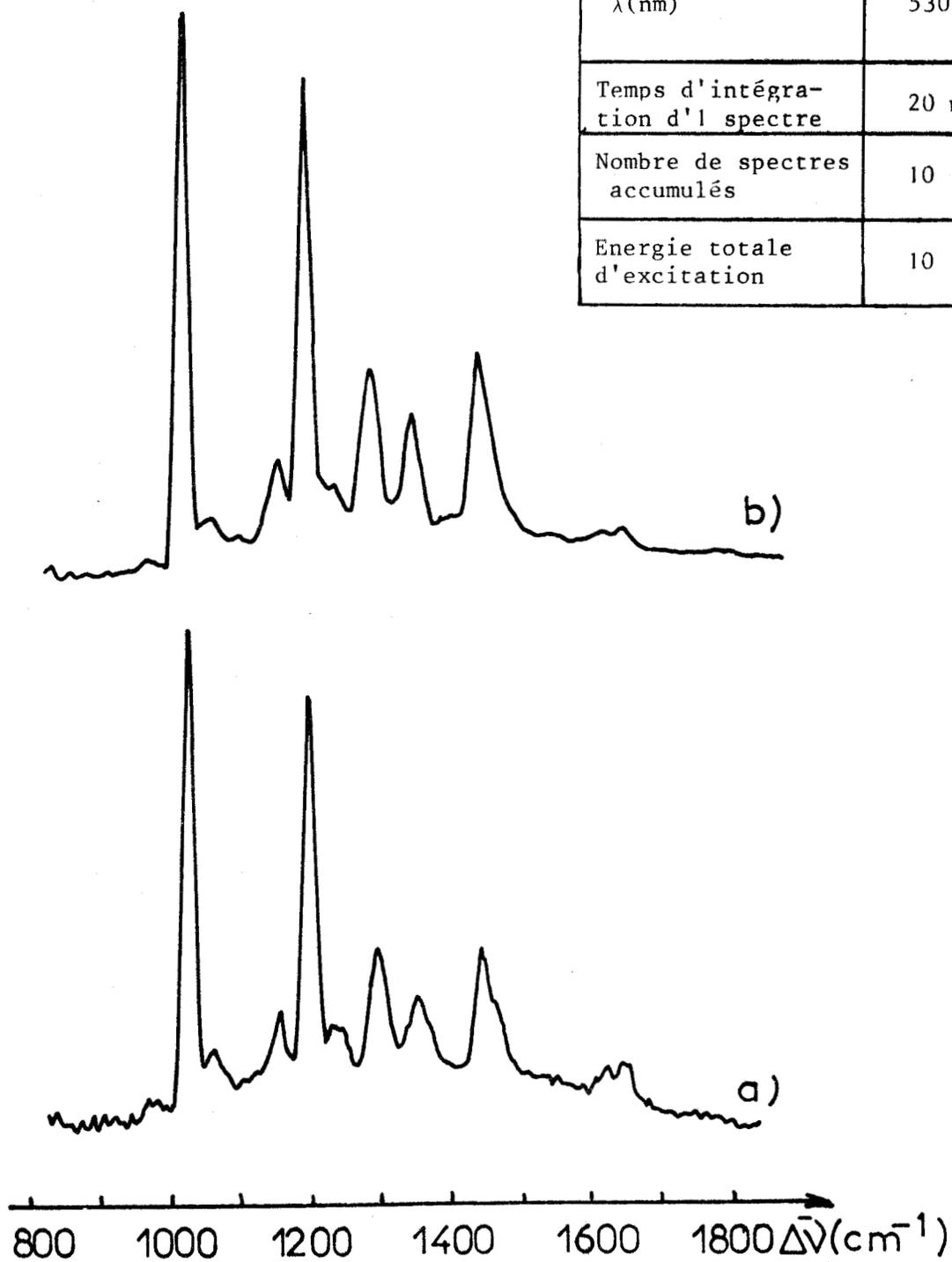


Fig:4.3 Spectres Raman du Tétrahydronaphtalène obtenus par la méthode multicanale



est dissymétrique. En fait, cette raie est un triplet que le spectrographe ne peut résoudre. Le tableau suivant nous permet de comparer les intensités des raies des spectres excités en continu et en impulsions picoseconde.

Nombre d'onde de la raie	Spectre excité en continu (a)	Spectre excité en impulsions (b)
1040 $\text{cm}^{-1}$	1,00	1,00
1080 $\text{cm}^{-1}$	0,11	0,11
1205 $\text{cm}^{-1}$	0,80	0,80
1290 $\text{cm}^{-1}$	0,22	0,25
1350 $\text{cm}^{-1}$	0,14	0,17
1430 $\text{cm}^{-1}$	0,26	0,32

Comme dans les deux cas précédents, on constate que les rapports d'intensité entre les raies sont identiques à la précision expérimentale près.

En conclusion, nous pouvons dire que l'utilisation d'un laser en impulsions picoseconde permet d'obtenir le spectre Raman spontané de liquides purs avec un bon rapport signal sur bruit. La comparaison des spectres, excités en continu et excités par des impulsions picoseconde, et obtenus en utilisant le même spectromètre, a porté, dans le cadre de notre travail sur une cinquantaine de composés différents présentant des raies de vibration dans des domaines spectraux différents et nous conduit à constater qu'il n'y a aucune différence mesurable, aux erreurs expérimentales près, dans les spectres quant au nombre de raies, à leurs intensités relatives, leurs positions, leurs profils et leurs largeurs.

### 1.3. Spectres de solutions diluées

Nous avons vu que nous pouvions obtenir avec un laser en impulsions picoseconde des spectres Raman spontané d'échantillons purs. Nous nous sommes livrés ensuite à un test de détectivité afin de déterminer la concentration minimale d'une espèce moléculaire qui conduira à un spectre Raman détectable. Ce résultat sera très utile pour déterminer l'applicabilité de la technique pour mettre en évidence des états excités ou des espèces chimiques à courte durée de vie.

Nous avons réalisé une solution de toluène dans du tétrachlorure de carbone (1 % en masse, soit une concentration de 0,185 m/l). Le solvant possède un doublet (de Fermi) à  $762\text{ cm}^{-1}$  et  $790\text{ cm}^{-1}$ , qui se trouve proche de la raie la plus intense du spectre du toluène (respiration du cycle à  $1003\text{ cm}^{-1}$ ).

La figure 4.4. montre le résultat de l'accumulation de 100 spectres (excités par le laser continu (a) et le laser picoseconde (b)). On distingue les raies à  $1003$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$  du toluène. Le rapport d'intensité entre les raies à  $1003$  et à  $790\text{ cm}^{-1}$  est égal à 0,25 dans les deux cas. Cependant le rapport signal sur bruit est faible : on peut l'évaluer à 5 pour chacun des spectres.

La figure 4.5. b montre un spectre résultant de l'interaction d'une unique impulsion laser avec l'échantillon. Le rapport signal sur bruit est suffisant pour que la raie correspondant à la respiration du cycle ( $1003\text{ cm}^{-1}$ ) soit enregistrable. Ce résultat démontre qu'une seule impulsion laser peut suffire dans les meilleurs cas pour permettre la mise en évidence d'un constituant qui se trouve en faible concentration. Mais seule la raie la plus intense du spectre du toluène apparaît. Ceci démontre que l'on peut difficilement mettre en évidence des composés en concentration inférieure à  $10^{-1}$  m/l.

Le spectre de la figure 4.5. a, résultat de la lecture d'une trame de la cible de la caméra met en évidence la même raie. Nous pouvons remarquer sur ce même spectre une raie supplémentaire à  $1066\text{ cm}^{-1}$ . Cette raie ne peut être attribuée ni au toluène, ni au tétrachlorure de carbone. Il s'agit en fait du résultat de l'émission d'un ion par le tube intensificateur. La présence d'un signal vidéo parasite dans le spectre Raman peut prêter à confusion et illustre les difficultés que nous rencontrons dans l'étude des solutions diluées.

Cette expérience montre les limites de cette méthode. Cependant nous pouvons obtenir le spectre d'espèces moléculaires à de plus faibles concentrations en faisant appel à la technique du Raman de résonance.

#### 1.4. Spectres Raman de résonance

##### 1.4.1. Principe

On désigne par effet Raman de résonance ou de prérésonance, l'effet obtenu quand

	a)	b)
Laser	Krypton	YAG
$\lambda$ (nm)	530,9	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	20 ms	25 ps
Nombre de spectres accumulés	100	100
Energie totale d'excitation	20 mJ	100 mJ

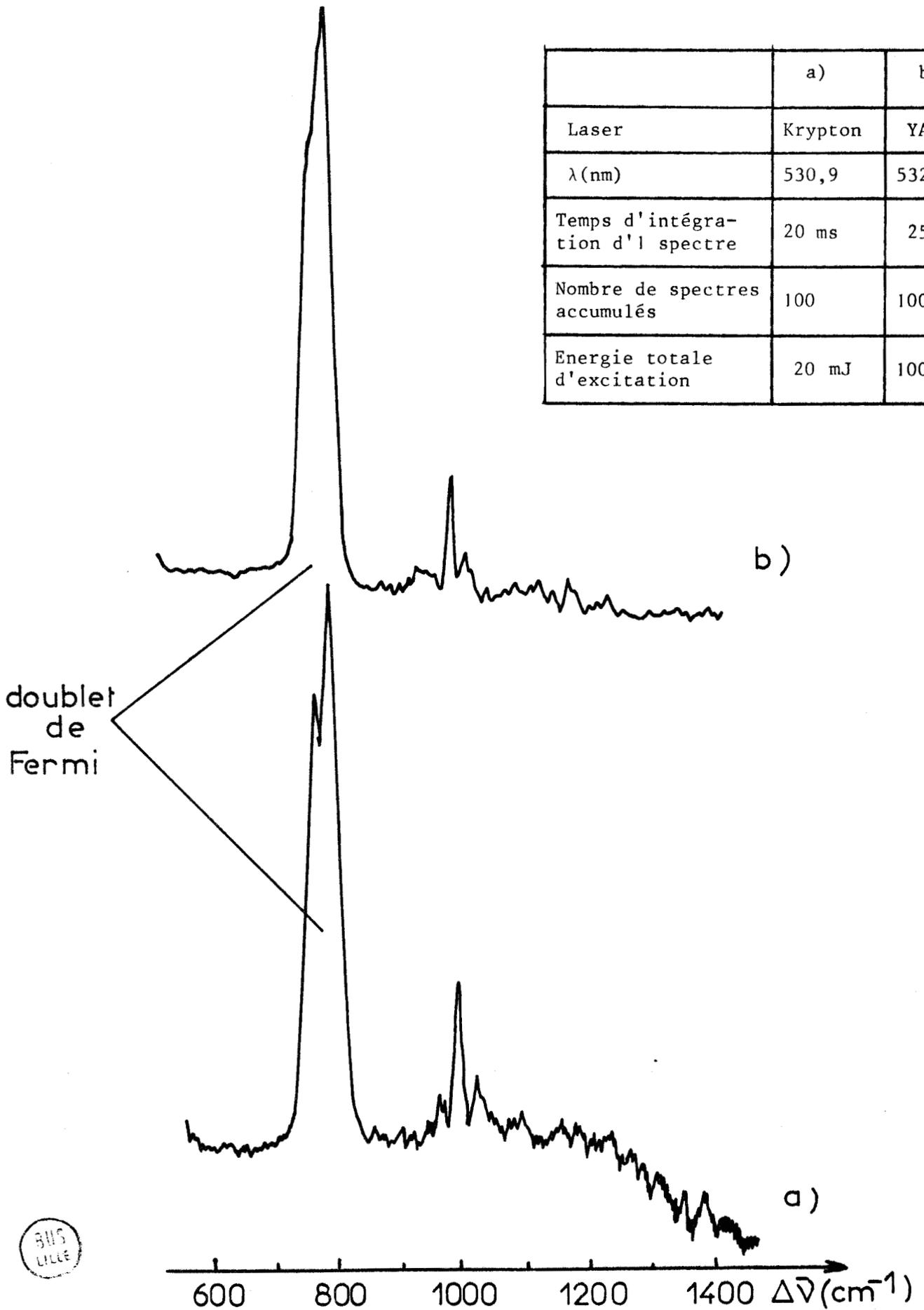


Fig:4.4. Spectres Raman du Toluène en solution dans le CCl<sub>4</sub> (1% en masse)

	a)	b)
Laser	Krypton	YAG
$\lambda$ (nm)	530,9	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	20 ms	25 ps
Nombre de spectres accumulés	1	1
Energie totale d'excitation	0,2 mJ	1 mJ

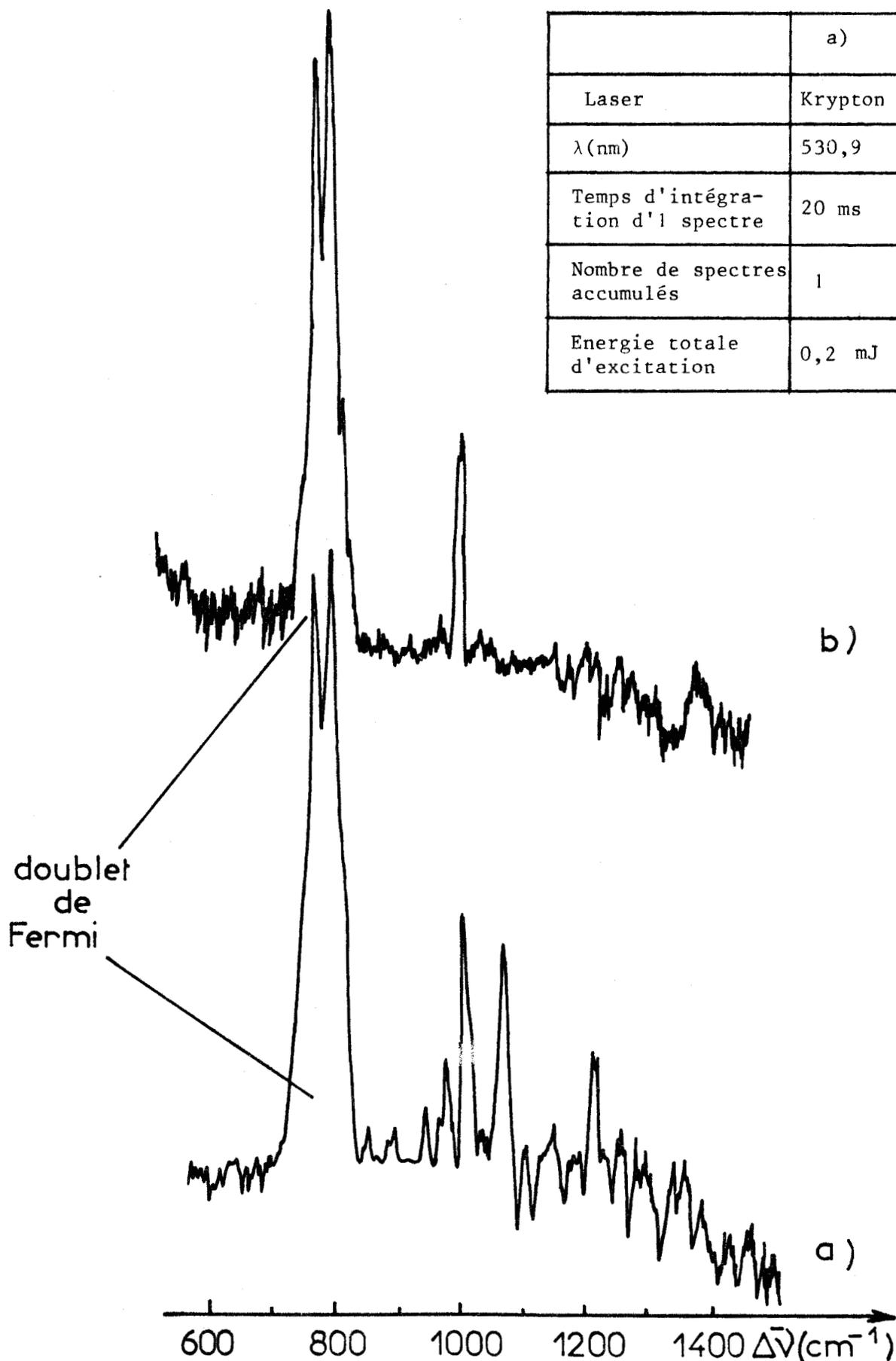


Fig: 4.5 Spectres Raman du Toluène en solution dans le CCl<sub>4</sub>



la fréquence d'excitation coïncide avec une bande d'absorption de la molécule. Si la radiation excitatrice est proche de cette bande d'absorption, on observe l'effet Raman de prérésonance : si elle se trouve confondue avec cette bande d'absorption, nous obtenons l'effet Raman de résonance (4.4. - 4.5). La différence fondamentale avec l'effet Raman spontané est la suivante : tous les états de vibration et de rotation moléculaires contribuent à l'intensité des raies observées dans le spectre Raman classique tandis que, dans le cas de l'effet Raman de résonance, un état électronique excité, dit état résonant, est impliqué et provoque l'amplification de certains modes qui entrent en résonance avec lui.

Sur la figure 4.6., nous avons porté les transitions à l'origine de tous ces phénomènes, ainsi que celles responsables de la fluorescence.

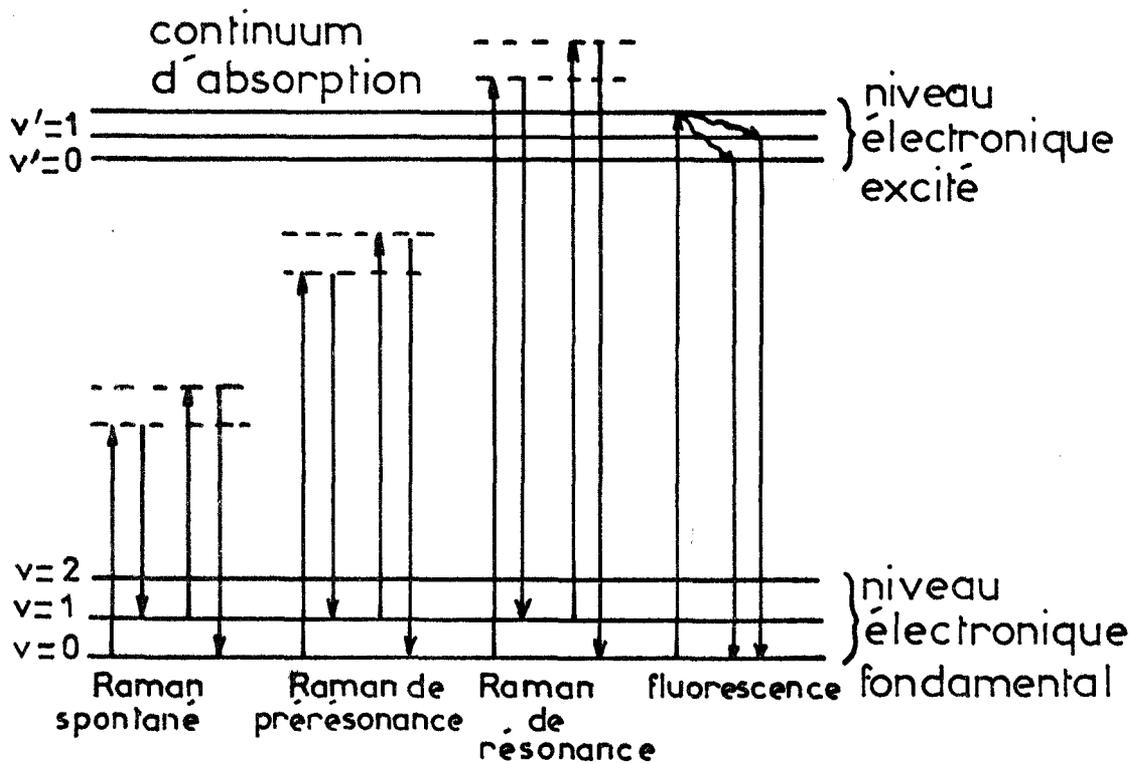


Fig:4.6 Transitions spectrales

Qualitativement, l'effet Raman de résonance se traduit par une augmentation (d'un facteur  $10^3$  à  $10^5$ ) de l'intensité des raies correspondant à certains modes de vibration de la molécule quand celle-ci est excitée dans sa bande d'absorption

électronique. Ceci permet de travailler avec des solutions de concentration très basse ( $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  m/l par exemple).

Cependant, plusieurs inconvénients sont liés à l'emploi de l'effet Raman de résonance.

- Le spectre Raman résonnant présente une structure de raies plus pauvre que le spectre Raman spontané : en effet, certains modes de vibration ne résonnent pas par rapport à la bande d'absorption excitée. Ne sont exaltées que les raies correspondant aux mouvements de vibration qui perturbent le nuage électronique. Néanmoins, cette sélectivité peut être un avantage si l'on veut favoriser la contribution de tel ou tel chromophore en changeant la longueur d'onde d'excitation.
- Comme la molécule étudiée est excitée dans une bande d'absorption, un phénomène de fluorescence peut apparaître et se superposer à l'effet Raman, qui peut être ainsi plus ou moins masqué.
- La forte densité optique des échantillons dans le domaine des longueurs d'onde utilisées se traduit par une absorption de la lumière incidente et diffusée, ce qui conduit à une diminution du signal Raman. On minimise cet inconvénient en réduisant les trajets optiques de la radiation excitatrice et du faisceau diffusé dans l'échantillon ; de plus, la concentration du produit étudié et la puissance du faisceau laser doivent être ajustées pour éviter la dégradation du composé ou son ébullition (4.6).

Nous avons analysé des composés présentant un maximum d'absorption aux environs de 450 nm. Avec les radiations excitatrices utilisées, 530,9 nm ( $Kr^+$ ) et 532 nm (YAG), nous obtenons des spectres de prérésonance.

#### 1.4.2. Spectres de prérésonance

Nous avons choisi, à titre d'illustration, le 4-méthoxyazobenzène en solution dans le tétrachlorure de carbone. Comme la longueur d'onde de la radiation excitatrice se trouve proche de la bande d'absorption, l'exaltation des raies n'est pas considérable et nous avons dû prendre une concentration de l'ordre de  $10^{-3}$  m/l.

Nous mettons en évidence sur le spectre présenté (Fig. 4.7), les raies caractéristiques obtenues sur une installation monocanale courante, un doublet à 1141 et

	a)	b)
Laser	Krypton	YAG
$\lambda$ (nm)	530,9	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	20 ms	25 ps
Nombre de spectres accumulés	50	10
Energie totale d'excitation	50 mJ	10 mJ

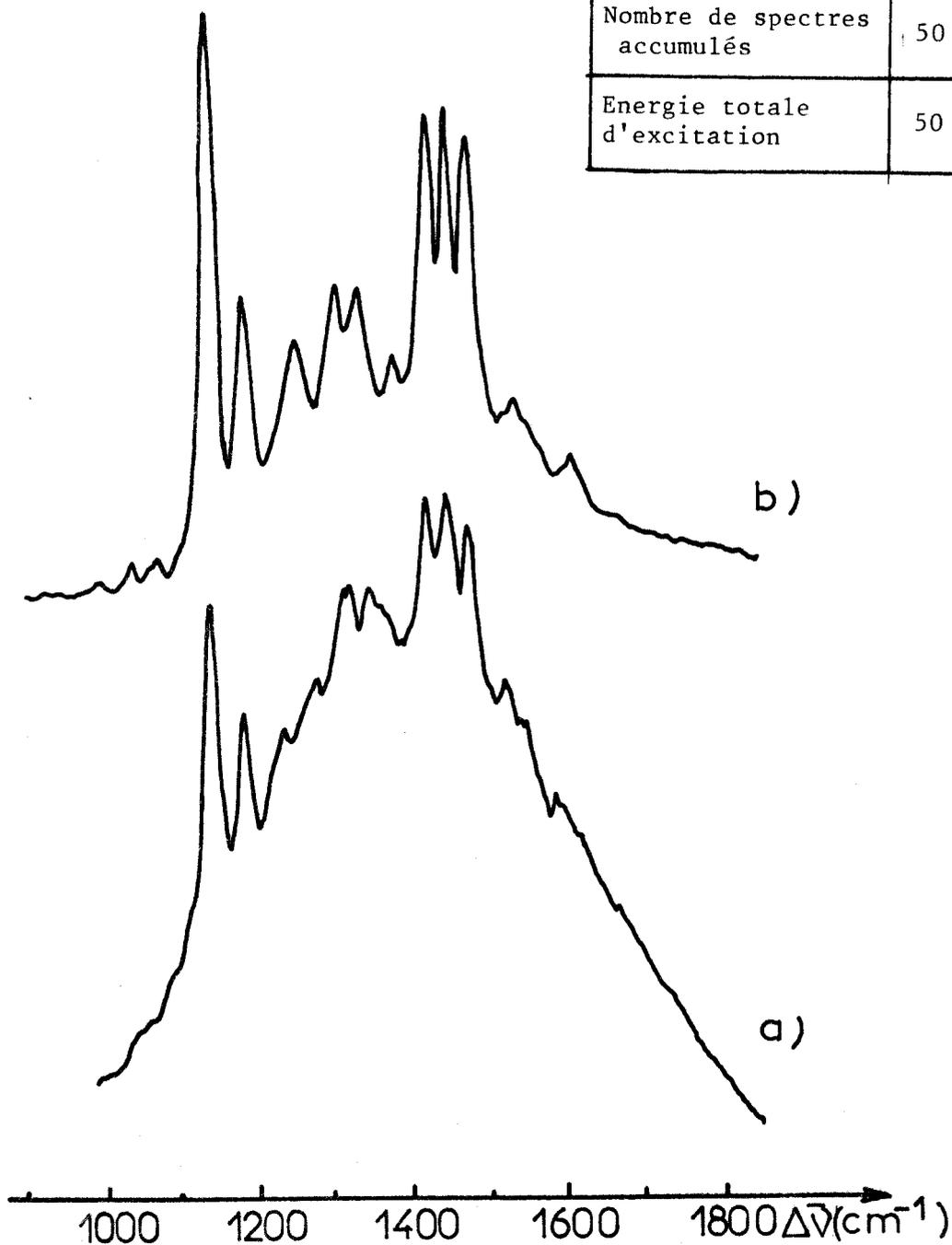


Fig: 4.7 Spectres Raman de prérésonance du 4 méthoxyazobenzéne dans  $\text{CCl}_4$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M / l}$ )

1183  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'un triplet à 1413, 1444 et 1466  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre présenté sur la figure 4.7. a. est beaucoup plus difficile à exploiter, car les raies sont superposées à un fond de fluorescence. Nous reviendrons plus loin dans ce chapitre sur ce phénomène.

Ces résultats apportent la preuve qu'on peut réaliser des spectres Raman de résonance d'espèces moléculaires en quelques picosecondes. Malheureusement, la seule longueur d'onde excitatrice dont nous disposons au laboratoire, limite le nombre d'espèces moléculaires pour lesquelles il est possible de tirer avantage de l'effet Raman de résonance.

Un autre exemple de spectre de prérésonance sera présenté dans le paragraphe consacré à l'étude du rétinol. (§ 4.2).

## 2. INFLUENCE DE LA FLUORESCENCE EN SPECTROSCOPIE RAMAN

### 2.1. Superposition des spectres Raman et de fluorescence

Les spectres de résonance ci-dessus présentent une caractéristique commune : un spectre de fluorescence se superpose aux raies Raman lorsque le spectre est excité par le laser continu.

Or, nous avons aussi observé des cas similaires pour des liquides purs, en particulier avec un échantillon de tétrahydrofurane de qualité courante (Fig. 4.8). Sur le spectre a, l'identification des raies spectrales, hormis celle à 914  $\text{cm}^{-1}$ , est impossible. Le spectre Raman excité par une impulsion de 25 ps est exempt du fond lumineux intense : il est parfaitement exploitable.

### 2.2. Description du phénomène

La différence observée sur les deux spectres du tétrahydrofurane (Fig. 4.2 et 4.8) peut nous apporter un élément de solution. Les deux solutions, d'origines différentes, n'ont pas le même degré de pureté. Nous pouvons imputer la fluorescence parasite à la présence d'une impureté qui se trouve en quantité infinitésimale dans l'un des échantillons.

	a)	b)
Laser	Krypton	YAG
$\lambda$ (nm)	530,9	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	20 ms	25 ps
Nombre de spectres accumulés	150	10
Energie totale d'excitation	30 mJ	5 mJ

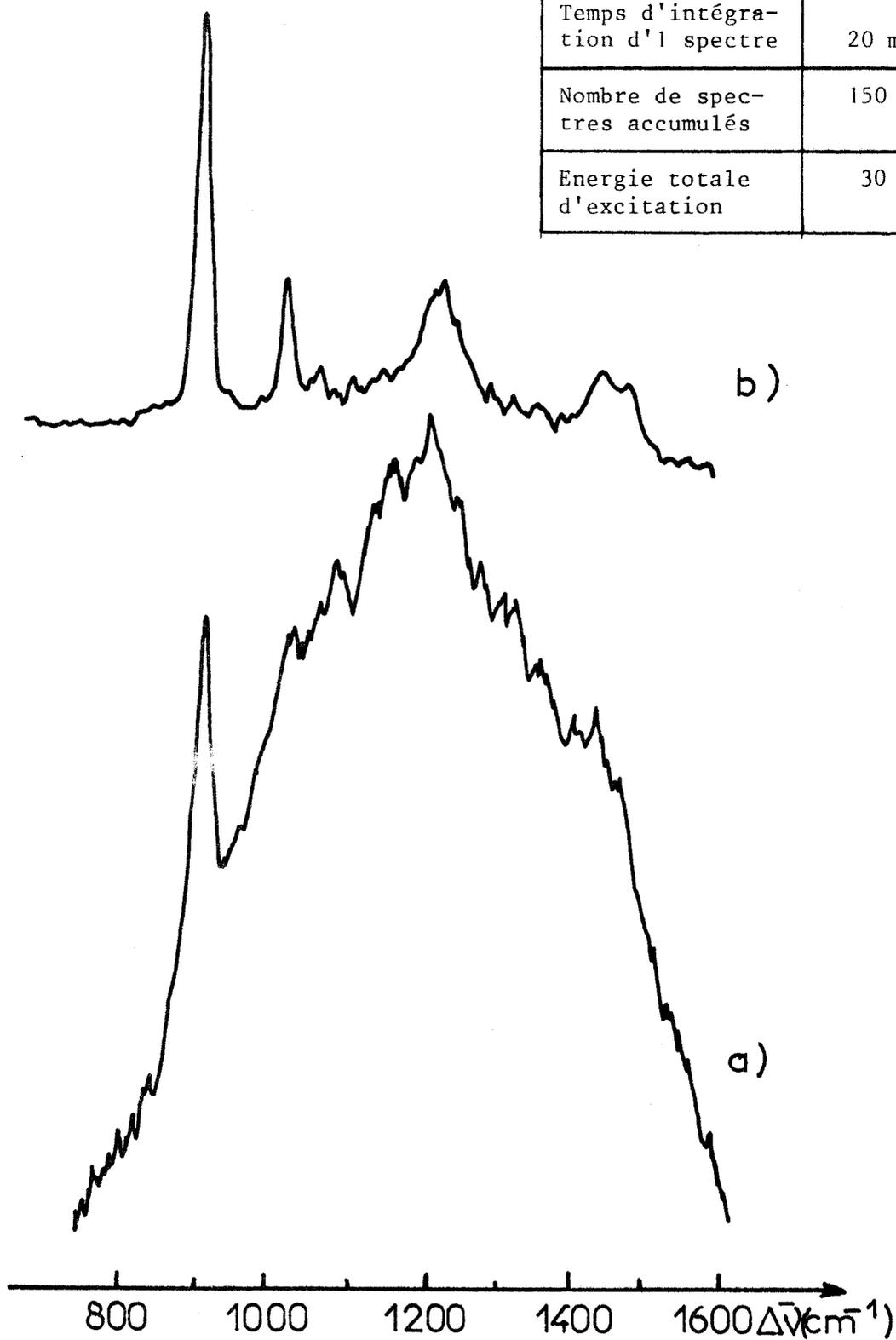


Fig:4.8 Spectres Raman du Tétrahydrofurane

Dans le cas des spectres présentés au paragraphe 1.4., la fluorescence ne peut être intrinsèque. En effet, la fluorescence est un phénomène qui accompagne souvent l'effet Raman de résonance. Or, vu la fréquence de la radiation excitatrice, nous avons réalisé des spectres de prérésonance : les molécules demeurent en deçà du niveau électronique excité et normalement une diminution notable de l'intensité de fluorescence devrait apparaître. La présence d'une impureté fluorescente semble être responsable de la bande de luminescence enregistrée sur ces spectres.

Cependant, il arrive que des spectres picoseconde soient inexploitable : sur la figure 4.9, est présenté un spectre picoseconde du méthyl orange en milieu acide (à une concentration de  $3 \cdot 10^{-5}$  m/l). La protonation de la molécule déplace la bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde (de 480 nm à 510 nm) ; nous nous trouvons, avec une excitation à 532 nm, dans les conditions d'un effet Raman de résonance mais dans ce cas, la fluorescence intrinsèque, dont le rendement quantique est élevé, est indissociable du phénomène étudié. Cet exemple montre qu'il ne sera donc pas toujours possible de discriminer simplement l'effet Raman de la fluorescence.

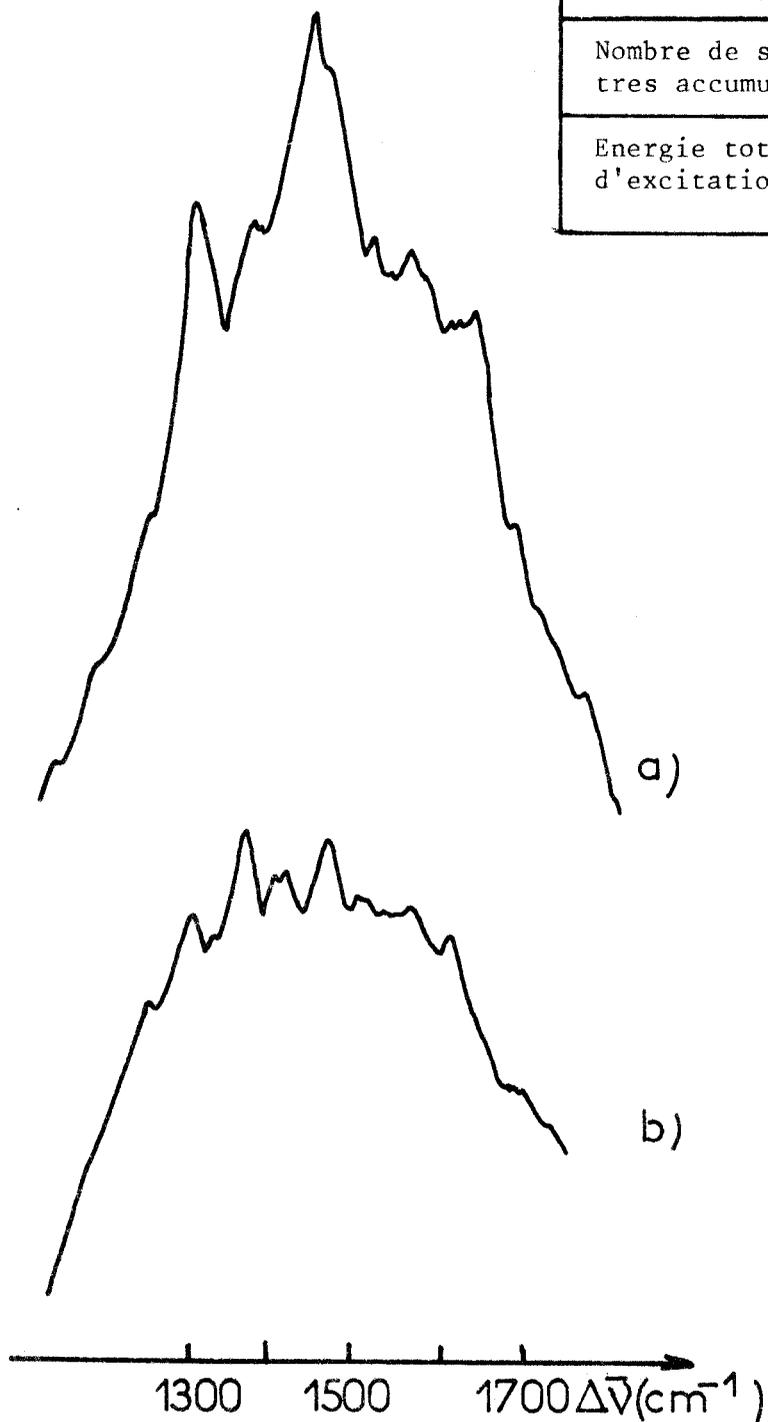
### 3. UTILISATION D'UN OBTURATEUR A EFFET KERR

La fluorescence parasite masque la diffusion Raman et peut rendre un spectre inexploitable (Fig. 4.10)

Cependant nous remarquons que la diffusion Raman apparaît spontanément et ne dure, dans le cadre de nos expériences, que 25 ps ; en revanche, la fluorescence présente un spectre temporel beaucoup plus long (dont la durée est souvent supérieure à une nanoseconde).

Nous avons construit un obturateur à effet Kerr qui permet de tirer parti des différences temporelles entre les deux phénomènes. L'obturateur réalisé s'ouvre durant 25 picosecondes, soit le temps nécessaire pour obtenir la totalité du signal Raman et le discriminer d'une partie importante de la fluorescence.

	a)	b)
Laser	Krypton	YAG
$\lambda$ (nm)	530,9	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	20 ms	25 ps
Nombre de spectres accumulés	100	10
Energie totale d'excitation	20 mJ	10 mJ



BUS  
LILLE

Fig:4.9 Spectres Raman de résonance du méthyl orange ( $3 \cdot 10^{-5} \text{M/l}$ ) en milieu acide.

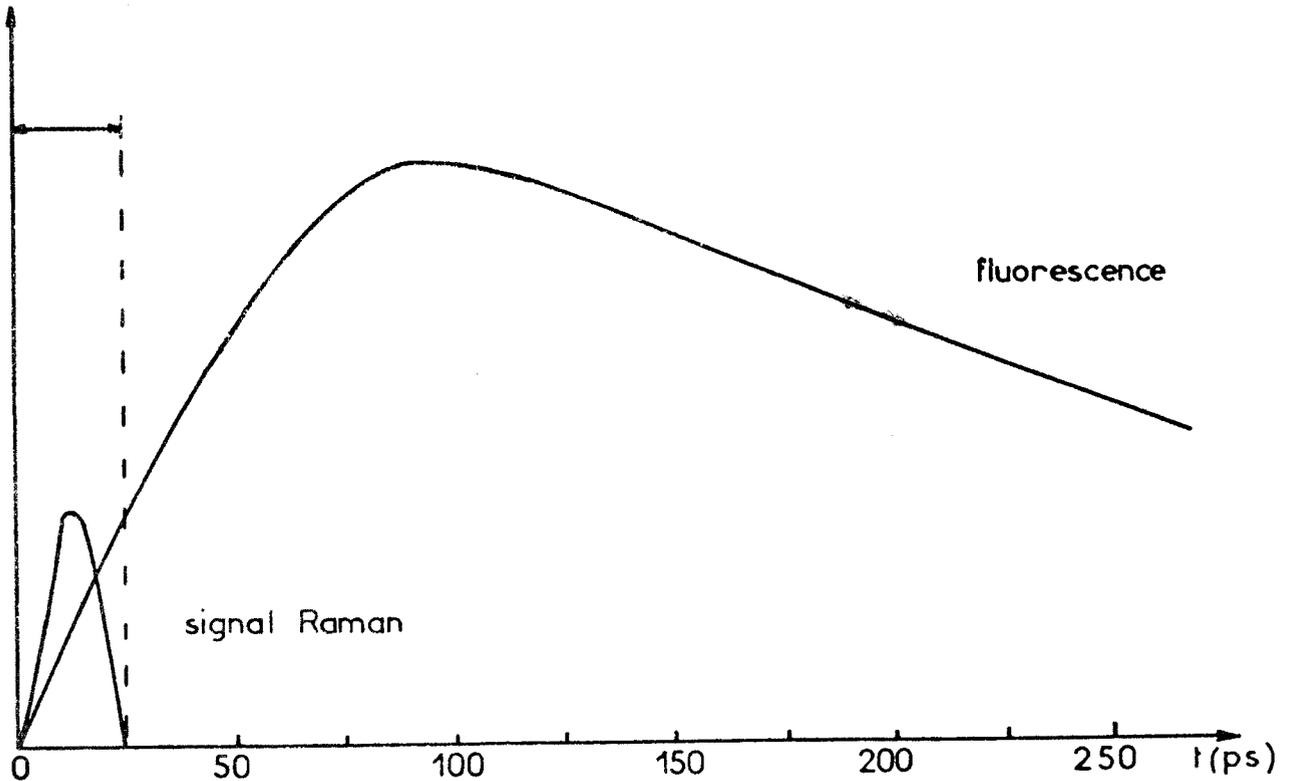


Fig:4.10 Profils temporels du signal Raman et de la fluorescence.

### 3.1. L'effet Kerr

La plupart des liquides placés dans un champ électrique deviennent biréfringents. C'est cette propriété que Kerr met en évidence en 1875 pour l'expérience suivante (4.7) : dans une cuve remplie d'un liquide (nitrobenzène, disulfure de carbone, par exemple), on crée un champ électrique  $\vec{E}$  (Fig. 4.11). Un faisceau lumineux polarisé à  $45^\circ$  par rapport au champ électrique, traverse cette cuve. En l'absence de champ, l'analyseur placé à la sortie est orienté parallèlement au polariseur pour laisser passer la totalité de la lumière : il n'y a pas eu de rotation du plan de polarisation. En présence du champ  $\vec{E}$ , il faut tourner l'analyseur d'un angle  $\phi$  pour que le faisceau lumineux incident soit intégralement transmis.

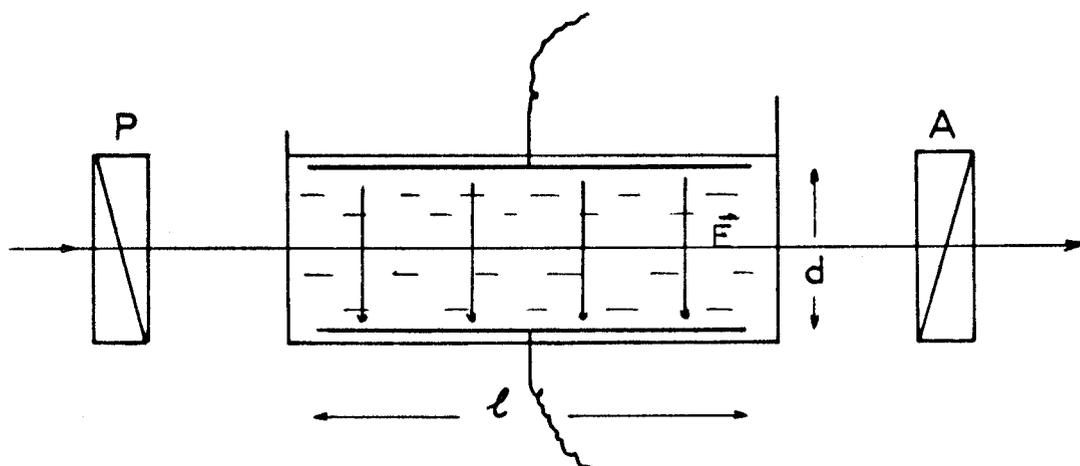


Fig:4.11 Cellule à effet Kerr

La biréfringence induite par le champ électrique dans le liquide, provoque une rotation du plan de polarisation du champ lumineux. L'angle  $\phi$  est fonction des indices ordinaire  $n_o$  et extraordinaire  $n_e$  du liquide, devenu anisotrope, de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau lumineux et de la distance  $l$  sur laquelle le faisceau lumineux est soumis au champ  $\vec{E}$  :

$$\phi = \Pi (n_e - n_o) l / \lambda \quad (4.1)$$

Or l'expérience montre que la différence des indices ( $n_e - n_o$ ) est proportionnelle au carré du champ électrique :

$$n_e - n_o = B \lambda E^2 \quad (4.2)$$

où  $B$  est une constante appelée constante de Kerr.

En 1963, MAYER et GIRES (4.8) ont montré que le champ électrique d'une onde lumineuse pouvait créer une biréfringence dans les liquides. Le champ électrique associé à une onde laser est suffisamment important pour obtenir une rotation appréciable du plan de polarisation. De plus, le phénomène de biréfringence étant lié à l'application d'un champ électrique, il est possible d'utiliser la cellule de Kerr comme obturateur optique ultra rapide.

Pour des impulsions d'une durée supérieure au temps de relaxation de la molécule (4.9), la biréfringence induite est donnée par :

$$n_e - n_o = B \lambda \bar{E}^2 \quad (4.3)$$

La transmission du système est donnée par :

$$T = \frac{1}{2} T_1 T_2 \sin^2 \phi \quad (4.4)$$

avec  $T_1, T_2$  transmissions des polariseurs

$$\text{ou} \quad T = \frac{1}{2} T_1 T_2 \sin^2 \left[ \frac{\pi B L P}{\lambda c n_\lambda \epsilon_0} \right] \quad (4.5)$$

avec P densité de puissance en  $W/m^2$

$n_\lambda$  indice du milieu

$\epsilon_0$  permittivité du vide.

La transmission varie donc d'une manière sinusoïdale avec la densité de puissance. La valeur maximum que l'on puisse obtenir est évaluée à 15 % (4.10).

L'impulsion infrarouge du laser YAG à modes bloqués que nous utilisons au laboratoire crée dans le disulfure de carbone, une biréfringence dont la durée est pratiquement égale à celle de l'impulsion laser, soit 25 ps. En effet, le temps de relaxation du disulfure de carbone est égal à 2 ps.

### 3.2. Application à la spectroscopie Raman

Nous utilisons les impulsions de fréquences 1064 nm et 532 nm (Fig. 4.12). Celles-ci sont séparées à l'aide d'un miroir dichroïque : l'impulsion infrarouge, après un retard optique fixe, est focalisée dans l'échantillon. La lumière diffusée à 90° est collectée par un objectif qui réalise l'image de la trace du faisceau dans la cuve du disulfure de carbone avec un grandissement 1.

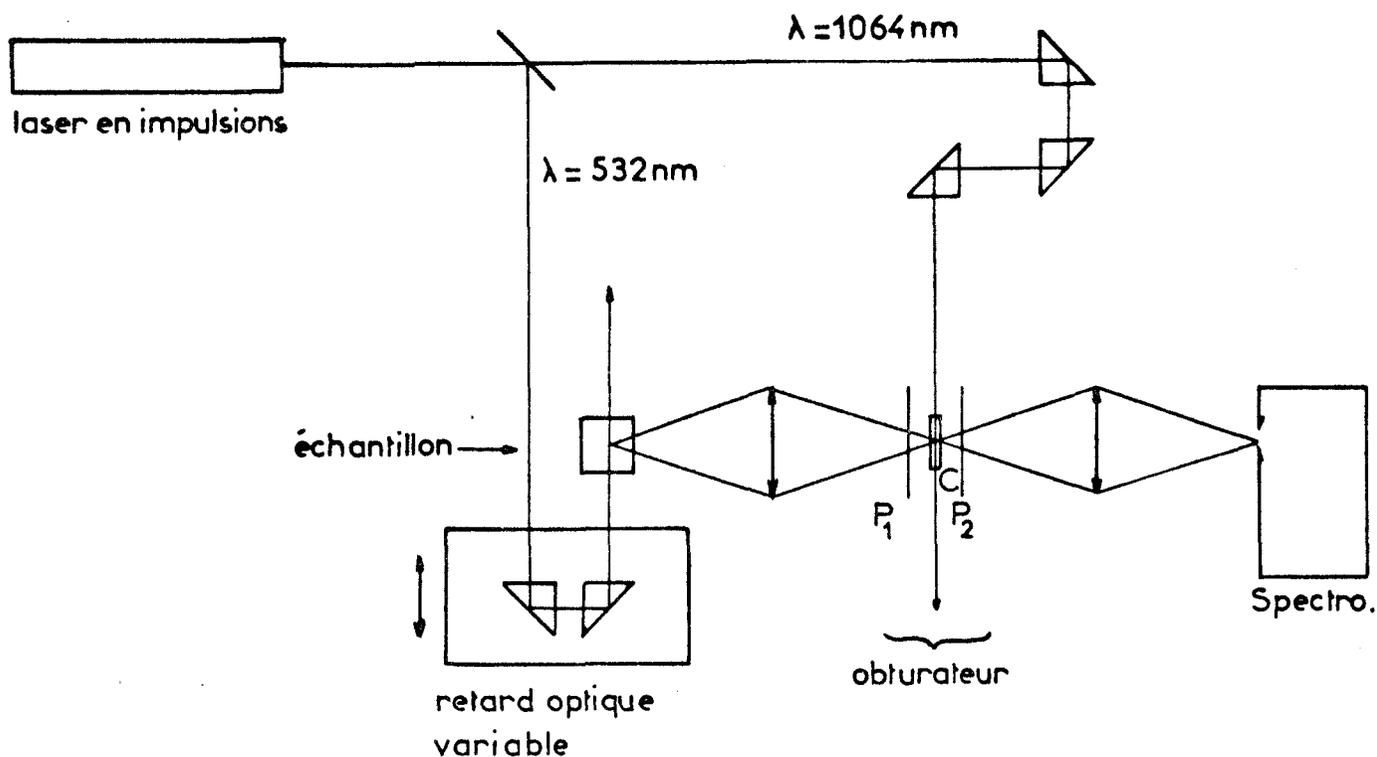


Fig: 4.12 Schéma d'utilisation d'un obturateur à effet Kerr

Mais à chaque point de la cuve de Kerr traversée par le faisceau d'ouverture, doit correspondre un point image de la trace du faisceau diffusé ; comme l'objectif provoque un retournement d'image, il est nécessaire que les faisceaux lasers se propagent en sens inverse dans l'échantillon et dans la cuve de  $\text{CS}_2$  : la synchronisation aussi bien spatiale que temporelle doit être parfaite entre la lumière diffusée et le faisceau d'ouverture (Fig. 4.13).

La lumière qui traverse cet obturateur est ensuite collectée et analysée par le spectromètre.

### 3.3. Résultats

Nos premiers essais ont été réalisés avec des phénomènes lumineux plus intenses que l'effet Raman spontané, en premier lieu avec la diffusion Rayleigh dans une solution aqueuse de lait.

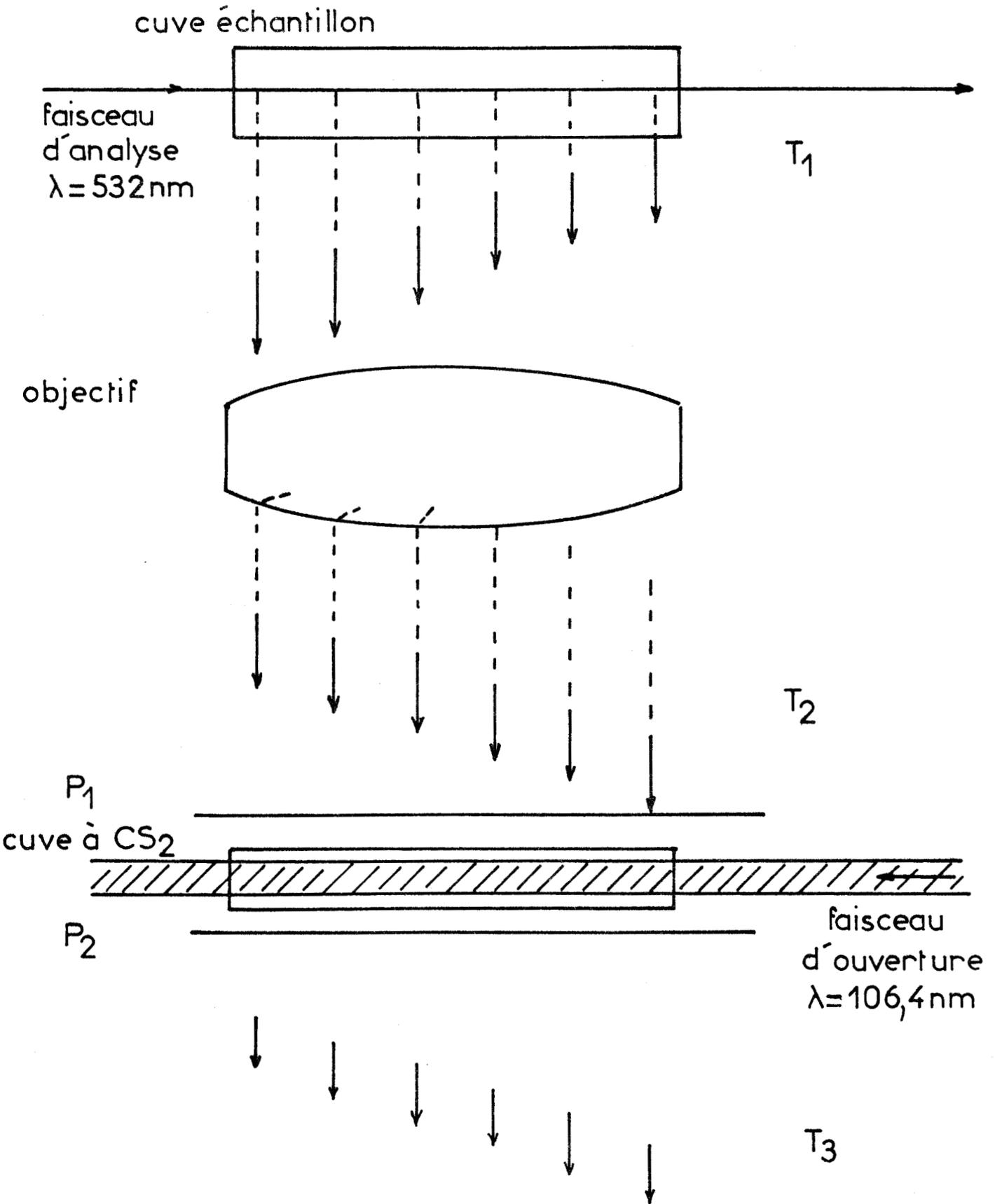


Fig: 4.13 Répartition spatiale et temporelle de la lumière diffusée avant obturation ( $T_1$  et  $T_2$ ) et après obturation ( $T_3$ )

L'observation de l'effet Raman stimulé dans le toluène et le tétrachlorure de carbone a également été possible.

Mais la diffusion Raman spontanée n'a pas pu être observée car la transmission de la cellule de Kerr s'avère être trop faible : on l'a mesurée égale à 1 %.

Pour améliorer la transmission, plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- On peut remplacer les polariseurs utilisés (HN 22) par des polariseurs de transmission plus élevée (en calcite par exemple).
- La transmission est fonction de la puissance du faisceau laser. Or celle-ci varie d'un coup de laser à l'autre et la transmission prend des valeurs aléatoires.
- De plus, la lumière diffusée par la trace du faisceau est collectée par l'intermédiaire d'un objectif avec un angle de  $15^\circ$ . En utilisant un objectif plus ouvert il serait possible de collecter plus de lumière. Mais l'obturateur de Kerr ne fonctionne qu'en lumière parallèle ou du moins pour des angles d'incidence faible. Une collection de la lumière diffusée plus efficace conduirait à un taux d'obturation mauvais donc ne résoudrait pas le problème.

Néanmoins, on peut retenir que cet obturateur peut trouver un certain nombre d'applications au laboratoire pour l'étude des phénomènes lumineux très brefs et d'intensité relativement élevée (fluorescence, absorption, effet d'optique non linéaire par exemple).

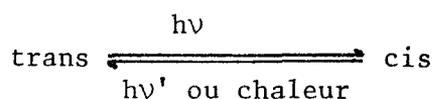
#### 4. ETUDES PRELIMINAIRES A DES REACTIONS PHOTOCIMIQUES

Après nous être assurés de la fiabilité des résultats obtenus, nous nous sommes intéressés à l'étude de mécanismes réactionnels. Les isomérisations cis-trans, le mécanisme de la vision sont des sujets auxquels la spectrométrie Raman multicanale picoseconde peut apporter sa contribution. Nous présentons ici les études préliminaires de ces réactions photochimiques.

#### 4.1. Isomérisation cis-trans du stilbène

Les isomérisations photo-induites cis-trans des composés organiques insaturés ont fait l'objet de nombreuses études (4.11-4.14). Ce type de réaction photo-induite tient une place primordiale dans de nombreux processus biochimiques.

On peut présenter le processus d'isomérisation comme suit :



Ces réactions se produisent par irradiation du composé pour un flux lumineux de longueur d'onde appropriée.

Dans la plupart des cas, l'isomère trans est le plus stable : souvent un processus thermique de longue durée (quelques millisecondes à plusieurs jours) transforme l'isomère cis en trans.

##### 4.1.1. Mécanisme de l'isomérisation

Pour étudier ce phénomène d'isomérisation, nous nous sommes intéressés à la transformation du stilbène. Le stilbène est un composé à double liaison éthylénique où chaque carbone porte un radical phényl (Fig. 4.14).

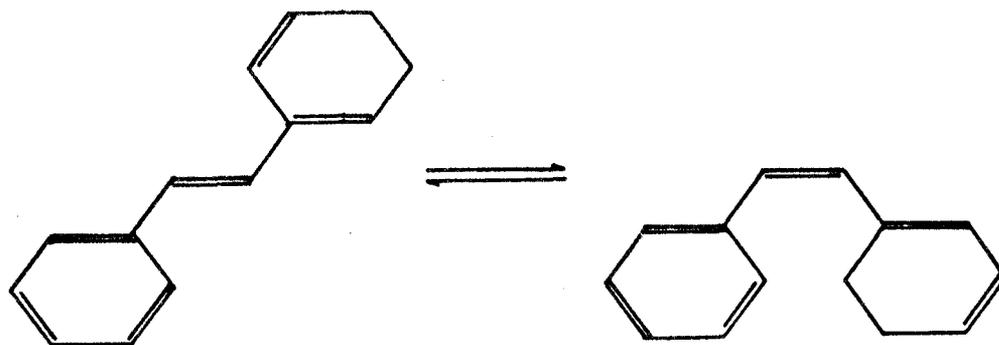


Fig: 4.14 Isomérisation cis-trans du stilbène

Le trans stilbène présente une bande d'absorption à 290 nm, le cis stilbène à 270 nm (4.15).

Le rendement quantique  $\Phi_c$  de l'isomérisation cis $\rightarrow$ trans est indépendant de la température et le cis stilbène ne présente pas de fluorescence.

Le rendement quantique  $\Phi_T$  de la réaction inverse est fonction de la température. De plus, le trans stilbène présente une fluorescence dont le rendement s'accroît quand la température baisse.

Plusieurs études ont tenté d'expliquer le mécanisme de cette réaction : le modèle proposé (4.16) montre que la lumière ultra-violette fait passer le trans stilbène dans un état excité  $t^*$  qui est transformé sous l'action de la chaleur en une forme de libre rotation  $l^*$  (-C-C-) (Fig. 4.15).

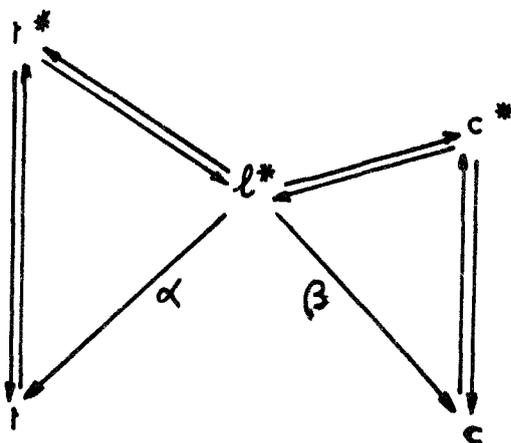


Fig: 4.15 Mécanisme de l'isomérisation.

On aboutit à cette même forme par irradiation du cis stilbène. Dans chaque cas les rendements d'isomérisation sont déterminés par le processus photochimique de l'absorption et par les constantes réactionnelles  $\alpha$  et  $\beta$  des réactions  $l^* \rightarrow t$  et  $l^* \rightarrow c$ .

#### 4.1.2. Spectres Raman picoseconde du stilbène

Nous avons pensé que la spectrométrie Raman pouvait apporter sa contribution à l'étude de ce mécanisme réactionnel, notamment pour déterminer la durée de vie des états excités.

Laser	YAG
$\lambda$ (nm)	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	25 ps
Nombre de spectres accumulés	10
Energie totale d'excitation	10 mJ

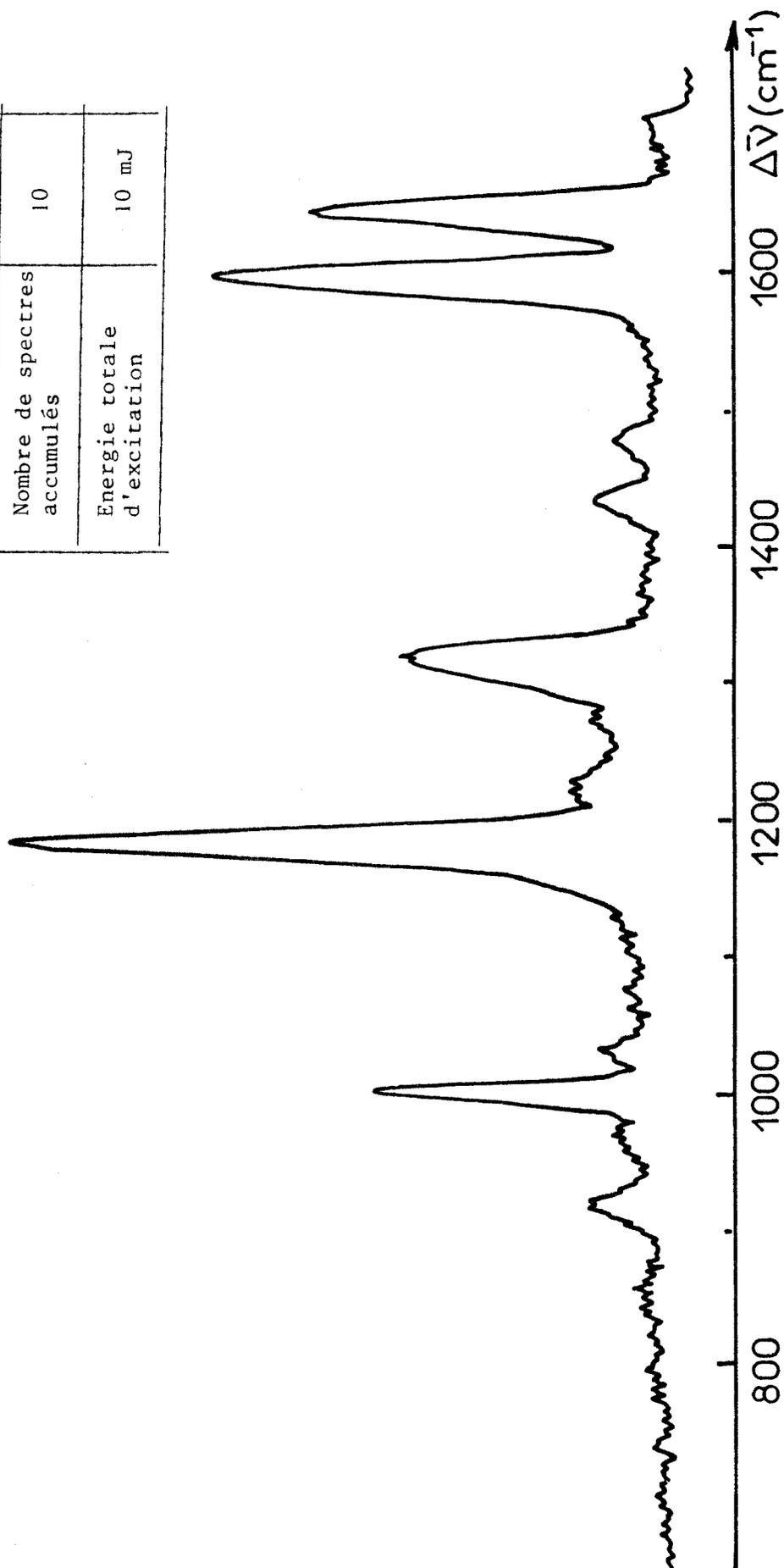


Fig:4.16 Spectre Raman picoseconde du transstilbène en solution molaire dans le T.H.F.



Nous avons d'abord enregistré les spectres Raman spontané picoseconde du trans et du cis stilbène en solution molaire (1 m/l) dans le tétrahydrofurane.

Le spectre Raman (Fig. 4.16) du trans stilbène présente les raies caractéristiques à :

- 1645  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation de la double liaison.
- 1595  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations du cycle.
- 1195  $\text{cm}^{-1}$  due aux élongations symétriques des liaisons carbone éthylénique-carbone aromatique .
- 1004  $\text{cm}^{-1}$  représentative de la respiration des cycles (4.17).

Sur le spectre du cis stilbène (Fig. 4.17), on observe des raies à 1633, 1600, 1308, 1299, 1200, 1143 et 1005  $\text{cm}^{-1}$ . La différence la plus significative entre les spectres Raman du trans et du cis stilbène se situe au niveau du doublet aux environs de 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$ . Dans la configuration cis, les noyaux aromatiques ne sont plus dans le même plan : ils se chevauchent et les mouvements de vibration se trouvent alors réduits ; la raie à 1600  $\text{cm}^{-1}$  a donc une intensité plus faible par rapport à la raie à 1633  $\text{cm}^{-1}$ . Pour la même raison, les mouvements des noyaux aromatiques par rapport aux carbones éthyléniques sont limités et la raie à 1195  $\text{cm}^{-1}$  disparaît au profit d'une raie à 1143  $\text{cm}^{-1}$ . Nous reconnaissons à 1005  $\text{cm}^{-1}$  la respiration des cycles.

Pour initier le processus photochimique, nous utilisons le quatrième harmonique ( $\lambda = 265 \text{ nm}$ ) et le second ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) pour l'excitation du spectre Raman. Comme le pic d'absorption du cis stilbène se trouve près de la longueur d'onde laser, nous avons choisi d'étudier la réaction d'isomérisation dans le sens cis-trans. Le montage expérimental est le suivant (Fig. 4.18). La séparation de deux rayons lumineux de longueur d'onde différente contenue dans l'impulsion laser est réalisée par un miroir dichroïque. L'impulsion verte ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), après un retard optique réglable, pénètre dans l'échantillon qui a été préalablement excité par l'impulsion de perturbation ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) ; on obtient ainsi le spectre Raman d'un mélange de cis, de trans stilbène et d'espèces intermédiaires.

Laser	YAG
$\lambda$ (nm)	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	25 ps
Nombre de spectres accumulés	10
Energie totale d'excitation	10 mJ

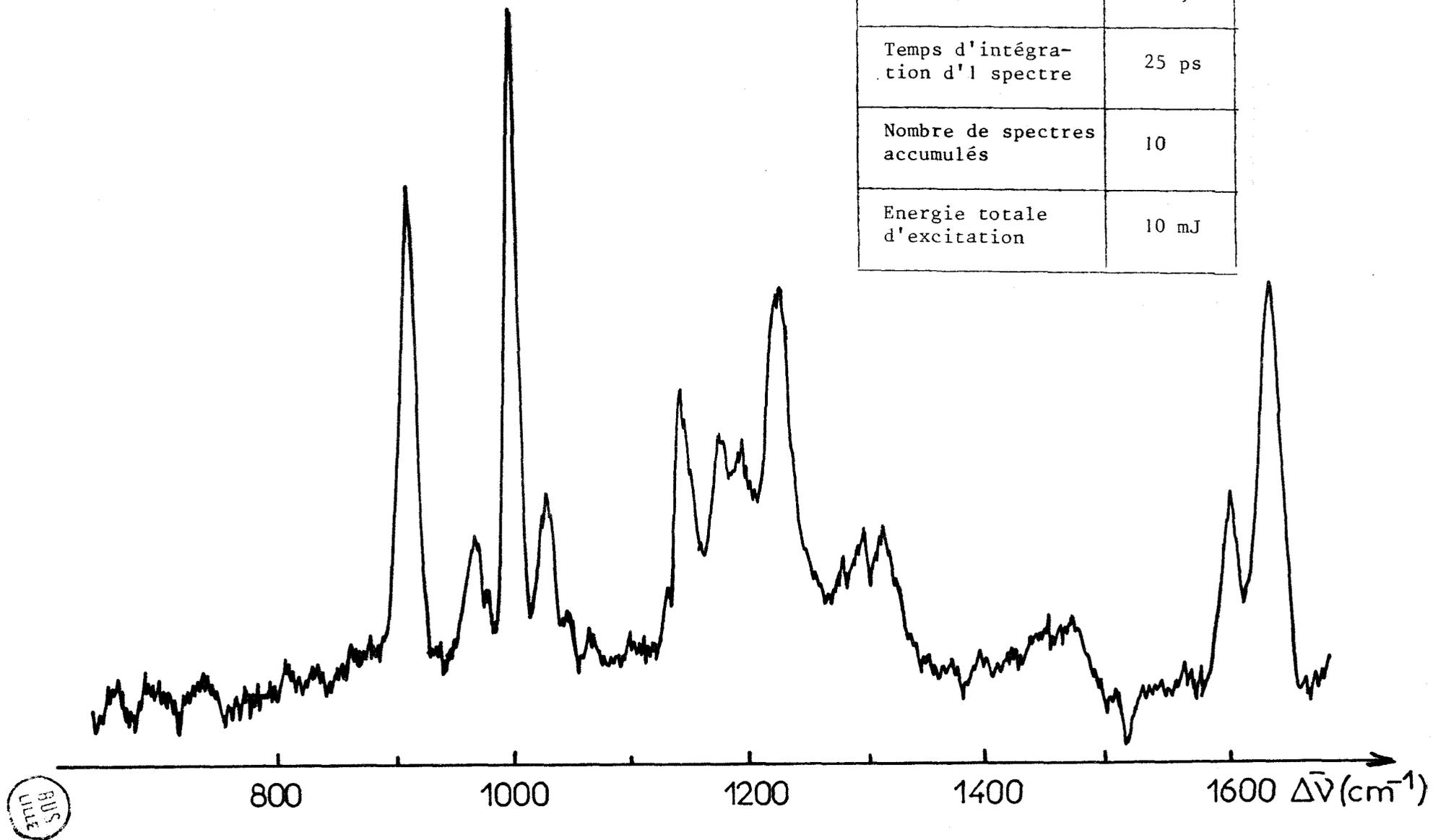


Fig: 4.17 Spectre Raman picoseconde du cis stilbène en solution molaire dans le T.H.F.

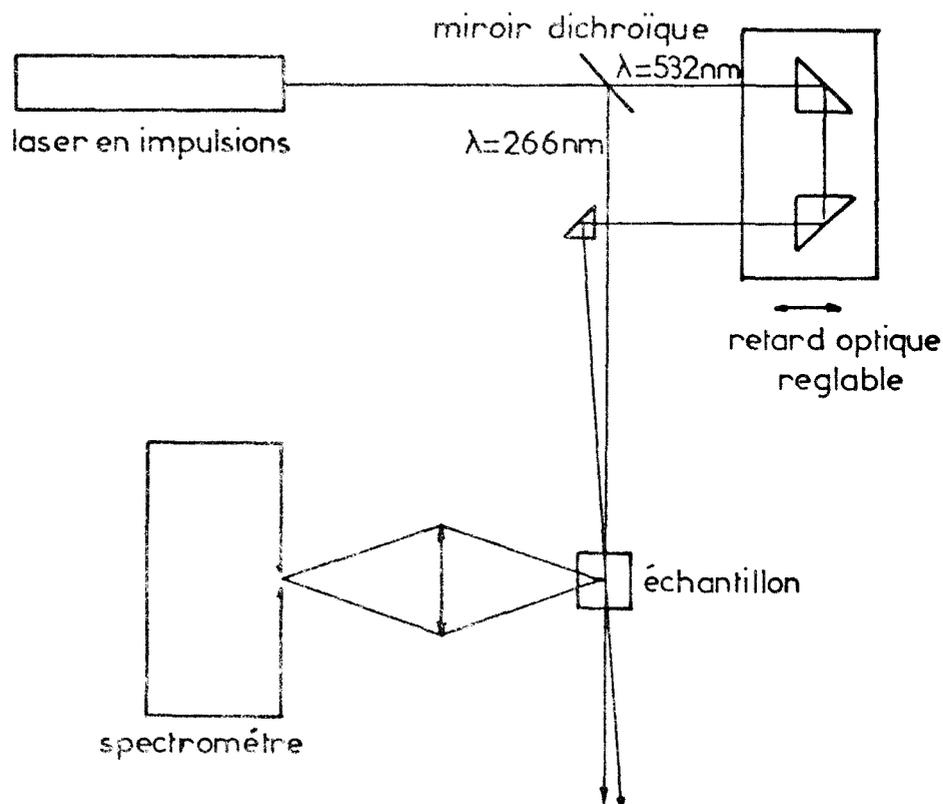


Fig:4.18 Technique de double impulsions  
(perturbation et sonde Raman)

Nous avons commencé le montage du dispositif expérimental afin d'étudier le mécanisme réactionnel. Des premiers essais n'ont donné aucun résultat : les difficultés expérimentales sont de deux ordres :

- Tout d'abord, il est très difficile de s'assurer que le trajet de l'impulsion d'analyse coïncide spatialement avec la zone où l'impulsion ultra violette a créé la réaction photochimique dans l'échantillon.
- D'autre part, les retards optiques entre les deux impulsions doivent être ajustés avec précision. Dans nos premiers essais, seule l'impulsion verte subit un retard optique correspondant à un temps variable entre 500 ps et 2 ns. Ce retard pouvait être trop important et l'impulsion d'analyse pénétrer alors dans le milieu lorsque la réaction photochimique est achevée.

Les prochaines expériences tiendront compte de ces conclusions : il faudra créer un retard variable sur le trajet du faisceau ultra violet pour obtenir une gamme de retards variant continûment de quelques picosecondes à quelques nanosecondes. Il faudra aussi faire en sorte que les impulsions de perturbation et de sonde soient colinéaires, en réalisant le montage présenté sur la figure 4.19 qui utilise non plus un miroir dichroïque pour séparer les impulsions, mais un prisme. Un second prisme recombine les deux faisceaux de longueurs d'onde différentes en un seul.

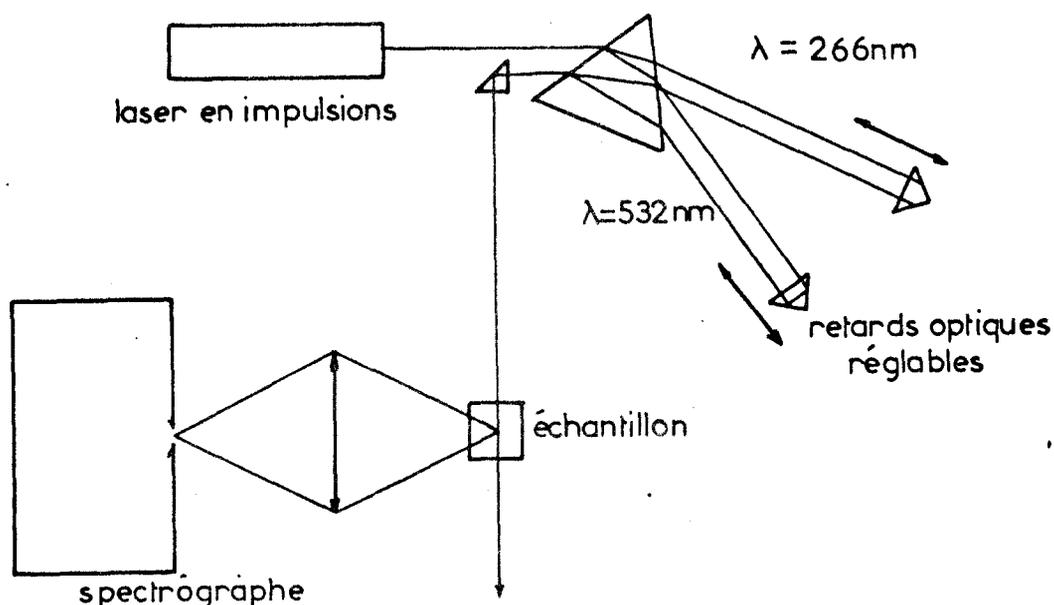


Fig:4.19 Séparation et recombinaison de deux harmoniques du laser.

## 4.2. Le rétinale et le mécanisme de la vision

### 4.2.1. Phénoménologie

En 1968, WALD (4.18) obtint le prix Nobel pour ses travaux sur la vision : il découvrit que la rhodopsine, pigment visuel responsable de la vision, était composé d'un chromophore, le 11 cis rétinale (Fig. 4.20) et d'une protéine, l'opsine, reliés par un groupement  $-NH_2$ . Le mécanisme de la vision est un processus photochimique

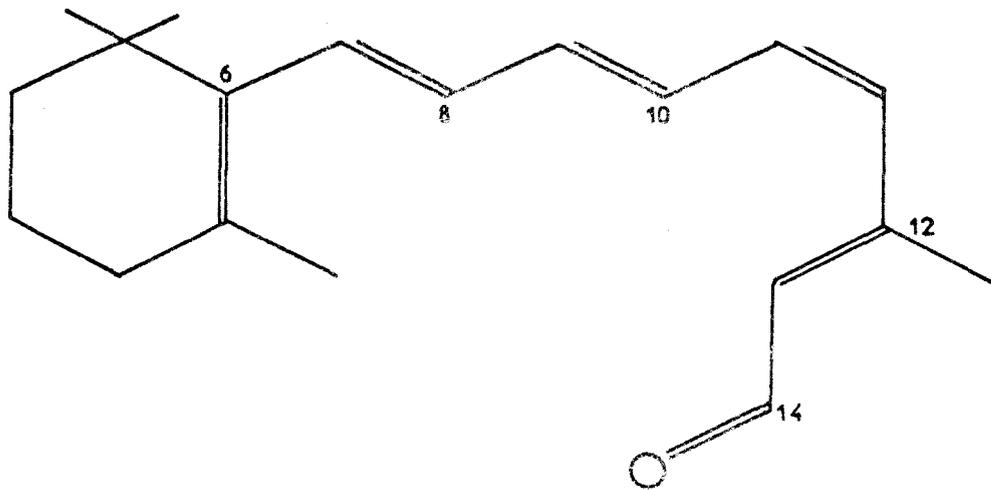


Fig:4.20 Rétinal 11 cis

dans sa première étape alors que les suivantes sont essentiellement thermiques. La molécule de rhodopsine absorbe un photon, le chromophore s'isomérise en rétinol tout-trans et se sépare de la protéine. La rhodopsine est ensuite régénérée par voie biochimique. La figure 4.21 présente un cycle de dégradation simplifiée. Mais, dans

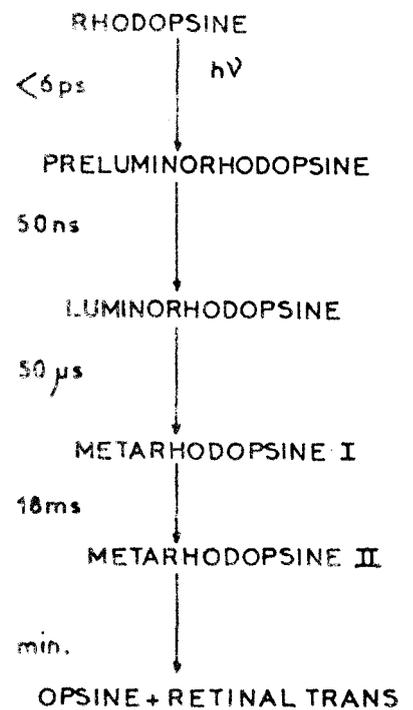
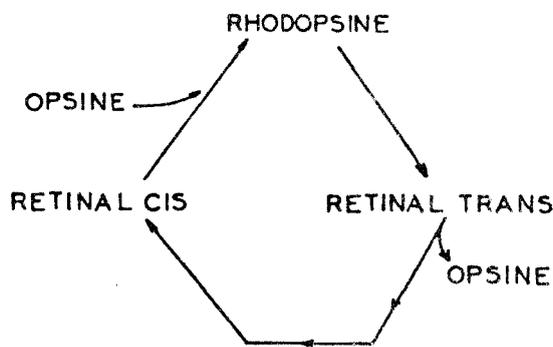


Fig:4.21 Cycle de dégradation de la rhodopsine



toutes les étapes précédant la séparation, on ne connaît pas la conformation du chromophore : seules les configurations de départ (rétinal 11-cis) et d'arrivée (rétinal tout-trans) sont connues.

La première étape qui conduit de la rhodopsine à la bathorhodopsine a suscité diverses explications : certains (4.19) s'attachent au changement de conformation de la protéine, d'autres (4.20) ont attiré l'attention sur l'isomérisation du rétinol. RENTZEPIS (4.21) a montré, d'autre part, que cette étape avait lieu dans l'échelle de temps de la picoseconde. SANDORFY et ses collaborateurs (4.22) proposent un transfert de protons d'un donneur vers l'azote de la fonction imine de la rhodopsine.

Le rétinol présente une bande d'absorption à 370 nm, la rhodopsine à 498 nm. La spectrométrie Raman de résonance peut s'avérer être un outil très intéressant pour apporter quelques éléments sur l'étude de ce mécanisme et la spectroscopie en impulsions permet de suivre la cinétique de dégradation de la rhodopsine.

Mais la rhodopsine est un produit rare, que l'on extrait des yeux des bovins suivant un mode opératoire rigoureux et délicat. Il fallait tout d'abord réaliser des spectres Raman spontané du rétinol. Nous avons choisi l'isomère trans car il présente une bonne stabilité thermique et photochimique. Le rétinol 11-cis est l'isomère le plus labile de tous les isomères du rétinol : son obtention est difficile et nous n'avons pu nous en procurer.

#### 4.2.2. Spectres Raman spontané du rétinol

Les rétinals présentent une bande d'absorption aux environs de 370 nm. Notre but est d'exciter le rétinol tout-trans à 365 nm et de faire l'analyse de l'échantillon perturbé à l'aide du second harmonique du laser ( $\lambda = 532$  nm). Mais, nous avons voulu nous assurer que l'impulsion verte ne pouvait causer une dégradation, ni une isomérisation de l'échantillon qui est très sensible à la lumière. Le mode opératoire en est le suivant : l'échantillon de rétinol, pesé sous atmosphère inerte en lumière inactinique, est dilué dans un solvant dégazé, puis analysé à l'aide de la radiation jaune du laser à krypton ionisé ( $\lambda = 5682$  Å). A cette longueur d'onde, nous savons que le rétinol ne se dégrade pas (4.23) et ce spectre nous sert de référence (Fig. 4.22). Cette même cellule est alors irradiée par le laser en impulsions ; on retrouve dans son spectre, les principales raies, avec des rapports d'intensité

Laser	Krypton
$\lambda$ (nm)	568,2
Temps d'intégration d'l spectre	20 ms
Nombre de spectres accumulés	20
Energie totale d'excitation	16 mJ

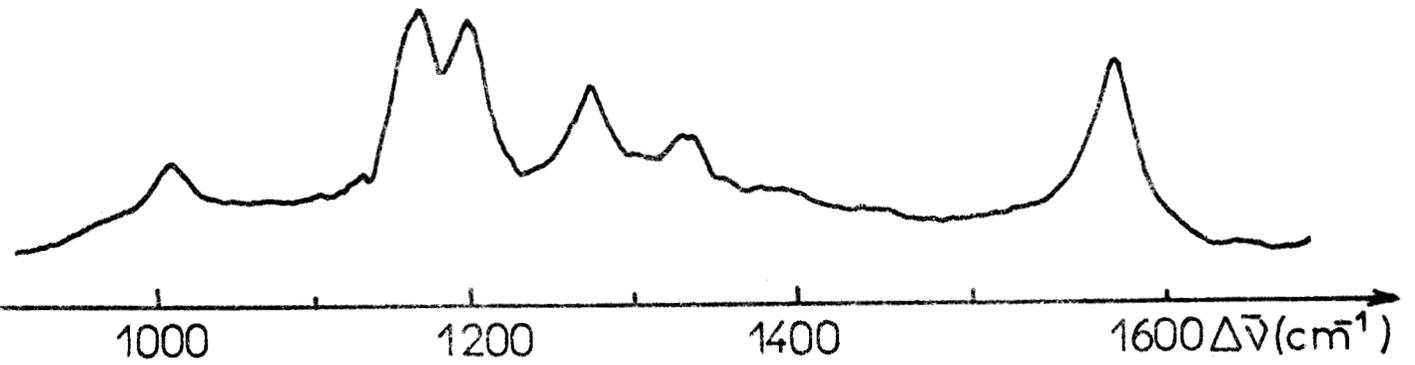


Fig:4.22 Spectre Raman du Rétinal tout-trans avant irradiation picoseconde (excitation continue 568,2nm-20mW)

Laser	YAG
$\lambda$ (nm)	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	25 ps
Nombre de spectres accumulés	10
Energie totale d'excitation	10 mJ

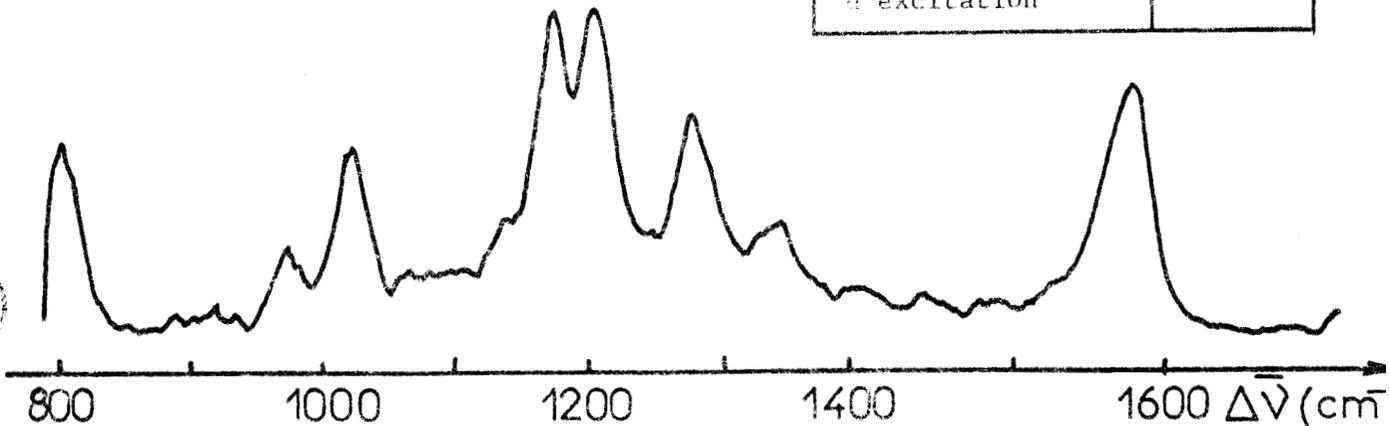


Fig:4.23 Spectre Raman picoseconde du rétinal tout-trans (excitation 532nm - 25ps)

sensiblement identiques (Fig. 4.23). Nous avons vérifié que l'enregistrement successif de plusieurs spectres Raman dans les mêmes conditions était reproductible. Il semble donc que la spectrométrie Raman résolue dans le temps à l'échelle des picosecondes peut devenir lors d'expériences ultérieures, un outil très précieux pour l'étude de la dégradation de la rhodopsine, en particulier de la première étape de ce processus.

## 5. SPECTRES RAMAN PICOSECONDE DE SOLIDES

### 5.1. Dispositif expérimental

Parallèlement aux études menées sur les liquides, nous nous sommes intéressés à l'obtention de spectres Raman picoseconde de solides. Avec le spectromètre que nous avons utilisé jusqu'ici, l'analyse d'échantillons solides était impossible car une importante lumière parasite engendrée par la réflexion de l'impulsion laser sur le solide étudié accompagnait le spectre Raman. C'est une des raisons pour laquelle a été construit le spectromètre à trois étages dispersifs (O.M.A.R.S) dont le filtre optique permet de rejeter cette importante lumière parasite et permet l'analyse de raies de très basses fréquences situées près de l'excitatrice.

L'ensemble de détection comprend un tube intensificateur d'images et la barrette de photodiodes décrite au chapitre III.

### 5.2. Résultats

Nous présentons ici les premiers spectres Raman picoseconde de solides qui aient été réalisés à ce jour (4.24). Nous avons choisi à titre d'exemple, le trans stilbène solide (Fig. 4.24) et le sulfure de phosphore,  $P_4S_{10}$  (Fig. 4.25), sous forme de poudres polycristallines.

Dans la région spectrale qui s'étend de 1100 à 1700  $\text{cm}^{-1}$ , nous reconnaissons (Fig. 4.24) les raies caractéristiques du trans stilbène décrites plus haut : 1195, 1319, 1595, 1645  $\text{cm}^{-1}$  (§ 3.1.2.). Ce spectre, excité par une seule impulsion de 25 ps, présente un bon rapport signal sur bruit.

Laser	YAG
$\lambda$ (nm)	532,0
Temps d'intégration d'1 spectre	25 ps
Nombre de spectres accumulés	1
Energie totale d'excitation	1 mJ

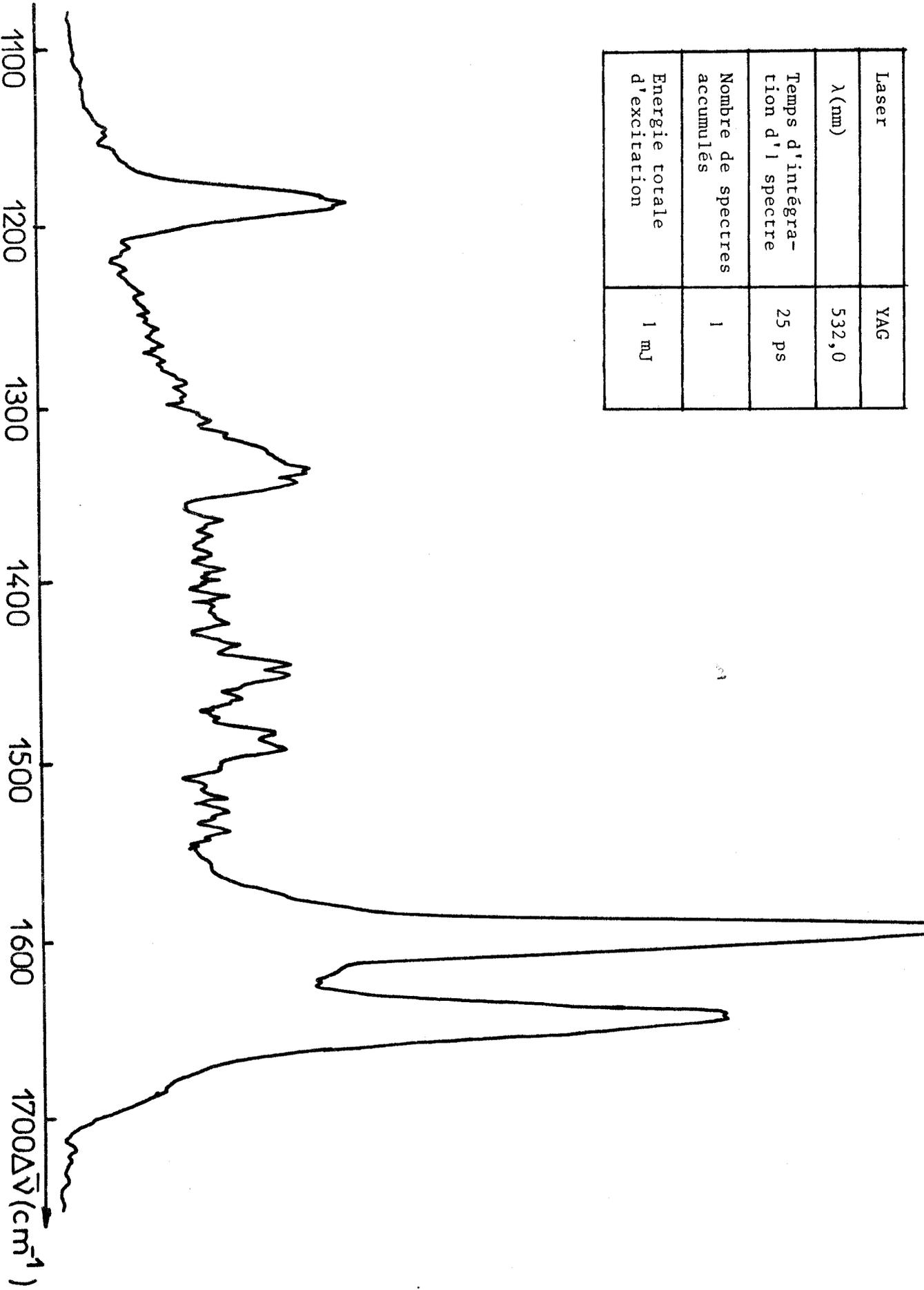


Fig: 4.24 Spectre Raman spontané du transilbène solide



Laser	YAG
$\lambda$ (nm)	532,0
Temps d'intégration d'l spectre	25 ps
Nombre de spectres accumulés	1
Energie totale d'excitation (mJ)	1

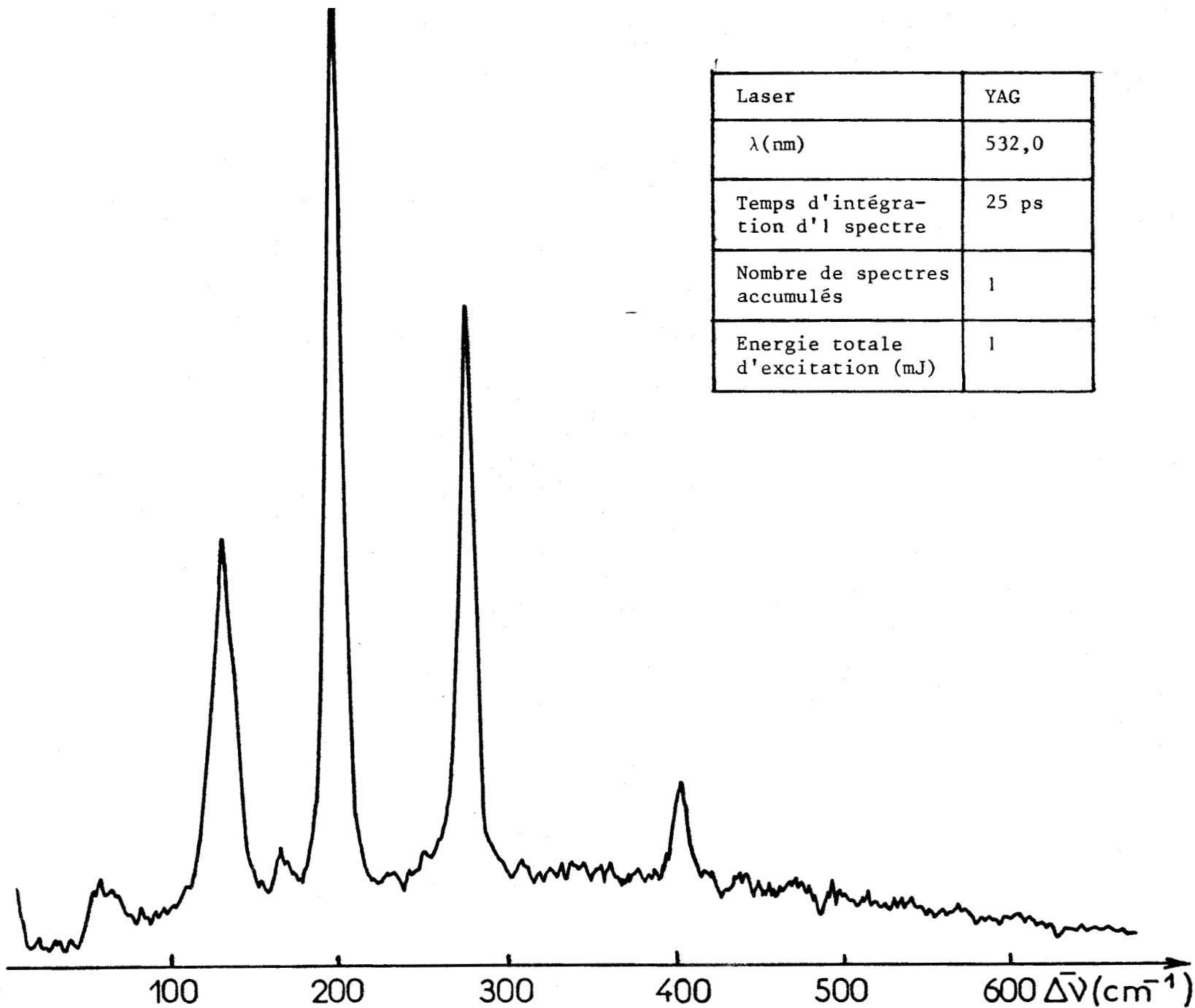


Fig: 4.25 Spectre Raman spontané du Sulfure de Phosphore solide ( $P_4S_{10}$ )

Le spectre du sulfure de phosphore enregistré dans le domaine des basses fréquences (0 à  $600\text{ cm}^{-1}$ ) est également excité par une seule impulsion laser de 25 ps et met en évidence les raies principales décrites dans la littérature (4.25) avec un bon rapport sur bruit.

Le choix de la largeur de la fente d'entrée conditionne la résolution spectrale obtenue : pour les deux enregistrements présentés, celle-ci est de  $5\text{ cm}^{-1}$ . Ces spectres démontrent qu'il est possible d'enregistrer des raies Raman situées à moins de  $10\text{ cm}^{-1}$  de la radiation excitatrice, même dans des conditions d'éclairement de l'échantillon particulièrement défavorables en ce qui concerne la lumière parasite.

Il est important de pouvoir appliquer la technique de la spectrométrie Raman multicanale picoseconde à l'enregistrement du spectre Raman d'un solide. En effet, on développe actuellement de nombreuses techniques de spectrométrie picoseconde pour étudier les phénomènes physicochimiques fondamentaux qui interviennent dans les phases solides (semi-conducteurs, cristaux moléculaires organiques mixtes). Les techniques spectroscopiques les plus souvent utilisées comme la fluorescence (4.26-4.27) n'apportent en général que des solutions assez limitées ; un grand nombre d'autres techniques sont mises au point depuis peu et peuvent, dans certains cas particuliers, fournir simultanément un grand nombre d'informations (4.28-4.31). Parallèlement à ces techniques sophistiquées et très difficiles à mettre en oeuvre, qui font appel à des phénomènes d'optique non linéaire, la spectrométrie Raman picoseconde spontanée en phase solide permet d'accéder aux mesures de durée de vie d'états excités, de temps de relaxation vibrationnelle, à l'étude spectroscopique et temporelle des transferts d'énergie électronique et vibrationnel, à celle des transitions de phase ou de la migration de l'énergie dans les solides.

BIBLIOGRAPHIE

- 4.1. - DOLLISH  
"Characteristic Raman frequencies of organic compounds"  
Ed. J. WILEY and sons, N.Y.
- 4.2. - BARROW, SEARLES  
J. Amer. Chem. Soc., 75, 1175 (1953).
- 4.3. - PALM, BESSELL  
Spectr. Acta, 16, 459 (1960).
- 4.4. - BERHINGER  
"Raman Spectroscopy", Vol.I, Ed. H.A. Szymensti Plenum, N.Y. (1967).
- 4.5. - ALBRECHT  
"Raman Spectroscopy", Vol.II, Ed. H.A. Szymensti Plenum, N.Y. (1967).
- 4.6. - MERLIN  
Thèse d'Etat, Lille (1979)
- 4.7. - FLEURY, MATHIEU  
"Lumière", Ed. Eyrolles (1961).
- 4.8. - MAYER, GIRES  
C.R. Acad. Sc. Paris, 258, 6, 2039 (1964).
- 4.9. - IPPEN, SHANK  
Appl. Phys. lett., 26, 92 (1975)
- 4.10 - DUGAY  
Progress in optics, 14, 163, (1976)

- 4.11. - WYMAN  
Chem. Rev., 55, 625 (1955).
- 4.12. - ZIMMERMAN, CHOW, PAIK  
J. Amer. Chem. Soc., 80, 3528 (1958)
- 4.13. - BLANC  
J. Phys. Chem., 74, 4037, (1970).
- 4.14. - BONES, HAMMOND  
J. Amer. Chem. Soc., 87, 4219 (1965).
- 4.15. - BEVERIDGE, JAFFE  
J. Amer. Chem. Soc., 87, 5340, (1965).
- 4.16. - TAYLOR, ADAMS, SIBETT  
Appl. Phys. Letters, 35, 8, 590, (1979).
- 4.17. - TAKAHASHI, MAEDA  
Chem. Phys. Letters, 28, 1, 22 (1974).
- 4.18. - WALD  
Nature, 219, 800, (1968).
- 4.19. - SULKES, LEWIS, MARKUS  
Biochem., 17, 4712, (1978).
- 4.20. - CALLANDER, ALFANO  
Nature, 269, 179, (1977).
- 4.21. - RENTZEPIS  
Science, 202, 174, (1978).
- 4.22. - SANDORFY, LECLERCQ, FAVROT, VOCELLE  
Photochem. Photobiol., 29, 99, (1979).
- 4.23. - DELATOUR  
Thèse 3ème Cycle, Lille (1981).

- 4.24. - BRIDOUX, DEFFONTAINE, ROSE, DA SILVA  
J. of Raman Spectrosc. (à paraître).
- 4.25. - GARDNER  
J.C.S. Dalton, p.691 (1973).
- 4.26. - HEISEL, MICHE, SIPP, SCHOTT  
"Picosecond Phenomena", p.48, Springer Verlag Ed. (1978).
- 4.27. - HOCHSTRASSER, KLIMCAK, MEREDITH  
J. Chem. Phys., 70, 02, 870 (1979).
- 4.28. - TROMMSDORFF, HOCHSTRASSER  
C.R. 7th I.C.O.R.S., p.688, Murphy Ed., Holland (1980).
- 4.29. - WIERSMA  
C.R. 7th I.C.O.R.S., p. 462, Murphy Ed., Holland (1980)
- 4.30. - WIERSMA  
J. Chem. Phys., 70, 790, (1979).
- 4.31. - HOCHSTRASSER  
J. Chem. Phys., 70, 1112, (1970).

## CONCLUSION

Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser un laser en impulsions picoseconde en spectrométrie Raman multicanale. L'obtention de spectres Raman spontané d'espèces moléculaires à faibles concentrations a prouvé la fiabilité de la méthode employée. L'effet Raman de résonance a été utilisé lors de l'étude d'échantillons colorés.

A la lueur des résultats obtenus, le travail pourra se poursuivre avec les deux objectifs suivants : amélioration de la méthodologie et applications à des études de processus physicochimiques.

Les études comparatives que nous avons menées, nous ont conduits à faire une évaluation d'incertitude sur les mesures des rapports d'intensité : la précision des mesures est entachée d'erreurs dont les causes sont imputables aux conditions expérimentales. Ces comparaisons doivent être affinées, en particulier sur le taux de dépolarisation et la largeur des raies Raman : il faudra utiliser un spectrographe à plus grande dispersion de façon à bénéficier d'une meilleure résolution et une chaîne de détection qui apporte le minimum de dégradation des caractéristiques géométriques des images spectrales.

Parallèlement, nous pouvons envisager d'utiliser les possibilités spécifiques du laser en impulsions picoseconde et de s'intéresser aux processus extrêmement rapides, ou plus précisément, à l'évolution de systèmes perturbés :

- en étudiant les structures des édifices moléculaires à l'état excité.
- en étudiant les états transitoires et en mesurant leur durée de vie.

De telles études ont été amorcées avec la photoisomérisation du stilbène ou la photodégradation du rétinol.

On emploiera la méthode de perturbation et sonde. Une première impulsion créera, dans l'édifice chimique, une perturbation et provoquera l'apparition d'espèces chimiques à courte durée de vie. Celles-ci seront alors interrogées par une seconde impulsion laser, décalée dans le temps par rapport à la première :

nous obtiendrons ainsi le spectre Raman des espèces transitoires précédemment créées.

Les informations fournies par cette méthode permettent de déterminer les temps de relaxation et les durées de vie des états excités mis en jeu et la cinétique des processus réactionnels. Notons qu'une partie de ces informations peuvent être obtenues par d'autres méthodes de spectroscopie picoseconde, la fluorescence ou l'absorption par exemple. La spectroscopie Raman nous apporte des informations structurales extrêmement riches et nous permet de connaître avec précision la nature et la géométrie des espèces transitoires qui interviennent dans les processus étudiés.

La spectroscopie Raman multicanale en impulsions, plus difficile à mettre en oeuvre, mais plus riche en informations, est cependant limitée par de nombreux facteurs que nous rappelons ici :

- Le temps d'analyse ne peut être réduit que dans la mesure où l'on ne recherche pas une trop grande résolution spectrale : une durée plus brève de l'impulsion provoquerait un élargissement des raies Raman.
- Une énergie plus importante de l'impulsion laser s'accompagnerait de phénomènes non linéaires, très gênants lorsqu'on étudie la diffusion Raman spontanée.
- Le nombre d'espèces chimiques étudiables grâce à l'effet Raman de résonance est actuellement restreint : nous sommes limités au laboratoire par les longueurs d'onde du laser utilisé (532, 355, et 266 nm).

Quelques améliorations de la méthodologie utilisée peuvent être envisagées afin d'en améliorer la détectivité.

- L'efficacité de collection de la lumière diffusée peut certainement être optimisée et la transmission du spectrographe améliorée.
- L'utilisation d'un détecteur à photodiodes permettra des progrès sensibles en ce qui concerne la qualité des spectres obtenus et leur exploitation photométrique quantitative.

