

b. La diffusion Raman spontanée⁽¹⁾

Le principe du processus Raman spontané est schématisé sur la Fig. III.B-5. Un photon incident ω est diffusé en un photon ω_S , la différence d'énergie $\hbar(\omega - \omega_S) = \hbar\omega_{ba}$ étant absorbée par le centre diffuseur du matériau [Fig. III.B-5(a)]. L'excitation du milieu peut se traduire par un changement d'état électronique, ou plus fréquemment dans le cas des molécules, par une modification de niveau vibrationnel ou rotationnel (la fréquence ω_{ba} correspond alors à la fréquence de vibration de la molécule). La fréquence ω_S est appelée *fréquence Stokes*. Elle est *inférieure à la fréquence incidente* d'une quantité correspondant à la fréquence d'excitation du matériau. Si toutefois le système diffuseur est initialement dans un état excité, il peut effectuer une transition vers un niveau d'énergie inférieur lors de la diffusion [Fig. III.B-5(b)]. Dans ce cas, la lumière diffusée contient des *fréquences anti-Stokes⁽²⁾* supérieures à la fréquence incidente : $\omega_{AS} = \omega + \omega_{ba}$. Dans les milieux moléculaires, l'intensité de la lumière diffusée à la fréquence anti-Stokes est généralement de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle à la fréquence Stokes, car l'intensité des raies Raman est proportionnelle à la population du niveau initial du processus de diffusion, et qu'à l'équilibre thermique la population du niveau $|b\rangle$ est plus faible que celle du niveau $|a\rangle$ d'une quantité égale au facteur de Boltzmann $\exp(-\hbar\omega_{ba}/k_B T)$.

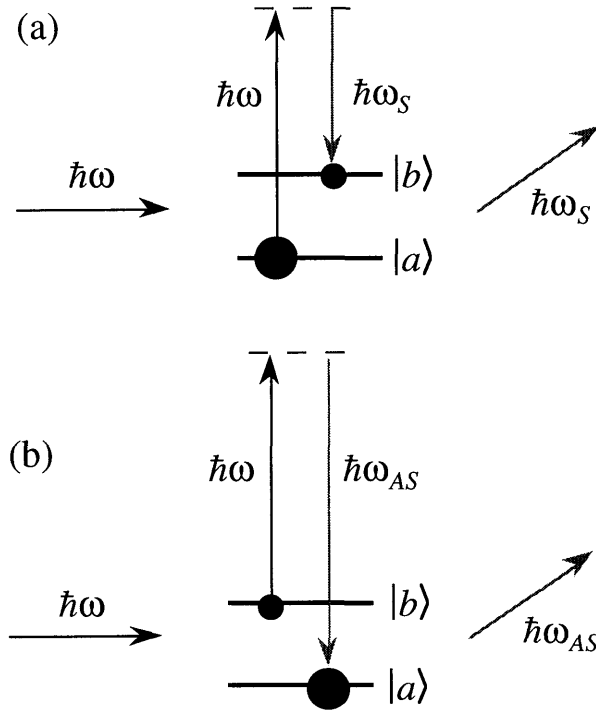


FIG. III.B-5 : Processus de diffusion Raman spontanée d'un photon incident ω . (a) Processus Stokes. (b) Processus anti-Stokes.

L'efficacité du processus de diffusion Raman spontanée est caractérisée par la section efficace différentielle de diffusion d'un photon de fréquence ω et de polarisation \mathbf{e} en un photon de fréquence ω_S et de polarisation \mathbf{e}_S . Cette section efficace est donnée par la formule de Kramers-Heisenberg, dont une démonstration est proposée en annexe :

(1) Pour plus de détails, voir [Bloembergen 67].
 (2) La dénomination Stokes et anti-Stokes a une origine purement historique et n'a aucune signification physique particulière.

$$\frac{d\sigma_{sp}^R}{d\Omega} = \frac{\omega \omega_s^3 n_s^3}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4 \hbar^2} \left| \sum_c \frac{\langle b | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e}_s | c \rangle \langle c | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | a \rangle}{\omega_{ca} - \omega} + \frac{\langle b | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | c \rangle \langle c | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e}_s | a \rangle}{\omega_{cb} + \omega} \right|^2 \quad (\text{III.B-1})$$

où Ω représente l'angle solide de diffusion, n_s l'indice de réfraction du milieu à la fréquence Stokes, \mathbf{d} l'opérateur moment dipolaire électrique, et $|c\rangle$ un état d'énergie du système diffuseur distinct de $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Pour conclure, signalons que le processus de diffusion Raman spontanée est un processus peu efficace : même pour les milieux assez denses, la section efficace totale de diffusion à la fréquence Stokes par unité de volume est typiquement égale à 10^{-6} cm^{-1} . Ainsi, après propagation à travers 1 cm de milieu diffuseur, seul un millionième de l'énergie incidente aura été diffusé ! Cependant, comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe, stimulé par la présence d'une onde laser suffisamment intense, le processus de diffusion Raman peut devenir beaucoup plus efficace.

c. La diffusion Raman stimulée

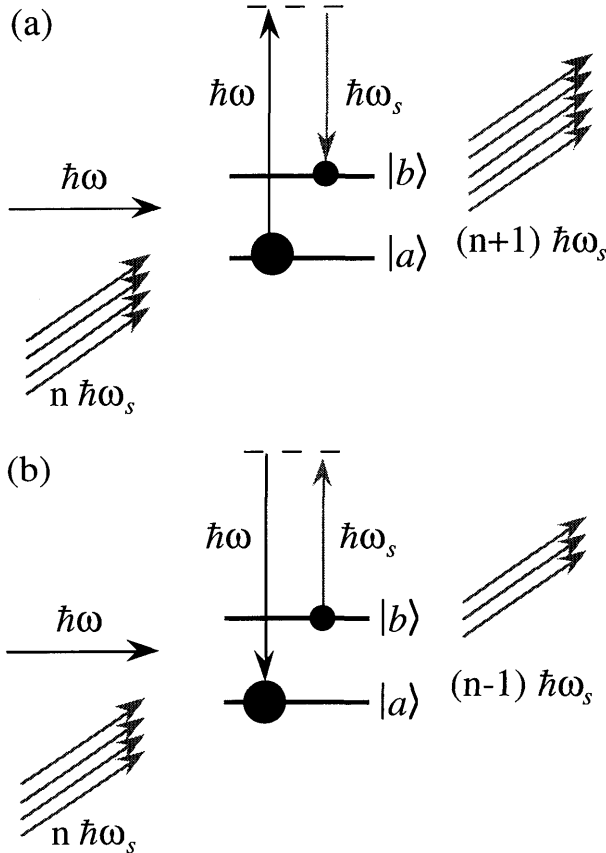


FIG. III.B-6 : Processus de diffusion Raman stimulée de l'onde sonde, résultant d'une compétition entre amplification (a) et absorption (b).

Le principe du processus Raman stimulé est schématisé sur la Fig. III.B-6(a). Dans ce cas, le matériau est simultanément éclairé par une onde (sonde) à la fréquence ω_s et une onde (pompe) à la fréquence ω . Un photon ω_s est émis de façon stimulée dans le mode de l'onde sonde, conduisant à une amplification de la sonde aux dépens de l'onde pompe. Ici encore, la différence d'énergie $\hbar(\omega - \omega_s) = \hbar\omega_{ba}$ est absorbée par le matériau

diffuseur. L'efficacité de ce processus peut être assez grande, et la puissance transférée à la fréquence Stokes atteint couramment plus de 10% de la puissance pompe incidente.

La relation entre les processus d'émission stimulée et spontanée s'exprime par le fait que la probabilité qu'un oscillateur de fréquence ω_s d'effectuer une transition d'un état à n_s quanta d'excitation vers un état à n_s+1 quanta est proportionnelle à $n_s + 1$ ($n_s = 0$ pour le processus spontané). Comme nous l'avons vu, le nombre de quanta $(dn_s)_{sp}$ diffusés spontanément par élément de longueur dz et par unité d'angle solide $d\Omega$ s'exprime au moyen de la section efficace différentielle de diffusion Raman spontanée :

$$(dn_s)_{sp} = N \pi_a n \left(d\sigma_{sp}^R / d\Omega \right) d\Omega dz \quad (\text{III.B-2})$$

où N est le nombre de centres diffuseurs (généralement des molécules) par unité de volume, π_a la probabilité qu'un tel centre soit dans le niveau d'énergie le plus bas $|a\rangle$, et n le nombre de photons lasers pompes incidents.

Un second facteur différencie les processus spontanés et les processus stimulés. Les premiers sont en effet proportionnels à la population du niveau initial, tandis que les seconds dépendent de la *différence* entre les populations des niveaux initial et final. En effet, au processus d'amplification stimulé partant du niveau $|a\rangle$ et aboutissant au niveau $|b\rangle$ [Fig. III.B-6(a)] s'oppose, lorsque le niveau $|b\rangle$ est peuplé, le processus d'absorption stimulée partant de $|b\rangle$ et aboutissant à $|a\rangle$ [Fig. III.B-6(b)]. Une autre différence entre processus Raman spontané et stimulé tient au continuum d'états finaux à considérer. Dans le cas du processus spontané, la direction et la polarisation du photon émis sont des quantités partiellement indéterminées et le continuum d'états est relatif au rayonnement, alors que pour le processus stimulé, le photon émis a des caractéristiques parfaitement définies et le continuum d'états est relatif au système matériel. La variation du nombre de photons Stokes par émission et absorption Raman stimulées peut s'exprimer selon :

$$\frac{dn_s}{dz} = N(\pi_a - \pi_b) \frac{d\sigma_{sp}^R}{d\Omega} n_s n \left(\frac{c^3}{V v_s^2 n_s^3} \Lambda(v_s) \right) \quad (\text{III.B-3})$$

où V est le volume de quantification du rayonnement, et $v_s = \omega_s / 2\pi$. Le dernier facteur exprime le fait que la densité d'états finaux est différente pour les processus spontané et stimulé. Dans le cas des processus spontanés, la quantité qui intervient est le nombre de modes du vide par unité d'angle solide, et par unité de fréquence $V v_s^2 n_s^3 / c^3$. Pour l'absorption et l'émission stimulée de photons Stokes dans une onde électromagnétique, c'est la densité d'états du *matériau* qui compte. Cette quantité peut être décrite en termes d'une fonction de forme normalisée $\Lambda(v_s)$, qui peut souvent être représentée par une Lorentzienne présentant une résonance pour $\omega_s = \omega - \omega_{ba}$, de demi-largeur à mi-hauteur Γ_{ab} :

$$\Lambda(v_s) = \frac{2\Gamma_{ab}}{(\omega - \omega_s - \omega_{ba})^2 + \Gamma_{ab}^2} \quad (\text{III.B-4})$$

C'est cette lorentzienne qui donne leurs formes caractéristiques aux résonances Raman stimulées représentées sur le spectre de la Fig. III.B-2(b). Comme à résonance $\Lambda = 2/\Gamma_{ab}$, l'expression (III.B-3) montre que le phénomène de diffusion stimulée dépasse celui de diffusion spontanée à condition que le nombre de photons sondes n_s soit bien supérieur au nombre de modes du vide électromagnétique contenu dans l'intervalle de fréquence correspondant à la largeur Γ_{ab} . C'est cette propriété qui a rendu l'observation de l'effet Raman stimulé impossible avant l'avènement de sources lasers de forte puissance, et ce n'est pas un hasard si la première observation a été effectuée dans le laboratoire où le laser à rubis fut mis au point !

En intégrant l'équation différentielle (III.B-3), on trouve que le nombre de photons n_s , ou de manière équivalente l'intensité de l'onde sonde I_s qui lui est proportionnelle, croît de façon exponentielle au cours de sa propagation à travers le milieu Raman :

$$I_s(L) = I_s(0) \exp(g_s L) \quad (\text{III.B-5})$$

où L est la longueur de la zone d'interaction entre champs et milieu diffuseur. Le coefficient de gain g_s se déduit sans difficulté de l'Eq. (III.B-3) :

$$g_s = N(\pi_a - \pi_b) \left(d\sigma_{sp}^R / d\Omega \right) \left(c^3 n^2 \epsilon_0 \Lambda(v_s) / 2v_s^2 n_s^3 \hbar \omega \right) I \quad (\text{III.B-6})$$

I étant l'intensité de l'onde pompe (le nombre de photons pompes est bien entendu proportionnel à l'intensité de l'onde laser pompe), et n est l'indice du milieu à la fréquence ω .

Donnons un ordre de grandeur de ce gain dans le cas du nitrobenzène (liquide) qui donna lieu à la première observation de l'effet Raman stimulé : $\omega_{ba}/2\pi c \approx 1345 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{sp}^R \approx 6 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^2$ (section efficace totale de diffusion), $\Gamma_{ba}/2\pi c \approx 4 \text{ cm}^{-1}$, $\pi_a \approx 1$, et $g_s \approx 0.3 \text{ cm}^{-1}$ pour une intensité laser de 10^8 W/cm^2 . Un tel gain permet de réaliser un *laser Raman* en plaçant le milieu non linéaire à l'intérieur d'une cavité fermée par deux miroirs de coefficients de réflexion à la fréquence Stokes R_1 et R_2 . La condition d'oscillation s'écrit alors :

$$\exp(2g_s L) = R_1 R_2 \exp(-2\alpha L) \quad (\text{III.B-7})$$

où le terme de gauche représente le gain au cours d'un aller-retour dans la cavité, et où les pertes liées aux phénomènes de diffusion, absorption, diffraction... sont incorporées dans le coefficient de pertes α . Bien entendu, la condition (III.B-7) est identique à la condition d'oscillation d'un laser conventionnel.

3. La diffusion Brillouin stimulée

La diffusion Brillouin est la diffusion de la lumière par une onde acoustique, c'est-à-dire par une onde de pression (et donc de densité) se propageant dans le milieu. Elle se manifeste généralement sur le spectre de transmission de l'onde sonde sous la forme de deux résonances de forme lorentzienne [voir Fig. III.B-2(b)] centrées en $\delta = \pm \Omega_B$ (Ω_B : fréquence de l'onde acoustique), et dont l'amplitude est d'autant plus importante que l'angle entre pompe et sonde est proche de π (ondes se propageant en sens opposés). Son interprétation est particulièrement commode dans le cadre d'une approche classique, en termes de couplage paramétrique entre les champs lasers et l'onde de densité, considérée comme un champ de phonons acoustiques. C'est cette approche que nous présentons ici, en décrivant plus particulièrement le cas où le milieu non linéaire est un fluide moléculaire.

a. L'électrostriction

L'interprétation d'un processus de diffusion stimulée dans un formalisme classique passe par la description du mécanisme d'excitation d'une observable à partir des ondes pompe et sonde. Dans le cas de l'effet Brillouin stimulé, le processus à considérer est celui de la génération d'une onde acoustique à partir d'un champ électrique. Le mécanisme habituellement impliqué est l'électrostriction, c'est-à-dire la tendance d'un système à devenir plus dense en présence d'un champ électrique. On peut l'interpréter d'un point de vue microscopique en considérant la force agissant sur une molécule individuelle en présence d'un champ électrique \mathbf{E} . La molécule acquiert en effet un moment dipolaire électrique $\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}$ (où α désigne la polarisabilité, supposée isotrope, de la molécule), et stocke ainsi une énergie :

$$U = - \int_0^{\mathbf{E}} \mathbf{d} \cdot d\mathbf{E}' = -\alpha \int_0^{\mathbf{E}} \mathbf{E}' \cdot d\mathbf{E}' = -\frac{1}{2} \alpha \mathbf{E}^2 \quad (\text{III.B-8})$$

En présence d'un champ électrique, la molécule subit donc la force :

$$\mathbf{F} = -\nabla U = \frac{1}{2} \alpha \nabla (\mathbf{E}^2) \quad (\text{III.B-9})$$

qui est proportionnelle au gradient de l'intensité du champ électrique, moyennée en temps à l'échelle d'une période optique (les molécules ne pouvant "suivre" les variations de l'intensité laser aux fréquences optiques). Dans le cas le plus courant où α est positive, cette force tend donc à augmenter la densité moléculaire dans les zones de plus grande intensité de champ électrique.

b. La diffusion Brillouin stimulée induite par électrostriction

Nous considérons une expérience pompe-sonde dans la géométrie la plus favorable pour l'effet Brillouin stimulé, où les ondes pompe et sonde se propagent en sens opposés⁽¹⁾ : un milieu interagit avec un champ pompe E de fréquence ω et de vecteur d'onde $k > 0$, et un champ sonde E_s de fréquence $\omega_s = \omega + \delta$, et de vecteur d'onde $-k$ (voir Fig. III.B-7). Le champ électrique total prend donc la forme :

$$E_{\text{tot}} = [E \exp(ikz) + E_s \exp(-i\delta t - ikz)] \exp(-i\omega t) + c. c. \\ = \xi(z, t) \exp(-i\omega t) + c. c. \quad (\text{III.B-10})$$

(1) C'est en effet la situation où le recouvrement entre ondes pompe et sonde, et donc le gain Brillouin, est maximal.

Nous supposons que la densité massique ρ du milieu moléculaire est régie par l'équation des ondes de l'acoustique⁽¹⁾ :

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \zeta \nabla^2 \frac{\partial \rho}{\partial t} - v^2 \nabla^2 \rho = \nabla \cdot \mathbf{f} \tag{III.B-11}$$

où v est la vitesse du son, et ζ est un paramètre d'amortissement⁽²⁾. Le terme source de l'Eq. (III.B-11) correspond à la divergence de la densité volumique de force \mathbf{f} qui, d'après les Eqs (III.B-9) et (III.B-10), est de la forme :

$$\mathbf{f} = -A \nabla |\xi(z, t)|^2 \tag{III.B-12}$$

En ne retenant que les termes présentant une dépendance spatiale, seuls susceptibles d'induire une onde acoustique, on obtient pour le terme source :

$$\nabla \cdot \mathbf{f} = A q^2 [\mathcal{E}^* \mathcal{E}_s \exp(-i\delta t - iqz) + c.c.] \mathbf{e}_z \tag{III.B-13}$$

où l'on a posé $q = 2k$. Il est alors naturel de chercher la solution stationnaire forcée de l'Eq. (III.B-11) sous la forme :

$$\rho = \rho_0 + \Delta \rho \exp(-i\delta t - iqz) \tag{III.B-14}$$

où ρ_0 est la densité massique du milieu en l'absence de champ. En portant (III.B-13) et (III.B-14) dans l'Eq. (III.B-11), et en supposant que $\Delta \rho$ varie lentement avec z et t ⁽³⁾, on obtient alors :

$$(\Omega_B^2 - \delta^2 - i\delta \Gamma_B) \Delta \rho + 2i\Omega_B v \frac{\partial \Delta \rho}{\partial z} = A q^2 \mathcal{E}^* \mathcal{E}_s \tag{III.B-15}$$

où l'on a introduit la largeur Brillouin :

$$\Gamma_B = q^2 \zeta \tag{III.B-16}$$

ainsi que la fréquence Brillouin :

$$\Omega_B = q v \tag{III.B-17}$$

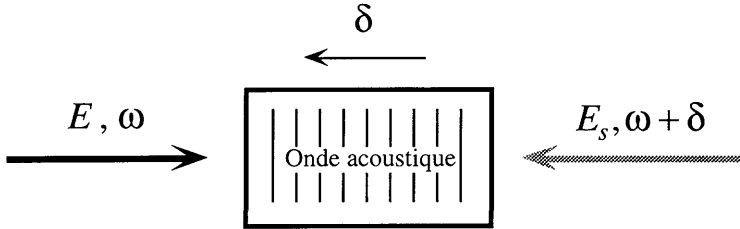


FIG. III.B-7 : Représentation schématique d'une expérience de diffusion Brillouin stimulée. L'action combinée des champs pompe et sonde donne naissance à une onde acoustique (onde de densité) de fréquence δ .

La polarisation du milieu étant proportionnelle au produit de la densité de molécules par l'amplitude du champ laser total, il apparaît clairement d'après l'Eq. (III.B-14) que le milieu va acquérir, du fait de la présence de l'onde acoustique, une composante de polarisation ayant les mêmes caractéristiques (fréquence et direction de propagation) que l'onde sonde. Cette composante, qui décrit le processus de diffraction de l'onde pompe sur le réseau de densité associé à l'onde acoustique, est de la forme :

$$P^{NL}(\omega_s) = B \Delta \rho \mathcal{E} \exp(-ikz) \tag{III.B-18}$$

Le système formé par les champs pompe et sonde et la modulation de densité massique $\Delta \rho$ associée à l'onde acoustique est donc entièrement décrit au moyen du système de deux équations couplées constitué de l'Eq. (III.B-15), et de l'équation des ondes (I.B-26), qui prend ici la forme :

(1) Voir par exemple [Fabelinskii 68], §34.9.
 (2) L'amortissement de l'onde acoustique résulte de transferts de quantité de mouvement (viscosité) et de chaleur à l'intérieur du milieu. Voir par exemple [Boyd 92], p. 303.
 (3) Ceci est analogue à l'approximation de l'enveloppe lentement variable considérée au §I.B.4.d.

$$\frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial z} = -\frac{ik}{2\epsilon_0} B \Delta \rho \mathcal{E} \quad (\text{III.B-19})$$

Ce système d'équations a une structure analogue à celui régissant le processus de mélange paramétrique [voir Eqs (II.B-3) et (II.B-4)]. Comme annoncé, on peut donc interpréter l'interaction entre les ondes pompe et sonde et l'onde acoustique qu'elles génèrent comme un processus de couplage paramétrique entre champs lasers et champ de phonons acoustiques.

L'Eq. (III.B-15) peut en fait souvent être simplifiée significativement en omettant le dernier terme du membre de gauche. Ce terme décrit la propagation des phonons. Or, les phonons hypersoniques sont très fortement amortis et se propagent sur des distances très courtes, typiquement de l'ordre de 10 fois la longueur d'onde optique. Dans la mesure où le terme de droite de (III.B-15) varie significativement sur une échelle spatiale beaucoup plus grande, il est possible de négliger le terme de dérivée spatiale. On obtient dans ce cas sans difficulté l'amplitude de l'onde acoustique induite par la présence des ondes lasers :

$$\Delta \rho = \frac{A q^2 \mathcal{E}^* \mathcal{E}_s}{\Omega_B^2 - \delta^2 - i \delta \Gamma_B} \quad (\text{III.B-20})$$

d'où l'on déduit immédiatement :

$$P^{NL}(\omega_s) \propto \frac{A q^2 |\mathcal{E}|^2 \mathcal{E}_s}{\Omega_B^2 - \delta^2 - i \delta \Gamma_B} \exp(-ikz) \quad (\text{III.B-21})$$

La densité de puissance Π transférée du milieu diffuseur vers l'onde sonde, qui donne accès au spectre de transmission de l'onde sonde, est alors donnée en bonne approximation au voisinage des résonances ($\delta = \pm \Omega_B$) par :

$$\Pi = -E_s \frac{dP_s}{dt} \propto \text{sgn}(\delta) \frac{\Gamma_B^2/4}{(\Omega_B - |\delta|)^2 + \Gamma_B^2/4} I I_s \quad (\text{III.B-22})$$

où sgn désigne la fonction signe ($\text{sgn}(x>0) = 1$; $\text{sgn}(x<0) = -1$), et où I et I_s sont les intensités des ondes pompe et sonde. Comme annoncé, le spectre de transmission présente donc deux résonances centrées en $\delta = \pm \Omega_B$, ayant une forme de lorentzienne, proportionnelles à l'intensité de l'onde pompe, et de largeur Γ_B . Plus précisément, la sonde subit un phénomène d'amplification pour $\delta = -\Omega_B$, et d'absorption pour $\delta = +\Omega_B$. Nous constatons clairement sur l'Eq. (III.B-22) que le transfert de puissance entre pompe et sonde est, comme attendu, lié au fait que la polarisation non linéaire $P^{NL}(\omega_s)$ contient une composante en quadrature avec l'onde sonde [voir Eq. (III.B-23)]. Or cette composante, qui implique la largeur Brillouin Γ_B , est déjà apparente sur l'expression (III.B-22) décrivant la modulation de densité associée à l'onde acoustique. C'est parce que cette modulation de densité n'est pas en phase avec l'excitation induite par l'action conjuguée des ondes pompe et sonde (en raison du processus d'amortissement de l'onde acoustique décrit par le taux Γ_B) qu'il y a transfert de puissance entre pompe et sonde, et apparition de résonances sur le spectre de transmission.

Nous concluons en donnant un ordre de grandeur des paramètres caractéristiques de l'effet Brillouin stimulé dans le cas d'un milieu constitué de molécules d'acétone : $\Omega_B/2\pi \approx 4.6$ GHz, $\Gamma_B/2\pi \approx 200$ MHz, et un gain linéique de l'ordre de 2 cm^{-1} pour un laser de 10^8 W/cm^2 (à comparer à 0.3 cm^{-1} avec le même laser pour le gain Raman).

4. La diffusion Rayleigh stimulée ou mélange à deux ondes

La diffusion Rayleigh spontanée est un processus de diffusion *élastique* de la lumière à basse énergie, schématisé sur la Fig. III.B-8. Un photon incident de fréquence ω (petite devant les fréquences de résonance du système diffuseur) et de polarisation \mathbf{e} , est diffusé en un photon de *même* fréquence et de polarisation \mathbf{e}_R , le centre diffuseur restant dans le même état d'énergie à l'issue du processus. De même que dans le cas de la diffusion Raman spontanée, on caractérise ce processus par une section efficace différentielle de diffusion, de la forme [Cohen-Tannoudji 88] :

$$\frac{d\sigma_{sp}^{Ray}}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 c^4 \hbar^2} \left| \sum_b \frac{\langle a | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e}_R | b \rangle \langle b | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | a \rangle}{\omega_{ba} - \omega} + \frac{\langle a | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | b \rangle \langle b | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e}_R | a \rangle}{\omega_{ba} + \omega} \right|^2 \quad (\text{III.B-23})$$

où les notations sont identiques à celles du §III.B.2

Partant du principe qu'à tout processus spontané est associé un processus stimulé, il semble naturel de chercher à relier les effets Rayleigh spontané et stimulé par une procédure analogue à celle employée au §III.B.2.c dans le cas de la diffusion Raman. Ce faisant, on se heurte immédiatement à une difficulté liée au caractère élastique de la diffusion Rayleigh, dont le corollaire est que les niveaux initial et final du processus de diffusion sont identiques (donc de même population), et qui conduit à une compensation exacte entre amplification et absorption stimulées de l'onde sonde ! Ce résultat ne signifie toutefois pas qu'il n'existe pas de diffusion Rayleigh stimulée, mais plus simplement qu'à l'ordre 2 de la théorie des perturbations utilisé pour l'établissement de l'expression (III.B-23) (voir annexe), les diagrammes associés à l'amplification et à l'absorption de la sonde se compensent exactement. Comme nous allons le voir, il est en fait généralement nécessaire de faire intervenir les processus dissipatifs se produisant dans le milieu afin de mettre en évidence l'effet Rayleigh stimulé. En conséquence, la description de cet effet dans le cadre de la mécanique quantique est très souvent délicate⁽¹⁾.

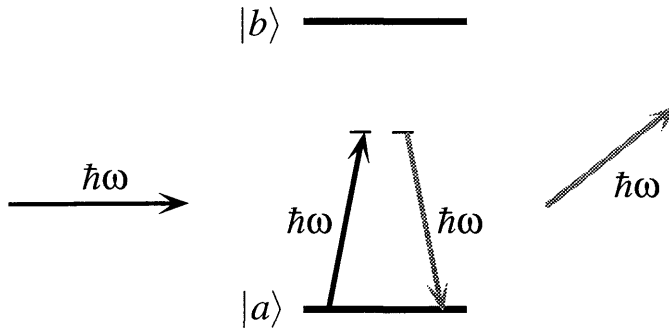


FIG. III.B-8 : Processus de diffusion Rayleigh spontanée d'un photon incident de fréquence ω .

Nous lui préférons ici une approche classique, en termes de création sous l'effet combiné du champ pompe et de l'onde sonde d'une observable macroscopique modulée temporellement à la différence de fréquence $\delta = \omega_s - \omega$ entre sonde (ω_s) et pompe (ω), mais *ne se propageant pas* (à la différence des ondes acoustiques considérées au paragraphe précédent), et sur laquelle l'onde pompe vient se diffracter, rayonnant un champ pouvant interférer avec l'onde sonde. Comme nous l'avons vu précédemment, l'origine du transfert de puissance entre pompe et sonde se situe dans l'existence dans le milieu non linéaire d'une composante de polarisation ayant *mêmes* fréquence et vecteur d'onde que la sonde, mais oscillant *en quadrature* avec elle. Or l'existence d'une telle composante de polarisation signifie généralement que le milieu diffuseur n'est pas capable de suivre instantanément la modulation temporelle imposée par la sonde à la fréquence de battement δ entre pompe et sonde (le milieu diffuseur est totalement insensible aux modulations à fréquence optique). L'aptitude du milieu à suivre l'excitation étant caractérisée par un taux de réponse⁽²⁾ γ , il convient de distinguer plusieurs cas limites selon la grandeur relative de δ et γ . Ainsi, si $\delta \ll \gamma$, le milieu est capable de s'adapter à chaque instant à l'excitation de la sonde, la polarisation du milieu est en phase à tout instant avec la sonde, et l'intensité de la sonde demeure inchangée en cours de propagation à travers le milieu. De même, lorsque $\delta \gg \gamma$, la modulation temporelle imposée par la sonde est trop rapide pour que le milieu puisse y répondre, de telle sorte qu'*aucune* polarisation (tant en phase qu'en quadrature) n'est induite dans le milieu. Finalement, la condition à satisfaire pour qu'apparaisse une résonance Rayleigh stimulée sur le spectre de transmission de la sonde, est que $\delta \approx \gamma$. Ceci signifie en particulier que la largeur des résonances Rayleigh stimulées, d'allure généralement dispersive [voir Fig. III.B.2(b)], sera de l'ordre de grandeur d'un taux caractéristique de relaxation du milieu. Ainsi, alors que les processus Raman stimulés donnent essentiellement accès aux caractéristiques *statiques* du milieu (positions et populations des niveaux d'énergie), l'effet Rayleigh stimulé fournit des informations sur la

(1) Pour un exemple d'une telle approche, voir [Grynberg 93].

(2) Le taux de réponse d'un milieu n'est autre que le taux d'évolution intervenant dans la relaxation vers son état stationnaire, de telle sorte que nous emploierons par la suite indifféremment le terme de taux de réponse ou de taux de relaxation.

dynamique du milieu diffuseur. Enfin, les taux de réponse typiques d'un milieu étant généralement très inférieurs à ses fréquences de résonance ou aux fréquences acoustiques, les structures Rayleigh stimulées s'observeront au *centre des spectres* ($\delta \approx 0$), pour des fréquences de l'onde sonde beaucoup plus proches de la fréquence du champ pompe que dans les cas Raman ou Brillouin.

Mentionnons pour mémoire que de telles résonances induites par la relaxation peuvent également se produire entre états d'énergies et de populations différentes. On peut alors montrer que contrairement aux résonances Raman qui font intervenir la *différence* de population entre de tels niveaux et ont une allure lorentzienne, les résonances induites par la relaxation (parfois appelées en anglais "two-wave mixing" ou "two-beam coupling resonances") font intervenir la *somme* des populations des niveaux et ont une forme dispersive. L'existence de telles résonances a été considérée pour la première fois par Bogdan, Downer et Bloembergen [Bogdan 81]. Les structures Raman et Rayleigh, de même position et de même largeur, coexistent donc en principe toujours, mais les résonances induites par relaxation ont généralement une amplitude sensiblement plus faible, et peuvent souvent être négligées lors de l'interprétation des structures latérales des spectres.

a. L'effet Rayleigh stimulé induit par relaxation

Nous considérons ici le cas d'une expérience pompe-sonde dans un milieu diffuseur simple où existe un seul processus de relaxation⁽¹⁾ de taux γ , et nous montrons que ce processus se manifeste généralement sur le spectre de transmission de la sonde sous la forme d'une résonance dispersive de demi-largeur γ . Le milieu est supposé interagir avec un champ pompe E de fréquence optique ω et de vecteur d'onde \mathbf{k} , ainsi qu'avec une onde sonde E_s de fréquence $\omega_s = \omega + \delta$ très proche de ω , et de vecteur d'onde \mathbf{k}_s . Le champ laser total est donc de la forme :

$$\begin{aligned} E_{tot} &= [\mathcal{E} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \mathcal{E}_s \exp(-i\delta t + i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})] \exp(-i\omega t) + c. c. \\ &= \xi(\mathbf{r}, t) \exp(-i\omega t) + c. c. \end{aligned} \quad (\text{III.B-24})$$

L'interaction simultanée avec ces champs induit dans le milieu diffuseur une polarisation P :

$$P = \epsilon_0 \chi \xi(\mathbf{r}, t) \exp(-i\omega t) + c. c. \quad (\text{III.B-25})$$

qui possède une composante ayant les mêmes caractéristiques (fréquence et vecteur d'onde) que l'onde sonde. Elle est associée à une susceptibilité χ , solution de l'équation d'évolution :

$$\dot{\chi} + \gamma (\chi - \chi_{st}^{(0)}) = \beta \mathcal{E}^* \mathcal{E}_s \exp[-i\delta t + i(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{III.B-26})$$

où $\chi_{st}^{(0)}$ est la valeur stationnaire de la susceptibilité en l'absence de sonde, et γ le taux caractéristique du processus de relaxation. Le second membre de l'Eq. (III.B-26) décrit la modification de la susceptibilité du milieu sous l'influence de l'onde sonde (il s'agit donc d'un processus non linéaire). La valeur stationnaire de cette susceptibilité non linéaire se déduit immédiatement de l'Eq. (III.B-26) :

$$\chi_{st} = \frac{\beta \mathcal{E}^* \mathcal{E}_s}{\gamma - i\delta} \exp[-i\delta t + i(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{III.B-27})$$

La composante de la polarisation du milieu ayant les mêmes fréquence et vecteur d'onde que le faisceau sonde s'écrit alors :

$$\mathcal{P}_s = \frac{\epsilon_0 \beta}{\gamma - i\delta} |\mathcal{E}|^2 \mathcal{E}_s \quad (\text{III.B-28})$$

d'où l'on déduit l'expression de la densité de puissance Π transférée du milieu diffuseur vers l'onde sonde :

$$\Pi = -E_s \frac{dP_s}{dt} = -2 \epsilon_0 \omega \beta I I_s \frac{\delta}{\delta^2 + \gamma^2} \quad (\text{III.B-29})$$

avec I et I_s les intensités des ondes pompe et sonde, et où l'on a supposé β réel (ce qui est généralement une bonne approximation). Comme annoncé, le spectre de transmission de la sonde présente donc une résonance centrée en $\delta = 0$, d'allure dispersive et de demi-largeur γ ⁽²⁾. La sonde subit donc un phénomène d'extra-amplification et d'extra-absorption de part et d'autre de $\delta = 0$, sans qu'il soit *a priori* possible de déterminer si

- (1) L'existence d'un tel processus de relaxation est une condition *nécessaire* à l'établissement d'un régime *stationnaire* dans le milieu diffuseur, et est donc implicitement présent dans tous les systèmes à l'équilibre.
- (2) Dans le cas d'un milieu optiquement mince, le transfert de puissance de l'onde pompe vers l'onde sonde est en effet directement proportionnel à Π .

l'amplification correspond aux fréquences Stokes ou anti-Stokes. On s'assure en outre que pour $\delta \approx 0$ (le milieu suit parfaitement la modulation de la sonde), et pour $\delta \gg \gamma$ (le milieu est incapable de suivre la modulation temporelle trop rapide imposée par la sonde), le transfert de puissance vers l'onde sonde tend bien vers zéro.

Nous allons à présent illustrer le processus de diffusion Rayleigh stimulée sur deux exemples tirés de la physique des milieux moléculaires, qui permettront d'entrevoir la diversité des phénomènes physiques pouvant donner naissance à une résonance Rayleigh sur le spectre de transmission de l'onde sonde.

b. L'effet "Rayleigh-wing" stimulé

L'effet "Rayleigh-wing" stimulé fut observé expérimentalement pour la première fois en 1965 par Mash *et al.* [Mash 65], puis par Cho *et al.* en 1967 [Cho 67], et décrit théoriquement par Bloembergen et Lallemand [Bloembergen 66], ainsi que par Chiao *et al.* [Chiao 66]. L'origine de ce processus de diffusion Rayleigh stimulée réside dans la tendance qu'ont les molécules anisotropes (CS_2 , benzène, acétone...) à s'orienter le long de la direction du champ électrique d'une onde laser, entraînant une modification de l'indice de réfraction du milieu (voir §III.A.1.b). Comme nous l'avons mentionné au §III.A.1.b, cette tendance est partiellement contrebalancée par l'agitation thermique qui tend à rendre isotrope la distribution d'orientation des molécules. L'évolution dynamique de l'orientation moléculaire est caractérisée par un temps de désorientation τ . Il est donné par la théorie de Debye des molécules polaires [Debye 29] :

$$\tau = \frac{4\pi a^3}{k_B T} \eta \quad (\text{III.B-30})$$

où η est la viscosité du fluide, et a le rayon moyen de la molécule. Ce temps varie sensiblement d'un fluide à un autre, son ordre de grandeur typique étant la picoseconde.

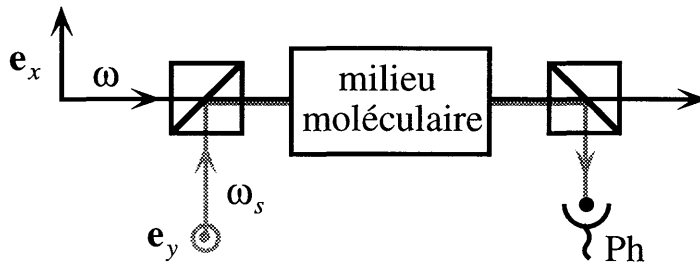


FIG. III.B-9 : Schéma expérimental pour l'observation de l'effet "Rayleigh-wing" stimulé. Deux faisceaux pompe (ω) et sonde (ω_s) ayant des polarisations linéaires orthogonales se propagent à travers un milieu contenant des molécules anisotropes de type CS_2 . A la sortie de la cellule, l'intensité du faisceau sonde est mesurée en fonction de ω_s au moyen d'une photodiode Ph, et présente une résonance "Rayleigh-wing" au voisinage de $\omega_s = \omega$, de largeur de l'ordre de 10 à 100 GHz.

La mise en évidence de l'effet "Rayleigh-wing" s'effectue de la manière suivante. On éclaire le milieu moléculaire à l'aide d'une onde pompe de fréquence ω polarisée linéairement le long de la direction x . Cette onde a pour effet d'aligner les molécules le long de l'axe x par le processus que nous venons de discuter. On fait également interagir ce milieu orienté avec une onde sonde de fréquence $\omega_s = \omega + \delta$ polarisée linéairement le long de la direction y (voir Fig. III.B-9). Au premier ordre en l'amplitude de la sonde, on peut distinguer deux effets de celle-ci sur les molécules. D'une part, le champ électrique de la sonde va induire un dipôle dans la molécule (proportionnel à la polarisabilité α_{11} , voir Fig. III.A-2) ayant une direction différente de celle du champ pompe, et créant ainsi un couple modulé à la fréquence δ [voir Eq. (III.A-12)]. D'autre part, le dipôle induit dans les molécules par l'onde pompe (proportionnel à la polarisabilité α_{11} , voir Fig. III.A-2) n'étant pas dirigé selon la direction du champ sonde, les molécules vont également subir de la part de l'onde sonde un couple, lui aussi modulé à la fréquence δ . La somme de ces deux contributions étant non nulle du fait de l'anisotropie de polarisabilité de la molécule, l'effet global de la sonde va être une modulation temporelle à la fréquence δ de l'orientation moyenne des molécules autour de la direction du champ pompe.

Une autre façon d'interpréter la dynamique d'orientation des molécules est de remarquer que le champ laser total (pompe + sonde) a une direction variant dans l'espace à la fréquence δ , le long de laquelle les molécules

cherchent constamment à s'aligner. Comme nous l'avons déjà mentionné, le passage entre la situation où les molécules suivent adiabatiquement le champ électrique, et le cas où elles restent insensibles aux variations de champ, se produit pour $|\delta| \approx 1/\tau$. Comme le temps caractéristique de réorientation des molécules τ est de l'ordre de la picoseconde, on s'attend à ce que la résonance "Rayleigh-wing" stimulée ait une largeur de l'ordre de 10 à 100 GHz, proportionnelle à la température et inversement proportionnelle à la viscosité du milieu [d'après l'Eq. (III.B-30)]. L'origine physique du gain de la sonde est ici très simple : en créant une modification de l'orientation moyenne des molécules, l'onde sonde induit une biréfringence modulée à la fréquence δ dans le milieu. La transmission du champ pompe de fréquence ω et polarisé linéairement selon x dans ce milieu dont la biréfringence varie temporellement, conduit à un champ de fréquence $\omega_s = \omega + \delta$ de polarisation elliptique, dont la composante selon y interfère avec l'onde sonde et modifie son intensité. Les principales caractéristiques de l'effet "Rayleigh-wing" stimulé sont résumées dans le Tableau III.B-1.

MILIEU DIFFUSEUR		
Caractéristiques physiques		Centres diffuseurs
Milieu liquide, $T \approx 300$ K		Molécules anisotropes
LARGEUR DE RÉSONANCE		
Taux de relaxation		Origine de la relaxation
Taux de désorientation de Debye 10-100 GHz		Viscosité, agitation thermique
FORME DE RÉSONANCE		
Excitation par la sonde	Caractéristiques sonde	Mécanisme de diffraction
Couple réorientant les molécules	Polarisation orthogonale à celle de la pompe	Biréfringence

Tableau III.B-1 : Caractéristiques typiques de l'effet "Rayleigh-wing" stimulé.

Mentionnons pour finir que l'effet "Rayleigh-wing" peut également être considéré comme un effet Raman stimulé entre états *rotationnels* de la molécule. Toutefois, ces états ne sont pas résolus dans le fluide, car l'élargissement lié au processus de relaxation est très supérieur à la séparation des niveaux. La différence d'énergie $\hbar\delta$ liée au changement de niveau de rotation des molécules est ainsi évacuée par le mécanisme d'amortissement. Enfin, nous noterons pour mémoire qu'il est également possible de donner une interprétation de l'effet "Rayleigh-wing" stimulé en termes de couplage paramétrique entre champs lasers et onde d'orientation des molécules du milieu⁽¹⁾.

(1) Voir par exemple [Bloembergen 67].