



Microscopie "CARS" (Coherent anti-Stokes Raman scattering). Génération du signal au voisinage d'interfaces et à l'intérieur d'une cavité Fabry-Perot.

D. Gachet

► To cite this version:

D. Gachet. Microscopie "CARS" (Coherent anti-Stokes Raman scattering). Génération du signal au voisinage d'interfaces et à l'intérieur d'une cavité Fabry-Perot.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2007. Français. NNT : . tel-00258999

HAL Id: tel-00258999

<https://theses.hal.science/tel-00258999>

Submitted on 26 Feb 2008

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

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

THÈSE

pour obtenir le grade de **Docteur en Sciences**
de l'Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III
n° 2007AIX30060

Discipline : Optique électromagnétique et image

**Microscopie CARS (Coherent anti-Stokes
Raman scattering). Génération du signal au
voisinage d'interfaces et à l'intérieur d'une
cavité Fabry-Perot.**

soutenue publiquement le **29 Novembre 2007** par

David Gachet

École Doctorale : Physique & Sciences de la Matière

Rapporteurs :	Dr. Dan Oron Pr. Andreas Zumbusch
Examineurs :	Dr. Sophie Brasselet Pr. Jean-François Roch
Directeur de thèse :	Dr. Hervé Rigneault

Pour Suzanne Djian.

Remerciements... ou clôture de parenthèse (Que le dernier n'oublie pas d'éteindre la lumière avant de sortir)

À Claude Amra, pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut Fresnel durant ces trois ans.
Aux Membres du Jury, qui ont dû digérer, dans un temps record, le présent pavé et qui ont eu la gentillesse de faire le voyage jusqu'à Marseille.
À Hervé Rigneault, qui m'a accompagné tout au long de ce voyage intellectuel et matériel passionnant, en insufflant bonne humeur, enthousiasme et grande rigueur scientifique.
À Franck Billard et Nicolas Sandeau, sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour.
À Sophie Brasselet, pour ces nombreuses conversations enrichissantes et pour ses encouragements constants.
À Kien Phan Huy, qui, le premier, m'a séquestré dans le noir.
À Nadia Djaker, qui, la première, a "conduit" les expériences de microscopie CARS.
Aux Membres de l'Équipe Mosaic.
À JPS.
Aux Membres (actifs) du Bureau 33. Le voici maintenant qui s'eXporte.
Aux Aventuriers du Chat Perdu.
À Robert Mi(t)chou(m).
Aux Special Ca's (Frères)...et à leur Moitié (Relax).
Aux Morbai(pas)gnaise(du tout)s et à leur cantine (pas celle du CROUS en tout cas).
To the Son of God (Pour la Terre Promise, c'est BryanAir).
À Herr B. (en coque?).
À la Réelle de Madrid.
Aux CruciVerbistes (Silencieuses ou Non) du Midi.
À Sonny Rollins pour son concert de Mégaphone matinal. C'est toujours plus supportable que Johann Strauss (Père & Fils) pour le Jour de l'An.
À l'Habitant du Taudis.
À Madame l'Ambassadrice de l'Aveyron en France, mes Hommages.
À Figeac, et à son illustre représentante (avec Champollion).
À Dounoux (et ses Cyclistes). À la Plaine (et ses MonoCyclistes).
Au Corps expéditionnaire Franco-MeXiCain (ni celui de Camerone, ni celui de Guadalajara).
Au Manouche de Se(r)vice.
À Rémi-Raymonde.
À Yann Arthus-Collado.
Au BaDijonEur de Rhodamine 6 G (-Dijon... -Jon!).
Au Rugbyman à la Retraite (il te reste encore la troisième mi-temps).
À la RMN-f (et à son Opératrice de Parme).
À Mlle l'Heureuse.
À tous les Colocataires qui ont traversé ma vie (et l'appartement).
À Laurent G., co-auteur d'une "Galette".
À tous ceux qui m'ont accueilli lors de ces innombrables périples (ils se reconnaîtront).
À la Méson, à la Vieille Moule, au Chat Perdu.
Au MégaZine, qui a su trouver sa place à la maison.
À Anne-Marie et à Cendra. Aux Amsouilles. À ma Famille (immensément).
Specjalne podziękowania dla mojego Kotka.

Avant-propos (ou comment rendre à César ce qui est à César)

Le travail rapporté dans le présent manuscrit a été réalisé au sein de l'équipe Mosaic de l'Institut Fresnel à Marseille entre les mois d'octobre 2004 et novembre 2007, sous la supervision attentive et bienveillante du Dr. Hervé Rigneault, dans le cadre d'une thèse financée par une allocation de recherche du Ministère de l'Éducation Nationale. Il s'inscrit dans la prolongation des travaux réalisés par les Drs. Nadia Djaker [1] et Nicolas Sandeau [2] dans l'équipe Mosaic de l'Institut Fresnel, dans le cadre de leurs thèses de doctorat.

En particulier, l'expérience de microscopie CARS avait été développée, dès 2003, par Nadia Djaker et Hervé Rigneault. Nicolas Sandeau s'était, quant à lui, intéressé aux propriétés de résolution dans des systèmes de microscopie à fluorescence et avait, à ces fins, développé des codes de simulations numériques dévolus à l'étude du rayonnement du signal en microscopie de fluorescence. Ces codes ont été par la suite adaptés (avec succès) à l'étude de divers types de microscopie non-linéaire (microscopies par génération de seconde et troisième harmonique en particulier). Dans le cadre de cette thèse, ils ont été tous spécialement adaptés à l'étude de la génération du signal anti-Stokes en microscopie CARS. Ce panorama ne serait pas complet si j'oubliais de citer le Dr. Franck Billard, post-doctorant dans l'équipe Mosaic, avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration durant la dernière année de ce projet.

Les résultats présentés dans le présent manuscrit sont le fruit d'un travail étroitement collaboratif que nous précisons maintenant.

1. Le chapitre 2, relatif à la théorie de la génération du signal en microscopie CARS, est issu d'un travail réalisé avec Nicolas Sandeau. Il a été l'occasion d'adapter les codes de simulations numériques précédemment développés pour l'étude de la génération et la détection du signal de fluorescence en microscopie.
2. La théorie de la génération du signal anti-Stokes au voisinage d'interfaces axiales (chapitre 3) a été développée avec Nicolas Sandeau et les expériences associées ont été réalisées avec Franck Billard.
3. Le développement des codes de simulations numériques relatifs à l'émission du signal anti-Stokes en cavité, utilisés pour obtenir les résultats présentés dans le chapitre 4, est dû en très grande partie à Franck Billard.
4. Les expériences d'émission du signal anti-Stokes en cavité, présentées dans le chapitre 5, ont été réalisées avec Franck Billard. La conception et la réalisation des miroirs utilisés dans cette expérience est le fruit d'une collaboration avec l'équipe RCMO de l'Institut Fresnel. Ont en particulier participé à ce projet les Drs. Michel Cathelinaud, Fabien

Lemarchand et Bruno Badoil.

Enfin, toute la partie expérimentale de ce travail n'aurait pu voir le jour en l'absence d'un certain nombre de pièces mécaniques réalisées par Jean-Pierre Spinelli.

Liste des publications et conférences reliées à ce travail

Les travaux rapportés dans ce manuscrit ont donné lieu aux articles, ainsi qu’aux conférences, suivants.

Revues internationales avec comité de lecture

1. N. Djaker, D. Gachet, N. Sandeau, P.-F. Lenne and H. Rigneault, “Refractive effects in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Microscopy”, *Applied Optics* **45**, 7005-7011 (2006).
2. D. Gachet, N. Sandeau and H. Rigneault, “Influence of the Raman depolarisation ratio on far-field radiation patterns in coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy”, *Journal of the European Optical Society - Rapid Publications* **1**, 06013, https://www.jeos.org/index.php/jeos_rp/article/view/06013 (2006).
3. D. Gachet, F. Billard, N. Sandeau and H. Rigneault, “Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy imaging at interfaces : evidence of interference effects”, *Optics Express* **15**, 10408-10420, <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=oe-15-16-10408> (2007).
4. D. Gachet, F. Billard, and H. Rigneault, “Focused Field Symmetries for Background-Free Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy”, soumis à *Physical Review Letters* (2007).

Proceedings

1. D. Gachet, N. Sandeau and H. Rigneault, “Far-field radiation pattern in Coherent anti-Stokes Raman Scattering (CARS) microscopy”, in *Biomedical Vibrational Spectroscopy III : Advances in Research and Industry*, A. Mahadevan-Jansen and W.H. Petrich, eds., 6093, 609309 (SPIE, 2006).

Conférences internationales

1. N. Sandeau, D. Gachet, P.-F. Lenne, H. Rigneault and H. Giovannini, “Radiation pattern and image formation in coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy”, *Focus On Microscopy 2005*, Jena, Germany, March 2005 (poster).

-
2. H. Rigneault, N. Djaker, D. Gachet, N. Sandeau, H. Giovannini and P.-F. Lenne, “Image formation in Coherent Anti-stokes Raman Scattering microscopy”, *IOP Physics 2005 - A century after Einstein*, Warwick, UK, April 2005 (poster).
 3. H. Rigneault, N. Djaker, N. Sandeau and D. Gachet, “Refractive effect in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering microscopy”, *Photonics West - BIOS 06*, San Jose, USA, January 2006 (oral)
 4. D. Gachet, N. Sandeau and H. Rigneault, “Influence of the Raman depolarization ratio on radiation pattern in coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy”, *1st Annual meeting of the European Optical Society*, Paris, France, October 2006 (poster).
 5. D. Gachet, F. Billard, N. Sandeau, N. Djaker and H. Rigneault, “Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy near boundaries”, *9th French-Israeli Symposium on Non-linear & Quantum Optics*, Les Houches, France, February 2007 (oral).
 6. D. Gachet, F. Billard, N. Sandeau and H. Rigneault, “Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy (CARS) image contrast at interfaces : evidence of interference effects”, *Focus On Microscopy 2007*, Valencia, Spain, April 2007 (oral).

Conférences nationales

1. N. Sandeau, D. Gachet, P.-F. Lenne, H. Giovannini and H. Rigneault, “Diagrammes de rayonnement en microscopie CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)”, *Horizons de l'optique 2005*, Chambéry, France, November 2005 (poster).
2. N. Djaker, D. Gachet, N. Sandeau, P.-F. Lenne and H. Rigneault, “Effets Réfractifs en Microscopie par diffusion Cohérente Raman (CARS)”, *Horizons de l'optique 2005*, Chambéry, France, November 2005 (poster).
3. D. Gachet, N. Djaker, N. Sandeau and H. Rigneault, “Microscopie vibrationnelle CARS : imager le vivant sans marqueurs”, *1^{ères} Journées d'Imageries Optiques Non Conventionnelles*, ESPCI, Paris, France, April 2006 (oral).
4. F. Billard, D. Gachet, N. Djaker, N. Sandeau and H. Rigneault, “Physical aspects and application of Coherent Anti-stokes Raman Scattering (CARS) microscopy”, *Journée SFO club Photonique et Sciences du Vivant*, ESPCI, Paris, France, November 2006 (poster).
5. F. Billard, D. Gachet, N. Djaker, N. Sandeau and H. Rigneault, “Aspects physiques et applications de la microscopie Raman stimulée CARS”, *Horizons de l'Optique 2007*, Grenoble, July 2007 (poster).

Table des matières

Introduction	14
1 Microscopie CARS : un état de l'art	16
1.1 De la diffusion CARS	16
1.1.1 La diffusion Raman	16
1.1.2 CARS : un effet non-linéaire du troisième ordre	17
1.1.3 CARS en tant qu'outil spectroscopique	21
1.2 La diffusion CARS en microscopie	21
1.2.1 Deux montages "historiques"	21
1.2.2 CARS : un processus non-linéaire résonant et cohérent	21
1.2.3 Les microscopies CARS, Raman et de fluorescence : une comparaison	22
1.2.4 Modes d'imagerie en microscopie CARS	23
1.2.5 Des sources adaptées à la microscopie CARS	24
1.2.6 Vers une sélectivité vibrationnelle : augmentation du contraste en microscopie CARS	25
1.3 Vers une sélectivité moléculaire : la microspectrométrie CARS	27
1.3.1 Introduction	27
1.3.2 Sources cohérentes pour la microspectrométrie CARS	27
1.3.3 Reconnaissance moléculaire en microspectrométrie CARS	29
1.4 Conclusion	31
2 Génération du signal en microscopie CARS	32
2.1 CARS, un processus de diffusion cohérent	32
2.1.1 Polarisation CARS induite	33
2.1.2 Comportement spectral du tenseur $\chi^{(3)}$	36
2.2 Diagrammes de rayonnement en microscopie CARS	42
2.2.1 Émission dipolaire	43
2.2.2 Génération du signal anti-Stokes et accord de phase	43
2.2.3 Structure spatiale de l'excitation en microscopie	45
2.2.4 Structure spatiale de la polarisation induite	51
2.2.5 Diagrammes de rayonnement	55
2.2.6 L'influence du coefficient de dépolarisation Raman	61
2.3 Conclusion	66

3	Imagerie CARS aux interfaces	76
3.1	Génération du signal anti-Stokes au voisinage d'une interface transverse	76
3.1.1	Introduction	76
3.1.2	Décomposition de l'interface en deux milieux équivalents	77
3.1.3	Signaux Epi-CARS et Fwd-CARS générés au niveau de l'interface	78
3.1.4	Contraintes expérimentales pour l'obtention de spectres Raman purs . .	83
3.2	Contraste d'une interface axiale au voisinage d'une résonance vibrationnelle . .	84
3.2.1	Introduction	84
3.2.2	Modèle analytique unidimensionnel	85
3.2.3	Modèle numérique tridimensionnel	89
3.2.4	Expériences réalisées	90
3.2.5	Discussion et conclusion	95
3.3	Conclusion	97
4	CARS en cavité : une étude théorique	112
4.1	Exaltation du signal anti-Stokes en microscopie et spectroscopie CARS : intro- duction	112
4.2	Processus de diffusion CARS et environnement électromagnétique	113
4.2.1	Environnement électromagnétique et émission photonique	113
4.2.2	Processus de diffusion CARS et structures résonantes	114
4.2.3	Émission photonique dans une cavité Fabry-Perot	115
4.3	Étude théorique de la génération du signal anti-Stokes dans une cavité Fabry- Perot : introduction et méthode de calcul	116
4.3.1	Configuration étudiée	116
4.3.2	Structure de la cavité Fabry-Perot	116
4.3.3	Méthode des dipôles images	117
4.3.4	Expression analytique du champ rayonné le long de l'axe optique et passage à un volume d'excitation équivalent	122
4.4	Diagrammes de rayonnement et exaltation du signal anti-Stokes en cavité en fonction de la taille de l'émetteur	130
4.4.1	Dimensions du volume d'excitation	130
4.4.2	Passage d'un diagramme de rayonnement unidirectionnel aux signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité	131
4.4.3	Diagrammes de rayonnement d'un émetteur de dimension axiale variable placé dans une cavité Fabry-Perot	133
4.4.4	Flux des signaux générés par un émetteur de dimension axiale variable placé dans une cavité Fabry-Perot	134
4.5	Diagrammes de rayonnement des signaux anti-Stokes générés dans une cavité Fabry-Perot en fonction de l'épaisseur de la cavité	138
4.5.1	Épaisseur optique de la cavité et pics d'émission angulaires	138
4.5.2	Désaccord de l'épaisseur optique de la cavité à la résonance et dia- grammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS	139
4.5.3	Exaltation des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS par une cavité Fabry- Perot	142
4.6	Influence du décentrage du volume d'excitation dans la cavité Fabry-Perot sur les diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes	146

4.6.1	Influence du décentrage de l'objet dans une cavité d'épaisseur optique fixée	147
4.7	Conclusion	147
5	CARS en cavité : étude expérimentale	150
5.1	Montage expérimental	150
5.1.1	Cavité Fabry-Perot utilisée	150
5.1.2	Injection des faisceaux pompe et Stokes	152
5.1.3	Détection du signal anti-Stokes	153
5.1.4	Positionnement des faisceaux excitateurs dans la cavité	153
5.1.5	Choix du milieu émetteur et longueurs d'onde de travail	153
5.1.6	Métrologie de l'épaisseur optique de la cavité	155
5.2	Épaisseur optique de travail pour la cavité Fabry-Perot : quelques calculs préliminaires	157
5.3	Flux anti-Stokes collecté en fonction de l'épaisseur de cavité	161
5.3.1	Protocole expérimental	161
5.3.2	Modulation et forme du signal anti-Stokes	161
5.4	Diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes en cavité	164
5.4.1	Protocole expérimental	165
5.4.2	Modification des diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS par la cavité Fabry-Perot	166
5.5	Diffusion CARS dans une cavité Fabry-Perot et phénomène d'oscillation à la fréquence anti-Stokes	169
5.5.1	Protocole expérimental	169
5.5.2	Dépendance des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS vis-à-vis des puissances d'excitation pompe et Stokes	170
5.6	Étude de l'exaltation du signal anti-Stokes en cavité	170
5.6.1	Protocole expérimental	172
5.6.2	Exaltation des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS en cavité	172
5.6.3	Prise en compte phénoménologique des pertes introduites par la cavité	175
5.7	Conclusion	176
	Conclusion et perspectives	180
A	Analyse spectrale du tenseur $\chi^{(3)}$	182
A.1	Préliminaire	182
A.2	Points d'intérêt	183
A.2.1	Pic et creux d'intensité CARS	183
A.2.2	Maximum de la phase du tenseur $\chi^{(3)}$	184
A.2.3	Résonance Raman	185
A.2.4	Hors-résonance	186
A.3	Extraction du paramètre η à partir des pic et creux d'intensité CARS	186
B	Étude des phases des champs anti-Stokes émis par les milieux formant une interface transverse	188
B.1	Notations	188

B.2	Expression du champ anti-Stokes émis par le milieu équivalent homogène infini - Sous-problème α_1	189
B.3	Expressions des champs anti-Stokes émis par les milieux équivalents homogène semi-infinis - Sous-problèmes α_2 et β_2	190
B.4	Relation de phase entre les champ anti-Stokes émis dans les problèmes α_1 , α_2 et β_2	191
C	Génération du signal anti-Stokes au voisinage d'une interface transverse : étude vectorielle	194
C.1	Introduction et notations	194
C.2	Champ anti-Stokes généré au voisinage de l'interface - Cas du problème α . . .	195
C.3	Champ anti-Stokes généré au voisinage de l'interface - Cas du problème β . . .	196
C.4	Propriétés des polarisations non-linéaires induites dans les milieux 1 et 2 . . .	196
C.5	Intensité anti-Stokes générée au voisinage de l'interface - Cas du problème α . .	197
C.6	Intensité anti-Stokes générée au voisinage de l'interface - Cas du problème β . .	198
C.7	Différence des intensités anti-Stokes générées au voisinage de l'interface obtenues pour les problèmes α et β	199
D	Modèle analytique unidimensionnel de scan	202
D.1	Expression analytique de l'intensité anti-Stokes lors du balayage d'une interface axiale	202
D.2	Condition sur les modules et phase de la repartition non-linéaire m pour que l'intensité anti-Stokes exhibe un creux spatial	204
E	Champs émis par une cavité en incidence normale	206
E.1	Champ électromagnétique émis en incidence normale par un dipôle placé dans une cavité Fabry-Perot plane	206
E.1.1	Introduction et notations	206
E.1.2	Contribution des images paires au champ rayonné total	209
E.1.3	Contribution des images impaires au champ rayonné total	210
E.1.4	Expression du champ rayonné total	211
E.2	Résonances et anti-résonances de la cavité en incidence normale	212
F	Interféromètre de Fabry-Perot : relations utiles	216
F.1	Expression de la fonction d'Airy	216
F.2	Intervalle spectral libre et épaisseur optique de l'interféromètre	217
F.3	Largeur spectrale des pics de transmission	219
F.4	Expression de la finesse et du facteur de qualité d'une cavité Fabry-Perot	221
	Bibliographie	234

Introduction

La microscopie optique est un outil de choix pour les biologistes dans l'étude de systèmes *in vivo*. Relativement peu invasive¹, elle donne accès à des informations statiques ou dynamiques avec des résolutions spatiales de l'ordre du micromètre. Au cours des dernières décennies, l'émergence de la microscopie de fluorescence a révolutionné l'étude du fonctionnement cellulaire. Néanmoins, certains écueils de cette technique (toxicité, phénomène de photo-blanchiment) ont poussé à la recherche de sources de contraste non-invasives. L'emploi de la microspectrométrie Raman dans l'analyse chimique de systèmes vivants représente une alternative qui n'est toute fois pas suffisant, compte tenu des longs temps d'acquisition du signal requis.

En parallèle, l'introduction de techniques non-linéaires, telles la génération de seconde ou de troisième harmonique, permet de s'affranchir de tout marquage, sans toutefois donner accès à une information spécifique chimiquement. En 1982, puis, plus récemment, en 1999, il a été proposé d'utiliser la technique non-linéaire "CARS" (acronyme anglais pour "Coherent anti-Stokes Raman scattering"²) en microscopie pour obtenir des images dont le contraste est basé sur la présence de modes vibrationnels intramoléculaires particuliers. Une telle technique rend inutile le marquage des échantillons observés et donne le même type d'information qu'en microspectrométrie Raman, avec l'avantage d'être beaucoup plus sensible que cette dernière.

Néanmoins, le processus de diffusion CARS souffre encore d'un manque de sensibilité vis-à-vis des techniques de fluorescence linéaire et il n'est pas intrinsèquement affranchi de bruit (ce qui diminue sa spécificité vis-à-vis des modes vibrationnels ciblés). Au cours des six dernières années (2002-2007), un effort tout particulier a été réalisé afin d'améliorer la sensibilité et/ou la spécificité de la microscopie CARS, au prix d'arrangements expérimentaux parfois complexes. Néanmoins, toutes les solutions proposées dans ces voies exploitent la richesse physique du processus de diffusion CARS (qui est un effet à la fois cohérent et résonant).

Le présent manuscrit se donne pour objectif d'approfondir la connaissance d'un certain nombre de ces effets, à savoir la génération du signal au voisinage des interfaces et de structures résonantes. D'une part, les interfaces d'un objet jouent un rôle particulier en tant que frontières avec le monde extérieur. Nous montrons comment les propriétés de l'objet et du monde environnant modifient la génération du signal au voisinage de leur interface commune. D'autre part, les structures résonantes sont connus pour augmenter l'efficacité d'émission photonique

¹Si nous la comparons aux techniques de microscopie électronique par exemple.

²À la différence d'autres acronymes du type "LASER", il est préférable de rentrer l'expression "Coherent anti-Stokes Raman scattering" plutôt que "CARS", lors d'une recherche avec Google, sous peine de se voir proposé achat, vente ou location de voitures, tous kilométrages confondus.

pour de nombreux processus linéaires et non-linéaires. Nous étudions dans ce manuscrit l'effet de l'introduction d'une structure optique résonante simple (ici une cavité Fabry-Perot plane) sur le processus d'émission par diffusion CARS.

À ces fins, le manuscrit est construit comme suit.

1. Le premier chapitre présente le processus de diffusion non-linéaire CARS sous un aspect historique. Il donne les bases nécessaires pour comprendre le principe de la microscopie et de la microspectrométrie CARS et dresse un état de l'art des différentes solutions technologiques proposées et utilisées. Cette partie se justifie largement par l'abondance de la littérature publiée depuis 1999, année de renaissance de la microscopie CARS. Le lecteur déjà familier avec le processus de diffusion CARS pourra se rendre directement au chapitre 2.
2. Le chapitre 2 présente un modèle vectoriel de la génération du signal en microscopie CARS. Nous introduisons en particulier dans l'étude la composante axiale des champs excitateurs. Nous montrons comment le coefficient de dépolarisation Raman des modes vibrationnels étudiés entre en ligne de compte dans le problème traité et étudions son influence sur les diagrammes de rayonnement du signal.
3. Le chapitre 3 s'intéresse à la génération du signal en microscopie au voisinages d'interfaces transverses et axiales. Nous montrons comment extraire simplement des spectres Raman au voisinage d'un couple d'interfaces transverses et nous menons une étude du contraste d'une interface axiale au voisinage d'une résonance vibrationnelle. Ces études illustrent l'originalité du processus de diffusion CARS, effet à la fois cohérent et résonant.
4. Les chapitres 4 et 5 s'intéressent à la génération théorique (chapitre 4) et expérimentale (chapitre 5) du signal dans une cavité résonante Fabry-Perot. Nous montrons théoriquement et expérimentalement comment l'introduction de cette cavité exalte le signal et modifie son diagramme de rayonnement.
5. Enfin, une série d'annexes vient compléter le manuscrit. En particulier, nous développons certains calculs relatifs à l'émission du champ anti-Stokes au voisinage d'interfaces, qu'il aurait été fastidieux d'insérer directement dans le texte.

Chapitre 1

La diffusion CARS en microscopie et microspectrométrie, un état de l’art

Depuis sa renaissance en 1999 [3], un intérêt croissant s’est porté sur la microscopie CARS. Ces dernières années ont vu en particulier l’essor de la “microspectrométrie CARS”, combinaison des techniques de microscopie et spectroscopie CARS. La microscopie et la microspectrométrie CARS sont potentiellement puissantes lorsqu’il s’agit de cibler spectralement et spatialement des modes vibrationnels particuliers et/ou de procéder à l’identification moléculaire à des échelles micro et nanométriques. Il semblait opportun de faire un tour d’horizon des derniers développements intervenus dans ces deux domaines. À ces fins, nous adopterons une démarche progressive. Nous commencerons par introduire la diffusion Raman, et montrerons en quoi il représente un outil spectroscopique puissant. Puis, nous focaliserons notre attention sur la diffusion CARS proprement dite. Nous donnerons les éléments de physique nécessaires à sa compréhension et décrirons son utilisation dans le cadre de la spectroscopie. Ensuite, nous nous pencherons sur son emploi en microscopie. En particulier, nous nous efforcerons de situer la technique par rapport aux autres techniques de microscopie non-linéaire ainsi qu’aux microscopies de fluorescence et Raman. Dans les deux dernières parties, nous porterons notre regard sur les microscopes et microspectromètres CARS proprement dit. En particulier, nous examinerons les différentes sources cohérentes développées spécifiquement pour ces deux applications et nous ferons le tour des méthodes développées pour améliorer la sensibilité et la spécificité de ces techniques. Ce chapitre sera donc volontairement axé sur des aspects physiques et technologiques, aux dépens d’aspects plus “biologiques”, auxquels une littérature abondante est consacrée (voir par exemple les travaux réalisés par l’équipe de X.S. Xie à Harvard University [4] et de J.-X. Cheng à Perdue University [5], ainsi que le manuscrit de thèse de Nadia Djaker [1]).

1.1 De la diffusion CARS

1.1.1 La diffusion Raman

C’est en 1928 que les Indiens C.V. Raman et K.S. Krishnan publièrent un article [6] qui aurait des répercussions un demi-siècle plus tard aussi bien en spectroscopie que dans le domaine des télécommunications. En focalisant, à travers un télescope, la lumière solaire dans diverses substances moléculaires liquides, ils mirent en évidence un phénomène de diffusion lumineux

inélastique : un décalage fréquentiel peut être observé entre les photons incidents et certains photons diffusés. Ce décalage, appelé “décalage Raman”, est spécifique de la substance éclairée. Rappelons-nous qu’un édifice moléculaire est le siège de nombreuses vibrations et rotations interatomiques¹. Ces “modes rovibrationnels” possèdent une énergie propre (qui est quantifiée) qu’il leur est possible d’échanger avec leur environnement (les photons entre autres). Le décalage Raman d’un mode est la signature spectrale de cet échange avec la lumière. Ce décalage se fait vers le rouge (on parle de diffusion “Stokes”) ou vers le bleu (diffusion “anti-Stokes”), selon le sens de transfert de l’énergie entre le photon et le mode. Dans le premier cas, la molécule passe de son niveau fondamental ($V=0$) à un niveau vibrationnel ($V=1$) en prenant de l’énergie au photon, quand, dans le second cas elle passe d’un niveau vibrationnel ($V=1$) à son niveau fondamental² ($V=0$). Ces deux processus sont rappelés sur la figure 1.1 (a,b).

L’effet Raman est un puissant outil spectroscopique car lorsqu’une substance moléculaire est éclairée avec une source monochromatique et que le spectre de diffusion est enregistré, il est alors possible de remonter à la composition de la substance³. En effet, les décalages Raman sont propres aux modes rovibrationnels et, par conséquent, aux liaisons entre les atomes composant la substance étudiée. Cependant, dû à une très faible section efficace de diffusion, le nombre de photons diffusés par processus Raman est faible. Sa mise en oeuvre en spectroscopie nécessite donc des sources d’excitation monochromatiques puissantes et fut limitée jusqu’à l’avènement du laser en 1960 [7]. Très vite, son utilisation fut proposée en microscopie⁴ [8]. Elle trouve maintenant de nombreuses applications en sciences des matériaux et en biologie [9].

1.1.2 CARS : un effet non-linéaire du troisième ordre

L’apparition du laser et les débuts de l’optique non-linéaire

L’apparition du laser ouvrit aussi la voie à l’optique non-linéaire. En 1961, P.A. Frenkel et ses collègues [10] démontrèrent pour la première fois la génération de second harmonique (SHG⁵) dans un cristal de quartz. La même année, W. Kaiser et C.G.B. Garrett [11] générèrent de la fluorescence excitée à deux photons (TPEF⁶) dans un cristal de $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$. En 1962, Eckhardt et *al.* [12] observèrent de la diffusion Raman stimulée (SRS⁷) dans divers liquides organiques (le diagramme énergétique de ce processus est rappelé sur la figure 1.1 (c)). En 1965, P.D. Maker et R.W. Terhune [13] étudièrent théoriquement et expérimentalement les effets non-linéaires du troisième ordre. Parmi ceux-ci figure en particulier un mélange à quatre ondes résonant⁸ qui peut être décrit comme suit : lorsque deux faisceaux monochromatiques

¹Nous parlerons dans la suite de ce manuscrit de “modes rovibrationnels” et plus particulièrement de “modes vibrationnels”, les modes étudiés dans le contexte de ce travail étant principalement des modes de vibrations.

²Il faut noter que, dû à la statistique de Boltzmann, à température ambiante, le niveau fondamental est toujours beaucoup plus peuplé que les niveaux vibrationnels. À température ambiante, le processus de diffusion “anti-Stokes” est donc beaucoup moins probable que le processus de diffusion “Stokes”.

³Il faut noter que la spectroscopie Raman apporte des informations similaires à celles obtenues en spectroscopie d’absorption infrarouge. Cependant, selon les symétries des modes rovibrationnels étudiés, certains modes sont “actifs” uniquement en spectroscopie Raman et vice-versa.

⁴On parle aussi de “microspectrométrie Raman”

⁵Pour “Second Harmonic Generation”.

⁶Pour “Two-Photon Excited Fluorescence”.

⁷Pour “Stimulated Raman Scattering”.

⁸Cet effet n’est à l’époque par encore appelé CARS. Notons la richesse du vocabulaire associé dans la littérature à cet effet : “CARS”, “Three-Wave Mixing (TWM)”, “Four-Wave Mixing (FWM)”.

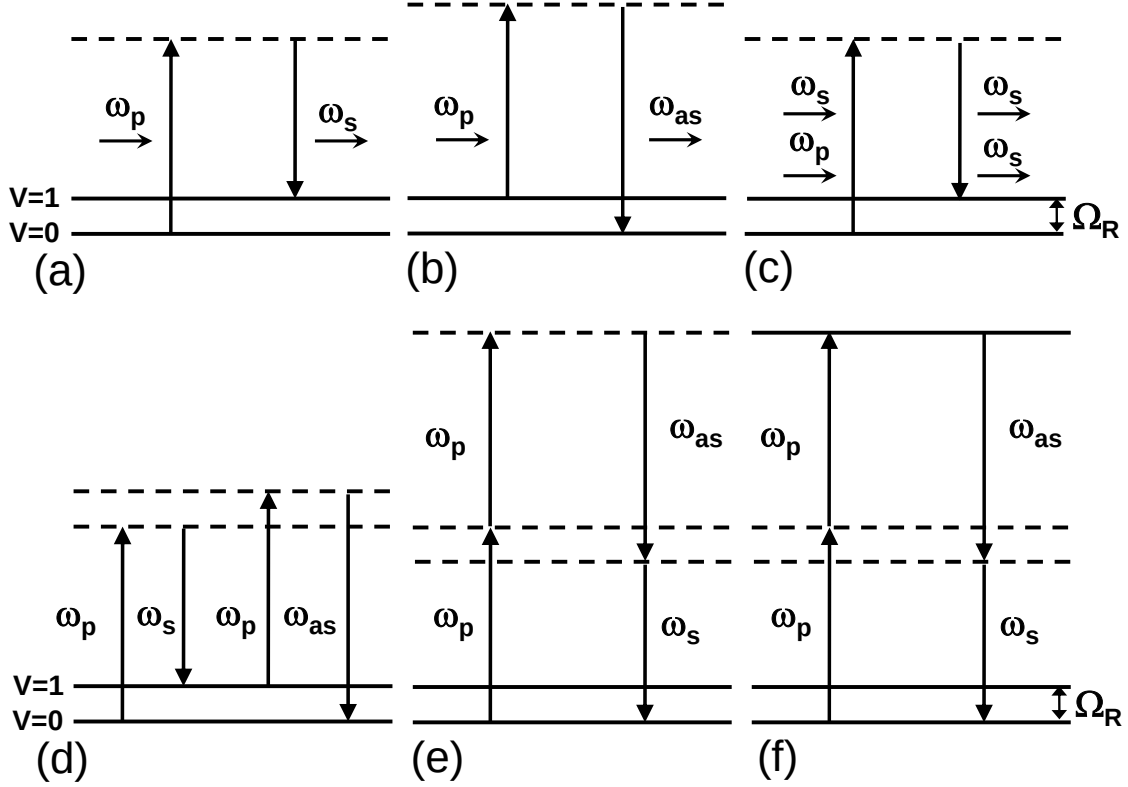


FIG. 1.1 – Mécanismes de diffusion Raman. (a) Diffusion Stokes spontanée. (b) Diffusion anti-Stokes spontanée. (c) Diffusion Raman stimulée (SRS). (d) Diffusion CARS résonante. (e) Diffusion CARS non-résonante. (f) Diffusion CARS non-résonante exaltée électroniquement. Le niveau $V = 0$ est le niveau fondamental et le niveau $V = 1$ un des niveaux vibrationnels de la molécule (de pulsation vibrationnelle associée Ω_R). ω_p , ω_s et ω_{as} sont les pulsations des ondes “pompe”, “Stokes” et “anti-Stokes” mises en jeu dans ces processus de diffusion. Les lignes horizontales continues représentent des états réels de la molécule et les lignes hachées des états virtuels.

et cohérents de fréquences respectives ν et $\nu - \Delta$ interagissent dans un milieu matériel, un signal cohérent à la fréquence $\nu + \Delta$ est généré ; ce signal est exalté lorsque le milieu possède un mode Raman actif à la fréquence Δ . Sur la figure 1.1 (d) est schématiquement représenté cet effet. Les pulsations Ω_R , ω_p , ω_s et ω_{as} correspondent respectivement aux fréquences Δ , ν , $\nu - \Delta$ et $\nu + \Delta$ données par Maker et Therune. Les faisceaux excitateurs sont alors appelés “Pompe” et “Stokes”, et le faisceau généré est appelé “anti-Stokes”, par référence au vocabulaire employé en spectroscopie Raman. Nous adoptons la notation suivante : Ω désigne la différence des pulsations pompe et Stokes selon $\Omega = \omega_p - \omega_s$. Lorsque $\Omega = \Omega_R$, le signal anti-Stokes est exalté (voir la figure 1.2 (b)).

La diffusion CARS vue dans les domaines spectral et temporel

Lorsque $\Omega = \Omega_R$, cet effet, que nous appellerons “diffusion CARS” dans la suite du manuscrit, peut être vu comme la succession de deux processus élémentaires successifs [14].

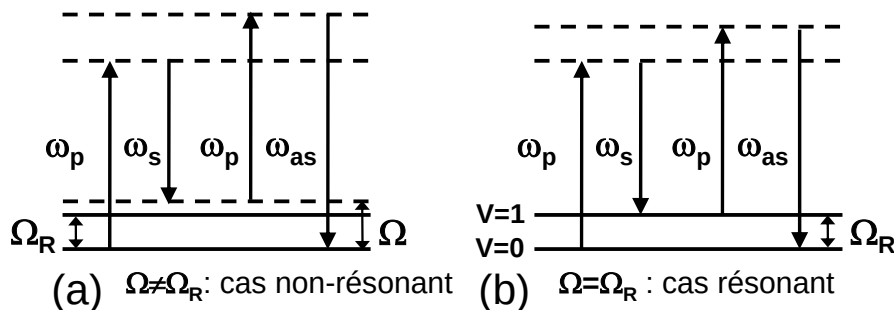


FIG. 1.2 – Exaltation du signal anti-Stokes par excitation d’un mode vibrationnel de pulsation Ω_R associée. Lorsque la différence des pulsations $\Omega = \omega_p - \omega_s$ n’égale pas Ω_R (a), le signal anti-Stokes est généré avec une certaine intensité. Lorsque $\Omega = \Omega_R$, le système est porté à résonance (b) et le niveau de signal anti-Stokes est exalté.

- Dans la première étape, les faisceaux aux pulsations ω_p et ω_s peuplent le niveau vibrationnel $V = 1$ par diffusion Raman stimulée. Dans le domaine temporel, la superposition de ces deux faisceaux donne lieu à une modulation du champ caractérisée par une porteuse et son enveloppe. En particulier, l’enveloppe oscille à la pulsation $\Omega = \omega_p - \omega_s$ (voir la figure 1.3 (b,d)), c’est-à-dire à la pulsation de vibration Ω_R . Le mode vibrationnel est ainsi excité, de la même manière que l’on pousse une balançoire à sa fréquence d’oscillation propre.
- Dans la seconde étape, un troisième faisceau à la pulsation⁹ ω_p sonde le niveau vibrationnel $V = 1$ par diffusion anti-Stokes.

En ce sens, CARS est une technique pompe-sonde, le signal anti-Stokes donnant des informations sur le niveau vibrationnel $V = 1$. Si nous considérons des champs pompe et Stokes monochromatiques, seul le niveau vibrationnel de pulsation associée Ω_R est peuplé (voir la figure 1.3 (a,b)). Si maintenant nous considérons la largeur spectrale des champs excitateurs (voir la figure 1.3 (c,d)), le train d’impulsions induit possède, dans le domaine temporel, une durée finie qui conduit dans le domaine spectral à un élargissement de l’excitation (en d’autres mots, il devient possible d’exciter des modes à des pulsations autres que Ω_R).

Contributions résonante et non-résonante au signal anti-Stokes

Il est ici utile de donner quelques précisions sur la génération du signal anti-Stokes par effet CARS. Comme le montrèrent Maker et Therune, qu’un mode vibrationnel de pulsation Ω_R soit présent ou non dans l’échantillon irradié aux pulsations ω_p et ω_s , il y a toujours génération du signal anti-Stokes à la pulsation ω_{as} . Dans le premier cas, on parle de diffusion résonante (ou spécifique), dans le second, de diffusion non-résonante (ou non-spécifique). Les diagrammes énergétiques associés à ces deux contributions sont donnés par la figure 1.1 (d,e). Dès qu’un niveau réel est impliqué dans ce processus non-linéaire, le signal à la pulsation ω_{as} est exalté (voir les figures 1.1 (d,f)). Bien que générées à la même pulsation, ces deux contributions se distinguent l’une de l’autre sur trois points au moins (sur lesquels nous reviendrons largement

⁹En pratique, il s’agit du même faisceau que le premier faisceau à la fréquence ω_p .

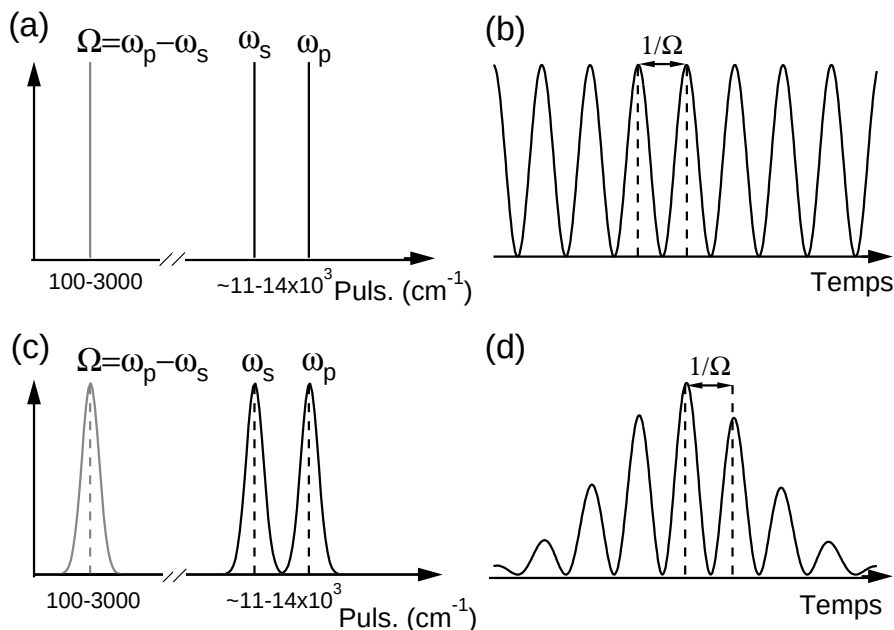


FIG. 1.3 – Résultante de l'interférence entre deux champs cohérents oscillants aux pulsations ω_p et ω_s dans les domaines spectral (a,c) et temporel (b,d). Les champs sont monochromatiques (a,b) ou possèdent une largeur spectrale non-nulle (c,d). Sur les graphiques dans le domaine temporel n'est représentée que l'enveloppe des intensités résultantes.

dans la suite du manuscrit).

1. Les amplitudes complexes associées des champs anti-Stokes associés aux contributions résonante et non-résonante sont déphasées l'une par rapport à l'autre.
2. Lorsque les champs pompe et Stokes ne sont pas colinéaires, les champs anti-Stokes associés aux contributions résonante et non-résonante ne sont pas polarisés selon les mêmes directions¹⁰.
3. Lorsqu'un niveau vibrationnel est peuplé de manière cohérente (c'est ce qui se passe lors de la génération résonante du signal anti-Stokes), la cohérence est conservée durant un laps de temps T_2 ¹¹ (de l'ordre de quelques picosecondes à une dizaine de picosecondes en phase liquide ou solide). Ceci signifie que, lors d'un processus de diffusion CARS, si le deuxième photon pompe arrive dans un laps de temps inférieur à T_2 après que le niveau vibrationnel ($V=1$) a été peuplé, le signal anti-Stokes est efficacement généré. Lorsque le niveau vibrationnel ($V=1$) n'existe pas (dans le cas de la génération non-résonante du signal anti-Stokes), ce laps de temps T_2 est considérablement réduit (quelques centaines de femtosecondes typiquement) et par conséquent, à temps d'arrivée du second photon pompe constant, le signal anti-Stokes non-résonant est éliminé.

¹⁰Cet effet est intrinsèquement lié à l'existence d'un "coefficient de dépolarisation Raman", dont nous reparlerons dans la partie 2.2.6.

¹¹Appelé "temps de décohérence".

1.1.3 CARS en tant qu’outil spectroscopique

En 1973, P.R. Regnier et J.P.-E. Taran proposèrent pour la première fois son utilisation en spectroscopie pour effectuer des mesures de concentration dans des gaz [15]. Un an plus tard, Byer et *al.* [16] effectuèrent des mesures fines de concentration de liquides incorporés dans des mixtures¹². La technique permet d’obtenir les mêmes informations qu’en spectroscopie Raman, mais elle présente l’avantage d’une plus grande section efficace de diffusion (due à la cohérence de cet effet¹³) et donc d’un signal accru. En outre, le signal anti-Stokes étant décalé vers le bleu par rapport aux sources d’excitation, il n’est pas parasité par une éventuelle fluorescence linéaire¹⁴ du milieu étudié¹⁵. Dans un registre légèrement différent, l’effet CARS fut utilisé pour l’étude de phonons et de polaritons¹⁶ en phase solide, pour la première fois en 1969 dans le phosphure de gallium GaP [17], puis en 1972 dans le niobate de lithium LiNbO₃ [18] et le diamant [19]. Remarquons aussi que, jusqu’à présent, la diffusion CARS a été un outil remarquable pour caractériser des températures de flamme [20].

1.2 La diffusion CARS en microscopie

1.2.1 Deux montages “historiques”

C’est en 1982 que Duncan et *al.* [21] proposèrent l’utilisation de la diffusion CARS en microscopie. Il s’agissait de cartographier spatialement un mode vibrationnel d’intérêt. Dans la configuration proposée, les échantillons furent excités de manière non-colinéaire par des faisceaux issus de lasers à colorant délivrant des impulsions picoseconde. Cependant, le montage réalisé souffrait d’un manque de sensibilité et d’une résolution spatiale limitée. En 1999, Zumbusch et *al.* [3] démontrèrent un microscope CARS “amélioré”, basé sur des sources lasers femtoseconde solides, plus stables. En outre, l’excitation colinéaire permet un gain notable de résolution spatiale.

1.2.2 CARS : un processus non-linéaire résonant et cohérent

Au cours des vingt dernières années, d’autres techniques non-linéaires furent introduites en microscopie, les plus couramment utilisées étant la fluorescence par absorption à deux photons (TPEF) [22], la génération de seconde (SHG) [23] ou de troisième harmonique (THG¹⁷) [24]. Ces techniques peuvent se classer en deux catégories :

1. Les effets résonants. C’est le cas de la microscopie TPEF. La fluorescence n’est efficacement générée que si les photons excitateurs sont spectralement adaptés au spectre d’absorption à deux photons des marqueurs fluorescents (pour peu que ce spectre d’absorption ne soit pas trop large par rapport au spectre du laser d’excitation). Le signal généré est donc spécifique à ces marqueurs.

¹²L’acronyme “CARS”, pour Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy, est ici pour la première fois employé dans la littérature.

¹³Nous reviendrons plus tard dans la manuscrit sur ce point.

¹⁴La fluorescence linéaire, ou “fluorescence excitée à un photon”, est décalée spectralement vers le rouge par rapport à l’excitation. Dans le cas d’un processus de fluorescence non-linéaire, excité à deux photons par exemple, ce décalage s’opère vers le bleu.

¹⁵Ce qui est particulièrement avantageux pour l’étude d’échantillons biologiques marqués ou autofluorescents.

¹⁶Leurs fréquences de vibration sont dans le même domaine fréquentiel que les vibrations intramoléculaires.

¹⁷Pour “Third Harmonic Generation”.

2. Les effets cohérents. Une relation de phase déterministe existe entre le champ électrique du signal généré localement et les champs excitateurs locaux. C’est le cas des microscopies SHG et THG. Les signaux générés sont dépendants de la géométrie (taille et forme) des émetteurs. En particulier, les microscopies SHG et THG sont respectivement sensibles (i) aux milieux non-centrosymétriques [25, 26], (ii) aux interfaces [24, 27] et aux petits objets [28]. Par ailleurs, les longueurs d’onde d’excitation sont telles que les ondes fondamentale et harmonique ne provoquent aucune résonance électronique dans le milieu étudié.

La diffusion CARS est un processus original en microscopie non-linéaire car il fait à la fois partie de ces deux catégories¹⁸. En effet, lorsque la différence de fréquences des champs excitateurs pompe et Stokes coïncide avec une fréquence vibrationnelle du milieu étudié, les molécules présentes dans le milieu et qui possèdent ce mode vibrationnel passent par un état réel ($V = 1$) différent de leur état fondamental ($V = 0$). Le système est donc porté à résonance. Par ailleurs, le niveau vibrationnel ($V = 1$) est peuplé de manière cohérente par un processus d’émission stimulé puis sondé par un faisceau lui-même cohérent¹⁹ [14]. La cohérence est donc préservée tout au long du processus. Nous allons voir comment ces propriétés de résonance et de cohérence sont exploitées en microscopie CARS.

1.2.3 Les microscopies CARS, Raman et de fluorescence : une comparaison

Comme pour la microscopie Raman, un des attraits majeurs de la microscopie CARS est l’obtention d’une information “chimique” résolue spatialement sur les échantillons examinés. Cette information est obtenue en s’affranchissant du marquage nécessaire en microscopie de fluorescence²⁰ ou en utilisant des marqueurs moins invasifs que les marqueurs fluorescents [29]. Néanmoins, cette information n’est pas la même que celle obtenue en microscopie de fluorescence car, contrairement au signal de fluorescence, le signal CARS n’est pas spécifique à une molécule mais à un mode vibrationnel. Une molécule (un acide aminé ou une protéine par exemple) possède un grand nombre de modes vibrationnels. Pour que le signal anti-Stokes soit sélectif chimiquement, il s’agit (i) d’adresser un mode vibrationnel spécifique à la molécule d’intérêt que les molécules environnantes ne possèdent pas ou (ii) de cartographier dans le même temps plusieurs modes vibrationnels²¹. Les deux techniques sont donc complémentaires. Pour l’étude de systèmes biologiques, les microscopies CARS et TPEF sont d’ailleurs souvent couplées [4, 30, 31]. Néanmoins, la diffusion CARS est au final un processus élastique, ce qui signifie que le milieu étudié ne stocke pas d’énergie issue des sources d’excitations. Elle permet donc de s’affranchir du phénomène de photo-blanchiment propre aux techniques de fluorescence²². Par ailleurs, la microscopie CARS représente une réelle avancée si nous la comparons à la microscopie/microspectrométrie Raman.

¹⁸Nous verrons, dans le chapitre 3 de ce manuscrit, l’importance que revêt cette propriété lorsque l’image d’une interface est réalisée en microscopie CARS.

¹⁹Il faut que ce processus de sondage ait lieu dans un laps de temps typiquement inférieur au temps de décohérence T_2 de la molécule pour que la cohérence de la population soit conservée.

²⁰Il faut tout de même remarquer les efforts actuellement menés pour utiliser l’autofluorescence comme source de contraste, notamment en biologie.

²¹Ceci peut-être réalisé en utilisant une configuration “multiplexe” comme nous allons voir dans la suite de ce chapitre.

²²Néanmoins, ceci ne supprime pas l’apparition de photo-endommagements dus à des effets linéaires et non-linéaires concurrents [32, 33].

1. De même qu'en spectroscopie CARS, le signal collecté est beaucoup plus élevé qu'en microscopie Raman. Les temps d'acquisition des données sont donc réduits.
2. Le décalage spectral vers le bleu du signal anti-Stokes évite tout problème de fluorescence parasite (décalée spectralement vers le rouge si elle existe).
3. L'origine non-linéaire de l'effet CARS assure que le signal anti-Stokes n'est généré qu'au voisinage du foyer de l'objectif de focalisation des faisceaux excitateurs²³. Nul trou confocal n'est donc requis pour obtenir une résolution spatiale proche de la limite de diffraction.

1.2.4 Modes d'imagerie en microscopie CARS

Géométrie de l'excitation du signal anti-Stokes

En tant qu'effet non-linéaire cohérent, CARS doit vérifier une condition, dite "d'accord de phase"²⁴, pour que le signal anti-Stokes soit efficacement généré. Cette condition est la simple traduction de la conservation de la quantité de mouvement des photons pompe, Stokes et anti-Stokes qui interagissent dans la diffusion CARS. Pour rendre son utilisation en microscopie possible, l'effet CARS doit être compatible avec l'obtention d'une bonne résolution spatiale, ce qui implique que le signal anti-Stokes doit être efficacement généré lorsque le volume d'excitation est réduit. En 1975, Bjorklund démontra que l'effet CARS est favorablement généré dans une configuration "colinéaire", c'est-à-dire dans laquelle les faisceaux lasers pompe et Stokes incidents sont colinéaires [34]. Cette configuration fut pour la première fois mise en oeuvre par Zumbusch et *al.* [3], permettant ainsi, comme nous l'avons déjà écrit précédemment, de gagner en résolution par rapport au montage initialement proposé par Duncan et *al.* [21].

En 2000, Müller proposa une configuration BOXCARS [35], qui permet d'obtenir un volume d'excitation parallélépipédique, plus régulier que le volume en forme de grain de riz obtenu en configuration colinéaire, mais néanmoins plus difficile à mettre en oeuvre expérimentalement. Heinrich et *al.* [36, 37] démontrèrent un microscope CARS plein champ qui rend le balayage de l'échantillon inutile, au prix d'une complexité expérimentale accrue.

Par ailleurs, deux microscopes de champ proche CARS, basés sur l'utilisation d'une fibre optique ou d'une pointe de microscope à force atomique (AFM²⁵), furent respectivement proposés par Schaller et *al.* [38] et Ichimura et *al.* [39, 40].

Enfin, notons que des recherches sont actuellement menées pour développer des endoscopes utilisant la diffusion CARS en tant que source de contraste. Dans de tels dispositifs, une fibre optique assure à la fois le guidage des faisceaux laser d'excitation jusqu'à la zone étudiée et le guidage du signal recueilli localement. Pour le moment, seule la première fonctionnalité a été démontrée avec des lasers picoseconde injectés dans des fibres optiques monomode standard [41] ou à cristal photonique [42].

²³En ceci, elle possède la même caractéristique que les microscopies TPEF, SHG et THG.

²⁴Voir la partie 2.2.2 de ce manuscrit.

²⁵Pour "Atomic Force Microscope".

Temps d'acquisition du signal anti-Stokes

La configuration colinéaire est actuellement la plus utilisée. Pour des applications en biologie, le temps d'acquisition d'une image fait partie des paramètres clefs. Sur les premiers montages colinéaires, le balayage de l'échantillon était réalisé par le biais d'une translation *XYZ* piezoélectrique [3, 43] et le signal détecté au moyen de photodiodes à avalanche (APD²⁶) et par conséquent, le temps d'acquisition d'une image était prohibitif pour réaliser des études dynamiques de systèmes biologiques. Il fallait, par exemple, en 1999, plus de 5 min pour acquérir une image 512×512 pixels (ce qui correspond à un temps d'intégration par pixel d'environ 10 ms) [3]. L'introduction de scanners galvanométriques, combinés à des détecteurs analogiques, de type photomultiplicateur, permet de grandement diminuer les temps d'acquisition [44]. A titre de comparaison, il ne fallait, en 2002, plus que 10 s pour acquérir cette même image 512×512 pixels. Ultime avancée, en 2005, Evans et *al.* [31] construisirent un microscope CARS délivrant des images à une cadence vidéo (30 images par seconde).

1.2.5 Des sources adaptées à la microscopie CARS

Un microscope CARS nécessite plusieurs sources cohérentes (i) aux pulsations optiques ω_p et ω_s et (ii) synchronisées. De plus, l'effet CARS étant non-linéaire, l'efficacité de sa génération est conditionnée par l'utilisation de sources impulsionnelles. L'approche la plus directe consiste en l'utilisation d'une source femtoseconde, de la même manière qu'en microscopies TPEF, SHG et THG, couplée à un amplificateur (ou un oscillateur) paramétrique optique²⁷. Cette approche fut initialement utilisée par Zumbusch et *al.* [3]. Il faut néanmoins se rappeler que le signal anti-Stokes est à la fois généré de manières résonante et non-résonante. En phase liquide et solide, les modes vibrationnels possèdent une largeur spectrale comprise entre un et une dizaines de nombres d'onde (exprimés en cm^{-1}). L'utilisation d'impulsions relativement longues (dans notre cas dans le domaine nanoseconde), et donc de largeur spectrale inférieure à la largeur des raies Raman sondées, favorise la génération anti-Stokes de manière résonante mais moins efficace (les champs crêtes sont moins importants). A contrario, l'emploi d'impulsions ultra-courtes (ici dans le domaine femtoseconde) favorise l'émission non-résonante au dépend de l'émission spécifique. En effet, dans ce cas, la largeur spectrale des impulsions est supérieure à celle des raies Raman. Le meilleur compromis est alors obtenu en travaillant avec des impulsions picoseconde, de manière à ce que la largeur spectrale des impulsions soit comparable à la largeur des raies Raman étudiées [45]. Dans ce cas, le microscope CARS sert uniquement à localiser spatialement un mode vibrationnel particulier.

Hashimoto et *al.* furent les premiers à travailler en microscopie CARS avec des impulsions picoseconde [43]. Le montage expérimental utilisé se basait sur l'emploi d'un OPA couplé à un amplificateur régénératif fonctionnant en régime picoseconde. Pour cette raison, la bande spectrale accessible ($900\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) était relativement limitée pour des applications biologiques. Afin d'élargir la bande spectrale accessible, il fut proposé de travailler avec deux oscillateurs picoseconde, accordables en longueur d'onde et synchronisés électroniquement [45, 46, 47], permettant ainsi d'atteindre une bande spectrale comprise entre 500 et 3000 cm^{-1} . Pour circonvier aux lourdeurs inhérentes d'un tel système de synchronisation, un système laser picoseconde, basé sur l'emploi d'un OPO, délivrant deux longueurs d'onde, fut par la suite

²⁶Pour "Avalanche PhotoDiode".

²⁷Respectivement OPA et OPO pour "Optical Parametric Amplificator" et "Optical Parametric Oscillator".

construit [48] (bande spectrale accessible : $100-3700\text{ cm}^{-1}$).

1.2.6 Vers une sélectivité vibrationnelle : augmentation du contraste en microscopie CARS

Pour être exploitable, une image obtenue en microscopie doit posséder un bon contraste. En microscopie CARS, il s'agit de faire ressortir le signal spécifique au mode vibrationnel imagé par rapport au fond non-résonant. L'enjeu majeur ici est de disposer d'une technique sensible à des concentrations moléculaires très faibles.

Suppression du fond non-résonant

L'augmentation du contraste peut s'opérer en supprimant simplement le fond non-résonant. Pour cela, trois approches, majoritairement issues de techniques de spectroscopies CARS développées dans les années 70-80 peuvent être mises en oeuvre.

1. La première approche est connue sous le nom de "P-CARS" (pour "Polarisation CARS"). Dans cette configuration, un angle est introduit entre les polarisations rectilignes des faisceaux pompe et Stokes. Les contributions résonante et non-résonante au signal anti-Stokes sont alors polarisées dans deux directions différentes. La seconde contribution est éliminée par un polariseur correctement orienté après le volume d'excitation dans l'échantillon. Cette technique, initialement développée par Song et al. [49] en 1976 dans le cadre de la spectroscopie Raman cohérente, puis par Akhmanov et al. [50] en 1978, et Oudar et al. [51] en 1979, fut reprise en 2002 par Cheng et al. [52] en microscopie.
2. Dans la seconde approche, connue sous le nom de "T-CARS" (pour "Temporal CARS"), un délai τ est introduit entre les deux premiers photons (pompe et Stokes) et le second photon pompe. τ est supérieur au temps de déphasage $T_{2\text{elec}}$ électronique des niveaux virtuels mais est inférieur au temps de déphasage $T_{2\text{vib}}$ du mode vibrationnel sondé. Cette approche fut pour la première proposée en 1980 par Kamga et Sceats [53] dans le contexte de la spectroscopie CARS, puis appliquée à la microscopie en 2002 par Volkmer et al. [54].
3. En marge de ces deux techniques, Cheng et al. [45, 55] développèrent une méthode de suppression du fond non-résonant propre à la microscopie CARS en configuration colinéaire. Selon que les objets sont (i) petits ou (ii) grands devant les longueurs d'onde pompe et Stokes, le signal CARS est respectivement généré (i) à la fois dans le sens de propagation des faisceaux pompe et Stokes (en "avant"²⁸) et dans le sens contraire (en "arrière"²⁹) ou (ii) dans le sens de propagation des faisceaux pompe et Stokes uniquement. Lorsqu'un petit objet (devant les longueurs d'onde pompe et Stokes s'entend) immergé dans un solvant (vu comme un "grand" objet) est imagé, le signal anti-Stokes spécifique à l'objet est émis vers l'avant et l'arrière alors que le signal anti-Stokes du solvant est émis uniquement vers l'avant. Le signal détecté en arrière est alors spécifique au petit objet.

²⁸Mode de détection dénommé Forward-CARS ou F-CARS.

²⁹Mode de détection dénommé Epi-CARS ou E-CARS.

Excitation duale du signal anti-Stokes

Les techniques de suppression du fond non-résonant de type “P-CARS”, “T-CARS” ou “Epi-CARS” sont efficaces pour augmenter le contraste d’objets émettant intrinsèquement un fort signal anti-Stokes résonant, mais au prix d’une forte chute du signal résonant. Malheureusement, pour les objets n’émettant qu’un faible signal résonant, aussi bien du fait de la faiblesse du mode vibrationnel étudié que de leur faible concentration moléculaire, ces techniques ne permettent plus de les détecter. Afin de s’affranchir du fond non-résonant tout en gardant une très grande sensibilité vis-à-vis d’un mode vibrationnel particulier, une solution est d’exciter le signal anti-Stokes au moyen de trois faisceaux spectralement décalés. Dans une approche proposée en 2006 par Ganikhanov et *al.* [56], le signal anti-Stokes est généré au moyen de deux faisceaux pompe spectralement décalés et d’un faisceau Stokes. Une modulation rapide permet de basculer entre ces deux faisceaux pompe. Si le décalage spectral relatif vaut approximativement la largeur spectrale du mode vibrationnel d’intérêt, alors la modulation de fréquence opérée sur les faisceaux pompe se traduit par une forte (respectivement faible) modulation de signal anti-Stokes au voisinage (respectivement loin) de la résonance vibrationnelle. La même année, Burkacky et *al.* [57] introduirent un microscope CARS équipé de deux faisceaux pompe permettant de sonder deux modes vibrationnels en même temps et par la même occasion d’augmenter sensiblement la dynamique de détection de ces modes.

Détection hétérodyne de la partie résonante du signal anti-Stokes

Une autre méthode pour obtenir une très bonne sensibilité moléculaire est de mixer le signal anti-Stokes avec un champ extérieur cohérent (appelé “oscillateur local”) à la fréquence anti-Stokes. Cette technique, dénommée détection hétérodyne, fut initialement introduite en spectroscopie vibrationnelle RIKES³⁰ à la fin des années 70 [59]. En 2004 et 2006, Evans et *al.* [60, 61], suivant les travaux réalisés en spectroscopie CARS par Yacoby et *al.* [62], furent les premiers à introduire ce mode de détection en microscopie CARS. Dans la première version du montage, le signal issu de l’échantillon est mixé avec le signal non-résonant, issu d’un autre échantillon, jouant le rôle de l’oscillateur local. Dans la suite, ce montage fut grandement simplifié par l’emploi d’une fibre à cristal photonique, dans laquelle la propagation des faisceaux pompe et Stokes génère très efficacement, par un processus de mélange à quatre ondes, le champ anti-Stokes servant d’oscillateur local [63]. La partie résonante du signal anti-Stokes peut être extraite en modulant la phase de l’oscillateur local. La technique permet ainsi d’obtenir une très grande sensibilité à la présence de modes vibrationnels. En 2004, Marks et *al.* [64], proposèrent un schéma interférométrique similaire pour lequel l’oscillateur local est prélevé en sortie d’un OPA. En 2005, Greve et *al.* [65] proposèrent de modifier le montage “T-CARS” pour y adjoindre une détection hétérodyne du signal résonant, l’oscillateur local étant aussi dérivé d’un OPA.

³⁰Pour “Raman Induced Kerr Effect”. La technique fut initialement introduite par Heiman et *al.* [58]. C’est une technique non-linéaire, qui comme la diffusion CARS, met en jeu des modes vibrationnels.

1.3 Vers une sélectivité moléculaire : la microspectrométrie CARS

1.3.1 Introduction

Lorsque l'on travaille avec des modes vibrationnels forts, l'introduction de la diffusion CARS en microscopie permet de générer des images avec un contraste spécifique à ces modes. Néanmoins, dans le cadre d'un processus de reconnaissance moléculaire, cette information seule ne suffit pas et il est alors nécessaire d'obtenir une information spectrale "large bande", c'est-à-dire d'obtenir des spectres "Raman" résolus spatialement : on parle de "microspectrométrie CARS". Ceci est particulièrement important lorsque l'on veut identifier une espèce moléculaire particulière ou discriminer deux espèces voisines. Obtenir de telles informations requiert de (i) posséder des sources lumineuses capables d'exciter plusieurs modes vibrationnels à la fois et de (ii) pouvoir résoudre ces modes spectralement. Nous allons voir dans cette partie quelles sources cohérentes peuvent être utilisées à cet usage et quelles sont les techniques mises en oeuvre pour résoudre les modes excités.

1.3.2 Sources cohérentes pour la microspectrométrie CARS

Nous avons vu dans la partie 1.1.2 que plusieurs modes vibrationnels peuvent être efficacement excités en même temps si les faisceaux pompe et Stokes possèdent des largeurs spectrales suffisantes. Si les lasers pompe et Stokes délivrent des impulsions femtoseconde, les modes vibrationnels sont excités sur une grande plage spectrale mais il est alors impossible de les discriminer simplement à partir du signal anti-Stokes détecté.

Les débuts de l'approche multiplexe

Afin de pouvoir résoudre les modes excités, une première solution consiste à coupler deux oscillateurs picoseconde (à bande spectrale étroite, laser pompe) et femtoseconde (large bande spectrale, laser Stokes), synchronisés électroniquement. Cette approche fut développée en parallèle par Müller et *al.* [66] et par Cheng et *al.* [67]. De la sorte, le signal anti-Stokes possède la même largeur spectrale que le faisceau Stokes (respectivement 160 et 180 cm^{-1} dans les références [66] et [67]) et il est possible de l'analyser avec une résolution spectrale déterminée par la largeur spectrale des impulsions pompe. Cependant, cette configuration ne permet pas de s'affranchir d'un système de synchronisation électronique et la largeur spectrale de détection n'est pas optimale. Afin de suppléer à ces inconvénients, il est nécessaire de travailler avec des oscillateurs intrinsèquement synchronisés dont la bande spectrale est plus large.

Des impulsions pompe et Stokes large bande

Une première approche consiste à travailler avec des OPA délivrant des impulsions de large bande spectrale. Cependant, l'utilisation d'impulsions large bande limitées par transformée de Fourier nous ramène au problème de sélectivité spectrale évoqué en introduction de cette partie. Il est alors nécessaire de travailler le profil spectral des impulsions pour gagner en résolution spectrale. Ceci peut être réalisé de deux manières.

1. L'utilisation de dérives de fréquences : cette idée fut initiée par Hellerer et *al.* [68] en 2004. Dans cette expérience, les dérives de fréquences sont à la fois appliquées sur les impulsions pompe et Stokes. Poussant plus loin cette idée, Knutsen et *al.* introduisent

le principe de “fente temporelle”³¹ [69, 70]. Une configuration similaire, dans laquelle la dérive de fréquences est introduite par une paire de prismes et les impulsions Stokes large bande sont générées par une fibre à cristal photonique, fut réalisée par Andresen et *al.* [71] en 2005. Par ailleurs, une amélioration de cette technique, basée sur la recompression spectrale de la pompe dans une seconde fibre à cristal photonique, fut proposée dans ce même article.

2. L’introduction d’un modulateur spatial de lumière (SLM³²) : cette approche fut proposée par l’équipe de Y. Silberberg au Weizmann Institute of Science. La phase spectrale des impulsions pompe et Stokes [72] ou des impulsions sonde [73] peut alors être contrôlée de manière versatile.

L’introduction de la fibre à cristal photonique

L’élargissement de la bande spectrale d’excitation des modes vibrationnelles peut être obtenu en utilisant des fibres à cristal photonique (PCF³³). Leur utilisation en CARS est motivée par leurs propriétés non-linéaires [74]. Il est notamment possible d’y générer des solitons décalés spectralement ou des supercontinua de lumière [75].

La première réalisation expérimentale dans ce sens fut effectuée en 2003 par Paulsen et *al.* [76]. Un faisceau large bande est divisé en deux parties. La première sert de faisceau Stokes et la seconde est injectée dans une fibre à cristal photonique. Par génération d’un soliton décalé spectralement vers le bleu, le faisceau pompe est ainsi généré. Bien que robuste, cette configuration souffre d’un manque de sélectivité spectrale dû à l’emploi d’impulsions femtoseconde et ne permet pas l’approche multiplexe recherchée. En 2004, cette approche fut améliorée. Kee et Cicerone [77] proposèrent alors d’utiliser la fibre à cristal photonique pour générer un supercontinuum de lumière servant de faisceau Stokes de large bande spectrale (environ 2500 cm⁻¹ de largeur). En parallèle, sur le même principe, Kano et Hamaguchi [78, 79] développèrent un système large bande (825–3650 cm⁻¹). En 2005, Petrov et Yakovlev démontrèrent un système large bande (800–1700 cm⁻¹) à partir d’un oscillateur picoseconde unique [80]. Enfin, Andresen et *al.* [81], ainsi que Ivanov et *al.* [82], développèrent des sources accordables à base de fibres à cristal photonique se basant sur la génération de solitons décalés dans le rouge. Dans le premier cas, une partie du faisceau femtoseconde initial est injectée dans une première fibre à cristal photonique pour y être recompressée spectralement, générant ainsi une impulsion pompe picoseconde limitée par transformée de Fourier. L’autre partie du faisceau est injectée dans une deuxième fibre à cristal photonique afin de générer un soliton dont le décalage spectral est dépendant de la puissance d’entrée (la plage d’accordabilité est d’environ 4000 cm⁻¹). Le faisceau Stokes est ainsi généré. Dans le second cas, le faisceau pompe femtoseconde est prélevé en sortie d’oscillateur tandis que le faisceau Stokes est généré au sein de la fibre à cristal photonique.

Un oscillateur large bande unique

Dans la continuité de ses travaux réalisées sur la modulation de la phase spectrale des impulsions pompe, Stokes et sonde, l’équipe de Y. Silberberg proposa d’utiliser un faisceau large

³¹Cette technique est connue sous le nom de “Chirped coherent anti-Stokes Raman scattering” (C-CARS).

³²Pour “Spatial Light Modulator”.

³³Pour “Photonic Crystal Fiber”.

bande unique. Dans cette configuration, toutes les fréquences spectrales contenues dans les impulsions issues du même oscillateur jouent le rôle de fréquences pompe et Stokes [83, 84, 85, 86]. La méthode est très versatile mais souffre d'une bande spectrale limitée ($400\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ typiquement), peu compatible avec l'étude des modes vibrationnels présents dans la région spectrale d'intérêt biologique (typiquement $1000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). En marge de ces travaux, Porter et *al.* [87] proposèrent de filtrer spectralement les impulsions issues d'un oscillateur large bande unique. Dans cette approche, les hautes fréquences jouent le rôle de fréquence pompe et les basses fréquences, filtrées au moyen d'une fente, jouent le rôle de fréquence Stokes.

1.3.3 Reconnaissance moléculaire en microspectrométrie CARS

La microspectrométrie CARS est un outil extrêmement séduisant quand on cherche à effectuer de la caractérisation de molécules. Cependant, la technique est intrinsèquement bruitée par le fond non-résonant. Lorsque que l'on veut identifier une espèce moléculaire particulière ou discriminer deux espèces voisines, il est indispensable de détecter un spectre affranchi de tout signal non-résonant. Dans les deux cas, il est indispensable d'éliminer ce fond. Nous allons voir dans cette section quelles stratégies peuvent être adoptées afin (i) d'adresser des modes vibrationnels particuliers ou (ii) d'effectuer de la reconnaissance/discrimination moléculaire en microspectrométrie CARS.

Adressage de modes vibrationnels particuliers

L'adressage particulier d'un mode vibrationnel est intéressante si une discrimination entre deux espèces chimiques est désirée (de la même manière qu'en microscopie CARS). Cependant, la microspectrométrie CARS offre plus de versatilité que la microscopie CARS car elle permet de basculer très rapidement entre plusieurs modes à adresser. L'adressage d'un mode vibrationnel particulier peut se faire (i) en excitant ou (ii) en détectant sélectivement un mode vibrationnel.

1. L'excitation sélective d'un mode vibrationnel particulier avec des impulsions large bande fut pour la première fois démontrée par Oron et *al.* [72]. Dans l'expérience réalisée, trois faisceaux (pompe, Stokes et sonde) sont mis en jeu. L'excitation sélective se fait en modulant, au moyen d'un SLM, la phase spectrale des deux premiers faisceaux avec une période multiple de la fréquence du mode vibrationnel à exciter spécifiquement. Dans le domaine temporel, les impulsions pompe et Stokes initiales sont transformées en une série d'impulsions qui excitent le mode vibrationnel en phase. En ce sens, cette technique est similaire à la diffusion Raman stimulée impulsionnelle, proposée en 1990 par Weiner et *al.* [88, 89]. Un délai est induit sur l'impulsion sonde de manière à fortement diminuer la contribution non-résonante, d'une manière similaire à celle de Volkmer et *al.* [54]. Il est possible avec cette technique d'exciter sélectivement des modes dont la largeur spectrale est largement inférieure à la bande spectrale des impulsions d'excitation. Ce schéma fut ensuite adapté dans une configuration à un seul faisceau exciteur [84, 85]. Von Vacano et *al.* réalisèrent ensuite cette expérience sur une large bande spectrale, en introduisant une fibre à cristal photonique [90]. Dans l'expérience menée par Hellerer et *al.* [68], la dérive de fréquences induites sur les faisceaux pompe et Stokes induit la même sélectivité dans l'excitation d'un mode vibrationnel particulier.
2. Oron et *al.* [73] démontrèrent par la suite un système qui (i) excite les modes vibrationnels sur une large bande spectrale mais (ii) ne sonde cette population vibrationnelle

induite que sur une bande étroite spectralement (au moyen du SLM). Ceci est réalisé en introduisant une discontinuité de π dans la phase spectrale des impulsions sonde. Ce déphasage induit une interférence spectrale, entre les parties résonante et non-résonante du signal, qui exalte la partie résonante du signal. Le centrage spectral de cette discontinuité détermine le mode vibrationnel détecté parmi les modes excités.

Suppression du fond non-résonant en microspectrométrie CARS

Lorsque que l'on veut identifier une espèce chimique avec une grande sensibilité, il est nécessaire de s'affranchir du fond non-résonant. Il s'agit de supprimer ce bruit sur une grande bande spectrale. Ceci peut être accompli en agissant dans les domaine spectral ou temporel.

1. Oron et *al.* [86] démontrèrent l'obtention de spectres CARS sur la bande (300–850 cm⁻¹), pour lesquels le fond non-résonant avait été supprimé, à partir d'un oscillateur large bande unique et d'un SLM contrôlant à la fois la phase et la polarisation spectrale des impulsions.
2. Des spectres CARS libres de fond non-résonant peuvent être obtenus en introduisant des techniques de "spectroscopie temporelle". Un délai temporel τ est alors appliqué entre les impulsions excitatrices large bande. Le signal anti-Stokes est enregistré pour chaque valeur de ce délai τ et il est aisé de revenir au spectre CARS en opérant la transformée de Fourier de ce signal temporel. Un des avantages majeurs de cette technique est qu'elle élimine intrinsèquement le fond non-résonant (il correspond à la composante spectrale de fréquence nulle). Le spectre mesuré est alors similaire au spectre Raman de l'espèce étudiée. Ogilvie et *al.* démontrèrent des spectres Raman sur une plage de 1500 cm⁻¹ à partir d'une seule impulsion large bande injectée dans un interféromètre de Michelson [91, 92]. Kano et *al.* démontrèrent de tels spectres sur une plage de près de 3000 cm⁻¹ en se basant sur l'emploi d'une fibre à cristal photonique [78, 79]. Le balayage du délai τ est un facteur limitant de la technique, surtout lorsque des études dynamiques de systèmes moléculaires sont requises. Afin de s'en affranchir, von Vacano et *al.* [93] proposèrent de coupler une source très large bande (basée sur l'emploi d'une fibre à cristal photonique) et un SLM. Dans la même optique, Paskover et *al.* [94] proposèrent une configuration pour laquelle le délai τ est encodé spatialement. Dans ce dernier montage, l'acquisition d'un spectre Raman peut se faire au moyen d'une impulsion laser unique.

Détection hétérodyne large bande

En microspectrométrie CARS, comme en microscopie CARS, il est souvent crucial de pouvoir détecter des molécules (en d'autres termes un ensemble de modes vibrationnels) en faible concentration. Il est donc important de gagner en sensibilité sur les spectre acquis. Des méthodes de détection hétérodyne large bande permettent alors d'atteindre ce but. Ce mode de détection impose la génération d'un oscillateur local large bande.

La première réalisation dans ce sens fut démontrée en 2002 par Oron et *al.* [73] au moyen d'un oscillateur large bande unique. Dans cette expérience, le fond non-résonant joue le rôle d'oscillateur local et la bande spectrale étroite qui joue le rôle de sonde est déphasée de π . Il en résulte un processus d'interférence entre le fond non-résonant et le signal résonant spectralement (i) constructif avant et (ii) destructif après chaque résonance vibrationnelle. Chaque résonance sort ainsi du fond non-résonant. Cette approche fut par la suite améliorée par Lim

et *al.* [95, 96, 97], en la combinant avec un contrôle spectral en polarisation des impulsions délivrées par l'oscillateur large bande. Von Vacano et *al.* [98] proposèrent, en utilisant également un SLM, d'utiliser la fréquence anti-Stokes (contenue dans le faisceau large bande incident) comme oscillateur local.

Dans une approche différente, Jones et *al.* [99] démontrèrent une technique hétérodyne large bande, basée sur l'emploi d'impulsions pompe à dérive de fréquences et d'un oscillateur local généré par un OPA. Kee et *al.* [100] proposèrent une solution dans laquelle le signal anti-Stokes est à la fois excité (selon deux polarisations différentes) par des faisceaux pompe (i) bande étroite et (ii) large bande. La génération du signal anti-Stokes au moyen du faisceau pompe large bande est essentiellement non-résonante. Ce signal est alors utilisé comme oscillateur local. L'emploi d'une fibre à cristal photonique permet d'obtenir des spectres sur une plage de plus de 3000 cm^{-1} de large.

1.4 Conclusion

Comme nous avons pu le constater, depuis l'article fondateur de Zumbusch et *al.*, de nombreux développements sont intervenus en microscopie/microspectrométrie CARS tant dans l'instrumentation que dans les techniques d'analyse. Il reste néanmoins de nombreux obstacles technologiques à surmonter pour que la technique puisse être facilement mise en oeuvre pour des applications en biologie. La technique doit encore gagner en sensibilité et les méthodes développées à cet effet doivent maintenant faire leur preuves sur des échantillons complexes (à ce titre, les tissus biologiques sont très pertinents, en tant qu'objets absorbants et diffusants). Par ailleurs, l'effort doit être poursuivi pour développer des sources lasers large bande, stables et compactes. Enfin, pour les techniques de microspectrométrie CARS donnant accès à des informations multiples, il est nécessaire de développer des outils d'analyse de données performants afin d'en extraire l'information pertinente. Il serait erroné de vouloir présenter la technique de microspectrométrie CARS comme largement supérieure à la technique de microscopie CARS (qui n'adresse qu'un seul mode vibrationnel à la fois). D'une part, l'information recueillie en microscopie est plus facile à traiter qu'en microspectrométrie. D'autre part, les techniques de microspectrométrie nécessitent des sources lasers plus puissantes ainsi que des temps d'acquisition du signal plus grands qu'en microscopie, susceptibles de photo-endommager les échantillons étudiés.

La technique CARS a souvent été présentée comme un supplétif intéressant aux techniques de microscopie par fluorescence. L'ingénierie moléculaire s'évertue aujourd'hui à concevoir et fabriquer des fluorophores de moins en moins invasifs. Dans ce contexte, il semblerait que la technique CARS puisse être un outil complémentaire à la fluorescence et aux autres techniques non-linéaires en microscopie.

Chapitre 2

Génération du signal en microscopie CARS

Très rapidement après la renaissance de la microscopie CARS, le processus de génération du signal anti-Stokes en configuration colinéaire a été étudié. Cette analyse n'est pas immédiate car (i) la diffusion CARS est un phénomène spatialement et spectralement cohérent et (ii) le signal est excité avec des faisceaux fortement, voire très fortement, focalisés¹. Potma et *al.* [101] étudièrent une première fois, dans le cadre de l'approximation scalaire, la génération du signal anti-Stokes dans des configurations simples. Hashimoto et *al.* [102] analysèrent ensuite le problème en dérivant la fonction de transfert cohérente d'un microscope CARS, toujours dans la cadre de l'approximation scalaire. Malheureusement, cette dernière analyse ne tient pas compte de la forme et de la taille de l'objet étudié, paramètres capitaux pour des phénomènes cohérents. Se basant sur les travaux de Richards et Wolf [103] sur le traitement vectoriel des systèmes d'imagerie optique classiques, Volkmer et *al.* [55] traitèrent le problème en utilisant le formalisme des dipôles hertziens, puis Cheng et *al.* [104] introduirent la fonction de Green. Dans ces travaux, la composante axiale des champs excitateurs et de la polarisation non-linéaire induite, est négligée. Récemment, un intérêt croissant s'est porté sur l'effet de cette composante axiale en microscopies SHG [105, 106], THG [106] et CARS [107]. Dans la suite de ce chapitre, nous proposons un traitement purement vectoriel de la génération du signal anti-Stokes en microscopie. Il prend notamment en compte la composante axiale de la polarisation non-linéaire induite. Nous ferons notamment le lien existant entre cette composante et le paramètre de dépolarisation Raman du mode vibrationnel étudié.

2.1 CARS, un processus de diffusion cohérent

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, au même titre que la génération de seconde ou de troisième harmonique, le processus de diffusion CARS est un effet cohérent. Cette propriété est fondamentale dans la génération du signal anti-Stokes. Pour faire un bref rappel de ce qui définit la cohérence, nous pouvons nous attacher à ce qui se passe lorsqu'une onde lumineuse est émise de manière incohérente. Pour ceci, focalisons-nous sur le phénomène d'émission lumineuse par processus de fluorescence. Lorsqu'un ensemble de molécules fluorescentes est pompée optiquement, chacune d'entre elles passe de son niveau énergétique

¹Pour lesquels la structure spatiale est complexe.

fondamental à un niveau excité. Elles perdent une partie de leur énergie par des processus non-radiatifs rapides pour atteindre un état énergétique plus stable, puis émettent une onde électromagnétique dont la phase est aléatoire. Puisqu'il n'existe pas de relation de phase déterministe entre les champs respectivement associés à l'onde électromagnétique excitatrice et à l'onde électromagnétique émise, la fluorescence est dite "incohérente". Au contraire, lors d'un processus cohérent, il existe une relation de phase déterministe entre le champ incident et le champ diffusé, ce qui est le cas pour le processus CARS, les champs incidents et diffusé se rapportant respectivement aux champs pompe et Stokes, et au champ anti-Stokes. L'étude de la génération du signal est donc plus complexe que celle de la génération de fluorescence (à un ou deux photons) en microscopie car il faut prendre en compte les phénomènes d'interférences entre les champs émis à l'intérieur du volume d'excitation.

2.1.1 Polarisation CARS induite

En chaque point $\vec{r}$ de l'espace, les champs excitateurs pompe $\vec{E}_p$ et Stokes $\vec{E}_s$, supposés monochromatiques de pulsations respectives ω_p et ω_s , induisent une polarisation non-linéaire du troisième ordre $\vec{P}^{(3)}$, oscillant à la pulsation ω_{as} . Cette dernière est elle-même responsable de l'émission d'un champ anti-Stokes $\vec{E}_{as}$ oscillant à la pulsation ω_{as} . L'expression de cette polarisation est donnée, en unités gaussiennes², par [108]

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, -\omega_{as}) = \overline{\chi^{(3)}}(\vec{r}; -\omega_{as}; \omega_p, \omega_p, -\omega_s) \vec{E}_p(\vec{r}, \omega_p) : \vec{E}_p(\vec{r}, \omega_p) : \vec{E}_s^*(\vec{r}, -\omega_s) . \quad (2.1)$$

Dans l'expression précédente, le symbole $*$ représente l'opérateur de conjugaison dans l'espace complexe, $\overline{\chi^{(3)}}$ désigne le tenseur du quatrième rang qui rend compte de l'interaction entre les champs excitateurs pompe et Stokes et le milieu non-linéaire dans lequel est généré le champ anti-Stokes. Pour alléger les notations, sa nature tensorielle ne sera plus rappelée et nous le désignerons par $\chi^{(3)}$. Nous adoptons la convention suivante : un signe $(+)$ ou $(-)$ devant une pulsation correspond respectivement à l'absorption ou à l'émission par le système d'un photon à cette pulsation.

Nous introduisons maintenant les composantes de $\vec{P}^{(3)}$, $\vec{E}_p$ et $\vec{E}_s$ selon les coordonnées cartésiennes x , y et z :

$$\vec{P}^{(3)} = \begin{pmatrix} P_x^{(3)} \\ P_y^{(3)} \\ P_z^{(3)} \end{pmatrix}, \vec{E}_p = \begin{pmatrix} E_{px} \\ E_{py} \\ E_{pz} \end{pmatrix}, \vec{E}_s = \begin{pmatrix} E_{sx} \\ E_{sy} \\ E_{sz} \end{pmatrix} . \quad (2.2)$$

En négligeant provisoirement la dépendance spectrale des champs pompe et Stokes, et en tenant compte de la dégénérescence fréquentielle du champ pompe, la i -ième composante cartésienne ($i=x,y,z$) de la polarisation non-linéaire $\vec{P}^{(3)}$ générée au point $\vec{r}$, est exprimée par [110]

$$P_i^{(3)}(\vec{r}) = 3 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_{pj}(\vec{r}) E_{pk}(\vec{r}) E_{sl}^*(\vec{r}) , \quad (2.3)$$

²Pour connaître les conventions qui permettent de passer des unités gaussienne au unités du système international (SI), voir par exemple les références [108, 109].

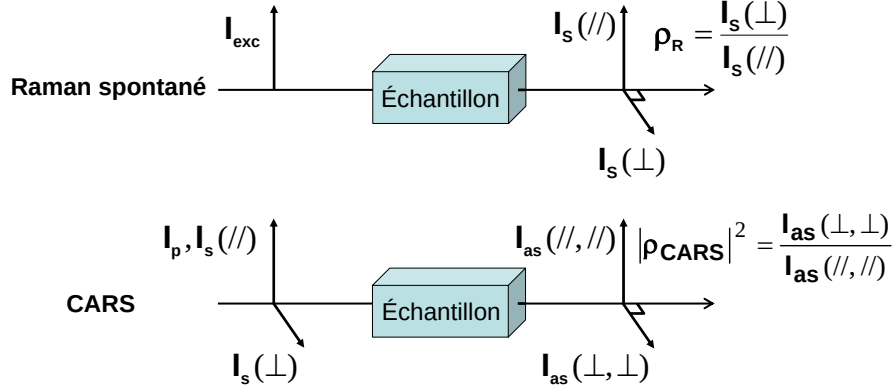


FIG. 2.1 – Définition des coefficients de dépolarisation Raman et CARS. En spectroscopie Raman spontanée, $I_s(//)$ et $I_s(\perp)$ correspondent respectivement aux intensités diffusées par effet Raman selon les polarisations parallèle et perpendiculaire à la polarisation du faisceau exciteur. En spectroscopie CARS, $I_s(//)$ et $I_s(\perp)$ correspondent respectivement aux intensités associées au champ Stokes lorsque celui-ci est polarisé parallèlement ou perpendiculairement au champ pompe. $I_{\text{as}}(//, //)$ et $I_{\text{as}}(\perp, \perp)$ correspondent alors aux intensités associées au champ anti-Stokes diffusé lorsque celui-ci est respectivement parallèle (lorsque le champ Stokes est parallèle au champ pompe) ou perpendiculaire (lorsque le champ Stokes est perpendiculaire au champ pompe) au champ pompe.

où les indices j , k et l permutent sur les coordonnées spatiales x , y et z . Dans le reste du manuscrit, nous limiterons notre analyse de la génération du signal anti-Stokes dans des milieux isotropes pour lesquels aucune transition à un photon n'est autorisée aux fréquences ω_p et ω_s . Pour de tels milieux, les composantes indépendantes du tenseur $\chi^{(3)}$ se réduisent à $\chi_{xxyy}^{(3)}$ et $\chi_{xyyx}^{(3)}$ de telle sorte que [111]

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)}(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) + \chi_{xyyx}^{(3)}\delta_{il}\delta_{jk} , \quad (2.4)$$

où δ se réfère à la fonction de Kronecker. Les composantes $\chi_{xxyy}^{(3)}$ et $\chi_{xyyx}^{(3)}$ sont dans le cas général indépendantes. Il est toutefois possible, pour un mode vibrationnel particulier, de mesurer leur ratio par spectroscopie Raman spontanée. En effet, il est bien connu en spectroscopie Raman, qu'un coefficient de dépolarisation ρ_R peut être défini. Ce coefficient quantifie la faculté d'un mode vibrationnel à dépolariser le champ électrique diffusé par rapport au champ électrique incident. Il est défini par (voir la figure 2.1)

$$\rho_R = \frac{I_s(\perp)}{I_s(//)} . \quad (2.5)$$

Le paramètre ρ_R est à la fois fonction de la raie Raman étudiée et de son mode d'excitation. Il peut s'écrire en fonction de paramètres intrinsèques de la ligne Raman étudiée [112] selon

$$\rho_R = \frac{5\gamma_a^2 + 3\gamma_s^2}{45\alpha^2 + 4\gamma_s^2} , \quad (2.6)$$

où α , γ_s et γ_a se réfèrent respectivement à l'isotropie et aux parties symétrique et antisymétrique du tenseur de diffusion Raman usuel. Par analogie, des coefficients $\bar{\alpha}$, $\bar{\gamma}_s$ et $\bar{\gamma}_a$ peuvent être définis pour le processus de diffusion CARS [112].

De la même manière qu'en diffusion Raman spontanée, un coefficient de dépolarisation CARS ρ_{CARS} peut être défini. Il est exprimé par

$$|\rho_{\text{CARS}}|^2 = \left| \frac{\chi_{xyyx}^{(3)}}{\chi_{xxxx}^{(3)}} \right|^2 = \left| \frac{\chi_{xyyx}^{(3)}}{2\chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}} \right|^2. \quad (2.7)$$

Le paramètre ρ_{CARS} est par définition relié aux coefficients $\bar{\alpha}$, $\bar{\gamma}_s$ et $\bar{\gamma}_a$ par la relation [112]

$$\rho_{\text{CARS}} = \frac{-5\bar{\gamma}_a^2 + 3\bar{\gamma}_s^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\gamma}_s^2}. \quad (2.8)$$

Rappelons que nous nous intéressons aux milieux pour lesquels aucune transition à un photon n'est autorisée aux pulsations ω_p et ω_s , si bien que $\bar{\gamma}_a$ est nul, et $\bar{\alpha}$ et $\bar{\gamma}_s$ sont deux quantités réelles. Par ailleurs, Otto *et al.* [113] ont montré que les coefficients $\bar{\alpha}$ et $\bar{\gamma}_s$ peuvent être identifiés à leurs homologues α et γ_s ($\bar{\alpha} = \alpha$ et $\bar{\gamma}_s = \gamma_s$). Par conséquent, le coefficient de dépolarisation CARS est réel et nous pouvons l'identifier au coefficient de dépolarisation Raman³. Quand α est nul, la raie Raman est dite “dépolarisée” et son coefficient de dépolarisation associé vaut 3/4. À l'opposé, (quand γ_s est nul), la raie est dite “totalement polarisée” et son coefficient de dépolarisation associé vaut 0. Le coefficient de dépolarisation Raman ρ_R (et donc ρ_{CARS}) est compris entre 0 et 3/4⁴.

Nous pouvons maintenant exprimer $\chi_{ijkl}^{(3)}$ en fonction de $\chi_{xxyy}^{(3)}$ et de ρ_R selon

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)} (\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \frac{2\rho_R}{1-\rho_R}\delta_{il}\delta_{jk}). \quad (2.9)$$

Les seules composantes $\chi_{ijkl}^{(3)}$ non-nulles du tenseur $\chi^{(3)}$ sont celles qui possèdent deux paires d'indices identiques. En réintroduisant leur dépendance vis-à-vis des composantes spatiales et du coefficient de dépolarisation Raman ρ_R , les composantes de la polarisation non-linéaire induite $\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \rho_R)$ peuvent être exprimées par

$$\begin{aligned} P_x^{(3)}(\vec{r}, \rho_R) = 6\chi_{xxyy}^{(3)} \left\{ \frac{1}{1-\rho_R} \left[E_{px}^2(\vec{r}) + \rho_R \left(E_{py}^2(\vec{r}) + E_{pz}^2(\vec{r}) \right) \right] E_{sx}^*(\vec{r}) \right. \\ \left. + E_{px}(\vec{r})E_{py}(\vec{r})E_{sy}^*(\vec{r}) \right. \\ \left. + E_{px}(\vec{r})E_{pz}(\vec{r})E_{sz}^*(\vec{r}) \right\}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

³Quand toutes ces hypothèses sont vérifiées, il est alors possible de remonter expérimentalement, au moyen d'une étude en CARS, au coefficient de dépolarisation des raies Raman de nombreuses espèces chimiques avec une très bonne précision. Pour une telle étude, voir par exemple la référence [114].

⁴Lorsque le système autorise des transitions à un photon, le coefficient de dépolarisation n'est plus borné par ces deux valeurs et on parle de coefficient de dépolarisation “anormal”.

$$\begin{aligned}
 P_y^{(3)}(\vec{r}, \rho_R) = 6\chi_{xyy}^{(3)} \left\{ \frac{1}{1 - \rho_R} \left[E_{py}^2(\vec{r}) + \rho_R (E_{px}^2(\vec{r}) + E_{pz}^2(\vec{r})) \right] E_{sy}^*(\vec{r}) \right. \\
 \left. + E_{py}(\vec{r}) E_{px}(\vec{r}) E_{sx}^*(\vec{r}) \right. \\
 \left. + E_{py}(\vec{r}) E_{pz}(\vec{r}) E_{sz}^*(\vec{r}) \right\} , \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_z^{(3)}(\vec{r}, \rho_R) = 6\chi_{xzy}^{(3)} \left\{ \frac{1}{1 - \rho_R} \left[E_{pz}^2(\vec{r}) + \rho_R (E_{py}^2(\vec{r}) + E_{px}^2(\vec{r})) \right] E_{sz}^*(\vec{r}) \right. \\
 \left. + E_{pz}(\vec{r}) E_{py}(\vec{r}) E_{sy}^*(\vec{r}) \right. \\
 \left. + E_{pz}(\vec{r}) E_{px}(\vec{r}) E_{sx}^*(\vec{r}) \right\} . \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

Ces expressions peuvent être condensées en une forme vectorielle fonction explicitement des champs $\vec{E}_p$ et $\vec{E}_s$ selon

$$\begin{aligned}
 \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \rho_R) = 6\chi_{xyy}^{(3)} \left\{ \left[\vec{E}_p(\vec{r}) \cdot \vec{E}_s^*(\vec{r}) \right] \vec{E}_p(\vec{r}) \right. \\
 \left. + \frac{\rho_R}{1 - \rho_R} \left[E_{px}^2(\vec{r}) + E_{py}^2(\vec{r}) + E_{pz}^2(\vec{r}) \right] \vec{E}_s^*(\vec{r}) \right\} , \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

où $\cdot$ représente le produit scalaire. Lorsque la raie Raman est totalement polarisée ($\rho_R = 0$), la polarisation non-linéaire induite est colinéaire au champ pompe. A mesure que la ligne se dépolarise (ρ_R augmente), la composante selon le vecteur $\vec{E}_s$ augmente. Deux configurations intéressantes peuvent être discutées.

1. Lorsque les champs pompe et Stokes sont colinéaires, la polarisation induite est toujours colinéaire aux champs excitateurs.
2. Lorsque les champs pompe et Stokes sont croisés ($\vec{E}_p \cdot \vec{E}_s = 0$), la polarisation induite est toujours colinéaire au champ Stokes.

2.1.2 Comportement spectral du tenseur $\chi^{(3)}$

Si nous considérons le cas d'un système à quatre niveaux, l'expression de $\chi^{(3)}$ dans le domaine spectral est donnée par une somme de 48 termes [115]. Si (i) aucune transition à un photon n'est autorisée aux pulsations ω_p et ω_s et (ii) si la seule transition à deux photons possible est celle entre le niveau fondamental $V = 0$ et le niveau vibrationnel $V = 1$ par diffusion Raman stimulée, alors nous pouvons séparer, dans l'expression spectrale de $\chi^{(3)}$, le terme qui rend compte de la résonance à deux photons des termes qui ont une dépendance spectrale lente [116, 117]. Nous les nommons respectivement termes "résonant" $\chi_R^{(3)}$ et "non-résonant" $\chi_{NR}^{(3)}$ de telle sorte que

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)} . \quad (2.14)$$

Le terme résonant possède alors une dépendance spectrale lorentzienne donnée par

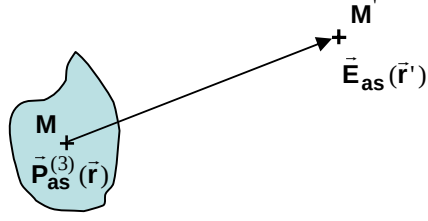


FIG. 2.2 – Relation entre la polarisation non-linéaire induite $\vec{P}^{(3)}(\vec{r})$ en un point $M(\vec{r})$ et le champ anti-Stokes $\vec{E}_{as}(\vec{r}')$ vu au point $M'(\vec{r}')$

$$\chi_R^{(3)} = \frac{a}{(\omega_p - \omega_s - \Omega_R) + i\Gamma} = \frac{a}{(\delta\omega - \Omega_R) + i\Gamma} . \quad (2.15)$$

Le terme a est appelé “force d’oscillateur”. Dans la convention adoptée, c’est un nombre négatif qui varie lentement (comparé au dénominateur) avec les pulsations d’excitation ω_p et ω_s . Si nous limitons l’analyse spectrale de $\chi^{(3)}$ autour de la résonance vibrationnelle $V = 1$, nous le considérerons comme constant. Ω_R et Γ sont respectivement la fréquence et la mi-largeur à mi-hauteur (HWHM en Anglais) de la raie Raman associée à cette résonance vibrationnelle. Lorsque la différence de pulsations $\delta\omega = \omega_p - \omega_s$ atteint Ω_R , le module du terme résonant devient maximal. Le terme non-résonant traduit à la fois la réponse électronique instantanée du milieu (de la même manière que pour les processus de génération de seconde et de troisième harmonique dans des milieux non-absorbants) et les queues spectrales de résonances éloignées spectralement (voir la figure 2.3). Sur la plage spectrale considérée, le terme non-résonant peut être considéré comme réel et constant [116, 117].

Il existe une relation linéaire entre le champ anti-Stokes $\vec{E}_{as}$ au point $M'(\vec{r}')$ de l’espace et la polarisation non-linéaire $\vec{P}^{(3)}$ induite au point $M(\vec{r})$ de l’espace (voir la figure Fig 2.2). L’intensité anti-Stokes vue au point $M'(\vec{r}')$ est donnée par

$$I_{as}(\vec{r}') = \left| \vec{E}_{as}(\vec{r}') \right|^2 . \quad (2.16)$$

Elle est donc proportionnelle au carré du module de la polarisation non-linéaire $\vec{P}^{(3)}$ induite au point $M(\vec{r})$ selon

$$I_{as}(\vec{r}') \propto \left| \vec{P}^{(3)}(\vec{r}) \right|^2 . \quad (2.17)$$

En introduisant l’équation 2.1 dans l’expression précédente, nous obtenons la dépendance spectrale de l’intensité anti-Stokes générée au point $M'(\vec{r}')$ en fonction du tenseur $\chi^{(3)}$ au point $M(\vec{r})$ selon

$$I_{as}(\vec{r}') \propto \left| \chi^{(3)}(\vec{r}) \right|^2 . \quad (2.18)$$

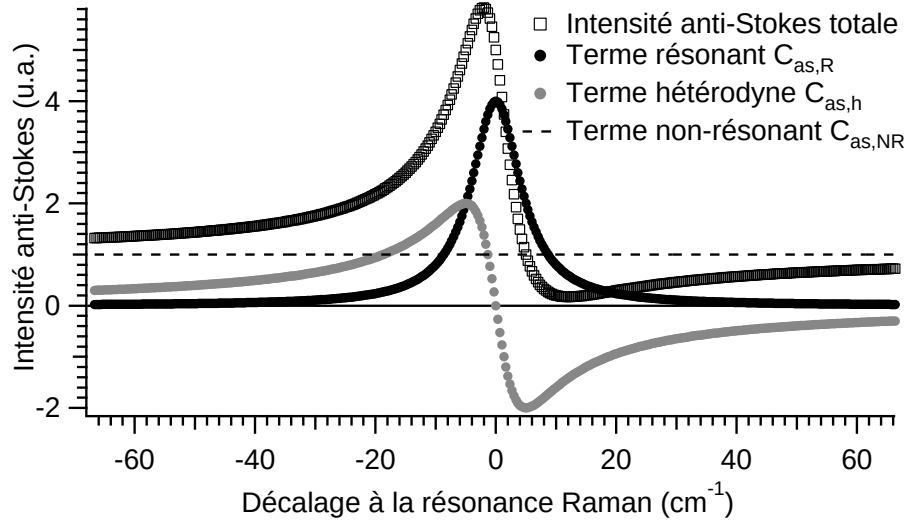


FIG. 2.3 – Contributions des termes “résonant” (cercles noirs), “hétérodyne” (cercles gris) et “non-résonant” (ligne hachurée) au signal anti-Stokes (carrés blancs). La raie Raman est caractérisée par $a = 10$, $\Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$ et $\chi_{\text{NR}}^{(3)} = 1$.

Le développement de l’expression précédente en fonction des parties résonante et non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$ donne

$$\begin{aligned} I_{\text{as}}(\vec{r}) &\propto \left| \chi_{\text{R}}^{(3)}(\vec{r}) \right|^2 + 2\Re \left[\chi_{\text{R}}^{(3)}(\vec{r}) \chi_{\text{NR}}^{(3)*}(\vec{r}) \right] + \left| \chi_{\text{NR}}^{(3)}(\vec{r}) \right|^2 \\ &\propto \left| \chi_{\text{R}}^{(3)}(\vec{r}) \right|^2 + 2\chi_{\text{NR}}^{(3)}(\vec{r}) \Re \left[\chi_{\text{R}}^{(3)}(\vec{r}) \right] + \chi_{\text{NR}}^{(3)2}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Le signal anti-Stokes est la superposition de trois termes que nous appellerons respectivement “résonant”, “hétérodyne” et “non-résonant” (en suivant l’ordre d’énonciation dans l’expression 2.19). Le terme “résonant” possède toute l’information spectrale sur le mode vibrationnel étudié. En effet, il est relié au spectre Raman du système moléculaire étudié. Le terme “non-résonant” est spectralement constant, il ne porte donc aucune information spectrale. Enfin, le terme $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$ étant réel, le terme “hétérodyne” est proportionnel à la partie réelle de $\chi_{\text{R}}^{(3)}$. Nous pouvons voir le signal anti-Stokes comme le signal de sortie d’un interféromètre à deux ondes spectral, le terme d’interférence étant porté par le terme “hétérodyne”⁵. Sur la figure 2.3 sont tracés ces trois termes, ainsi que l’intensité anti-Stokes résultante.

Le terme “résonant” est donné par

$$C_{\text{as,R}}(\vec{r}, \delta\omega) = \left| \chi_{\text{R}}^{(3)}(\vec{r}) \right|^2 = \frac{a^2}{(\delta\omega - \Omega_{\text{R}})^2 + \Gamma^2} . \quad (2.20)$$

⁵À la différence d’un interféromètre à deux ondes classique pour lequel l’intensité sur chaque voie et le déphasage entre voies sont des paramètres décorrélés, ici, variation de phase entre les deux voies et variation d’intensité sur la voie “résonante” sont liées.

Il est symétrique par rapport à sa pulsation de résonance Ω_R . Quant au terme “hétérodyne”, son expression est donnée par

$$C_{\text{as,h}}(\vec{r}', \delta\omega) = 2\chi_{\text{NR}}^{(3)}(\vec{r}) \Re[\chi_R^{(3)}(\vec{r})] = 2\chi_{\text{NR}}^{(3)}(\vec{r}) \frac{a(\delta\omega - \Omega_R)}{(\delta\omega - \Omega_R)^2 + \Gamma^2} . \quad (2.21)$$

Ce terme est antisymétrique par rapport à Ω_R . Contrairement au signal obtenu en spectroscopie Raman pour une raie isolée, le signal anti-Stokes ne possède pas de symétrie par rapport à la fréquence Ω_R . Le contribution non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$ dissymétrise la résonance et il apparaît, en plus du pic de signal anti-Stokes, un creux de signal, d'autant plus fort que $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$ est fort devant $\chi_R^{(3)}$.

Nous allons maintenant nous intéresser de manière plus approfondie au comportement du tenseur $\chi^{(3)}$ quand la résonance Raman est balayée spectralement. En particulier, focalisons-nous sur son évolution dans le plan complexe. Druet et *al.* [118] furent les premiers à souligner que le tenseur $\chi^{(3)}$ décrit un cercle dans ce plan. Fleming et Johnson [119] en firent une étude systématique par une approche géométrique. Nous nous proposons ici de mener cette étude de manière analytique. Pour qu'elle soit la plus générale possible, nous introduisons les notations

$$\zeta = \frac{\delta\omega - \Omega_R}{\Gamma} , \quad (2.22)$$

$$\eta = -2\Gamma \frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{a} . \quad (2.23)$$

D'une part, ζ normalise l'écart entre la pulsation Ω_R de la résonance vibrationnelle et la différence de pulsations $\delta\omega$ des lasers. D'autre part, η normalise la partie non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$ par rapport à la force d'oscillateur a de la résonance. En introduisant ces notations dans les équations 2.14 et 2.15, le tenseur $\chi^{(3)}$ peut alors s'exprimer en fonction de ζ et η par

$$\chi^{(3)}(\zeta, \eta) = \frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{\eta(\zeta^2 + 1)} [\eta(\zeta^2 + 1) - 2\zeta + 2i] . \quad (2.24)$$

Le signal anti-Stokes étant proportionnel au carré du module de $\chi^{(3)}$, nous passons maintenant en coordonnées polaires et nous travaillons sur le module ρ et la phase ϕ de $\chi^{(3)}$ selon

$$\chi^{(3)}(\zeta, \eta) = \rho(\zeta, \eta) \exp[i\phi(\zeta, \eta)] , \quad (2.25)$$

avec

$$\rho(\zeta, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \left[1 + 4 \frac{\frac{1}{\eta} - \zeta}{\eta(\zeta^2 + 1)} \right]^{1/2} , \quad \tan[\phi(\zeta, \eta)] = \frac{2}{\eta(\zeta^2 + 1) - 2\zeta} . \quad (2.26)$$

Le cercle décrit par le tenseur $\chi^{(3)}$ dans le plan complexe a pour centre C et pour rayon r dont les expressions sont données par

$$C = \left(\chi_{\text{NR}}^{(3)}; \frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{\eta} \right) , \quad r = \frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{\eta} = -\frac{a}{2\Gamma} . \quad (2.27)$$

Dans le cas d'une résonance Raman pure (c'est-à-dire sans contribution non-résonante), ce cercle est centré en $(0; -\frac{a}{2\Gamma})$. C'est l'introduction de ce terme non-résonant qui le décale le long de l'axe réel du plan dans le sens positif. Nous pouvons distinguer plusieurs positions spectrales ζ d'intérêt particulier (les expressions analytiques du module et de la phase pour ces points sont développées dans l'annexe A.2) :

1. (OR 1) Hors-résonance : $\zeta \rightarrow -\infty$ et

$$\rho(-\infty, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} , \quad \phi(-\infty, \eta) = 0 . \quad (2.28)$$

2. (P) Pic de signal anti-Stokes : le module ρ de $\chi^{(3)}$ atteint un maximum pour $\zeta = \zeta_P = \left[1 - (1 + \eta^2)^{1/2} \right] / \eta$ et

$$\rho(\zeta_P, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \left[\frac{(1 + \eta^2)^{1/2} + 1}{(1 + \eta^2)^{1/2} - 1} \right]^{1/2} , \quad \phi(\zeta_P, \eta) = \arctan \left(\frac{1}{\eta} \right) . \quad (2.29)$$

3. (RP) Résonance Raman : elle est définie par $\zeta = 0$. Dans ce cas, la partie imaginaire de $\chi^{(3)}$ est maximale et

$$\rho(0, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \left(1 + \frac{2}{\eta^2} \right)^{1/2} , \quad \phi(0, \eta) = \arctan \left(\frac{2}{\eta} \right) . \quad (2.30)$$

4. (PM) Maximum de phase : la phase ϕ de $\chi^{(3)}$ est maximale pour $\zeta = \zeta_{\text{PM}} = 1/\eta$ et

$$\rho(\zeta_{\text{PM}}, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} , \quad \phi(\zeta_{\text{PM}}, \eta) = \begin{cases} \arctan \left(\frac{2\eta}{\eta^2 - 1} \right) & \text{si } \eta > 1 \\ \frac{\pi}{2} & \text{si } \eta = 1 \\ \arctan \left(\frac{2\eta}{\eta^2 - 1} \right) + \pi & \text{si } \eta < 1 \end{cases} . \quad (2.31)$$

5. (D) Minimum de signal : le module ρ de $\chi^{(3)}$ atteint un minimum pour $\zeta = \zeta_D = \left[1 + (1 + \eta^2)^{1/2} \right] / \eta$ et

$$\rho(\zeta_D, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \left[\frac{(1 + \eta^2)^{1/2} - 1}{(1 + \eta^2)^{1/2} + 1} \right]^{1/2} , \quad \phi(\zeta_D, \eta) = \arctan \left(\frac{1}{\eta} \right) . \quad (2.32)$$

6. (OR 2) Hors-résonance : $\zeta \rightarrow +\infty$ et

$$\rho(+\infty, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} , \quad \phi(+\infty, \eta) = 0 . \quad (2.33)$$

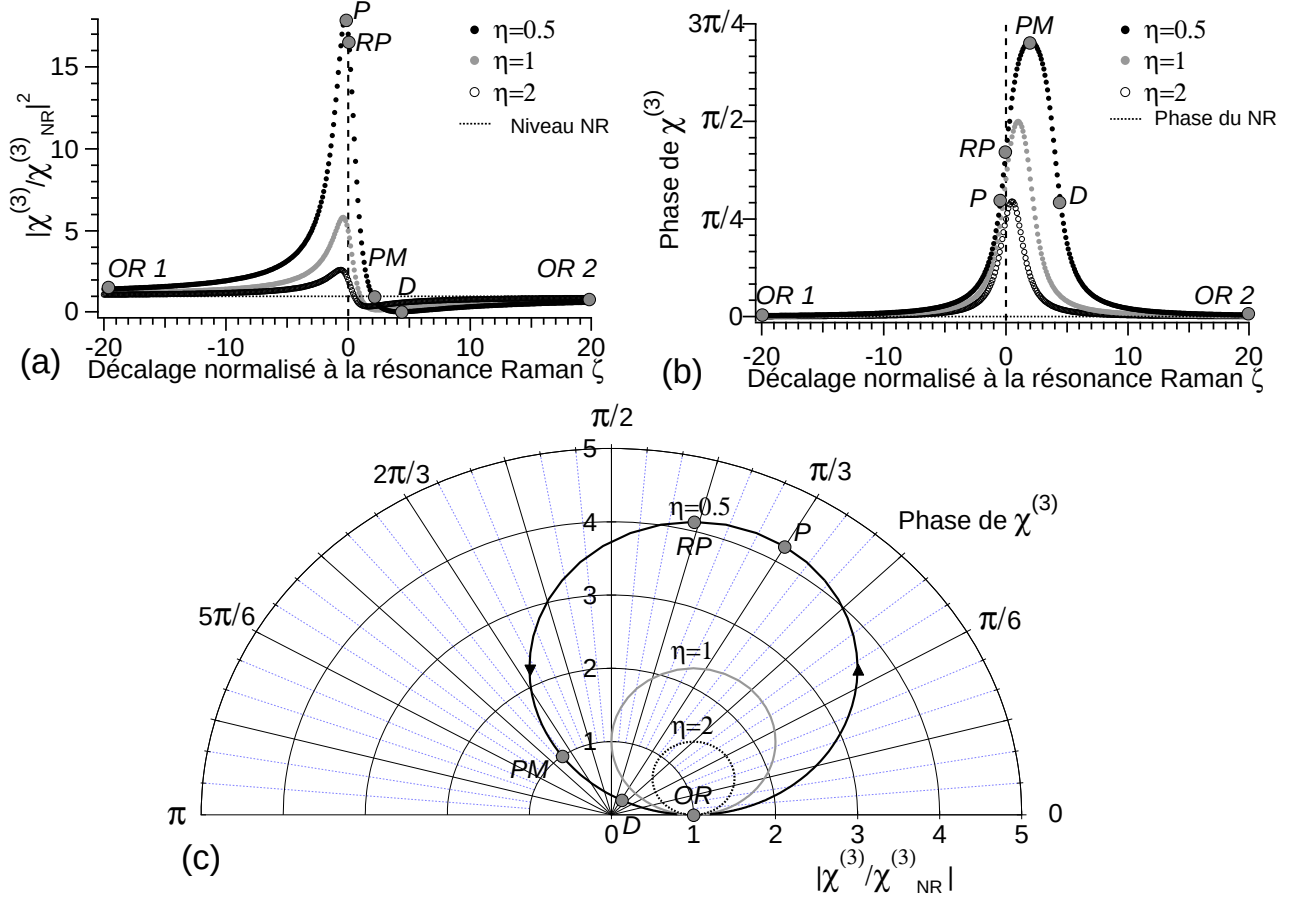


FIG. 2.4 – (a) Spectres CARS théoriques d’une raie Raman isolée pour différentes valeurs de η , (b) phase du tenseur $\chi^{(3)}$ en fonction de l’écart normalisé à la résonance Raman ζ et (c) représentation du tenseur $\chi^{(3)}$ dans le plan complexe, pour différentes valeurs de η . OR 1 : hors résonance ; P : maximum de signal anti-Stokes ; RP : résonance Raman ; PM : maximum de phase ; D : minimum de signal anti-Stokes ; OR 2 : hors-résonance.

Sur la figure 2.4 sont tracés (a) le carré du module et (b) la phase du tenseur $\chi^{(3)}$ en fonction de l’écart normalisé à la résonance Raman ζ pour plusieurs valeurs du paramètre η . Le carré du module du tenseur $\chi^{(3)}$ reproduit le spectre CARS de la raie Raman étudiée. Enfin, sur la figure 2.4 (c), nous représentons l’excursion circulaire du tenseur $\chi^{(3)}$ dans le plan complexe. Il faut tout d’abord remarquer que la position spectrale ζ_P du pic de signal anti-Stokes (P) est décalée par rapport à celle du pic obtenu en spectroscopie Raman spontanée ($\zeta = 0$). Ce décalage s’effectue vers les faibles fréquences. Il est d’autant plus important que la raie Raman est faible par rapport à la contribution non-résonante. Par ailleurs, l’interférence spectrale entre les termes résonant et non-résonant du tenseur $\chi^{(3)}$ fait apparaître un minimum de signal anti-Stokes (D) spectralement décalé vers les hautes fréquences. Ce décalage est d’autant plus fort que la raie Raman étudiée est forte devant le terme non-résonant $\chi_{NR}^{(3)}$. Enfin, la phase ϕ du tenseur $\chi^{(3)}$ atteint un maximum (PM) d’autant plus fort que la raie Raman est forte comparée au fond non-résonant, pour la position spectrale ζ_{PM} située exactement à mi-chemin entre le maximum (P) et minimum (D) de signal anti-Stokes. Nous

pouvons maintenant considérer les deux cas extrêmes que sont une raie Raman respectivement très forte et très faible.

1. Lorsque la raie Raman étudiée est très forte ($\eta \ll 1$), la trajectoire du tenseur $\chi^{(3)}$ dans le plan complexe est très proche de celle parcourue dans le cas d'un processus de diffusion Raman spontanée. En particulier, le minimum de signal anti-Stokes tend à être beaucoup moins marqué et le maximum de signal anti-Stokes (P) se confond quasiment avec le maximum de signal obtenu dans lors d'un processus Raman spontané (RP). La phase ϕ du tenseur $\chi^{(3)}$ varie sur une plage qui tend vers $[0; \pi]$. Elle tend alors vers $\pi/2$ pour le maximum de signal anti-Stokes.
2. Dans le cas contraire ($\eta \gg 1$), pour une raie Raman très faible, la plage accessible par la phase ϕ du tenseur $\chi^{(3)}$ tend à se réduire fortement.

Si nous comparons les équations 2.29 et 2.32, puis 2.28 et 2.31, il apparaît que :

- le tenseur $\chi^{(3)}$ possède la même phase ϕ lorsque le maximum (P) et le minimum (D) de signal sont atteints,
- le signal anti-Stokes atteint la même intensité pour le maximum de phase (PM) et hors-résonance (OR1 et OR2).

Dans le cadre d'un modèle de raie Raman isolée, l'obtention de la partie non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$ se fait en décalant infiniment la différence des pulsations laser $\delta\omega$ par rapport à la pulsation vibrationnelle Ω_R , ce qui est expérimentalement impossible. Si ce décalage est fini mais grand devant la mi-largeur à mi-hauteur Γ de cette raie, nous risquons d'être sensibles aux variations spectrales lentes de $\chi_{NR}^{(3)}$. Comme souligné par Fleming et Johnson [119], la valeur du carré de $\chi_{NR}^{(3)}$ est alors donnée, d'après les équations 2.29 et 2.32, en multipliant le maximum de signal par le minimum de signal anti-Stokes. Par ailleurs, nous pouvons remonter à la valeur du paramètre η en prenant le rapport $R_{P/D}$ de ces deux quantités (il s'agit du rapport du maximum sur le minimum de signal anti-Stokes) et en appliquant la formule

$$\eta = 2 \frac{(R_{P/D})^{1/4}}{(R_{P/D})^{1/2} - 1} . \quad (2.34)$$

Il a été souligné par Shen [120] que les paramètres a , Ω_R , Γ et $\chi_{NR}^{(3)}$ peuvent être extraits de manière beaucoup plus précise en relevant les décalages Raman associés aux maximum et minimum de signal anti-Stokes. Cependant, pour ce faire, il faut coupler ces mesures avec des mesures obtenues par spectroscopie Raman spontanée. Par ailleurs, comme nous sommes amenés à travailler avec des impulsions picoseconde, ces mesures spectrales ne sont pas aussi précises que celles obtenues en travaillant avec des impulsions nanoseconde.

2.2 Diagrammes de rayonnement en microscopie CARS

Dans la section précédente, nous avons pu faire le lien entre les champs incidents, pompe et Stokes, et la polarisation non-linéaire qu'ils induisaient dans le milieu d'étude. Il nous reste maintenant à étudier la manière dont le signal anti-Stokes est généré par le milieu. En chaque point de l'espace $\vec{r}$, la polarisation non-linéaire induite émet dans tout l'espace un champ à la pulsation anti-Stokes.

2.2.1 Émission dipolaire

Pour calculer le champ anti-Stokes émis par un émetteur induit ponctuel situé au point $\vec{r}$, nous faisons l'hypothèse qu'il rayonne comme un dipôle (approximation dipolaire). Ce dipôle $\vec{p}_0$, placé au point $\vec{r}$, oscille en régime harmonique à la pulsation ω de sorte que le champ émis oscille à la même pulsation. Soit un point M placé au point $\vec{r}'$ de l'espace (voir la figure 2.5), séparé du dipôle d'une distance grande devant la longueur d'onde du champ rayonné (approximation de rayonnement en champ lointain). L'amplitude du champ complexe, émis par le dipôle et vu par le point M , est donnée par [121]

$$\vec{E}(\vec{r}') = -\frac{p_0(\vec{r}) k^2}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|} \sin(\theta) \exp\left(ik \|\vec{r}' - \vec{r}\|\right) \vec{e}_\theta, \quad (2.35)$$

où p_0 est la norme du dipôle, θ l'angle entre l'axe du dipôle et la droite qui relie le dipôle au point M et $k = \frac{\omega}{c}$, où c est la célérité de la lumière dans le vide.

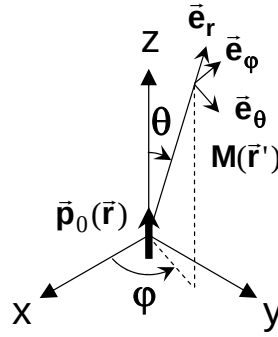


FIG. 2.5 – Dipôle oscillant $\vec{p}_0$ rayonnant en champ lointain. Sur ce cas particulier, il est situé au centre du repère (x, y, z) ($\vec{r} = \vec{0}$) et orienté selon l'axe z . Le champ émis par le dipôle est exprimé en coordonnées polaires dans la base directe $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$.

2.2.2 Génération du signal anti-Stokes et accord de phase

Le champ anti-Stokes total rayonné par un objet est la somme des champs anti-Stokes émis en chaque point de l'objet. Lorsque tous ces champs sont en phase, leur interférence est constructive et le signal généré est maximal. Pour obtenir un tel résultat, il faut que, tout au long de sa propagation, le champ anti-Stokes émis soit en phase avec les polarisations non-linéaires induites. Ces dernières sont directement reliées aux champs pompe et Stokes qui lui donnent naissance selon l'équation 2.1. Au final, l'interférence est constructive uniquement si l'onde anti-Stokes générée est en phase avec la résultante des champs pompe et Stokes. C'est ce que l'on appelle la condition d'accord de phase. On la retrouve en optique dans certains processus non-linéaires cohérents (SHG et THG par exemple). Dans le cas du processus de génération du signal anti-Stokes, cette condition s'écrit [120]

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_{as} - (2\vec{k}_p - \vec{k}_s) = \vec{0}, \quad (2.36)$$

où $\vec{k}_p$, $\vec{k}_s$ et $\vec{k}_{as}$ sont les vecteurs d'onde associés aux champs pompe, Stokes et anti-Stokes. Nous pouvons les exprimer selon

$$\vec{k}_p = \frac{n(\omega_p)\omega_p}{c}\vec{u}_p, \quad \vec{k}_s = \frac{n(\omega_s)\omega_s}{c}\vec{u}_s, \quad \vec{k}_{as} = \frac{n(\omega_{as})\omega_{as}}{c}\vec{u}_{as}, \quad (2.37)$$

où $\vec{u}_p$, $\vec{u}_s$ et $\vec{u}_{as}$ sont des vecteurs unitaires. Naturellement, du fait de la dispersion du milieu non-linéaire ($n(\omega_p) \neq n(\omega_s) \neq n(\omega_{as})$), la condition d'accord de phase est rarement remplie et il s'agit de minimiser $\Delta\vec{k}$.

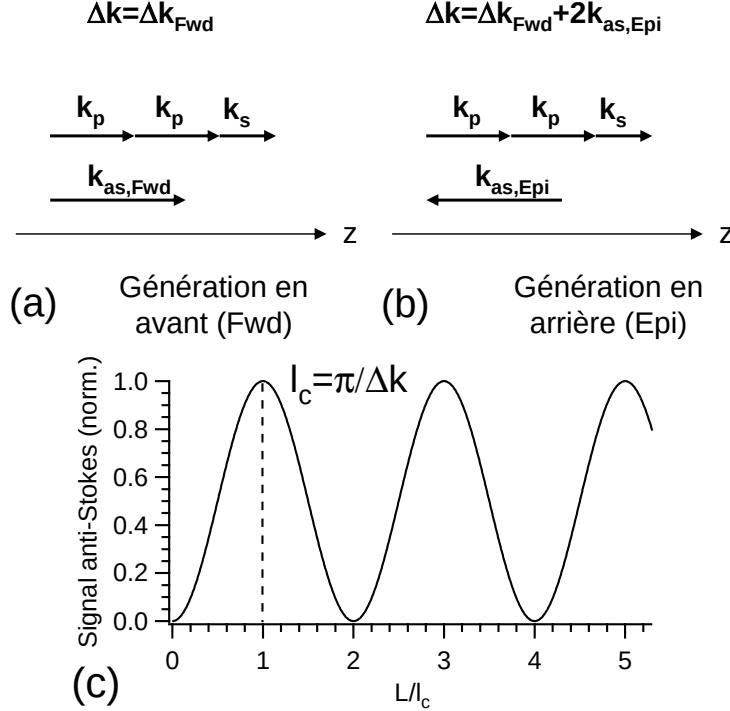


FIG. 2.6 – Désaccord de phase lors de la génération du signal anti-Stokes en configuration Fwd-CARS (a) et Epi-CARS (b). (c) Influence de la longueur L du milieu sur la génération du signal anti-Stokes et définition de la longueur de cohérence l_c .

Pour mieux appréhender ce phénomène, nous restreignons dans un premier temps l'espace à une dimension. Les vecteurs d'onde perdent alors leur nature vectorielle mais gardent leur nature algébrique. Supposons que les ondes pompe et Stokes se propagent le long de l'axe z (de gauche à droite sur la figure 2.6). Supposons aussi que le milieu de génération et de propagation du signal anti-Stokes est homogène. Considérons le cas où l'onde anti-Stokes se propage dans la même direction que les champs pompe et Stokes (figure 2.6 (a)). Nous parlerons par la suite d'émission Forward (Fwd-CARS). Le désaccord de phase est ici uniquement dû à la dispersion du matériau et nous l'appelons Δk_{Fwd} . Il s'exprime par

$$\Delta k_{Fwd} = k_{as,Fwd} - (2k_p - k_s) . \quad (2.38)$$

De même, lorsque l'onde anti-Stokes se propage en sens contraire des ondes pompe et Stokes, (figure 2.6 (b)), nous parlons d'émission Epi (Epi-CARS). Le désaccord de phase Δk_{Epi} obtenu a pour expression

$$\begin{aligned}
 \Delta k_{\text{Epi}} &= k_{\text{as,Epi}} - (2k_{\text{p}} - k_{\text{s}}) \\
 \Delta k_{\text{Epi}} &= -k_{\text{as,Fwd}} - (2k_{\text{p}} - k_{\text{s}}) \\
 \Delta k_{\text{Epi}} &= \Delta k_{\text{Fwd}} - 2k_{\text{as,Fwd}} \\
 \Delta k_{\text{Epi}} &= \Delta k_{\text{Fwd}} + 2k_{\text{as,Epi}} .
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

Lorsque la longueur L du matériau non-linéaire est prise en compte, le signal anti-Stokes généré, en fonction du désaccord de phase Δk , est donné par [120]

$$I_{\text{as}}(\Delta k) \propto L^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta k L)}{(\frac{1}{2}\Delta k L)^2} . \tag{2.40}$$

Le signal anti-Stokes exprimé dans l'expression précédente n'est efficacement généré que si [108]

$$\frac{1}{2}\Delta k L \ll \pi . \tag{2.41}$$

Nous définissons alors la longueur de cohérence l_c comme la longueur sur laquelle se construit le maximum de signal anti-Stokes. Si la longueur L du matériau dépasse cette longueur caractéristique, le signal anti-Stokes chute (voir la figure 2.6 (c)). Elle est définie par

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} . \tag{2.42}$$

Notons que le désaccord de phase prend des expressions similaires pour des processus de génération de seconde et de troisième harmonique selon

$$\Delta k_{m\omega, \text{Fwd}} = k_{m\omega, \text{Fwd}} - mk_{\omega} , \tag{2.43}$$

$$\Delta k_{m\omega, \text{Epi}} = \Delta k_{m\omega, \text{Fwd}} + 2k_{m\omega, \text{Epi}} , \tag{2.44}$$

où l'indice m vaut 2 ou 3 selon que l'on étudie la génération de seconde ou de troisième harmonique et k_{ω} est le vecteur d'onde associé à l'onde fondamentale. L'écart fréquentiel entre les ondes fondamentale (à la pulsation ω) et harmonique (à la pulsation 2ω ou 3ω selon le cas) étant plus important que pour le processus CARS, l'effet de la dispersion du matériau sur le désaccord de phase sera plus important. Enfin, pour la même raison, la génération de SHG et de THG en arrière sera encore moins favorable qu'en CARS.

2.2.3 Structure spatiale de l'excitation en microscopie

En microscopie optique à balayage, afin d'avoir une bonne résolution spatiale, on se doit de limiter spatialement la zone d'excitation (et donc de détection du signal). A ces fins, les faisceaux d'excitation sont focalisés, voire très fortement focalisés (ce qui précise les résolutions latérale et axiale). Or, la focalisation d'un faisceau entraîne deux conséquences.

1. La construction du signal s'opère sur une distance qui vaut au plus l'extension axiale d_{ax} de la zone de focalisation.
2. Le faisceau exciteur voit sa phase modifiée par rapport à celle du faisceau non-focalisé. Cette anomalie de phase est appelée anomalie de phase de Gouy [122, 123].

En 1873, Ernest Abbe quantifia les extensions latérale d_{lat} et axiale d_{ax} de la zone d'excitation lorsqu'un faisceau de lumière cohérente monochromatique de longueur d'onde λ et étendu spatialement est focalisé. Lorsque la focalisation a lieu à travers un objectif de microscope d'ouverture numérique NA, les extensions latérale et axiale de la zone d'excitation ont pour valeurs [124]

$$d_{\text{lat}} = \frac{\lambda}{2\text{NA}} \quad \text{et} \quad d_{\text{ax}} = \frac{2\lambda}{\text{NA}^2} . \quad (2.45)$$

Afin de connaître les cartes de champ qui induisent en chaque point de l'espace une polarisation non-linéaire, nous allons décrire la focalisation d'une onde plane focalisée au travers d'un objectif de microscope. Les calculs développés ici se basent sur ceux effectués par Nicolas Sandeau dans le cadre de sa thèse réalisée au laboratoire entre 2002 et 2005 [2].

Expressions analytiques du champ électrique d'excitation au voisinage du foyer image d'un objectif de microscope

Soit un faisceau monochromatique (de longueur d'onde associée λ) gaussien, linéairement polarisé selon $\vec{E}_0$ (voir le figure 2.7). Avant l'objectif de focalisation, le champ complexe peut être écrit sous la forme (en négligeant sa dépendance temporelle)

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}_0 \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}\right) \exp(ik_0 z) , \quad (2.46)$$

où 2σ est la largeur à $1/e$ en amplitude du faisceau incident, k_0 est le vecteur d'onde incident donné par $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ et $\vec{E}_0$ est le vecteur du champ incident qui forme un angle α avec l'axe ($0x$) le long de l'axe optique, exprimé par

$$\vec{E}_0 = \begin{pmatrix} E_0 \cos(\alpha) \\ E_0 \sin(\alpha) \\ 0 \end{pmatrix} . \quad (2.47)$$

Lorsque l'ouverture numérique NA de l'objectif de focalisation devient trop importante, l'approximation paraxiale n'est plus valable et il est alors nécessaire d'utiliser une méthode de décomposition du champ en ondes planes, selon la procédure décrite par Richards et Wolf [103]. Pour cela, nous supposons que le faisceau incident est focalisé dans un milieu d'indice n . Par ailleurs, nous prenons en compte le rayon de la pupille d'entrée de l'objectif r_0 et le comparons à la mi-largeur à $1/e$ σ de l'onde incidente. Nous définissons ainsi le paramètre β , pour la première fois introduit par Hess et Webb [125], et donné par

$$\beta = \frac{r_0}{\sigma} . \quad (2.48)$$

Ce paramètre est l'inverse du facteur de remplissage de la pupille introduit par Novotny et Hecht [126]. Dans le plan objet, le champ incident peut être réécrit en fonction de l'angle θ (défini sur la figure 2.7 (b)) sous la forme

$$\vec{E}(\theta, z) = \vec{E}_0 \exp\left[-\left(\frac{n\beta \sin(\theta)}{\text{NA}}\right)^2\right] \exp(ik_0 z) . \quad (2.49)$$

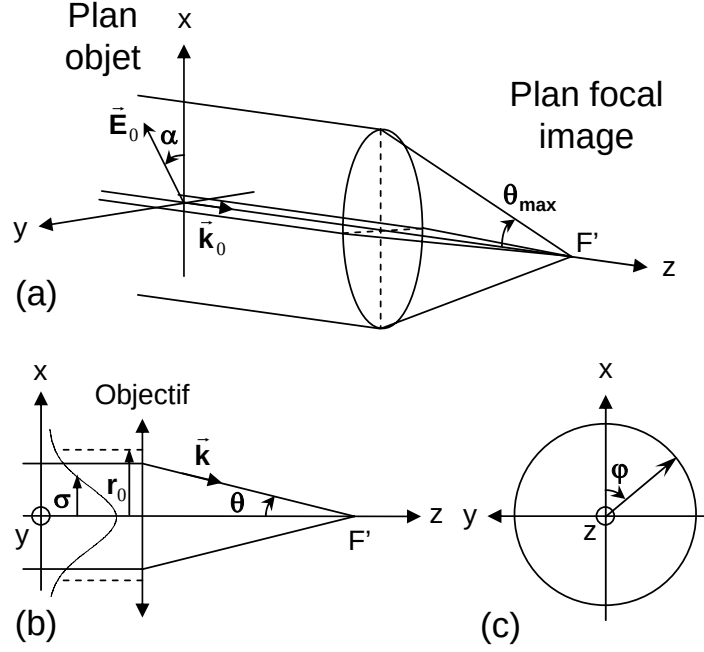


FIG. 2.7 – Focalisation d'une onde possédant un profil d'intensité gaussien à symétrie circulaire. (a) α : angle de la polarisation de l'onde incidente par rapport à l'axe (Ox); $\theta_{\max}$: angle de focalisation maximal. (b) σ : mi-largeur à $1/e$ de l'onde gaussienne; r_0 : rayon de la pupille d'entrée de l'objectif; θ : angle formé par le vecteur d'onde $\vec{k}$ et l'axe optique (θz). (c) Définition de l'angle φ dans le plan (xy).

Dans le plan image de l'objectif, le champ est décrit comme une superposition d'ondes planes. Chacune d'entre elles est portée par un vecteur $\vec{k}$ et possède un champ électrique associé $\vec{E}_k$ dont les coordonnées cartésiennes sont données en fonction des coordonnées sphériques (θ, φ) (figure 2.7) par

$$\vec{k}(\theta, \varphi) = \frac{2\pi n}{\lambda} \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

$$\vec{E}_k(\alpha, \theta, \varphi) = \frac{-ik_0 f'}{2\pi} \|\vec{E}_0\| A(\theta) \vec{u}_k(\alpha, \theta, \varphi) \quad . \quad (2.51)$$

où f' est la distance focale image de l'objectif d'excitation utilisé. Le terme $A(\theta)$ est donné par

$$A(\theta) = \sqrt{\frac{\cos(\theta)}{n}} \exp \left[- \left(\frac{n\beta \sin(\theta)}{\text{NA}} \right)^2 \right] \quad . \quad (2.52)$$

Le facteur $\sqrt{\frac{\cos(\theta)}{n}}$ traduit la conservation de l'énergie à la traversée de l'objectif [103, 126]. Le vecteur $\vec{u}_k$ unitaire, qui porte le champ électrique, est exprimé en coordonnées cartésiennes par

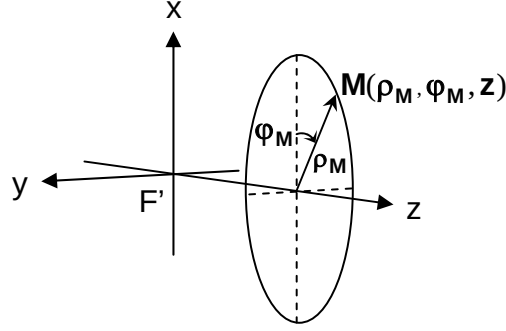


FIG. 2.8 – Système de coordonnées cylindriques adopté pour décrire la position d'un point $M(x, y, z)$ près du foyer F' de l'objectif de microscope.

$$u_{k_x}(\alpha, \theta, \varphi) = \cos(\alpha) \{ \cos(\theta) + \sin^2(\varphi) [1 - \cos(\theta)] \} + \sin(\alpha) \sin(\varphi) \cos(\varphi) [\cos(\theta) - 1] , \quad (2.53)$$

$$u_{k_y}(\alpha, \theta, \varphi) = \cos(\alpha) \sin(\varphi) \cos(\varphi) [\cos(\theta) - 1] + \sin(\alpha) \{ \cos(\theta) + \cos^2(\varphi) [1 - \cos(\theta)] \} , \quad (2.54)$$

$$u_{k_z}(\alpha, \theta, \varphi) = -\sin(\theta) \cos(\varphi - \alpha) . \quad (2.55)$$

Nous prenons maintenant comme origine du repère d'étude le foyer image F' de l'objectif de microscope. Nous exprimons les coordonnées de tout point $M(x, y, z)$ dans l'espace image de l'objectif en coordonnées cylindriques (voir le figure 2.8) selon

$$x = \rho_M \cos(\varphi_M) \text{ et } y = \rho_M \sin(\varphi_M) . \quad (2.56)$$

Le champ électrique généré au point $M(\rho_M, \varphi_M, z)$ est exprimé par

$$\vec{E}(\rho_M, \varphi_M, z) = \int \int_{\Omega} \vec{E}_k \exp \left[i \left(\vec{k} \cdot \overrightarrow{F'M} \right) \right] d\Omega , \quad (2.57)$$

où Ω est l'angle solide sous lequel est vue la pupille de sortie de l'objectif de son foyer image. L'élément d'angle solide $d\Omega$ est explicité en fonction des angles θ et φ [103] selon

$$d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\varphi , \quad (2.58)$$

et l'équation 2.57 devient

$$\vec{E}(\rho_M, \varphi_M, z) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_{max}} \vec{E}_k \exp \left[i \left(\vec{k} \cdot \overrightarrow{F'M} \right) \right] \sin(\theta) d\theta d\varphi , \quad (2.59)$$

où θ_{max} peut être remplacé par $\arcsin(\text{NA}/n)$. Au final, en suivant la même procédure d'intégration que celle de la référence [103], les coordonnées cartésiennes du champ électrique ont pour expressions

$$E_x(\rho_M, \varphi_M, z) = \frac{-ik_0 f'}{2\pi} \{ \cos(\alpha) [I_0(\rho_M, z) + \cos(2\varphi_M) I_2(\rho_M, z)] + \sin(\alpha) \sin(2\varphi_M) I_2(\rho_M, z) \} , \quad (2.60)$$

$$E_y(\rho_M, \varphi_M, z) = \frac{-ik_0 f'}{2\pi} \{ \cos(\alpha) \sin(2\varphi_M) I_2(\rho_M, z) + \sin(\alpha) [I_0(\rho_M, z) - \cos(2\varphi_M) I_2(\rho_M, z)] \} , \quad (2.61)$$

$$E_z(\rho_M, \varphi_M, z) = \frac{-k_0 f'}{2\pi} \cos(\varphi_M) I_1(\rho_M, z) . \quad (2.62)$$

I_0 , I_1 et I_2 peuvent s'exprimer sous formes intégrales, de la même manière que dans l'article de Richards et Wolf [103], selon

$$I_0(\rho_M, z) = \int_0^{\theta_{\max}} A(\theta) \sin(\theta) [1 + \cos(\theta)] J_0[k\rho_M \sin(\theta)] \exp[ikz \cos(\theta)] d\theta , \quad (2.63)$$

$$I_1(\rho_M, z) = \int_0^{\theta_{\max}} A(\theta) \sin^2(\theta) J_1[k\rho_M \sin(\theta)] \exp[ikz \cos(\theta)] d\theta , \quad (2.64)$$

$$I_2(\rho_M, z) = \int_0^{\theta_{\max}} A(\theta) \sin(\theta) [1 - \cos(\theta)] J_2[k\rho_M \sin(\theta)] \exp[ikz \cos(\theta)] d\theta . \quad (2.65)$$

Les fonctions J_0 , J_1 et J_2 sont ici les fonctions de Bessel d'ordre 0, 1 et 2.

Symétries des champs excitateurs

Si nous prenons le cas simple d'une onde plane incidente polarisée rectilignement selon x , la focalisation de cette onde entraîne l'apparition de nouvelles composantes (selon y et z) au voisinage du foyer⁶. Nous nous attachons ici à analyser les symétries spatiales des composantes E_x , E_y et E_z du champ au voisinage du foyer de l'objectif. L'étude de telles symétries sera utile dans la suite pour étudier les symétries de la polarisation non-linéaire induite. Pour cela, il suffit d'analyser les expressions (2.60-2.62). Pour plus de commodité, ces symétries sont données dans le tableau 2.1.

Cartes de champ au voisinage du foyer d'un objectif de microscope

Nous traçons, sur la figure 2.9, les cartes de champ (en amplitude) des composantes selon x et z pour différentes valeurs du paramètre β , lorsqu'une onde incidente monochromatique ($\lambda=750$ nm), polarisée rectilignement selon x , est focalisée au travers d'un objectif de microscope d'ouverture numérique $NA=1.2$ dans l'eau. Nous remarquons que le champ selon z est rigoureusement nul dans le plan ($x=0$). De plus l'influence du paramètre β sur l'amplitude des champs E_x (figure 2.9 (j)) et E_z (figure 2.9 (k)) selon la direction x est faible. Elle est plus forte sur l'amplitude du champ E_x (figure 2.9 (l)) selon la direction z . Par ailleurs, il est à noter que plus l'extension transversale de l'onde incidente est fort, plus le volume d'excitation est petit. Enfin, sur ces simulations, la composante transverse du champ E_z peut atteindre 35 % du champ maximal (figure 2.9 (k)).

⁶Contrairement à ce qui a été écrit dans la référence [127], la composante selon y n'est pas strictement nulle, même si elle est 10^{-9} plus faible que la composante selon x (voir la figure 2.9).

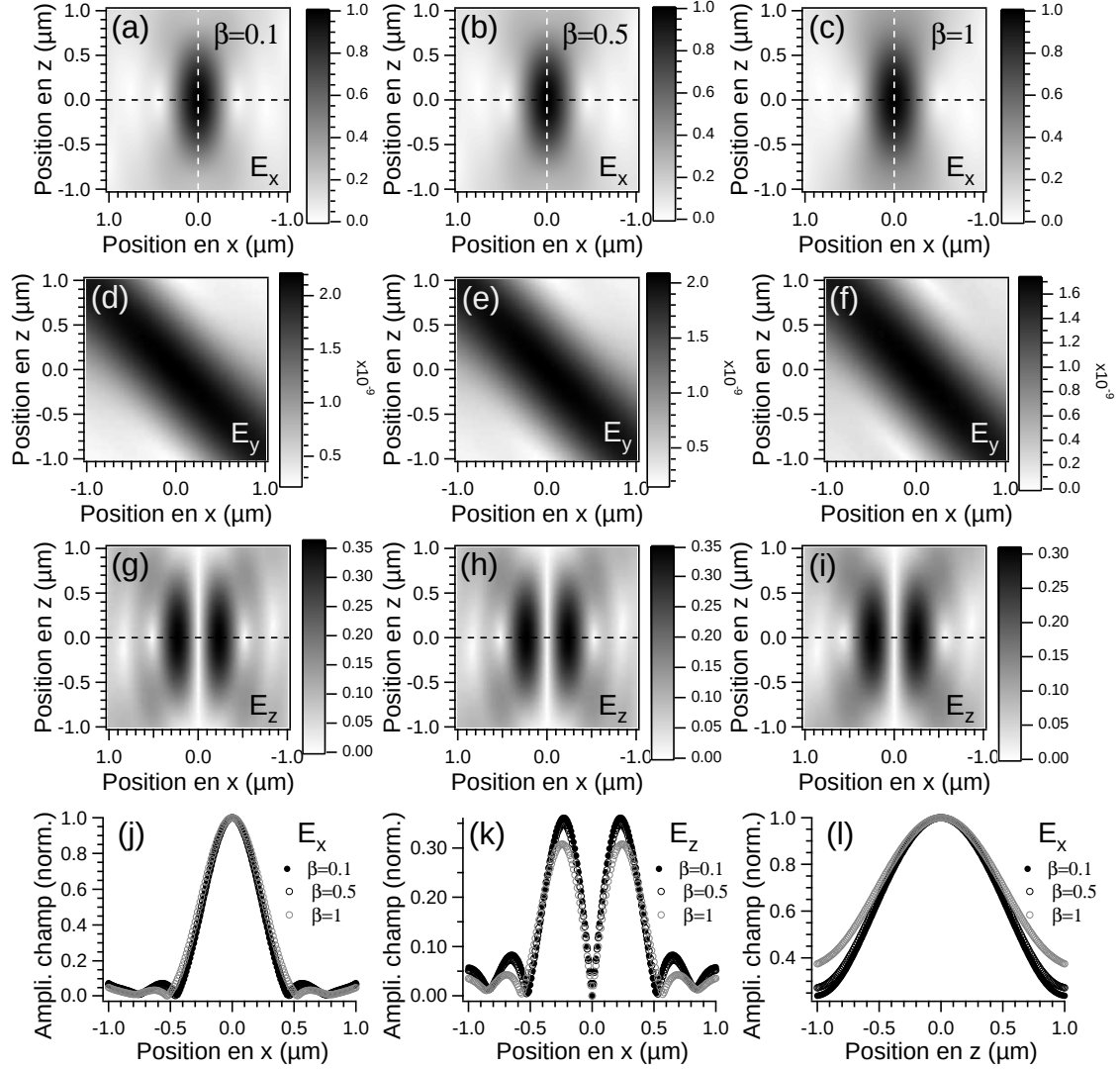


FIG. 2.9 – Amplitudes des champs électriques E_x (a-c), E_y (d-f) et E_z (g-i), dans le plan ($y = 0$), au foyer d'un objectif de microscope d'ouverture numérique 1.2 dans l'eau ($n = 1.33$), lorsque le champ incident est polarisé selon x . $\beta = 0.1$ (a,d,g); $\beta = 0.5$ (b,e,h); $\beta = 1$ (c,f,i). Coupes de l'amplitude des champs E_x (j) et E_z (k) selon la direction x et du champ E_x selon la direction z (l). Pour chaque valeur de β , les amplitudes sont normalisées par rapport à l'amplitude du champ au foyer ($x = y = z = 0$).

$\varphi_M \rightarrow \pi - \varphi_M$	$\varphi_M \rightarrow -\varphi_M$	$z \rightarrow -z$
$E_x(-x, y, z) = E_x(x, y, z)$	$E_x(x, -y, z) = E_x(x, y, z)$	$E_x(x, y, -z) = -E_x^*(x, y, z)$
$E_y(-x, y, z) = -E_y(x, y, z)$	$E_y(x, -y, z) = -E_y(x, y, z)$	$E_y(x, y, -z) = -E_y^*(x, y, z)$
$E_z(-x, y, z) = -E_z(x, y, z)$	$E_z(x, -y, z) = E_z(x, y, z)$	$E_z(x, y, -z) = E_z^*(x, y, z)$

TAB. 2.1 – Symétries des composantes E_x , E_y et E_z du champ électrique au voisinage du foyer d'un objectif de microscope pour un faisceau initialement polarisé selon x . Les passages, pour une valeur de z donnée, de l'angle φ_M aux angles $\pi - \varphi_M$ et $-\varphi_M$ correspondent respectivement aux symétries spatiales par rapport aux plans $(x = 0)$ et $(y = 0)$.

L'anomalie de phase de Gouy

Le profil de phase selon la direction z (voir la figure 2.10) fait apparaître une anomalie (l'anomalie de phase de Gouy [122, 123]). Elle quantifie le déphasage, le long de l'axe optique, existant entre l'onde focalisée et une onde plane se propageant dans les mêmes conditions (direction de propagation, longueur d'onde, indice du milieu, etc.). Elle affecte uniquement les composantes latérales du champ focalisé (selon le tableau 2.1, $E_x(x, y, -z) = -E_x^*(x, y, z)$ et $E_y(x, y, -z) = -E_y^*(x, y, z)$). Elle est intrinsèquement due au changement de courbure du front d'onde au niveau du plan de focalisation. Boyd [128] l'a interprétée en termes géométriques. Plus récemment, Feng et *al.* [129] ont montré qu'elle découle du confinement du champ au voisinage du point de focalisation. Cette anomalie tend vers $-\pi$ lorsque la distance de propagation du champ tend vers l'infini (champ se propageant de $-\infty$ vers $+\infty$). Une première estimation de cette anomalie peut être obtenue lorsque l'on traite la focalisation de faisceaux gaussiens dans l'approximation paraxiale. Cette anomalie de phase ϕ_g est alors une fonction de la distance z de propagation à partir du point de focalisation selon [128]

$$\phi_g(z) = -\arctan\left(\frac{z}{z_R}\right), \quad (2.66)$$

où z_R est la distance de Rayleigh du faisceau focalisé. L'anomalie de phase entre deux points symétriques par rapport au point de focalisation et séparés d'une distance L vaut alors

$$\Delta\phi_g(L) = -2\arctan\left(\frac{L}{2z_R}\right). \quad (2.67)$$

Dans le cas de faisceaux gaussiens fortement focalisés, cette expression n'est plus valable.

2.2.4 Structure spatiale de la polarisation induite

Connaissant la répartition spatiale des champs pompe et Stokes, nous pouvons déterminer, d'après l'expression 2.13, la polarisation non-linéaire induite en tout point $\vec{r}$ de l'espace pour un milieu isotrope. Dans la partie qui suit, nous travaillerons avec des faisceaux pompe et Stokes incidents polarisés rectilignement selon x .

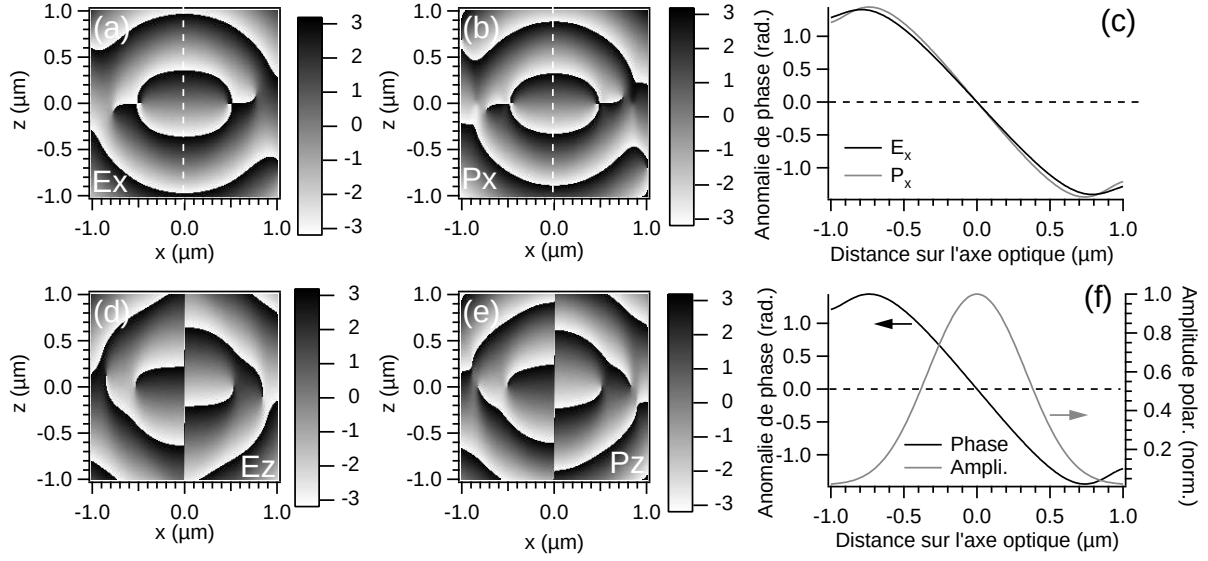


FIG. 2.10 – Phases des composantes selon x (a,b) et z (d,e) du champ pompe et de la polarisation non-linéaire induite. (c) Anomalie de phase par rapport à la phase linéaire (anomalie de phase de Gouy) pour la composante selon x du champ pompe et de la polarisation non-linéaire induite en fonction de la position le long de l'axe optique. (f) Anomalie de phase et amplitude de la composante selon x de la polarisation non-linéaire induite le long de l'axe optique.

Symétries de la polarisation non-linéaire induite

Dans la section précédente, nous avons analysé les symétries d'un champ focalisé au voisinage du point de focalisation pour un faisceau incident initialement polarisé selon x . L'équation 2.13 nous permet alors de connaître les symétries de la polarisation non-linéaire induite dans cette région de l'espace, pour un matériau isotrope. Pour plus de commodité, nous les donnons sous la forme du tableau 2.2.

$\varphi_M \rightarrow \pi - \varphi_M$	$\varphi_M \rightarrow -\varphi_M$	$z \rightarrow -z$
$P_x^{(3)}(-x, y, z) = P_x^{(3)}(x, y, z)$	$P_x^{(3)}(x, -y, z) = P_x^{(3)}(x, y, z)$	$P_x^{(3)}(x, y, -z) = -P_x^{(3)*}(x, y, z)$
$P_y^{(3)}(-x, y, z) = -P_y^{(3)}(x, y, z)$	$P_y^{(3)}(x, -y, z) = -P_y^{(3)}(x, y, z)$	$P_y^{(3)}(x, y, -z) = -P_y^{(3)*}(x, y, z)$
$P_z^{(3)}(-x, y, z) = -P_z^{(3)}(x, y, z)$	$P_z^{(3)}(x, -y, z) = P_z^{(3)}(x, y, z)$	$P_z^{(3)}(x, y, -z) = P_z^{(3)*}(x, y, z)$

TAB. 2.2 – Symétries des composantes $P_x^{(3)}$, $P_y^{(3)}$ et $P_z^{(3)}$ de la polarisation non-linéaire induite au voisinage du foyer d'un objectif de microscope pour des faisceaux pompe et Stokes initialement polarisé selon x et un matériau isotrope. Les passages, pour une valeur de z donnée, de l'angle φ_M aux angles $\pi - \varphi_M$ et $-\varphi_M$ correspondent respectivement aux symétries spatiales par rapport aux plans ($x = 0$) et ($y = 0$).

L'effet de l'anomalie de phase de Gouy, relative aux champs pompe et Stokes, sur la pola-

risation non-linéaire induite est directe. Les composantes latérales $P_x^{(3)}$ et $P_y^{(3)}$ ressentent elles-aussi cette anomalie de phase ($P_x^{(3)}(x, y, -z) = -P_x^{(3)*}(x, y, z)$ et $P_y^{(3)}(x, y, -z) = -P_y^{(3)*}(x, y, z)$) d'après le tableau 2.2), ce qui n'est pas le cas de la composante axiale $P_z^{(3)}$.

Polarisation non-linéaire induite au voisinage du foyer d'un objectif de microscope

Nous venons de voir que la focalisation d'un faisceau polarisé rectilignement introduit de nouvelles composantes du champ au voisinage du foyer de l'objectif de focalisation (voir la figure 2.9). La composante du champ E_y est très faible devant la composante E_x (nous la négligerons donc dans la suite de l'étude). Cependant, la composante axiale du champ E_z ne l'est pas. Connaissant la répartition des champs excitateurs pompe et Stokes au voisinage du point de focalisation de l'objectif, nous pouvons, par l'équation 2.13, connaître la répartition spatiale de la polarisation non-linéaire induite dans cette région pour un milieu isotrope. La polarisation non-linéaire induite possède alors deux composantes $P_x^{(3)}$ et $P_z^{(3)}$ que nous représentons sur la figure 2.11.

L'amplitude relative de la composante $P_z^{(3)}$ est inversement proportionnelle au coefficient de dépolarisation Raman ρ_R . Nous pouvons le démontrer comme suit. Tout d'abord, nous dérivons la relation 2.13 par rapport à ρ_R et nous obtenons

$$\frac{\partial \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \rho_R)}{\partial \rho_R} = \frac{6\chi_{xyyy}^{(3)}}{(1 - \rho_R)^2} \left[E_{p_x}^2(\vec{r}) + E_{p_y}^2(\vec{r}) + E_{p_z}^2(\vec{r}) \right] \vec{E}_s^*(\vec{r}), \quad (2.68)$$

ce qui peut être réécrit sous la forme

$$\frac{\partial P_x^{(3)}(\vec{r}, \rho_R)}{\partial \rho_R} = \frac{6\chi_{xyyy}^{(3)}}{(1 - \rho_R)^2} \left[E_{p_x}^2(\vec{r}) + E_{p_y}^2(\vec{r}) + E_{p_z}^2(\vec{r}) \right] E_{s_x}^*(\vec{r}), \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial P_z^{(3)}(\vec{r}, \rho_R)}{\partial \rho_R} = \frac{6\chi_{xyyy}^{(3)}}{(1 - \rho_R)^2} \left[E_{p_x}^2(\vec{r}) + E_{p_y}^2(\vec{r}) + E_{p_z}^2(\vec{r}) \right] E_{s_z}^*(\vec{r}). \quad (2.70)$$

Nous pouvons alors écrire la relation

$$\left| \frac{\partial P_x^{(3)}(\vec{r}, \rho_R)}{\partial \rho_R} / \frac{\partial P_z^{(3)}(\vec{r}, \rho_R)}{\partial \rho_R} \right| = |E_{s_x}^* / E_{s_z}^*|. \quad (2.71)$$

La relation précédente nous permet de comparer les taux d'accroissement, en fonction de ρ_R , des composantes $P_x^{(3)}$ et $P_z^{(3)}$ de la polarisation non-linéaire induite. D'après la figure 2.9, les champs excitateurs (et le champ Stokes en particulier) possèdent une composante axiale E_z , qui, au voisinage immédiat du foyer de l'objectif de focalisation, est inférieure à la composante latérale E_x . Le taux d'accroissement, en fonction du coefficient de dépolarisation Raman, de la composante $P_x^{(3)}$ est plus fort que celui de la composante $P_z^{(3)}$. À mesure que le facteur de dépolarisation Raman ρ_R augmente, la composante latérale $P_x^{(3)}$ de la polarisation non-linéaire induite augmente alors plus rapidement que la composante axiale $P_z^{(3)}$.

Pour $\rho_R = 0$, la polarisation non-linéaire induite est parallèle au champ pompe. Elle tend à s'orienter selon x à mesure que le coefficient de dépolarisation Raman augmente (voir la

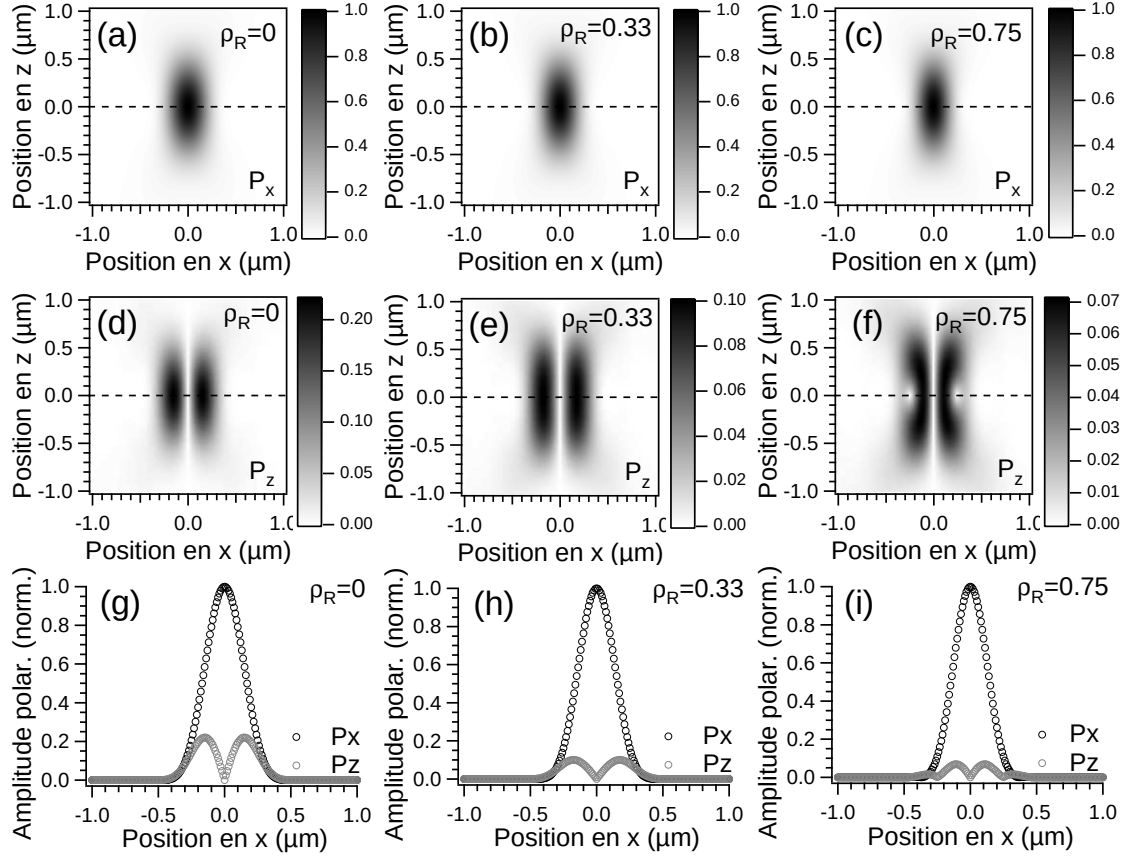


FIG. 2.11 – Amplitude des composantes $P_x^{(3)}$ (a-c) et $P_z^{(3)}$ (d-f) de la polarisation non-linéaire induite au foyer d'un objectif de microscope d'ouverture numérique 1.2 dans l'eau ($n = 1.33$), lorsque les champs pompe ($\lambda_p = 750$ nm) et Stokes ($\lambda_s = 830$ nm) incidents sont polarisés selon x . Le coefficient de dépolarisation Raman ρ_R prend les valeurs 0 (a,d), 0.33 (b,e) et 0.75 (c,f). Coupes (g-i), pour chaque valeur du coefficient ρ_R , de l'amplitude des composantes $P_x^{(3)}$ et $P_z^{(3)}$ selon l'axe ($y = 0$). Le paramètre β vaut 0.5 et les amplitudes sont normalisées par rapport à l'amplitude totale à l'origine ($x = y = z = 0$).

figure 2.11). Par ailleurs, les champ pompe et Stokes étant exclusivement orientés selon x le long de l'axe optique, la polarisation non-linéaire induite l'est aussi, d'après l'équation 2.13.

Dans un second temps, nous étudions la dépendance de la composante axiale $P_z^{(3)}$ vis-à-vis du facteur de remplissage de l'objectif β . Les résultats sont synthétisés sur la figure 2.12. À mesure que la pupille de l'objectif augmente par rapport à l'extension axiale des faisceaux incidents (c'est-à-dire que β augmente), la focalisation effective des faisceaux devient moins forte et la composante axiale des champ pompe et Stokes diminue. La composante axiale de la polarisation non-linéaire induite diminue elle aussi.

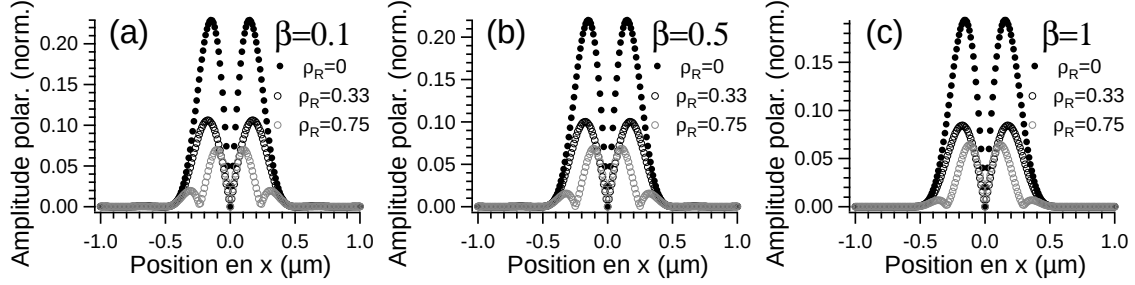


FIG. 2.12 – Coupes, selon l'axe (θx) , de l'amplitude de la composante $P_z^{(3)}$ de la polarisation non-linéaire induite au foyer d'un objectif de microscope d'ouverture numérique 1.2 dans l'eau ($n = 1.33$), lorsque les champs pompe et Stokes incidents sont polarisés selon x , pour différentes valeurs du paramètre β : $\beta = 0.1$ (a), $\beta = 0.5$ (b) et $\beta = 1$ (c). Cercles pleins noirs : $\rho_R = 0$; cercles vides noirs : $\rho_R = 0.33$; cercles gris : $\rho_R = 0.75$. Les amplitudes sont normalisées par rapport à l'amplitude totale à l'origine ($x = y = z = 0$).

2.2.5 Diagrammes de rayonnement

Nous connaissons maintenant les cartes de champ de la polarisation non-linéaire induite au foyer d'un objectif de microscope. En chaque point de l'espace, elle émet un champ anti-Stokes, selon la formule donnée par l'équation 2.35. Le champ anti-Stokes émis dans une direction particulière de l'espace est alors la somme des champs émis dans cette même direction par chacun des points de l'objet émetteur. Il nous faut maintenant connaître la manière dont se construit le signal anti-Stokes avec la taille de l'objet. Pour cela, nous commencerons par donner la condition d'accord de phase, introduite dans la partie 2.2.2, avec des faisceaux excitateurs focalisés. Puis nous illustrerons ces résultats semi-quantitatifs par le calcul de diagrammes de rayonnement en champ lointain par des objets de taille variable.

Accord de phase avec des faisceaux excitateurs focalisés

L'influence du désaccord de phase sur la génération du signal anti-Stokes a été traitée dans la partie 2.2.2 dans le cas où l'excitation est une onde plane unique. Bien sûr, un faisceau fortement focalisé possède un spectre en ondes planes qui ne peut pas être approximé par une seule fréquence spatiale. L'analyse précédente ne tient donc plus. Nous pouvons tout de même étendre cette analyse au cas d'une excitation avec des faisceaux pompe et Stokes focalisés en prenant en compte l'anomalie de phase de Gouy dans le calcul du désaccord de phase. L'expression de l'anomalie de phase de Gouy est donnée par l'équation 2.66 et le désaccord de phase Δk_{foc} est maintenant donné par

$$\Delta k_{\text{foc}} = k_{\text{as}} - [2(k_p + \Delta\phi_{\text{gp}}(L)/L) - (k_s + \Delta\phi_{\text{gs}}(L)/L)] , \quad (2.72)$$

où ϕ_{gp} et ϕ_{gs} sont les anomalies de phase associées aux faisceaux pompe et Stokes et L la distance sur laquelle se construit le signal anti-Stokes. Les composantes selon x et y de la polarisation non-linéaire induite subissent aussi une anomalie de phase de Gouy, notée $\Delta\phi_P$, de sorte que nous pouvons remplacer $2\Delta\phi_{\text{gp}}(L) - \Delta\phi_{\text{gs}}(L)$ par $\Delta\phi_P(L)$. L'expression du désaccord de phase devient alors

$$\Delta k_{\text{foc}} L = \Delta k L - \Delta \phi_P (L) , \quad (2.73)$$

où $\Delta k = k_{\text{as}} - 2k_p + k_s$ est le désaccord de phase lorsque le signal anti-Stokes n'est excité qu'au moyen d'une onde plane unique. Nous définissons la longueur de cohérence l_c , extension axiale de l'objet au-delà de laquelle le signal anti-Stokes diminue par phénomène d'interférence destructive, par $|\Delta k_{\text{foc}} l_c| = \pi$ (voir la figure 2.6 (d)). Si nous négligeons, dans un premier temps, la dispersion spectrale du matériau, $\Delta k = 0$ pour l'émission Fwd-CARS et $\Delta k = 2k_{\text{as}}$ pour l'émission Epi-CARS, d'après ce qui a été écrit dans la partie 2.2.2. Au final, nous trouvons que

$$|\Delta \phi_P (l_c)| = \pi \text{ (émission Fwd-CARS)} , \quad (2.74)$$

$$|\Delta \phi_P (l_c) - 2k_{\text{as}} l_c| = \pi \text{ (émission Epi-CARS)} . \quad (2.75)$$

D'après la figure 2.10 (f), l'anomalie de phase subie par la polarisation non-linéaire induite dans le volume d'excitation n'atteint π que de manière asymptotique, ce qui explique que le signal Fwd-CARS est toujours constructif, quelle que soit l'extension axiale du milieu émetteur. Pour l'émission Epi-CARS, nous obtenons, en fonction du signe du terme dont on prend la valeur absolue,

$$l_c (\text{Epi}) = \begin{cases} [\pi - \Delta \phi_P (l_c)] / 2k_{\text{as}} \\ \text{ou} \\ [\pi + \Delta \phi_P (l_c)] / 2k_{\text{as}} \end{cases} . \quad (2.76)$$

En posant $k_{\text{as}} = -2\pi n / \lambda_{\text{as}}$, l'équation précédente devient

$$l_c (\text{Epi}) = \begin{cases} \frac{\lambda_{\text{as}}}{4n} \left[1 - \frac{\Delta \phi_P (l_c)}{\pi} \right] \\ \text{ou} \\ -\frac{\lambda_{\text{as}}}{4n} \left[1 + \frac{\Delta \phi_P (l_c)}{\pi} \right] \end{cases} . \quad (2.77)$$

Nous savons (voir la figure 2.10 (f)) que $\Delta \phi_P$ est un nombre négatif compris entre $-\pi$ et 0. Les termes $1 - \frac{\Delta \phi_P (l_c)}{\pi}$ et $1 + \frac{\Delta \phi_P (l_c)}{\pi}$ sont donc des quantités toujours positives, quelle que soit la valeur de $\Delta \phi_P (l_c)$. La deuxième solution pour l'expression de la longueur de cohérence doit donc être éliminée et nous obtenons au final

$$l_c (\text{Epi}) = \frac{\lambda_{\text{as}}}{4n} \left[1 - \frac{\Delta \phi_P (l_c)}{\pi} \right] . \quad (2.78)$$

En conclusion, d'après ce que nous venons de dire sur la valeur de $\Delta \phi_P (l_c)$, le terme $\frac{\Delta \phi_P (l_c)}{\pi}$ est compris entre -1 et 0, ce qui donne une longueur de cohérence en Epi comprise entre $\lambda_{\text{as}}/4n$ et $\lambda_{\text{as}}/2n$.

À longueur d'onde λ_{as} donnée, le premier terme dans l'équation précédente est constant. Le second terme, quant à lui, dépend de la distance sur laquelle l'anomalie de phase de Gouy s'opère. Cette distance est quasiment proportionnelle à l'extension axiale du volume d'excitation (voir la figure 2.10 (f)) et donc à l'ouverture numérique de l'objectif d'excitation.

Plus l'ouverture numérique NA de l'objectif d'excitation est grande, plus le volume d'excitation CARS est réduit. Dans ce cas, l'anomalie de phase de Gouy tend vers sa valeur asymptotique π sur une distance plus courte. *In fine*, cette dernière tend vers $\lambda_{\text{as}}/4n$ et la longueur de cohérence pour émission Epi-CARS tend vers $\lambda_{\text{as}}/2n$. Pour résumer, pour des objectifs d'excitation de faibles ouvertures numériques, la longueur de cohérence d'émission du signal Epi-CARS vaut $\lambda_{\text{as}}/4n$. Pour des objectifs de très fortes ouvertures numériques, celle-ci tend vers $\lambda_{\text{as}}/2n$. La focalisation des faisceaux d'excitation tend donc à augmenter la longueur de cohérence pour le signal Epi-CARS.

Diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes en champ lointain

Nous nous attachons ici à illustrer la construction du signal anti-Stokes en champ lointain en prenant pour exemple le rayonnement de billes de diamètre variable. Les billes sont des objets modèles lors d'études physiques en microscopie. Cette étude a déjà été entreprise par Cheng et *al.* [104] en négligeant la composante axiale des champs pompe et Stokes, et donc de la polarisation non-linéaire induite. Nous reprenons ici cette étude sans cette hypothèse. Les faisceaux pompe et Stokes incidents sont polarisés selon x , et ont pour longueurs d'onde $\lambda_p=750$ nm et $\lambda_s=825$ nm. Ils sont focalisés à travers un objectif de microscope d'ouverture numérique 1.2 dans l'eau ($n = 1.33$). Ces valeurs sont choisies de manière à être les plus proches possibles des caractéristiques du montage de microscopie CARS disponible au sein du laboratoire. Dans ce qui va suivre, nous faisons les approximations suivantes.

1. Les indices de réfraction d'une bille et de son milieu extérieur sont identiques ($n = 1.33$).
2. Il n'y a pas de dispersion spectrale de l'indice de réfraction dans le milieu générateur du signal anti-Stokes.
3. Le coefficient de dépolarisation des billes vaut $1/3$. Ceci correspond au coefficient de dépolarisation pris pour un objet qui ne possède pas de mode vibrationnel pour les fréquences d'excitation (nous parlerons d'objet "purement non-résonant" par la suite), en vertu des symétries de Kleinman [130].

Nous étudions ici l'influence de la taille de l'objet, à morphologie constante, sur la génération du signal anti-Stokes. Le diamètre des billes varie entre 100 nm (faible devant les longueurs d'onde des lasers) à $2\text{ }\mu\text{m}$ (grande devant les longueurs d'onde des lasers). Pour les longueurs d'onde et l'ouverture numérique d'excitation choisies, le volume d'excitation s'étend environ sur 500 nm, 500 nm et $1\text{ }\mu\text{m}$ selon les directions x , y et z . Les résultats dans l'espace direct (x,y,z) sont synthétisés sur la figure 2.13. Lorsque le diamètre de la bille est faible devant les longueurs d'onde d'excitation, nous pouvons remarquer que le diagramme de rayonnement associé est similaire à celui d'un dipôle ponctuel. En particulier, le signal est généré à la fois en Fwd et en Epi. À mesure que le diamètre de la bille augmente, la part relative de signal Epi-CARS diminue, conformément à l'analyse entreprise par Cheng et *al.* [104], et les diagrammes en Fwd deviennent de plus en plus directifs. L'effet sur la directivité est le même que lorsque plusieurs antennes sont couplées. Il faut noter que la directivité est plus forte dans le plan qui contient la direction de polarisation incidente ($y = 0$) que dans le plan qui lui est perpendiculaire ($x = 0$). Les mêmes conclusions peuvent être tirées lorsque l'émission de ces mêmes billes est analysée dans l'espace de Fourier (ou espace réciproque) (k_x, k_y) .

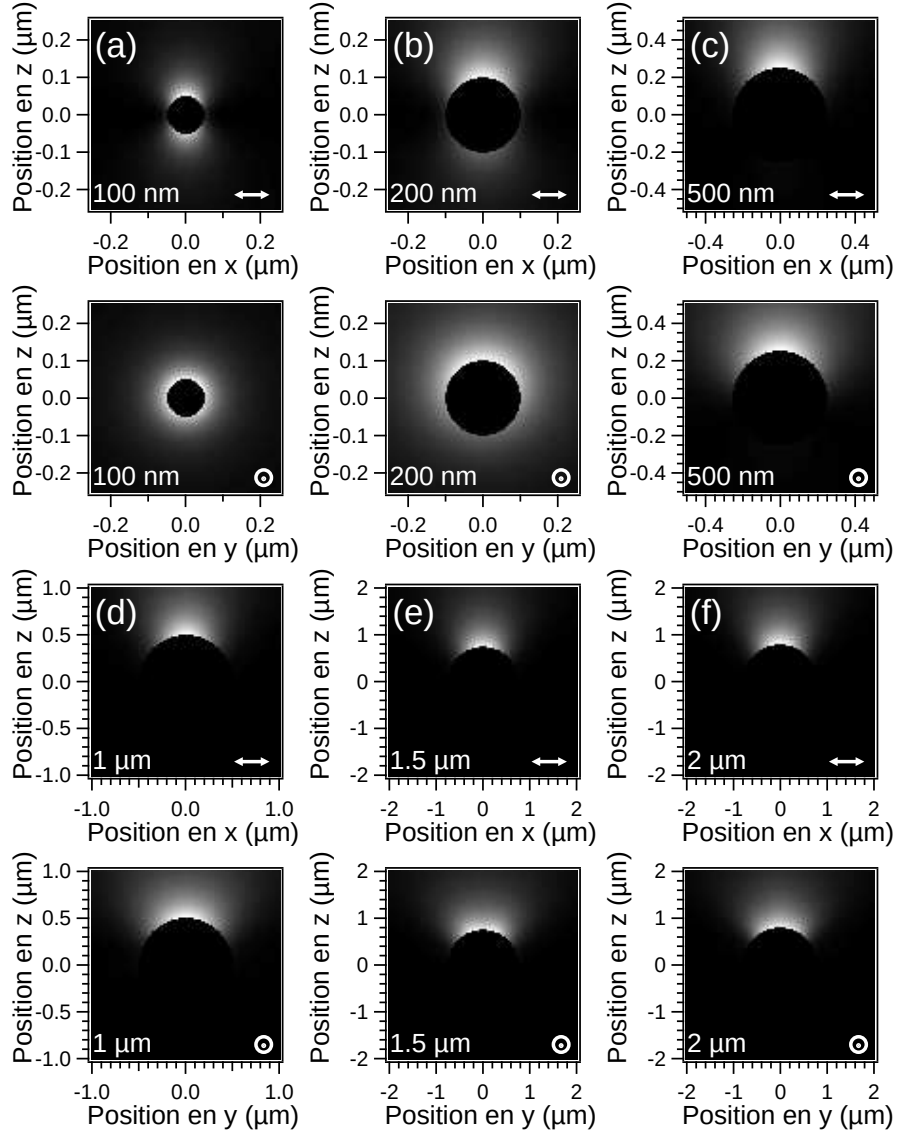


FIG. 2.13 – Diagrammes de rayonnement en champ lointain du signal anti-Stokes dans l'espace par des billes de diamètre variable : 100 nm (a), 200 nm (b), 500 nm (c), 1 μm (d), 1.5 μm (e) et 2 μm (f). Le coefficient de dépolarisation Raman ρ_R vaut 0.33. Les champs pompe et Stokes incidents se propagent selon z dans le sens croissant et sont polarisés selon la direction x (selon les flèches). Ils sont focalisés au travers d'un objectif de microscope d'ouverture numérique 1.2 dans l'eau ($n = 1.33$). $\lambda_p = 750$ nm et $\lambda_s = 825$ nm, de sorte que les modes vibrationnels autour de 1215 cm^{-1} sont ciblés.

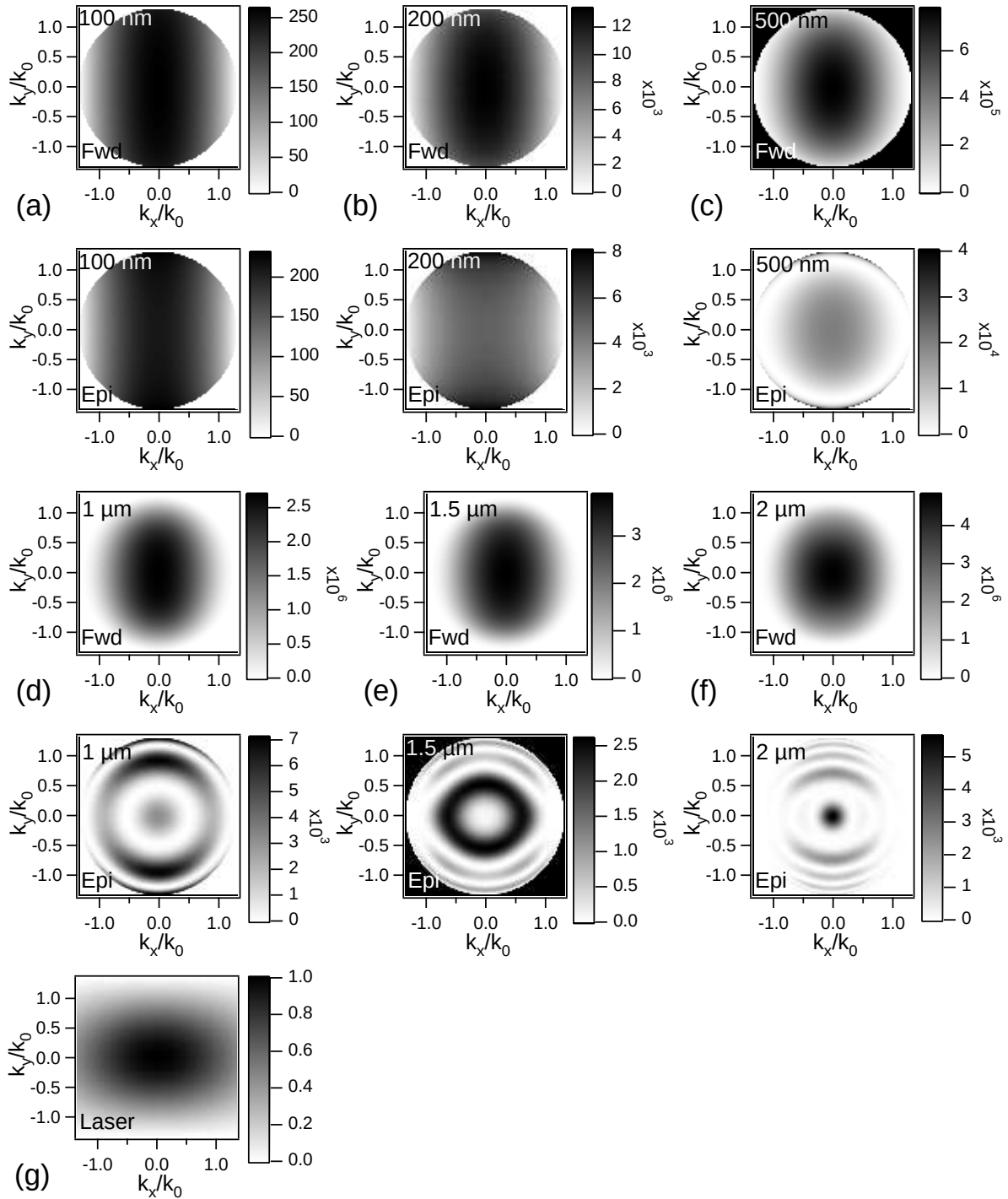


FIG. 2.14 – Diagrammes de rayonnement en champ lointain du signal anti-Stokes dans l'espace réciproque (k_x, k_y), dans le sens de propagation des lasers (Fwd) ou en sens contraire (Epi), par des billes de diamètre variable : 100 nm (a), 200 nm (b), 500 nm (c), 1 μm (d), 1.5 μm (e) et 2 μm (f). Pour comparaison, divergence du faisceau laser pompe (g) pour ces simulations. Les caractéristiques des lasers et de l'objectif d'excitation sont les mêmes que sur la figure 2.13.

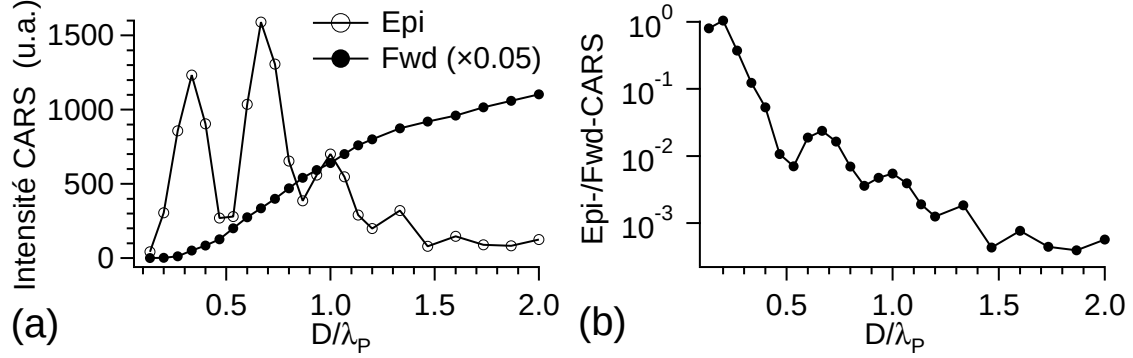


FIG. 2.15 – (a) Flux des signaux collectés par des objectifs de microscope d’ouvertures numériques $NA=0.5$ dans l’air et $NA=1.2$ dans l’eau, respectivement dans le sens de propagation des lasers (Fwd-CARS) et dans le sens opposé (Epi-CARS) (b) et rapport des signaux Epi-CARS sur Fwd-CARS en fonction du diamètre de la bille émettrice. Le diamètre est normalisé par rapport à la longueur d’onde du laser pompe ($\lambda_p = 750$ nm). Dans ces simulations, les champs pompe et Stokes sont focalisés au travers d’un objectif de microscope d’ouverture numérique 1.2 dans l’eau ($n = 1.33$). $\lambda_s = 825$ nm de sorte que les modes vibrationnels autour de 1215 cm^{-1} sont ciblés.

Les natures respectivement constructive et destructive des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont révélées lorsque l’on étudie les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés en fonction du diamètre de la bille (voir la figure 2.15 (a)). L’intensité anti-Stokes calculée est issue de l’intégration du carré du champ électrique, dans l’espace réciproque, sur un disque de rayon égal à l’ouverture numérique de collection (ici 0.5 et 1.2 respectivement pour les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS).

1. Le signal Fwd-CARS augmente avec le diamètre de la bille. Toute la matière comprise dans le volume d’excitation participe à la construction du signal. Lorsque l’extension axiale de l’objet devient plus grande que celle du volume d’excitation, le signal sature et atteint sa valeur asymptotique.
2. Le signal Epi-CARS croît jusqu’à ce que le diamètre de la bille atteigne une dimension critique (de l’ordre de la longueur de cohérence définie précédemment) puis diminue de manière non-monotone, avec une pseudo-périodicité proche de $\lambda_{as}/2n$ (en d’autres termes une pseudo-période égale à la longueur de cohérence obtenue avec des faisceaux excitateurs fortement focalisés).

Le rapport des flux des signaux Epi-CARS sur Fwd-CARS collectés (voir la figure 2.15 (b)) est une fonction globalement décroissante de la taille de la bille. Il possède des rebonds périodiquement espacés, de même pseudo-périodicité $\lambda_{as}/2n$ (seul le maximum est légèrement décalés vers les faibles dimension, dû à la forte croissance du signal Fwd-CARS). Ce comportement différent des “petits” et “gros” objets vis-à-vis de l’émission Epi-CARS est un bon moyen de les discriminer, comme l’ont montré Volkmer et *al.* [55].

Nous pouvons, de même, quantifier la directivité du signal anti-Stokes. L’étude du flux total du signal Fwd-CARS collecté en fonction de l’ouverture numérique de collection (voir la figure 2.16 (a)) révèle que plus la bille est grosse, plus l’intensité totale du signal détecté à

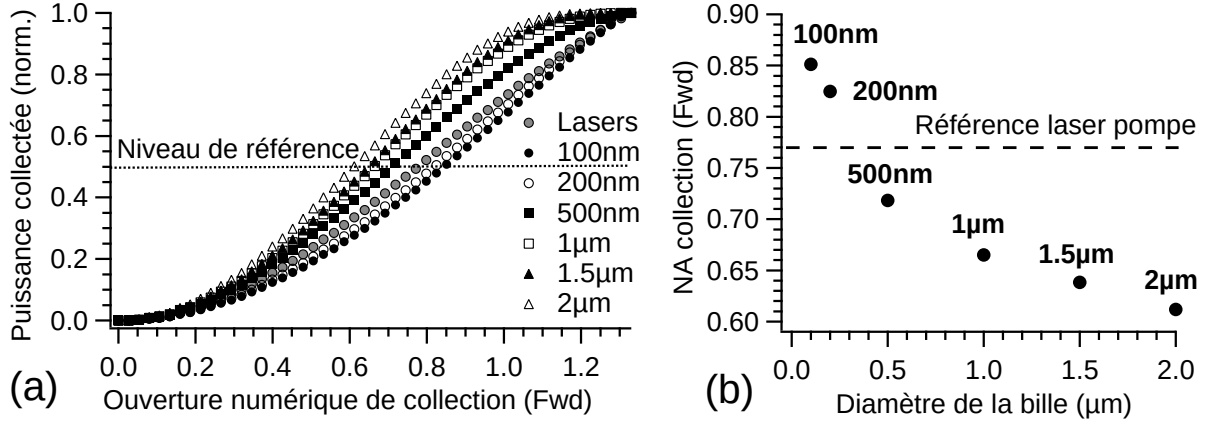


FIG. 2.16 – (a) Flux du signal anti-Stokes (Fwd-CARS) collecté en fonction de l'ouverture numérique de collection, pour des billes de différents diamètres. Pour comparaison, le flux du laser d'excitation pompe, qui serait collecté par la même optique en Fwd, en fonction de l'ouverture numérique de collection est tracé. (b) Ouverture numérique de collection nécessaire pour collecter la moitié du flux Fwd-CARS total émis dans le demi-espace supérieur (ligne pointillée en (a)), en fonction du diamètre de la bille. Pour comparaison, ouverture numérique de collection nécessaire pour collecter la moitié du flux du laser pompe (ligne hachurée). Dans ces simulations, les champs pompe et Stokes sont focalisés au travers d'un objectif de microscope d'ouverture numérique 1.2 dans l'eau ($n = 1.33$). $\lambda_p = 750$ nm et $\lambda_s = 825$ nm, de sorte que les modes vibrationnels autour de 1215 cm^{-1} sont ciblés.

ouverture numérique de collection constante est importante. Dès que le diamètre de la bille dépasse 200 nm, l'émission devient plus directive que les lasers excitateurs (au niveau du point de focalisation). L'ouverture numérique nécessaire pour détecter la moitié du flux total du signal Fwd-CARS émis dans le demi-espace supérieur est une fonction décroissante du diamètre de la bille (voir la figure 2.16 (b)). Lorsque le diamètre atteint une valeur comprise entre 200 et 500 nm, le signal devient plus directif que le laser pompe. Néanmoins, même pour un objet de taille comparable au volume d'excitation, un condenseur de microscope standard (d'ouverture numérique 0.5 dans l'air) ne collecte pas la moitié de l'intensité totale du signal Fwd-CARS.

2.2.6 L'influence du coefficient de dépolarisation Raman

Nous avons vu, dans la partie 2.2.4, que la polarisation non-linéaire induite possède une composante axiale dont la valeur est directement liée au coefficient de dépolarisation Raman ρ_R . Liu et *al.* [107] ont récemment montré que la composante axiale de la polarisation non-linéaire induite jouait un rôle important dans le diagramme de rayonnement en champ proche de nano-billes. Dans l'étude précédente, nous avons fixé ρ_R à $1/3$. Nous allons maintenant étudier la manière dont ce coefficient affecte les diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes en champ lointain. Rappelons que dans le plan ($z = 0$), quelle que soit la valeur de ce coefficient, la composante axiale de la polarisation non-linéaire induite est maximale dans le plan ($z = 0$) (voir la figure 2.11), sur une zone limitée par un carré d'extension $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$. Ainsi, nous allons considérer lors de cette étude, deux types d'objets, de section

transverse ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$). Le premier est infiniment fin selon la direction z . Dans le contexte de la microscopie, cet objet peut modéliser une membrane biologique fine par exemple⁷. Le second est un objet “épais”, long de 500 nm dans la direction z et centré par rapport au plan ($z = 0$).

Tout d’abord, nous considérerons que chacun de ces deux objets est “purement résonant”, c’est-à-dire dont on néglige la partie non-résonante de son tenseur $\chi^{(3)}$ associé. Dans ce cas, il faut uniquement prendre en compte le coefficient de dépolarisation Raman associé au mode vibrationnel sondé. Ensuite, nous introduirons la partie non-résonante du tenseur et son coefficient de dépolarisation Raman associé $\rho_R = 1/3$.

Pour des objets purement résonants

L’étude des diagrammes de rayonnement de l’objet “épais” en fonction du coefficient de dépolarisation Raman se fait uniquement pour le signal Fwd-CARS (voir la figure 2.17), le signal Epi-CARS étant très faible devant le signal Fwd-CARS, d’après ce que nous avons vu précédemment. Nous constatons, sur cette figure, que les diagrammes de rayonnement n’évoluent que très légèrement quand ρ_R varie. Notons simplement, que le diagramme devient légèrement plus directif dans la direction k_x quand ρ_R tend vers 0.75. Ceci est dû au fait que la polarisation non-linéaire induite a tendance à se réorienter selon l’axe (Ox).

Nous étudions maintenant les diagrammes de rayonnement de l’objet “fin” en fonction du coefficient de dépolarisation Raman pour les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS, dans l’espace direct (voir la figure 2.18) et dans l’espace réciproque (voir la figure 2.19). Dans l’espace direct, nous pouvons observer une modification de la directivité de l’émission Fwd-CARS et Epi-CARS selon k_x . Ceci est confirmé quantitativement dans l’espace réciproque. Les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS voient respectivement leurs directivités selon k_x augmenter et diminuer lorsque ρ_R augmente (figure 2.19 (g,h)). Notons que cet effet est plus fort pour le signal Epi-CARS. Au final, nous observons une symétrisation Fwd/Epi de l’émission anti-Stokes liée à la réorientation de la polarisation non-linéaire induite selon l’axe (Ox).

Nous analysons maintenant la variation du flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés en fonction du coefficient de dépolarisation Raman. En particulier, il est intéressant de quantifier l’évolution du rapport des signaux Fwd-CARS sur Epi-CARS (voir la figure 2.18 (i)). Afin de nous placer dans des conditions proches de celles du montage de microscopie dans les simulations réalisées, le signal Epi-CARS est collecté avec un objectif d’ouverture numérique 1.2 dans l’eau (considérée comme fixe) tandis que l’ouverture numérique de collection du signal Fwd-CARS varie. Ce rapport diminue à mesure que le coefficient de dépolarisation augmente, ce qui confirme la symétrisation Fwd/Epi de l’émission anti-Stokes. Cette variation du rapport des flux des signaux Fwd-CARS/Epi-CARS est comprise, en fonction de l’ouverture numérique de collection du signal Fwd-CARS, entre 26% et 36%, quand ρ_R passe de 0 à 0.75. Pour de faibles ouvertures numériques de collection (typiquement inférieures à 0.3), la variation du rapport se situe autour de 26%. Pour un condenseur d’ouverture numérique 0.5, elle vaut 28% et quand le signal Fwd-CARS est collecté par un autre objectif de très forte ouverture numérique (1.2 dans l’eau par exemple), elle atteint 35%.

⁷ Il faut néanmoins avoir à l’esprit que ces membranes possèdent une orientation privilégiée, ce qui les rend anisotropes. Il faut alors modéliser le tenseur $\chi^{(3)}$ autrement.

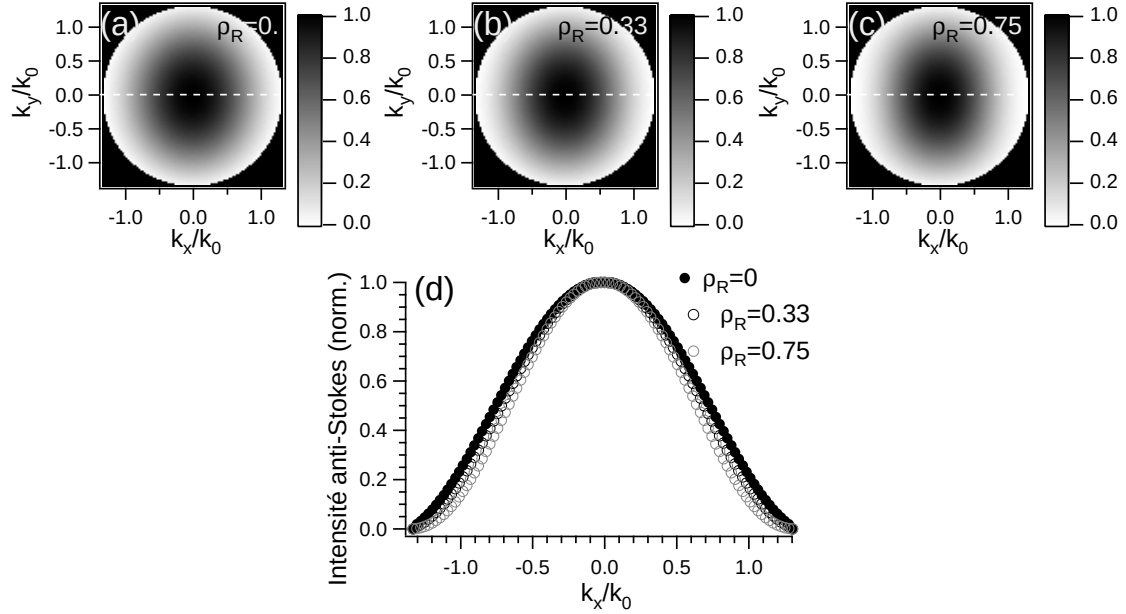


FIG. 2.17 – Diagrammes de rayonnement en champ lointain du signal anti-Stokes dans l’espace réciproque (k_x, k_y) (Fwd-CARS), pour un objet “épais” ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ de largeur, 500 nm d’épaisseur) centré dans le plan ($z = 0$) pour différentes valeurs du coefficient de dépolarisation Raman ρ_R : $\rho_R = 0$ (a), $\rho_R = 0.33$ (b) et $\rho_R = 0.75$ (c). (d) Coupes selon l’axe (θ_y) des diagrammes de rayonnement précédents. Les champs pompe et Stokes sont focalisés au travers d’un objectif de microscope d’ouverture numérique 1.2 dans l’eau ($n = 1.33$) et sont polarisés selon la direction x . $\lambda_p = 750 \text{ nm}$ et $\lambda_s = 830 \text{ nm}$, de sorte que les modes vibrationnels autour de 1650 cm^{-1} sont ciblés.

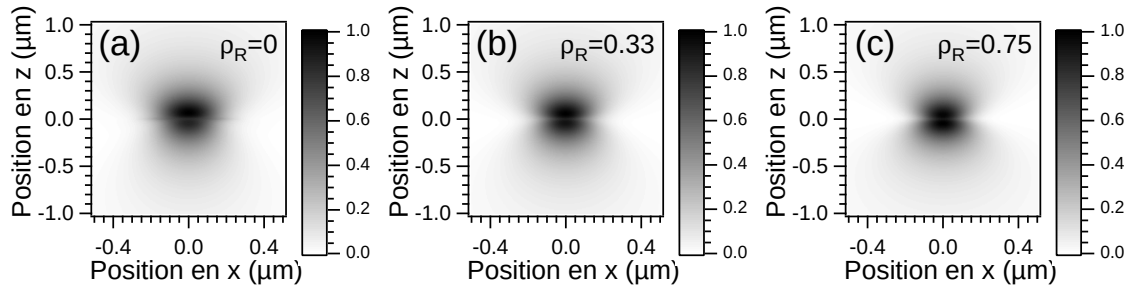


FIG. 2.18 – Diagrammes de rayonnement en champ lointain du signal anti-Stokes dans l’espace, pour un objet “fin” ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ transversalement, infiniment fin selon z) centré dans le plan ($z = 0$) pour différentes valeurs du coefficient de dépolarisation Raman ρ_R : $\rho_R = 0$ (a), $\rho_R = 0.33$ (b) et $\rho_R = 0.75$ (c). Les champs pompe et Stokes sont focalisés au travers d’un objectif de microscope d’ouverture numérique 1.2 dans l’eau ($n = 1.33$) et sont polarisés selon la direction x . $\lambda_p = 750 \text{ nm}$ et $\lambda_s = 830 \text{ nm}$, de sorte que les modes vibrationnels autour de 1650 cm^{-1} sont ciblés.

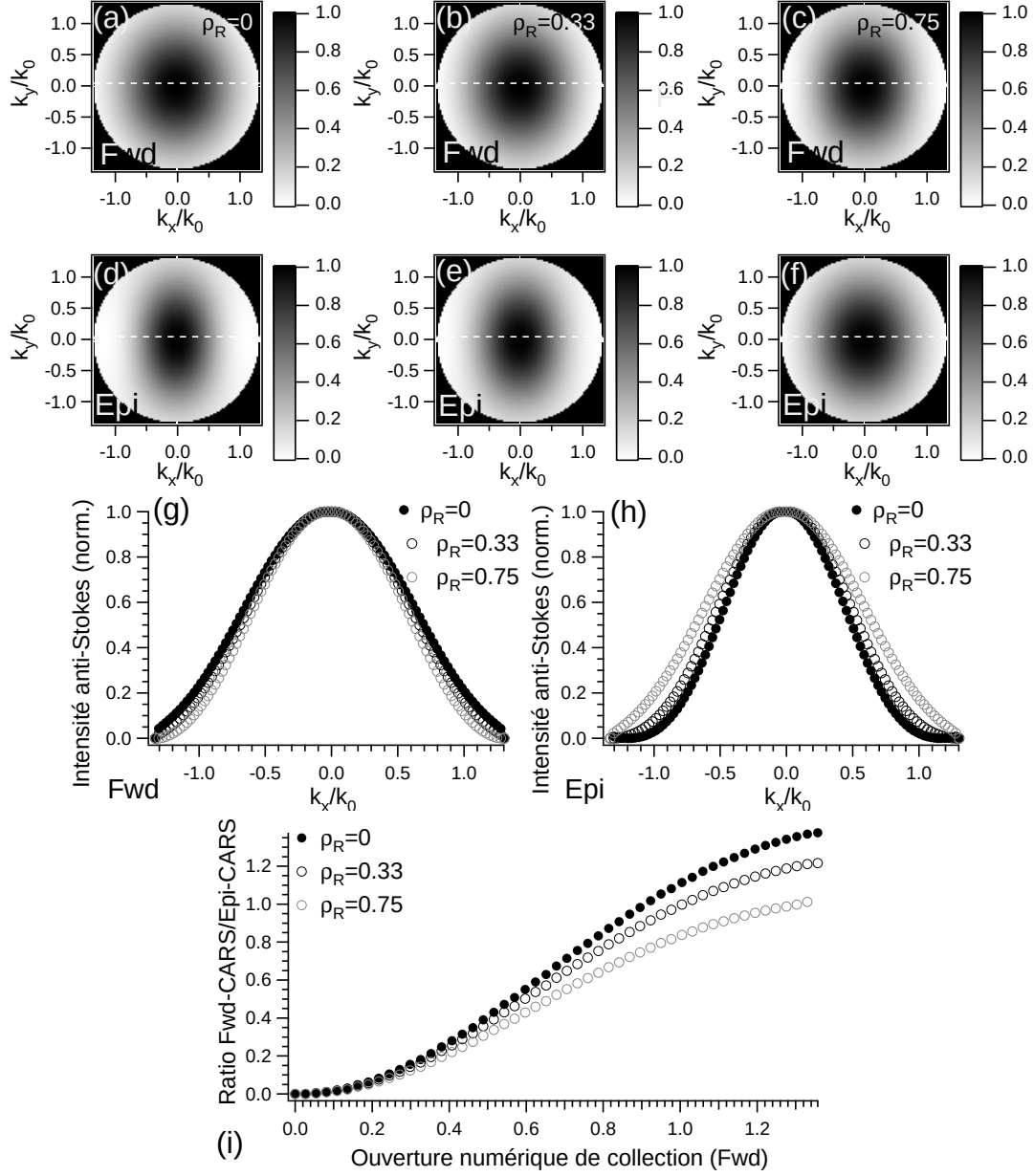


FIG. 2.19 – Diagrammes de rayonnement Fwd-CARS (a-c) et Epi-CARS (d-f) en champ lointain du signal anti-Stokes dans l'espace réciproque (k_x, k_y) , pour un objet "fin" ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ transversalement, infiniment fin) centré dans le plan ($z = 0$) pour différentes valeurs du coefficient de dépolarisation Raman ρ_R : $\rho_R = 0$ (a,d), $\rho_R = 0.33$ (b,e) et $\rho_R = 0.75$ (c,f). Coupes selon l'axe (θy) des diagrammes de rayonnement précédents en Fwd (g) et en Epi (h). Les champs pompe et Stokes sont focalisés au travers d'un objectif de microscope d'ouverture numérique 1.2 dans l'eau ($n = 1.33$) et sont polarisés selon la direction x . Pour chaque valeur de ρ_R , les diagrammes sont normalisés par rapport à la direction ($k_x = k_y = 0$) du diagramme de rayonnement Fwd. (i) Rapport des flux des signaux Fwd-CARS sur Epi-CARS collectés, en fonction de l'ouverture numérique de collection du signal Fwd-CARS. Le signal est normalisé par rapport au signal Epi-CARS collecté par l'objectif d'excitation. $\lambda_p = 750 \text{ nm}$ et $\lambda_s = 830 \text{ nm}$, de sorte que les modes vibrationnels autour de 1650 cm^{-1} sont ciblés.

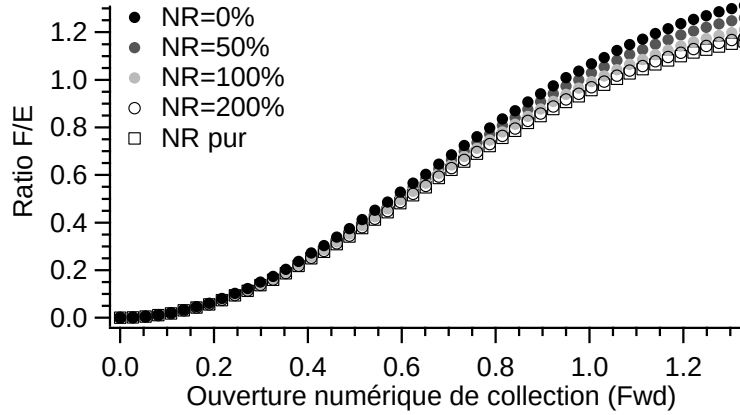


FIG. 2.20 – Rapport des flux des signaux Fwd-CARS sur Epi-CARS collectés, en fonction de l’ouverture numérique de collection du signal Fwd-CARS, pour un objet “fin” ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de largeur, infiniment fin) centré dans le plan ($z = 0$), pour différentes valeurs de la partie non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$. Le coefficient de dépolarisation Raman ρ_R est fixé à 0. Pour comparaison, nous traçons le même rapport pour un objet possédant un coefficient de dépolarisation Raman 0.33. Pour chaque valeur du coefficient de dépolarisation Raman, le signal est normalisé par rapport au signal Epi-CARS collecté par un objectif d’ouverture numérique 1.2 dans l’eau ($n = 1.33$). $\lambda_p = 750\ \text{nm}$ et $\lambda_s = 830\ \text{nm}$, de sorte que les modes vibrationnels autour de $1650\ \text{cm}^{-1}$ sont ciblés.

Influence de la partie non-résonante

Nous introduisons ici la partie non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$ de l’objet imagé. Elle possède comme caractéristique d’être toujours en phase avec la résultante des lasers excitateurs, contrairement à la partie résonante (en quadrature avec l’excitation à la résonance vibrationnelle) et d’avoir un coefficient de dépolarisation Raman associé égal à $1/3$. En chaque point $\vec{r}$ de l’objet, la polarisation non-linéaire induite peut donc être écrite sous la somme de ses parties résonante et non-résonante selon

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \rho_R) = (1 - a) \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \rho_R = 0) \exp(i\pi/2) + a \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \rho_R = 1/3). \quad (2.79)$$

La part relative de la partie non-résonante est déterminée par le paramètre a . Pour observer l’influence que possède la partie non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$, nous faisons l’étude sur l’objet “fin” précédent, auquel nous associons un coefficient de dépolarisation Raman égal à 0. La partie non-résonante varie entre un dixième ($a = 1/11$) et le double ($a = 2/3$) de la partie résonante. Au fur et à mesure que a augmente, le rapport des signaux Fwd-CARS sur Epi-CARS tend vers le rapport atteint pour un objet “fin” donc le coefficient de dépolarisation Raman vaut $1/3$ (voir la figure 2.20), c’est-à-dire un objet imagé hors-résonance. La partie non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$ atténue donc les différences observées dans les diagrammes de rayonnement d’objets possédant des coefficients de dépolarisation Raman différents. Ceci est de manière générale vrai pour tous types d’objets (avec des tailles et des formes différentes).

Lorsque l’on s’intéresse au diagramme de rayonnement d’un objet entouré d’un milieu non-résonant, ce dernier rend le diagramme de rayonnement proche de celui d’un objet de coefficient

de dépolarisation Raman égal à $1/3$. Dans le cas particulier d'un objet "fin", de type membrane biologique, le signal Epi-CARS aura son diagramme de rayonnement déterminé seulement par son coefficient de dépolarisation Raman et la part relative de la partie non-résonante. Dans la plupart des cas, néanmoins, cette analyse valide le traitement du problème réalisé par Cheng *et al.* [104], dans lequel la composante axiale de la polarisation non-linéaire induite est négligée. Lorsque l'on traite de la génération du signal anti-Stokes dans le cadre d'un processus CARS résonant électroniquement [118], le coefficient de dépolarisation Raman peut prendre des valeurs en dehors de l'intervalle $[0; 0.75]$ [113] et il faut réexaminer le problème attentivement.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous venons d'étudier les propriétés spatiales et spectrales propres à la génération du signal anti-Stokes en microscopie CARS. En particulier, nous avons mené une analyse vectorielle qui prend en compte la composante axiale de la polarisation non-linéaire induite. Elle nous a permis ainsi de voir quel rôle peut jouer le coefficient de dépolarisation Raman, au delà du rôle qui lui est traditionnellement assigné [50, 49, 51, 52], dans la génération du signal anti-Stokes. L'analyse a été conduite pour un milieu isotrope avec des faisceaux rectilignement polarisés. Elle peut parfaitement être adaptée à des milieux possédant des symétries plus complexes, excités avec des faisceaux dont la polarisation est plus complexe.

Dans les pages qui suivent, nous reproduisons la référence [127], dans laquelle sont dérivées les expressions de la polarisation non-linéaire induite en fonction du coefficient de dépolarisation Raman et les conséquences sur les diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes pour divers objets. Notons que quelques erreurs ont été commises dans cet article. Nous en donnons les corrections ici.

1. Sur la troisième page, il est écrit qu'au voisinage du foyer d'un objectif de forte ouverture numérique, la composante du champ électrique selon y est nulle, lorsque le faisceau incident est polarisé rectilignement selon x . Rigoureusement, cette affirmation est fausse. La composante selon y existe mais elle est négligeable devant les autres composantes (voir la figure 2.9 de ce chapitre), ce qui justifie le traitement ultérieur du problème dans l'article.
2. Dans les équations (13), (15) et (16), il faut remplacer les facteurs 2 par des facteurs 6.
3. Dans les équations (15) et (16), les dénominateurs $1 - \rho_R^2$ doivent être remplacés par $(1 - \rho_R)^2$.

Influence of the Raman depolarisation ratio on far-field radiation patterns in coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy

David Gachet

david.gachet@fresnel.fr

Nicolas Sandeau

nicolas.sandeau@fresnel.fr

Hervé Rigneault

herve.rigneault@fresnel.fr

Institut Fresnel, Mosaic group, UMR CNRS 6133, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Domaine Universitaire St-Jérôme 13397 Marseille cedex 20, France

<http://www.fresnel.fr/mosaic/>

We propose a full-vectorial numerical study of far-field radiation patterns in coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy. We emphasize the particular role of the Raman depolarisation ratio of the observed medium and show how it modifies the radiation pattern of thin objects.

Keywords: CARS, coherent microscopy, CARS electromagnetics modelling

1 Introduction

Predicted in 1965 by Maker and Therune [1], coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) was first used in microscopy as a contrast mechanism in 1982 by Duncan et al. [2]. It has revealed to be a powerful non-invasive tool to probe the chemical composition of microscopic objects. Since its renewal in 1999 under collinear configuration [3], it has been considered as valuable to image biological samples. CARS is a third-order nonlinear effect in which two beams at optical pulsations ω_p and ω_s mix in the studied medium to give rise to the so-called anti-Stokes radiation at pulsation $\omega_{as} = 2\omega_p - \omega_s$. When $\omega_p - \omega_s$ equals a vibrational pulsation of the medium, the anti-Stokes signal is enhanced and vibrational contrast is thus generated. CARS is classically described by the third order nonlinear tensor $\chi^{(3)}$. As a coherent process, CARS efficient generation is very sensitive to the phase-mismatch $\Delta\mathbf{k} = 2\mathbf{k}_p - \mathbf{k}_s$. Several geometries have been proposed to relax the phase-matching condition, among them collinear geometry under tight focusing condition [4] and BOXCARS geometry [5], the former being the most implemented nowadays. To provide good axial and lateral resolutions, microscope objectives with high numerical apertures (NA) are commonly used [6]–[8].

As a coherent process, CARS generation is very sensitive to both size and shape of imaged objects. Image formation process in CARS microscopy is thus narrowly bound to the far-field CARS radiation pattern of studied samples, so that images are not the simple convolution of the object with the microscope point spread function as in fluorescence microscopy. Moreover, under tight focusing condition, the commonly used paraxial approximation breaks. Hashimoto and al. [9] first derived the coherent transfer function and the optical transfer function of a CARS microscope under scalar assumption. Based on the framework developed by Richards and Wolf to

treat the problem of tightly focused beams [10], Volkmer and al. solved the problem introducing Hertzian dipoles [11] and later, Cheng and al. used a Green's function formalism [12]. These two studies took into account (i) the vectorial nature of the pump and Stokes exciting fields and (ii) both the size and the shape of the imaged object. However, assumptions on the exciting fields polarisation near the objective focus were made. In particular, their longitudinal components (along the optical axis) were neglected, neglecting in the same time the longitudinal component of the nonlinear polarisation responsible for CARS radiation.

As we will show in this paper, the relative amplitude of this component is a function of (i) the way the incident beams are focused into the sample and (ii) the Raman depolarisation ratio (ρ_R) of the probed medium. In other circumstances, this ratio is found to play an important role in elimination of the non-specific signal in polarisation CARS spectroscopy [13, 14] and microscopy [15]. The nonlinear polarisation acting as a source for the anti-Stokes CARS generation, introducing its longitudinal component potentially affects the far-field radiation pattern of the studied sample.

This paper starts with some CARS basics and expressions of the induced nonlinear polarisation as a function of the Raman depolarisation ratio are derived. In a second part, the computation method used in this paper is briefly described, accompanied by a description of the simulated physical situation. Then, exciting fields and nonlinear polarisations are computed for different focusing conditions and different values for the Raman depolarisation ratio. Finally, the influence of these parameters on far-field CARS radiation patterns, for different classes of objects, are presented.

2 RAMAN AND CARS BACKGROUND

CARS is governed by the third order nonlinear tensor $\chi^{(3)}$. It is the superposition of a vibrational resonant term, referred as $\chi_R^{(3)}$ and an electronic nonresonant term denoted $\chi_{NR}^{(3)}$ [16]. At exact vibrational resonance, the former is a purely imaginary number while the latter can be considered as real [17]. In the case of an isotropic medium, $\chi^{(3)}$ depends on three independent components $\chi_{xxyy}^{(3)}$, $\chi_{xyxy}^{(3)}$ and $\chi_{xyyx}^{(3)}$. Typical CARS experiments involving only two input beams, the pump field is frequency-degenerated. As a consequence, the number of its independent components reduces to two so that [18]

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)}(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) + \chi_{xyyx}^{(3)}\delta_{il}\delta_{jk} \quad (1)$$

where subscripts i, j, k and l refer to cartesian coordinates x, y or z , and δ refers to the Kronecker delta function.

The link between the two components $\chi_{xxyy}^{(3)}$ and $\chi_{xyyx}^{(3)}$ is not straightforward and it is useful to connect their values with experimental data obtained with spontaneous Raman spectroscopy. It is well known that in spontaneous Raman spectroscopy, a depolarisation ratio ρ_R can be defined. It refers to the faculty of the probed Raman line to depolarise the polarised excitation beam. It is defined by

$$\rho_R = \frac{I_s(\perp)}{I_s(\parallel)} \quad (2)$$

where $I_s(\parallel)$ and $I_s(\perp)$ refer to Stokes intensity respectively polarised parallel and perpendicular to the excitation polarisation. ρ_R is specific to both the probed Raman line and the excitation conditions so that it can be expressed as a function of intrinsic parameters of the Raman line [19]

$$\rho_R = \frac{5\gamma_a^2 + 3\gamma_s^2}{45\alpha^2 + 4\gamma_s^2} \quad (3)$$

where α , γ_s and γ_a respectively refer to the isotropy, and the symmetric and antisymmetric parts of the anisotropy of the usual Raman tensor. By analogy, $\bar{\alpha}$, $\bar{\gamma}_s$ and $\bar{\gamma}_a$ coefficients can be defined for CARS scattering [19].

In the same way, a CARS depolarisation ratio ρ_{CARS} is defined by [19]

$$\rho_{CARS} = \frac{\chi_{xyyx}^{(3)}}{\chi_{xxxx}^{(3)}} = \frac{\chi_{xyyx}^{(3)}}{2\chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}} \quad (4)$$

ρ_{CARS} is simply related to the $\bar{\alpha}$, $\bar{\gamma}_s$ and $\bar{\gamma}_a$ coefficients by the relation

$$|\rho_{CARS}|^2 = \left| \frac{-5\bar{\gamma}_a^2 + 3\bar{\gamma}_s^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\gamma}_s^2} \right|^2 \quad (5)$$

In the case when no direct electronic absorption occurs, $\bar{\gamma}_a$ equals zero and both $\bar{\alpha}$ and $\bar{\gamma}_s$ are real. Moreover $\bar{\alpha}$ and $\bar{\gamma}_s$ can be safely identified to their spontaneous counterparts (ie $\bar{\alpha} = \alpha$ and $\bar{\gamma}_s = \gamma_s$) [20]. Therefore ρ_{CARS} can be assumed to equal ρ_R . When α equals zero, the Raman line is told to be depolarised and ρ_{CARS} equals 0.75. In the opposite case ($\gamma_s = 0$), the Raman line is totally polarised so that ρ_{CARS} equals 0. Finally, under the assumption of no electronic absorption from the medium, ρ_{CARS} lies between 0 and 0.75. In the particular case of nonresonant CARS, $\chi_{xxyy}^{(3)}$ equals $\chi_{xyyx}^{(3)}$ in virtue of Kleinman's symmetry [21], and ρ_{CARS} equals 1/3.

Expressing $\chi_{ijkl}^{(3)}$ as a function of $\chi_{xxyy}^{(3)}$ and ρ_R , it is straightforward to write

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)}(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) + \frac{2\rho_R}{1-\rho_R}\delta_{il}\delta_{jk} \quad (6)$$

The local third-order nonlinear polarisation induced, at the point $\mathbf{r}$, by the pump and the Stokes fields $\mathbf{E}_p$ and $\mathbf{E}_s$ is expressed by

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, -\omega_{as}) &= \chi^{(3)}(-\omega_{as}; \omega_p, \omega_p, -\omega_s) \mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega_p) \\ &: \mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega_p) : \mathbf{E}_s^*(\mathbf{r}, -\omega_s) \end{aligned} \quad (7)$$

where ω_p , ω_s and ω_{as} are the respective angular frequencies of the pump, Stokes and anti-Stokes fields, the symbol $*$ is used for the complex conjugation and the symbol $:$ indicates tensorial product. This nonlinear polarisation is the source of the anti-Stokes field.

Taking into account the pump field frequency-degeneracy and omitting frequency arguments ω_p , ω_s and ω_{as} , the i -th component ($i=x, y, z$) $P_i^{(3)}$ of the nonlinear polarisation $\mathbf{P}^{(3)}$ can be expressed as

$$P_i^{(3)}(\mathbf{r}) = 3 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_{pj}(\mathbf{r}) E_{pk}(\mathbf{r}) E_{sl}^*(\mathbf{r}) \quad (8)$$

where the subscripts j, k, l run over x, y, z .

3 COMPUTING METHOD AND SIMULATED PHYSICAL SITUATION

We have investigated the effects of tightly focused excitation beams on CARS generation with a fully vectorial model. The full description of this model can be found in reference [22].

For convenience, we briefly sum up its main features. It bases on the framework developed by Richards and Wolf [10] to treat cases when the paraxial approximation breaks. Exciting pump and Stokes beams are assumed to be gaussian and are described as a superposition of plane waves that are focused through a high numerical aperture (NA) microscope objective. The finite size of the back aperture of the objective was also taken into account via a parameter β . First proposed by Hess et al. [23], it equals the ratio of the back aperture radius r_0 to the half width at half maximum (HWHM) σ of the gaussian incident beams. The resultant electric fields $\mathbf{E}_p$ and $\mathbf{E}_s$, considered as vectorial, are then computed in the vicinity of the focal plane. They induce dipoles in the active medium (ie the medium emitting CARS radiation), which orientation, phase and strenght are determined by the mean of Eq.(7). These dipoles act as sources for CARS radiation, which far-field radiation pattern is finally computed.

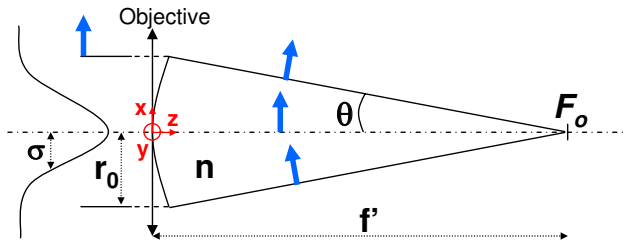


FIG. 1 Schematic of the simulated configuration. f' : focal distance of the objective; F_0 : objective's focus; r_0 : radius of the back aperture of the objective; σ : incident gaussian beam half-width at half-maximum; n : immersion liquid refractive index; θ : angle made by extreme rays with the optical axis. The incident beam is linearly polarised (blue arrow) along the x -axis. The parameter β is defined by $\beta = r_0 / \sigma$.

CARS generation is studied when the whole vectorial components of the electric fields $\mathbf{E}_p$ and $\mathbf{E}_s$ are taken into account in the active medium, which is assumed to be isotropic so that Eq.(1) holds. As shown on Figure 1, the incident pump and Stokes beam (associated respectively to electric fields $\mathbf{E}_p$ and $\mathbf{E}_s$) are focused in the active medium through a microscope objective (NA=1.2 in water). They are supposed to follow a gaussian spatial distribution, to propagate along the z -axis and to be linearly polarised along the x -axis (blue arrows on Figure 1) so that they are polarised along the x - and z -axes (the component along the y -axis vanishes following [10]) in the vicinity of the focal plane. The higher the angle θ (see Figure 1), and hence the numerical aperture, the stronger the fields components along the z -axis. The induced third order nonlinear polarisations along x - and z -axes equal

$$P_x^{(3)}(\mathbf{r}) = 3 \left[\chi_{xxxx}^{(3)} E_{p_x}^2(\mathbf{r}) E_{s_x}^*(\mathbf{r}) + \chi_{xzzx}^{(3)} E_{p_z}^2(\mathbf{r}) E_{s_x}^*(\mathbf{r}) + 2\chi_{xxzz}^{(3)} E_{p_x}(\mathbf{r}) E_{p_z}(\mathbf{r}) E_{s_z}^*(\mathbf{r}) \right] \quad (9)$$

$$P_z^{(3)}(\mathbf{r}) = 3 \left[\chi_{zzzz}^{(3)} E_{p_z}^2(\mathbf{r}) E_{s_z}^*(\mathbf{r}) + \chi_{zzxx}^{(3)} E_{p_x}^2(\mathbf{r}) E_{s_z}^*(\mathbf{r}) + 2\chi_{zzxx}^{(3)} E_{p_x}(\mathbf{r}) E_{p_x}(\mathbf{r}) E_{s_x}^*(\mathbf{r}) \right] \quad (10)$$

The pump and Stokes beams wavelengths are assumed to be respectively 750 nm and 830 nm. These values match most of the recent CARS microscopy experiments, where near infrared (NIR) lasers are used [24]. Such wavelengths prevent most active media from one and two-photon electronic absorption, so that identification of ρ_{CARS} to ρ_R holds and Eq.(6) is valid. Therefore, $P_x^{(3)}(\mathbf{r})$ and $P_z^{(3)}(\mathbf{r})$ can be recast under the more convenient form

$$P_x^{(3)}(\mathbf{r}, \rho_R) = 6\chi_{xyyy}^{(3)} \left\{ \frac{1}{1 - \rho_R} \left[E_{p_x}^2(\mathbf{r}) + \rho_R E_{p_z}^2(\mathbf{r}) \right] E_{s_x}^*(\mathbf{r}) + E_{p_x}(\mathbf{r}) E_{p_z}(\mathbf{r}) E_{s_z}^*(\mathbf{r}) \right\}, \quad (11)$$

$$P_z^{(3)}(\mathbf{r}, \rho_R) = 6\chi_{xyyy}^{(3)} \left\{ \frac{1}{1 - \rho_R} \left[E_{p_z}^2(\mathbf{r}) + \rho_R E_{p_x}^2(\mathbf{r}) \right] E_{s_z}^*(\mathbf{r}) + E_{p_x}(\mathbf{r}) E_{p_z}(\mathbf{r}) E_{s_x}^*(\mathbf{r}) \right\}. \quad (12)$$

Given $\chi_{xyyy}^{(3)}$, $P_x^{(3)}(\mathbf{r})$ and $P_z^{(3)}(\mathbf{r})$ are now functions of $\mathbf{r}$, and ρ_R only. Their dependence on $\mathbf{r}$ relies on the E_{p_x} , E_{p_z} , E_{s_x} and E_{s_z} field maps while ρ_R only depends on the active medium.

Eventually, throughout this paper, we assume no refractive index mismatch between the active medium and its environment (although it has been recently shown that refractive index mismatch can distort CARS radiation pattern [25]) while the active medium dispersion is assumed to be negligible (ie $n(\omega_p) = n(\omega_s) = n(\omega_{as}) = 1.33$).

4 MAPPING THE COMPONENTS OF THE NONLINEAR POLARISATION

As shown by Eqs.(11) and (12), the polarisations $P_x^{(3)}(\mathbf{r})$ and $P_z^{(3)}(\mathbf{r})$ tightly depend on (i) the spatial distribution of the fields components E_{p_x} , E_{p_z} , E_{s_x} and E_{s_z} and (ii) the depolarisation ratio ρ_R . We will be, first, interested in the behaviour of the exciting beams near the focal plane. Then, we will describe the induced nonlinear polarisation as a function of the focusing conditions and the depolarisation ratio ρ_R of the active medium.

4.1 Exciting fields

Given the high numerical aperture of the objective, the exciting beams are diffraction-limited in the vicinity of the focal plane, following an Airy pattern. The spatial distribution of the fields components E_{p_x} , E_{p_z} , E_{s_x} and E_{s_z} only varies with the parameter β . As schematized on Figure 1, for any value of β , the depolarisation of the incident electric fields is maximal in the (xz) -plane and null in the (yz) -plane, so that both the pump and Stokes exciting fields along the z -component are stronger in the former plane than in the latter. Consequently, for clarity, the study of the exciting fields (and a fortiori the induced nonlinear polarisation) will be restricted to the (xz) -plane (although it is computed everywhere).

Following Ref. [10], the exciting fields are, excepted in some particular planes, elliptically polarised near the focus. However, throughout this part, we will only be interested in the amplitudes of the E_{p_x} , E_{p_z} , E_{s_x} and E_{s_z} components of the fields, as computed in Ref. [22]. The spatial distribution of the E_{p_x} and E_{p_z} components amplitude of the pump exciting field, near the focal plane, for different values of β are depicted in Figure 2. The E_{p_z} component is rigorously null in the (yz) -plane, in agreement with Richards and Wolf [10]. Moreover, it is antisymmetric with respect to the focal point ($E_{p_z}(\mathbf{r}) = E_{p_z}^*(-\mathbf{r})$). When β varies from 0.1 (a,d) to 1 (c,f), the tightness of the focusing decreases so that both the lateral and axial dimension of the focal volume increases (this effect is prevailing along the axial dimension). In parallel, the axial component E_{p_z} gets lower. Such a behaviour can be easily explained by the “filling” of the objective back aperture by the incident pump beam. When β equals 0.1, the incident pump beam overfills the microscope back aperture, so that it can be considered as a plane wave. On the contrary, when β equals 1, it underfills the objective back aperture. β equalling 0.5 (b,e) can be considered as realistic when the incident beam matches the objective back aperture, what is fulfilled in most experiments. The same conclusions can be drawn to the Stokes exciting field.

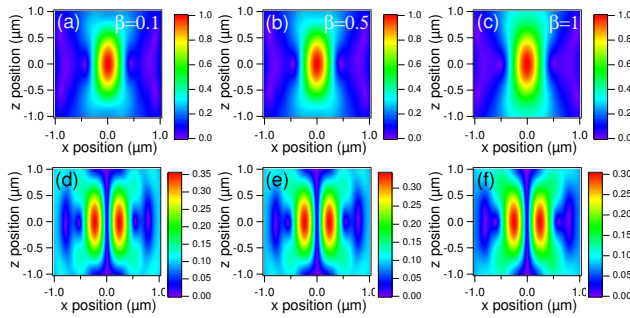


FIG. 2 Normalised x - (a-c) and z - (d-f) component amplitude maps of the pump exciting field in the vicinity of the focal plane. The parameter β equals 0.1 (a,d), 0.5 (b,e), and 1 (c,f). For each value of β , the amplitude of each component is normalised relative to the maximum of the total amplitude of the pump exciting field.

4.2 Nonlinear polarisations

As shown previously, the parameter β influences the exciting fields spatial distribution, and, therefore, the induced nonlinear polarisation. Furthermore, the observed medium itself influences the nonlinear polarisation via the Raman depolarisation ratio ρ_R .

To study the influence of the observed active medium, we have considered three values for ρ_R (0, 0.33 and 0.75). When ρ_R equals 0, the Raman line is told to be totally polarised. Indeed, from Eqs.(11) and (12), and the symbol $\cdot$ denoting the complex scalar product, the induced nonlinear polarisation is expressed by

$$\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}) = 2\chi_{xxyy}^{(3)} (\mathbf{E}_p \cdot \mathbf{E}_s) \mathbf{E}_p \quad (13)$$

so that the induced nonlinear polarisation is oriented in the exciting pump field direction. ρ_R equalling 0.33 corresponds to a mildly polarised Raman line, where $\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)}$. Eventually, in the case where ρ_R equals 0.75, the Raman line is depolarised. Following Eqs.(11) and (12), a modification of the ρ_R value affects the respective contributions of the E_{p_x} , E_{p_z} , E_{s_x} and E_{s_z} fields to the x - and z -components of the induced nonlinear polarisation. To make comparison between cases where ρ_R varies, it is necessary to normalise the nonlinear polarisation distribution maps for each value of ρ_R .

To fully understand the normalisation procedure, it is important to note that, at the focus, the pump and Stokes exciting fields are only polarised along the x -axis, ie E_{p_z} and E_{s_z} are rigorously null. Thus, following Eqs.(11) and (12), the induced nonlinear polarisation is oriented along the x -axis too, so that at this point, it does not depend on ρ_R .

Therefore, the expressions of the normalised components $P_x^{(3) \text{ norm}}(\mathbf{r})$ and $P_z^{(3) \text{ norm}}(\mathbf{r})$ are given by

$$\begin{aligned} P_x^{(3) \text{ norm}}(\mathbf{r}) &= \left| P_x^{(3)}(\mathbf{r}) / P_x^{(3)}(\mathbf{0}) \right|, \\ P_z^{(3) \text{ norm}}(\mathbf{r}) &= \left| P_z^{(3)}(\mathbf{r}) / P_x^{(3)}(\mathbf{0}) \right|. \end{aligned} \quad (14)$$

A simple derivation of Eqs.(11) and (12) gives

$$\frac{\partial P_x^{(3)}(\mathbf{r})}{\partial \rho_R} = \frac{2\chi_{xxyy}^{(3)}}{1 - \rho_R^2} \left[E_{p_x}^2(\mathbf{r}) + E_{p_z}^2(\mathbf{r}) \right] E_{s_x}^*(\mathbf{r}), \quad (15)$$

$$\frac{\partial P_z^{(3)}(\mathbf{r})}{\partial \rho_R} = \frac{2\chi_{xxyy}^{(3)}}{1 - \rho_R^2} \left[E_{p_x}^2(\mathbf{r}) + E_{p_z}^2(\mathbf{r}) \right] E_{s_z}^*(\mathbf{r}). \quad (16)$$

From Eqs.(15) and (16), it can be straightforward written

$$\left| \frac{\partial P_z^{(3)}(\mathbf{r})}{\partial \rho_R} / \frac{\partial P_x^{(3)}(\mathbf{r})}{\partial \rho_R} \right| = \left| \frac{E_{s_z}(\mathbf{r})}{E_{s_x}(\mathbf{r})} \right|. \quad (17)$$

In the vicinity of the focal plane, the E_{s_x} amplitude being often stronger than the E_{s_z} amplitude, the left side of Eq.(17) often lies between 0 and 1. In other words, the amplitude of the $P_x^{(3)}$ component, at a given point $\mathbf{r}$, varies more quickly than the $P_z^{(3)}$ one with ρ_R . On Figure 3, $P_x^{(3) \text{ norm}}$ and $P_z^{(3) \text{ norm}}$ are mapped in the (xz) -plane for $\beta = 0.5$ and increasing values of ρ_R . While $P_x^{(3) \text{ norm}}$ does not show any significant modification when ρ_R varies from 0 (Figure 3a) to 0.75 (Figure 3c), the maximum of $P_z^{(3) \text{ norm}}$ decreases from 0.22 (Figure 3d) to 0.07 (Figure 3f).

This decay is accompanied by a deformation of the $P_z^{(3) \text{ norm}}$ spatial distribution. Starting with two regular side lobes (Figure 3d), it exhibits four lobes (Figure 3e) and is finally butterfly-like-shaped (Figure 3f).

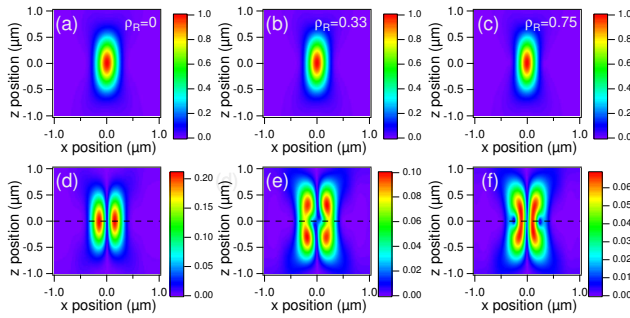


FIG. 3 Normalised x - (a-c) and z - (d-f) component amplitude maps of the nonlinear polarisation in the vicinity of the focal plane for $\beta = 0.5$. The depolarisation ratio ρ_R equals 0 (a,d), 0.33 (b,e), and 0.75 (c,f). For each value of ρ_R , the amplitude of each component is normalised relative to the amplitude of the nonlinear polarisation at the focus.

To illustrate the influence of β on the induced nonlinear polarisation, on Figure 4 are displayed $P_z^{(3)}$ normalised amplitude profiles along the x -axis, for different values of β and ρ_R (the same profiles relative to the $P_x^{(3)}$ component are not plotted due to the weak influence of β and ρ_R). This axis corresponds to the dashed lines on Figure 3(d-f). It can be noted that in the case where incident plane waves are focused on the sample (smallest value of β), ρ_R has only little influence on the induced nonlinear polarisation (Figure 4a). However, this influence gets stronger as β grows (Figures 4b and 4c), although exciting fields intensity maps (see Figure 2) exhibits only few modification.

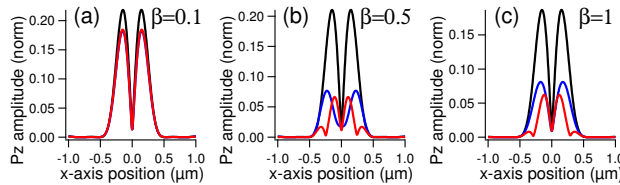


FIG. 4 Normalised amplitude profiles of the nonlinear polarisation z -component along the x -axis when β equals 0.1 (a), 0.5 (b) and 1 (c), for ρ_R equaling 0 (dark traces), 0.33 (blue traces) and 0.75 (red traces). These profiles are taken along the dashed lines in Figure 3.

5 CONSEQUENCES ON CARS FAR-FIELD RADIATION PATTERNS

The previous study has shown the dependency of the spatial evolution of the nonlinear induced polarisation to both the parameter β and the Raman depolarisation ratio. Of course, as a coherent process, CARS generation is very sensitive to changes to the nonlinear polarisation. We show, in this part, how far-field radiation patterns are modified with ρ_R . As depicted in Figure 4, the nonlinear polarisation only slightly changes with ρ_R when the incident exciting beams behave as plane waves ($\beta = 0.1$). Therefore, the influence of the Raman depolarisation ratio to CARS radiation patterns has only

been achieved for β equalling 0.5 (the case where β equals 1 seems to us quite far from usual experimental conditions).

Two kinds of objects have been investigated: thick and thin objects. The first class is predicted to only radiate in the forward (same direction of propagation as exciting beams) direction while the second class also radiates in the epi direction (opposite direction of propagation to exciting beams) [12]. Of course, fine features of these patterns depend on the exact shape of the objects. Following Figure 3, the nonlinear polarisation is appreciable in the focal plane only in a $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ wide square. For this reason, we find it relevant to assign this transverse dimension to both objects. They are taken as parallelepipeds which axial extent (along the z -axis) can be varied. The z -component of the nonlinear polarisation being rigorously null at the exact focus, much smaller objects could not experience any modification of their radiation pattern with changing ρ_R . On the contrary, larger objects have their emitting area limited by the size of the excitation volume.

To simplify the problem, we will first neglect the nonresonant part of the $\chi^{(3)}$ tensor. In a second part, we will take into account this contribution and show how it modifies the radiation patterns.

5.1 Purely resonant sample

Neglecting the nonresonant part of $\chi^{(3)}$, we start with a 500nm thick object. Its forward radiation patterns, in the reciprocal space (k_x, k_y), are displayed on Figure 5, for ρ_R lying between 0 (a) and 0.75 (c). In this case, the Raman depolarisation ratio has little effect on the far-field CARS radiation pattern. The only feature to be noted is the slightly decreasing divergence of the anti-Stokes beam in the (yz)-plane as ρ_R increases.

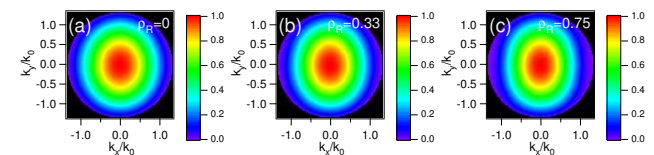


FIG. 5 Far-field radiation pattern in the reciprocal space (k_x, k_y) from a thick-shaped object ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, 500nm thick) centered in the (xy)-plane when ρ_R equals 0 (a,d), 0.33 (b,e) and 0.75 (c,f), for $\beta = 0.5$. Each diagram corresponds to forward-emitted signal. $k_0 = 2\pi/\lambda$. Each radiation pattern is normalised.

The forward and epi radiation patterns of a slice-shaped object, for various values of ρ_R , in the (xz)-plane and in the reciprocal space (k_x, k_y) are shown on Figures 6 and 7. The object is now an infinitely thin slice of dipoles. It is morphologically identical to biological membranes found in cells. Following Figure 6, the radiation pattern tends to be symmetrical when ρ_R approaches 0.75 (Figure 6c). Reminding previous results obtained for the induced nonlinear polarisation (Figure 3), the observed symmetry conveys the x -orientation of the dipoles. Further information is drawn from Figure 7. First, as in the case of the thick medium, a very slight change in the forwardly-emitted anti-Stokes beam di-

vergence is observed (Figure 7a-c). Then, a more important change in the divergence of the epi-emitted anti-Stokes beam occurs in the (xy) -plane (Figure 7d-f). Contrarily to the case of the forwardly-emitted beam, the divergence increases with ρ_R . Figure 8 displays the ratio of forward to epi-collected intensity as a function of the forward-collection NA (noted F/E ratio). The epi-collection NA is supposed to be constant and to equal the excitation NA, ie 1.2, and the forward-collected intensity is normalised relative to the epi-collected intensity. Naturally, for any value of ρ_R , the F/E ratio is an increasing function of the forward-collection NA. Moreover, for any value of the forward-collection NA, the higher the ρ_R value, the smaller the F/E ratio. A further analysis shows a relative variation of the F/E ratio lying between 26% and 36% when ρ_R varies from 0 to 0.75. It lies around 26% for low NA (typically less than 0.3). For commonly used 0.5 NA condensers, it equals 28% and when the collection is insured by another high NA objective (1.2 in water for example), it reaches 35%.

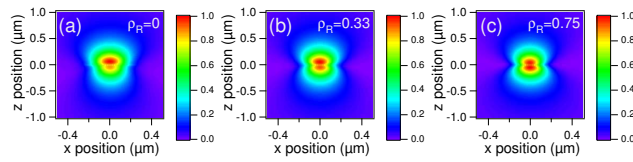


FIG. 6 Far-field radiation pattern in the (xz) -plane from a slice-shaped object ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) located in the (xy) -plane when ρ_R equals 0 (a), 0.33 (b) and 0.75 (c), for $\beta = 0.5$. Each radiation pattern is normalised.

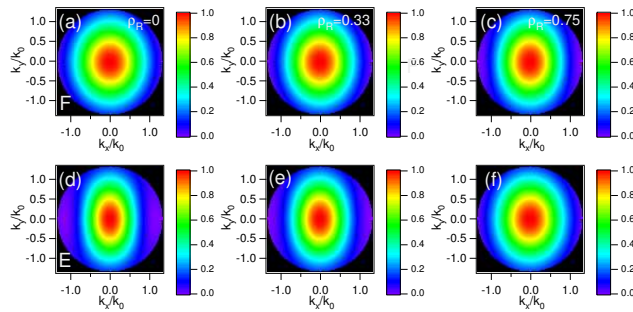


FIG. 7 Far-field radiation pattern in the reciprocal space (k_x, k_y) from a slice-shaped object ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) located in the (xy) -plane when ρ_R equals 0 (a,d), 0.33 (b,e) and 0.75 (c,f), for $\beta = 0.5$. (a-c) forward-emitted signal (F); (d-f) epi-emitted signal (E). $k_0 = 2\pi/\lambda$. For each value of ρ_R , each radiation pattern is normalised relative to the forward intensity at $(k_x = 0, k_y = 0)$.

5.2 Influence of the nonresonant part

The previous investigation presented the advantage to physically highlight the main modifications of the radiation pattern with the parameter ρ_R . However, it failed to depict a realistic CARS experiment as it neglected the nonresonant part $\chi_{NR}^{(3)}$ of the nonlinear tensor. To take it into account, we have considered the previous “thin” object, located in the (xy) -plane, whose third order nonlinear polarisation is now given by

$$\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}) = a \cdot \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, \rho_R = 1/3) + (1 - a) \cdot \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, \rho_R = 0) \cdot \exp(i\pi/2) \quad (18)$$

where $\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, \rho_R)$ is defined by its x - and z -components in Eqs.(11) and (12) and a is a weighting coefficient.

$\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, \rho_R = 1/3)$ stands for the nonresonant contribution while $\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, \rho_R = 0)$ stands for the resonant contribution (note the $\pi/2$ dephasing, with respect to the nonresonant contribution, at resonance). $\rho_R = 0$ was chosen for the resonant contribution since it exhibits the strongest F/E asymmetry.

Starting with only the resonant part ($a = 0$), the nonresonant part was increased from a tenth of the resonant part ($a = 1/11$) to twice ($a = 2/3$). The intensity ratio F/E, for these values of the nonresonant part (NR), as a function of the numerical aperture of the forward collection are plotted on Figure 9. As expected, the epi and forward radiation patterns of this object come closer to those of a “purely nonresonant object” (ie which Raman depolarisation ratio equals 1/3) with increasing contribution of the nonresonant part. The nonresonant part thus attenuates the slight differences observed in radiation patterns for changing values of the Raman depolarisation ratio. This is also true for objects with various shapes and Raman depolarisation ratios.

In biological samples, where the imaged samples are surrounded by solvent such as water, we predict (for thin objects) that the forward radiation pattern is governed by the Raman depolarisation 1/3 of the nonresonant surrounding medium while the epi radiation pattern is driven by both the Raman depolarisation ratio of the object and the relative strength of its nonresonant part.

6 Conclusion

Through this paper, a further investigation of far-field CARS radiation patterns under tight focusing conditions has been lead through a full-vectorial study. It has revealed the conjoined role of focusing conditions (through the parameter β) and the Raman depolarisation ratio ρ_R of the studied medium, in addition of those, already known, of the size and shape of imaged objects. While the far-field radiation pattern of thick object is not affected by changes in value of β and ρ_R , those of thin objects are slightly modified, concerning both the anti-Stokes beam divergence and the ratio of epi to forward-generated power. Such effects cannot be seen when neglecting the longitudinal components of the exciting fields. However, they might be only observable for strong Raman lines (such as the relative nonresonant part is weak) which is not always the case, specially when working with biological samples. In most cases, this study validates the treatment of the problem previously proposed by Cheng and al. [12]. However, in the case of thin objects, it brings some corrections. Such objects are encountered when imaging biological samples, cellular membranes being a few nanometers thick.

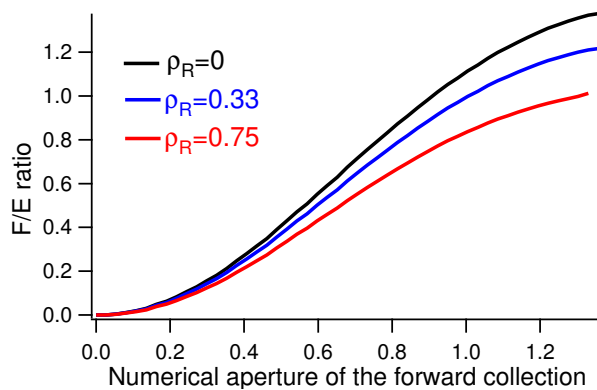


FIG. 8 Forward on epi detected intensity ratio (F/E ratio) as a function of the numerical aperture of the forward collection for ρ_R equalling 0 (black), 0.33 (red) and 0.75 (blue). For each value of ρ_R , the ratio is normalised with respect to the epi-emitted signal intensity collected with a 1.2 NA objective.

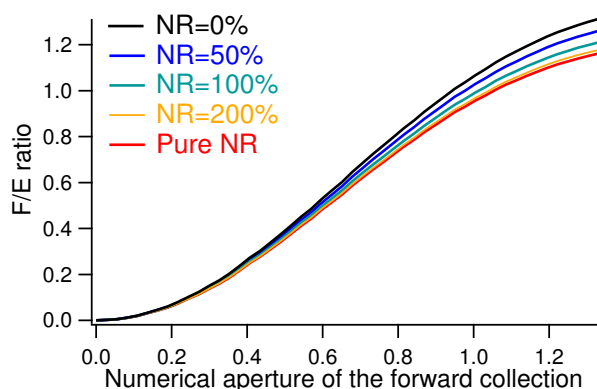


FIG. 9 F/E intensity ratio as a function of the numerical aperture of the forward collection for $\rho_R = 0$. The relative nonresonant part of the nonlinear tensor varies from 0 (black) to 2 (orange). In red, the case of a thin object with ρ_R which value equals 1/3. For each value of the nonresonant part NR, the ratio is normalised with respect to the epi-emitted signal intensity collected with a 1.2 NA objective.

We have restricted the analysis to the case of isotropic media, excited with collinearly polarised exciting beams. Furthermore, the non-resonant surrounding solvent or matrix has been neglected in the computations but its effect can be easily predicted from the nonresonant contribution analysis (see section 5.2). The situation is far more complex when taking into account the anisotropy of studied media as well as the possible ellipticity of the exciting beams polarisations. It can be, of course, modelled, following the same electromagnetic treatment. For the case of electronically resonant CARS [26], the Raman depolarisation ratio no longer lies between 0 and 0.75 and varies on a larger range [20], so that the situation must be reexamined very carefully.

ACKNOWLEDGEMENTS

One of us (DG) acknowledges a grant from the French Ministry for National Education, Research and Technology. This

work is supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the European Union (through the FEDER program).

References

- [1] P. Maker and R. Terhune, "Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength" *Physical Review* **137**, 801-818 (1965).
- [2] M. Duncan, J. Reintjes, and T. Manuccia, "Scanning coherent anti-Stokes Raman scattering microscope" *Optics Letters* **7**, 350-352 (1982).
- [3] A. Zumbusch, G. Holtom, and X. Xie, "Three-Dimensional Vibrational Imaging by Coherent Anti-Stokes Raman Scattering" *Physical Review Letters* **82**, 4142-4145 (1999).
- [4] G. Bjorklund, "Effects of Focusing on Third-Order Nonlinear Processes in Isotropic Media" *IEEE Journal of Quantum Electronics* **11**, 287-296 (1975).
- [5] M. Müller, J. Squier, C. de Lange, and G. Brakenhoff, "CARS microscopy with folded BoxCARS phasematching" *Journal of Microscopy* **197**, 150-158 (2000).
- [6] M. Müller and J. M. Schins, "Imaging the Thermodynamic State of Lipid Membranes with Multiplex CARS Microscopy" *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 3715-3723 (2002).
- [7] H. Wang, Y. Fu, P. Zickmund, R. Shi, and J.-X. Cheng, "Coherent anti-stokes Raman scattering imaging of axonal myelin in live spinal tissues" *Biophysical Journal* **89**, 581-591 (2005).
- [8] E. O. Potma, C. L. Evans, and X. Xie, "Heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) imaging" *Optics Letters* **31**, 241-243 (2006).
- [9] M. Hashimoto and T. Araki, "Three-dimensional transfer functions of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy" *Journal of the Optical Society of America A* **18**, 771-776 (2001).
- [10] B. Richards and E. Wolf, "Electromagnetic diffraction in optical systems. II. Structure of the image field in an aplanatic system" *Royal Society of London Proceedings Series A* **253**, 358-379 (1959).
- [11] A. Volkmer, J.-X. Cheng, and X. Xie, "Vibrational Imaging with High Sensitivity via Epidetected Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy" *Physical Review Letters* **87**, 023901 (2001).
- [12] J.-X. Cheng, A. Volkmer, and X. Xie, "Theoretical and experimental characterization of anti-Stokes Raman scattering microscopy" *Journal of the Optical Society of America B* **19**, 1363-1375 (2002).
- [13] S. Akhmanov, A. Bunkin, S. Ivanov, and N. Koroteev, "Polarization active Raman spectroscopy and coherent Raman ellipsometry" *Soviet Physics JETP* **47**, 667-677 (1978).
- [14] J.-L. Oudar, R. Smith, and Y. Shen, "Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman spectroscopy" *Applied Physics Letters* **34**, 758-760 (1979).
- [15] J.-X. Cheng, L. D. Book, and X. Xie, "Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy" *Optics Letters* **26**, 1341-1343 (2001).
- [16] Y. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley Interscience, 1984).
- [17] H. Lotem, J. R.T. Lynch, and N. Bloembergen, "Interference between Raman resonances in four-wave difference mixing" *Physical Review A* **14**, 1748-1755 (1976).
- [18] S. Popov, Y. Svirko, and N. Zheludev, *Susceptibility Tensors for*

Nonlinear Optics (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995).

- [19] M. Yuratch and D. Hanna, "Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) Selection rules, depolarization ratios and rotational structure" *Molecular Physics* **33**, 671-682 (1977).
- [20] C. Otto, A. Voroshilov, S. Kruglik, and J. Greve, "Vibrational bands of luminescent zinc(II)-octaethylporphyrin using a polarization-sensitive microscopic multiplex CARS technique" *Journal of Raman Spectroscopy* **32**, 495-501 (2001).
- [21] D. Kleinman, "Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media" *Physical Review* **126**, 1977-1979 (1962).
- [22] D. Gachet, N. Sandeau, and H. Rigneault, "Far-field radiation pattern in Coherent Anti-stokes Raman Scattering (CARS) microscopy" in *Biomedical Vibrational Spectroscopy III: Advances in Research and Industry*, A. Mahadevan-Jansen and W. H. Petrich, eds., vol. 6093 p. 609309. (SPIE, 2006).
- [23] S. Hess and W. Webb, "Focal Volume Optics and Experimental Artifacts in Confocal Fluorescence Correlation Spectroscopy" *Biophysical Journal* **83**, 2300-2317 (2002).
- [24] A. Volkmer, "Vibrational imaging and microspectrometries based on coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy" *Journal of Physics D-Applied Physics* **38**, R59-R81 (2005).
- [25] N. Djaker, D. Gachet, N. Sandeau, P.-F. Lenne, and H. Rigneault, "Refractive effects in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Microscopy" *Applied Optics* **45** (27), 7005-7011 (2006).
- [26] S. Druet, B. Attal, T. Gustafson, and J. Taran, "Electronic resonance enhancement of coherent anti-Stokes Raman scattering" *Physical Review A* **18**, 1529-1557 (1978).

Chapitre 3

Imagerie CARS aux interfaces

Les interfaces jouent un rôle particulier en imagerie. Elles séparent des objets possédant des propriétés physiques différentes. Elles jouent, par exemple, un rôle particulier dans la génération du signal en microscopies SHG [131] et THG [24, 27]. En microscopie CARS, elles peuvent, par exemple, séparer deux milieux possédant des modes vibrationnels différents. Au niveau d’une interface, le volume d’excitation recouvre en même temps deux milieux physiquement différents, alors que l’étude menée dans le chapitre précédent s’est focalisée sur l’émission du signal anti-Stokes dans des objets “homogènes” du point de vue de l’émission CARS (c’est-à-dire un milieu dont les dimensions sont grandes devant le volume d’excitation ou un petit objet placé dans un milieu qui ne peut émettre de signal anti-Stokes). Par contraste, dans ce chapitre, du point de vue de l’émission CARS, nous pouvons parler du voisinage d’une interface comme d’un milieu hétérogène. Nous pouvons distinguer deux cas particulièrement intéressants d’interfaces : les interfaces transverses (perpendiculaires à l’axe optique) et les interfaces axiales (orientées le long de l’axe optique). Il est intéressant d’étudier leurs similitudes mais aussi leurs différences, étant données que les propriétés qui gouvernent la génération du signal anti-Stokes axialement et latéralement ne sont pas les mêmes, comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent. En 2002, Cheng et *al.* [104] se sont penchés sur le cas d’une interface transverse entre un objet et le vide. Plus récemment, V.V. Krishnamachari et E.O. Potma ont considéré ces deux types d’interface comme des éléments extrêmement importants d’une image et ont proposé des stratégies pour augmenter très fortement leur contraste [132, 133]. Nous nous attacherons ici à étudier les mécanismes de génération du signal anti-Stokes au voisinage d’interfaces transverses et axiales. D’une part, nous verrons comment nous pouvons obtenir des spectres CARS du milieu d’intérêt affranchis de toute contribution non-résonante au voisinage de ses interfaces transverses avec un milieu adjacent non-résonant. D’autre part, nous étudierons la modification du contraste d’une interface axiale au voisinage d’une résonance vibrationnelle (point d’intérêt en microscopie CARS).

3.1 Génération du signal anti-Stokes au voisinage d’une interface transverse

3.1.1 Introduction

Dans leur article analysant la génération du signal anti-Stokes en microscopie CARS, Cheng et *al.* [104] s’intéressèrent à la génération du signal par la partie supérieure d’une demi-

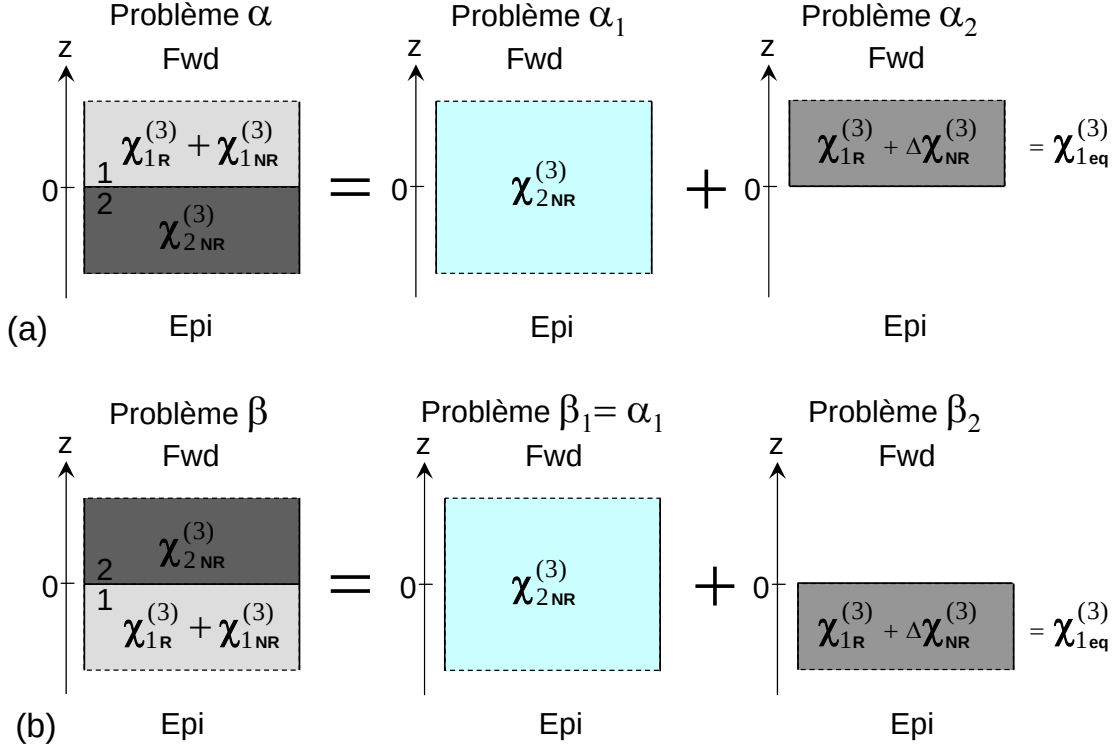


FIG. 3.1 – Décomposition de deux milieux 1 et 2 formant une interface en deux milieux homogènes équivalents. $\Delta\chi_{NR}^{(3)}$ est défini par $\Delta\chi_{NR}^{(3)} = \chi_{1NR}^{(3)} - \chi_{2NR}^{(3)}$. Selon que le milieu 1 est situé au dessus (a) ou au dessous (b) du milieu 2, nous traitons le problème α ou β . Chacun de ces deux problèmes se décompose en deux sous-problèmes α_1/α_2 ou β_1/β_2 .

bille dont le rebord est placé dans le plan focal de l'objectif d'excitation. Il s'agit ici d'une interface entre un objet et le vide. Un tel objet génère du signal Epi-CARS même lorsque son extension supérieure devient infinie. Une telle propriété s'explique par le fait que le désaccord de phase et l'anomalie de phase de Gouy ne s'opèrent que sur un demi-volume d'excitation (et donc sur une longueur réduite). Expérimentalement, cette prédiction théorique est vérifiée et la sélection du pic de signal Epi-CARS détecté est un bon moyen de localiser précisément une interface transverse.

3.1.2 Décomposition de l'interface en deux milieux équivalents

Considérons une interface transverse entre deux milieux 1 et 2 (voir la figure 3.1), orientée perpendiculairement à l'axe optique (Oz) et située en $z = 0$. Le sens de propagation des faisceaux excitateurs se fait vers les valeurs de z positives. Nous considérons tout d'abord que le volume d'excitation est centré sur cette interface. De plus, les pulsations pompe et Stokes considérées sont telles que l'excitation est proche d'une résonance pour le milieu 1 alors qu'elle est non-résonante pour le milieu 2. Les tenseurs $\chi_1^{(3)}$ et $\chi_2^{(3)}$ respectivement associés aux milieux 1 et 2 se décomposent alors selon leurs parties résonante et non-résonante

$$\chi_1^{(3)} = \chi_{1R}^{(3)} + \chi_{1NR}^{(3)} \quad \text{et} \quad \chi_2^{(3)} = \chi_{2NR}^{(3)}, \quad (3.1)$$

où $\chi_{1R}^{(3)}$ est complexe, et $\chi_{1NR}^{(3)}$ et $\chi_{2NR}^{(3)}$ sont réels. Nous supposons que lors de la génération du signal anti-Stokes, les faisceaux pompe et Stokes ne sont pas déplétés de telle sorte que le théorème de superposition linéaire est ici applicable. Il est alors judicieux de décomposer cette interface en une superposition de deux problèmes, chacun d'entre eux ne faisant intervenir qu'un seul milieu homogène, de manière à nous ramener au cas traité au chapitre précédent. Ainsi, cette décomposition fait ressortir un milieu infini homogène possédant un tenseur $\chi_2^{(3)} = \chi_{2NR}^{(3)}$ dans le premier problème, puis un milieu semi-infini homogène de tenseur équivalent $\chi_{1eq}^{(3)} = \chi_{1R}^{(3)} + \Delta\chi_{NR}^{(3)}$ avec $\Delta\chi_{NR}^{(3)} = \chi_{1NR}^{(3)} - \chi_{2NR}^{(3)}$, dans le second problème. Nous envisageons deux cas de figure.

1. Dans le premier cas, le milieu 1 est situé au dessus du milieu 2 (figure 3.1 (a)). Cette situation correspond au problème α . Il se décompose en deux sous-problèmes α_1 et α_2 . Le sous-problème α_1 correspond à l'émission du champ anti-Stokes par la milieu homogène infini possédant le tenseur $\chi_{2NR}^{(3)}$ tandis que le sous-problème α_2 correspond à l'émission du champ anti-Stokes par le milieu homogène semi-infini défini par $\chi_{1eq}^{(3)}$, situé dans la partie supérieure de l'espace ($z > 0$).
2. Dans le second cas, le milieu 1 est situé au dessous du milieu 2 (figure 3.1 (b)). Cette situation correspond au problème β . Il se décompose en deux sous-problèmes β_1 et β_2 . Le sous-problème β_1 correspond à l'émission du champ anti-Stokes par la milieu homogène infini possédant le tenseur $\chi_{2NR}^{(3)}$ tandis que le sous-problème β_2 correspond à l'émission du champ anti-Stokes par le milieu homogène semi-infini défini par $\chi_{1eq}^{(3)}$, situé dans la partie inférieure de l'espace ($z < 0$). Notons que le sous-problème β_1 est égal au sous-problème α_1 .

Au final, nous traitons trois sous-problèmes qui sont $\alpha_1 = \beta_1$, α_2 et β_2 .

3.1.3 Signaux Epi-CARS et Fwd-CARS générés au niveau de l'interface

Pour chaque problème, le milieu équivalent considéré est susceptible d'émettre un champ anti-Stokes dans les directions Fwd et/ou Epi.

1. Le milieu infini (sous-problème α_1) n'émet de signal anti-Stokes que dans la direction Fwd, d'après ce que nous avons vu dans le chapitre précédent.
2. Le milieu semi-infini, quelle que soit sa position (sous-problèmes α_2 et β_2), émet des signaux Epi-CARS et Fwd-CARS. Par ailleurs, si l'interface est centrée sur le volume d'excitation, l'intensité émise par le milieu semi-infini sera identique selon qu'il est situé dans la partie supérieure (sous-problème α_2) ou inférieure (sous-problème β_2) de l'espace (voir l'annexe B).

Nous examinons alors les signaux Epi-CARS et Fwd-CARS émis au niveau de l'interface pour les problèmes α et β . Nous portons l'attention du lecteur sur le fait que dans cette partie, nous supposons que les faisceaux excitateurs pompe et Stokes sont polarisés selon la direction x et que nous négligeons les composantes des champs pompe et Stokes selon y et z ¹.

Que nous traitions le problème α ou β , le signal Epi-CARS total I_{Epi} est donné par

¹Pour un traitement vectoriel du problème, qui prend en compte ces composantes, nous pouvons nous reporter à l'annexe C.

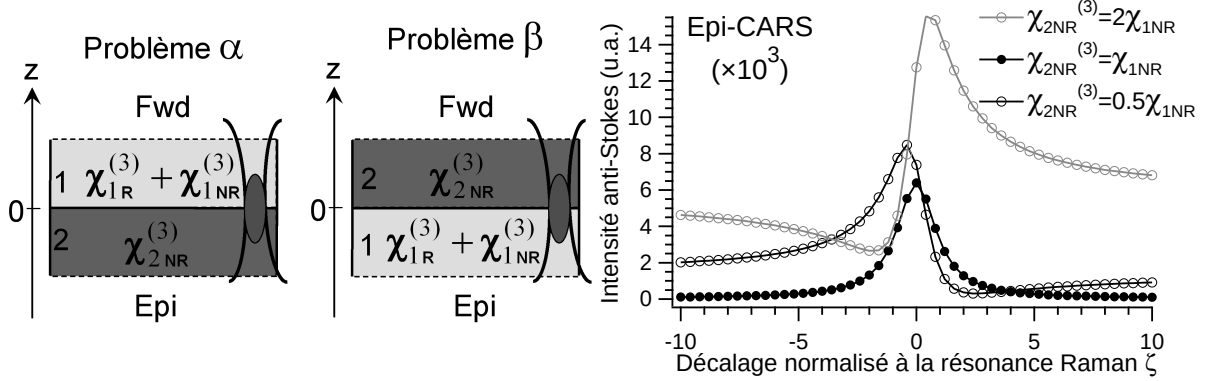


FIG. 3.2 – Intensité du signal Epi-CARS généré au niveau de l'interface, pour les problèmes α et β , en fonction du décalage normalisé ζ à la résonance vibrationnelle du milieu 1. La force relative de $\chi_{2NR}^{(3)}$ par rapport à $\chi_{1NR}^{(3)}$ varie de 0.5 à 2. La résonance vibrationnelle du milieu 1 est définie par $\eta = -2\Gamma \frac{\chi_{1NR}^{(3)}}{a} = 2$.

$$I_{\text{Epi}} \propto \left| \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \right|^2$$

$$I_{\text{Epi}} \propto \left| \chi_{1R}^{(3)} + \Delta \chi_{NR}^{(3)} \right|^2. \quad (3.2)$$

Notons que si $\Delta \chi_{NR}^{(3)} < 0$ (c'est-à-dire si $\chi_{2NR}^{(3)} > \chi_{1NR}^{(3)}$), l'interférence spectrale destructive entre les parties résonante et non-résonante du tenseur associé au milieu semi-infini (sous-problèmes α_2 et β_2) ne se fait plus vers les hautes mais vers les basses énergies (voir la figure 3.2, courbe grise). Dans le cas particulier où les parties non-résonantes des milieux 1 et 2 sont égales ($\Delta \chi_{NR}^{(3)} = 0$ ou $\chi_{1NR}^{(3)} = \chi_{2NR}^{(3)}$), la partie non-résonante équivalente du milieu s'annule et le signal Epi-CARS détecté est proportionnel au carré de la partie résonante $\chi_{1R}^{(3)}$ du tenseur $\chi_1^{(3)}$ (voir la figure 3.2, courbe noire pleine), qui est spécifique au mode vibrationnel sondé. En d'autres termes, le spectre CARS mesuré du milieu 1 donne directement une information liée à son spectre Raman. Il faut tout de même relativiser la portée de ce résultat. En effet, lorsque les indices de réfraction des matériaux 1 et 2 sont différents, une part non-négligeable du signal détecté en Epi provient du signal Fwd-CARS réfléchi par l'interface [134]. L'obtention d'un tel spectre est donc conditionnée par un accord quasi-parfait des parties non-résonantes et des indices de réfraction des matériaux 1 et 2.

De même, nous pouvons donner l'expression du signal Fwd-CARS $I_{\text{Fwd}}(\vec{k})$ émis dans la direction $\vec{k}$ au voisinage de l'interface entre les milieux 1 et 2. Commençons par noter que, dans cette direction, les champs anti-Stokes émis en Fwd par l'objet infini (sous-problème α_1) et semi-infinis (sous-problèmes α_2 et β_2) sont déphasés de $\phi(\vec{k})$ l'un par rapport à l'autre. Ce déphasage vaut $\phi_\alpha(\vec{k})$ ou $\phi_\beta(\vec{k})$ selon que l'on traite le sous-problème α_2 ou β_2 . Pour les problèmes α et β , le signal Fwd-CARS émis dans la direction $\vec{k}$ est donné par

$$\begin{aligned}
 I_{\text{Fwd}}(\vec{k}) &\propto \left| \chi_{2\text{NR}}^{(3)} + \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \exp \left(i \phi(\vec{k}) \right) \right|^2 \\
 &\propto \left| \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \right|^2 + \left| \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \right|^2 + 2 \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{eq}}^{(3)} \exp \left(i \phi(\vec{k}) \right) \right] .
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

L'intensité du signal Fwd-CARS émis dans la direction $\vec{k}$ est la somme des intensités des signaux générés par chaque milieu équivalent séparément (dans les sous-problèmes α_1 , α_2 et β_2) et d'un terme de couplage entre les deux milieux équivalents (qui couple les sous-problèmes α_1 et α_2 ou α_1 et β_2 , selon que l'on traite le problème α ou β). Selon que nous traitons le problème α ou β , l'intensité du signal Fwd-CARS émis dans la direction $\vec{k}$ est respectivement donnée par

$$I_{\text{Fwd } \alpha}(\vec{k}) \propto \left| \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \right|^2 + \left| \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \right|^2 + 2 \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{eq}}^{(3)} \exp \left(i \phi_{\alpha}(\vec{k}) \right) \right] , \tag{3.4}$$

$$I_{\text{Fwd } \beta}(\vec{k}) \propto \left| \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \right|^2 + \left| \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \right|^2 + 2 \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{eq}}^{(3)} \exp \left(i \phi_{\beta}(\vec{k}) \right) \right] . \tag{3.5}$$

Si nous faisons la différence de ces deux intensités, nous obtenons

$$\begin{aligned}
 \Delta I_{\text{Fwd}}(\vec{k}) &= I_{\text{Fwd } \beta}(\vec{k}) - I_{\text{Fwd } \alpha}(\vec{k}) \\
 \Delta I_{\text{Fwd}}(\vec{k}) &\propto 2 \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left\{ \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \left[\exp \left(i \phi_{\beta}(\vec{k}) \right) - \exp \left(i \phi_{\alpha}(\vec{k}) \right) \right] \right\} , \\
 \Delta I_{\text{Fwd}}(\vec{k}) &\propto 4 \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \sin \left(\frac{\phi_{\beta}(\vec{k}) - \phi_{\alpha}(\vec{k})}{2} \right) \Re \left[i \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \exp \left(i \frac{\phi_{\beta}(\vec{k}) + \phi_{\alpha}(\vec{k})}{2} \right) \right] .
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Nous posons

$$\Delta \phi_+(\vec{k}) = \phi_{\beta}(\vec{k}) + \phi_{\alpha}(\vec{k}) , \tag{3.7}$$

$$\Delta \phi_-(\vec{k}) = \phi_{\beta}(\vec{k}) - \phi_{\alpha}(\vec{k}) , \tag{3.8}$$

et nous nous rappelons que

$$\chi_{1\text{eq}}^{(3)} = \chi_{1\text{R}}^{(3)} + \Delta \chi_{\text{NR}}^{(3)} = \Re \left[\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right] + \Delta \chi_{\text{NR}}^{(3)} + i \Im \left[\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right] . \tag{3.9}$$

Nous pouvons alors écrire

$$\begin{aligned}
 R &= \Re \left[i \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \exp \left(i \frac{\phi_{\beta}(\vec{k}) + \phi_{\alpha}(\vec{k})}{2} \right) \right] \\
 R &= \Re \left[i \chi_{1\text{eq}}^{(3)} \exp \left(i \frac{\Delta \phi_+(\vec{k})}{2} \right) \right] \\
 R &= \Re \left\{ i \left[\Re \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) + \Delta \chi_{\text{NR}}^{(3)} + i \Im \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) \right] \left[\cos \left(\frac{\Delta \phi_+(\vec{k})}{2} \right) + i \sin \left(\frac{\Delta \phi_+(\vec{k})}{2} \right) \right] \right\} \\
 R &= -\sin \left(\frac{\Delta \phi_+(\vec{k})}{2} \right) \left[\Re \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) + \Delta \chi_{\text{NR}}^{(3)} \right] - \cos \left(\frac{\Delta \phi_+(\vec{k})}{2} \right) \Im \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) .
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

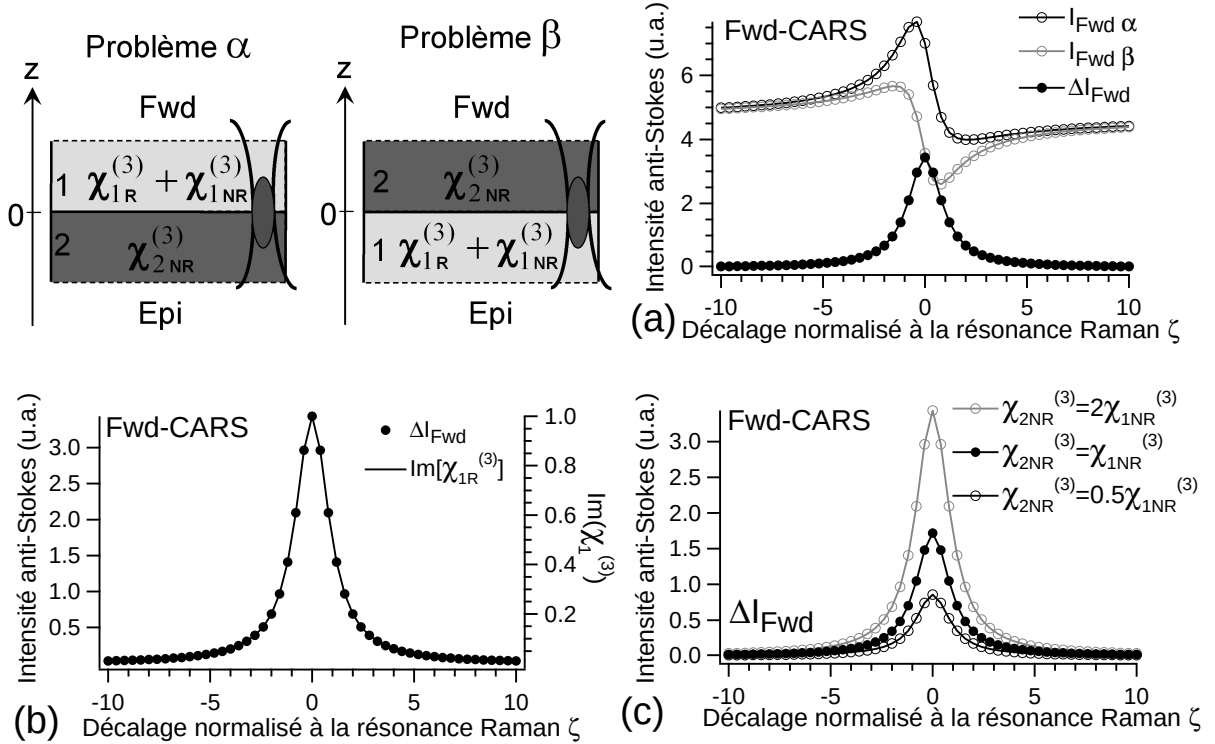


FIG. 3.3 – Intensité du signal Fwd-CARS émis au niveau d'une interface transverse entre deux milieux 1 et 2 en fonction du décalage normalisé ζ à la résonance vibrationnelle du milieu 1. (a) Intensités des signaux Fwd-CARS émis quand le milieu 1 est au dessus (problème α) ou au dessous (problème β) du milieu 2, et différence des deux intensités. Le tenseur non-linéaire $\chi_{2NR}^{(3)}$ est défini par $\chi_{2NR}^{(3)} = 2\chi_{1NR}^{(3)}$. (b) Comparaison de la différence des intensités des signaux Fwd-CARS et de la partie imaginaire du tenseur non-linéaire $\chi_{1R}^{(3)}$ du milieu 1. (c) Évolution de la différence des intensités des signaux Fwd-CARS pour plusieurs valeurs du tenseur non-linéaire $\chi_{2NR}^{(3)}$. La résonance vibrationnelle du milieu 1 est définie par $\eta = -2\Gamma \frac{\chi_{1NR}^{(3)}}{a} = 2$.

Nous pouvons prouver (voir l'annexe B) que, pour toute direction $\vec{k}$, $\Delta\phi_+(\vec{k})$ est nul. Par conséquent, nous pouvons réécrire l'équation 3.6 sous la forme

$$\Delta I_{Fwd}(\vec{k}) \propto -4\chi_{2NR}^{(3)} \sin\left(\frac{\Delta\phi_-(\vec{k})}{2}\right) \Im[\chi_{1R}^{(3)}]. \quad (3.11)$$

La différence $\Delta I_{Fwd,tot}$ des intensités des signaux Fwd-CARS détectés sur l'ouverture numérique de collection Fwd est alors donnée par

$$\Delta I_{Fwd,tot} \propto \chi_{2NR}^{(3)} \Im[\chi_{1R}^{(3)}]. \quad (3.12)$$

La différence des intensités des signaux Fwd-CARS générés à l'interface est donc directement proportionnelle à la partie imaginaire du tenseur $\chi_{1R}^{(3)}$ (voir la figure 3.3 (b)), c'est-à-dire à son spectre Raman [135]. Par ailleurs, cette différence est proportionnelle à la force du ten-

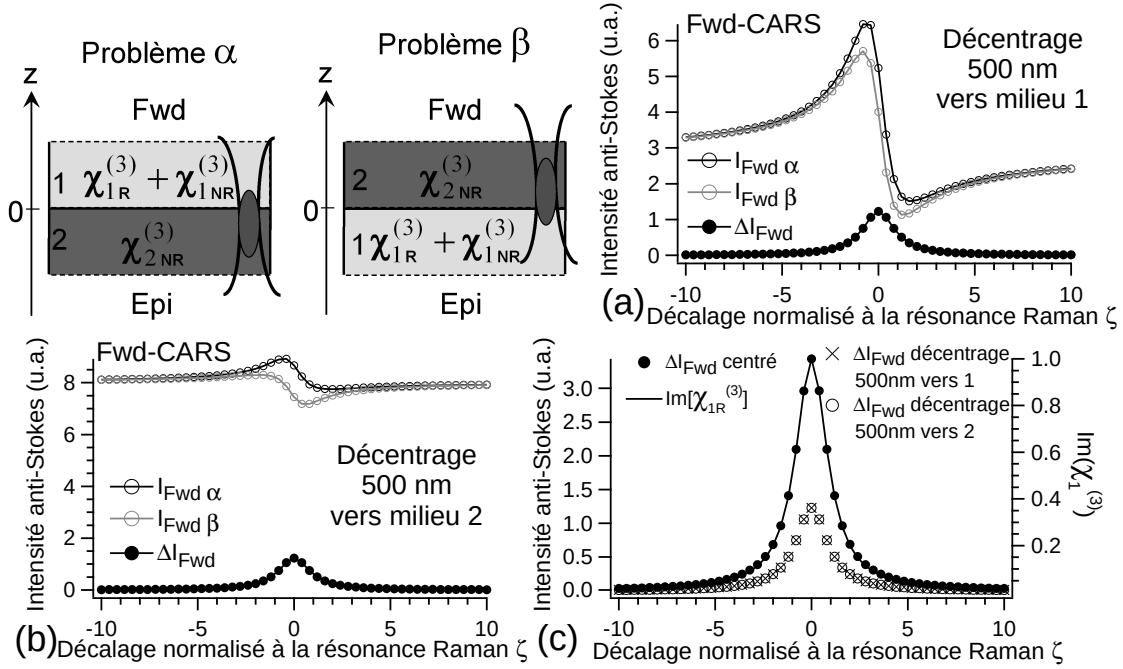


FIG. 3.4 – Influence du décentrage du volume d’excitation sur l’intensité du signal Fwd-CARS émis au niveau d’une interface transverse entre deux milieux 1 et 2. Intensités des signaux Fwd-CARS, pour les problèmes α et β , en fonction du décalage normalisé ζ à la résonance vibrationnelle du milieu 1, lorsque le volume d’excitation est décalé de 500 nm vers le milieu 1 (a) ou 2 (b). (c) Évolution de la différence des intensités des signaux Fwd-CARS pour plusieurs valeurs de ce décentrage et comparaison avec la partie imaginaire de $\chi_{1R}^{(3)}$. La résonance vibrationnelle du milieu 1 est définie par $\eta = -2\Gamma \frac{\chi_{1NR}^{(3)}}{a} = 2$ et $\chi_{2NR}^{(3)} = 2\chi_{1NR}^{(3)}$.

seur non-linéaire $\chi_{2NR}^{(3)}$ associé au milieu 2 (voir la figure 3.3 (c)) : le spectre Raman est donc détecté par un effet hétérodyne. L’oscillateur local associé est ici le champ anti-Stokes émis par le milieu 2. En ce sens, l’oscillateur local est généré *in situ*.

Nous étudions ensuite l’influence du décentrage du volume d’excitation par rapport à l’interface pour les problèmes α et β . Nous considérons, sur les exemples montrés sur la figure 3.4, le cas où le volume d’excitation est décalé de 500 nm vers les milieux 1 ou 2, pour les deux problèmes α et β . Les calculs présentés sur la figure 3.4 (a,b) montrent que, si les valeurs du décentrage du volume d’excitation sur l’interface dans les problèmes α et β sont opposées², la différence des spectres collectés au voisinage de l’interface pour les problèmes α et β est toujours proportionnelle à la partie imaginaire du tenseur $\chi_{1R}^{(3)}$. Nous présentons une justification de ce résultat dans l’annexe C. Cependant la différence des intensités est toujours plus faible que la différence obtenue lorsque le volume d’excitation est centré sur l’interface pour les problèmes α et β (voir la figure 3.4 (c)). De manière asymptotique, lorsque le volume d’excitation recouvre uniquement le milieu 1 ou 2 dans les problèmes α et β , les spectres acquis dépendent

²Le volume d’excitation est décalé de la même valeur vers le milieu 1 (cas montré sur la figure 3.4 (a)) ou vers milieu 2 (cas montré sur la figure 3.4 (b)).

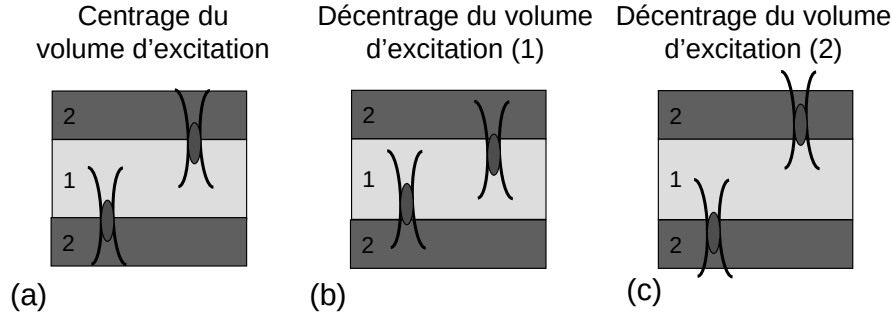


FIG. 3.5 – Configuration expérimentale proposée pour mesurer le spectre Raman pur d'un milieu 1 positionné entre deux échantillons d'un milieu 2 non-résonant pour les pulsations d'excitation pompe et Stoke. Le volume d'excitation est centré sur chaque interface (a) ou décentré par rapport à chaque interface (b,c). Les valeurs du décentrage sur chaque interface sont opposées. Le volume d'excitation recouvre principalement le milieu 1 (b) ou le milieu 2 (c).

complètement du milieu 1 ou 2 et la différence des intensités des signaux Fwd-CARS tend vers 0.

Dans l'étude qui vient d'être réalisée, nous avons montré comment simplement obtenir la partie imaginaire du tenseur non-linéaire d'un milieu excité à résonance (milieu 1) et formant une interface transversale avec un milieu non-résonant aux pulsations d'excitations (milieu 2). Nous pouvons extraire expérimentalement la partie imaginaire du tenseur non-linéaire du milieu 1 en le prenant en sandwich entre deux échantillons du milieu 2 (voir la figure 3.5) et en réalisant un spectre en chaque point situé au voisinage de chacune des deux interfaces formées entre les milieux 1 et 2. Une fois cette série de spectres réalisée, la partie imaginaire du tenseur non-linéaire du milieu 1 est obtenue en soustrayant deux à deux les spectres obtenus au voisinage de chacune des deux interfaces. Les spectres dont on fait la soustraction doivent avoir été acquis pour des valeurs opposées du décentrage du volume d'excitation par rapport à chacune des deux interfaces (voir la figure 3.5 (b,c)). Nous avons donc ici un moyen très simple, en utilisant deux interfaces transversales renversées d'obtenir une information spectrale sur l'un des milieux formant l'interface. Pour ceci, nous n'avons pas besoin d'utiliser de faisceau Stokes dit en forme de "bouteille" ("Optical Bottle Beam" en Anglais), comme l'ont récemment proposé Krishnamachari et Potma [133].

3.1.4 Contraintes expérimentales pour l'obtention de spectres Raman purs

L'obtention du spectre Raman pur d'un milieu 1 suppose de l'intercaler entre deux échantillons homogènes d'un même milieu 2 non-résonant. En microscopie CARS, l'utilisation d'objectifs de fortes ouvertures numériques est de mise. L'échantillon d'étude est alors souvent déposé sur une lamelle de microscope. Une telle lamelle, quand elle est en verre, ne possède en général pas de modes vibrationnels dans la zone d'intérêt biologique. Elle est donc idéale pour constituer le milieu 2 (non-résonant). Il suffit donc de poser le milieu 1 sur cette lamelle de microscope et de le recouvrir à son tour d'une lamelle de microscope identique. La méthode présentée ci-dessus n'est efficace que si les volumes d'excitations dans les milieux 1 et 2 sont

semblables (quelle que soit la position relative des milieux dans l'espace). Les aberrations sont donc un paramètre limitant de cette méthode et il s'agit de les minimiser (en jouant sur les indices de réfraction des milieux 1 et 2 et en limitant la distance entre les interfaces inférieure et supérieure). Par ailleurs, pour que les interfaces soient les mieux définies possible, il vaut mieux travailler avec des milieux monolithiques ou choisir le milieu 1 sous forme liquide.

3.2 Contraste d'une interface axiale au voisinage d'une résonance vibrationnelle

Dans cette partie, nous étudions la modification que peut subir le contraste d'une interface axiale (orientée parallèlement à l'axe optique) lorsque nous en faisons l'image au voisinage d'une résonance vibrationnelle. Les résultats présentés ont été publiés dans la référence [136], dont nous donnons une reproduction en fin de chapitre.

3.2.1 Introduction

Contexte

Depuis la renaissance de la microscopie CARS en 1999, un certain nombre de publications a fait état de l'apparition d'un contraste inversé associé aux images d'interfaces axiales. La première observation dans ce sens a été faite par Volkmer et *al.* [55] sur des images de bille de polystyrène immergées dans de l'eau. Le même genre d'observations a été fait sur des billes de mélanine immergées dans de l'eau [44] ou sur des cellules vivantes de levure dans de l'eau [137, 138] (voir la figure 3.6). C'est dans la publication de Volkmer et *al.* [55] que, pour la première fois, un processus d'interférence destructif, entre les billes de polystyrène et l'eau environnante, a été proposé pour rendre compte de ce contraste. Cependant, Cheng et *al.* [44] réalisèrent ensuite que les contrastes d'indice de réfraction assez forts entre les objets imagés et leurs environnements respectifs pouvaient déformer les volumes d'excitation pompe et Stokes et ainsi altérer la génération du signal anti-Stokes. Cette interprétation est pertinente à la donnée des indices de réfraction du polystyrène, de la mélanine et de l'eau ($n = 1.6$, 1.7 et 1.33 respectivement). Djaker et *al.* [134] montrèrent, dans le cas de billes de polystyrène, comment de telles variations de l'indice de réfraction pouvaient substantiellement modifier la quantité de signal anti-Stokes émis en avant et en arrière. Dans le cas d'une interface entre une bille de polystyrène et de l'eau, Greve et *al.* [65] ont apporté une preuve expérimentale de l'origine réfractive de cette modification du contraste.

Si l'origine réfractive de l'inversion du contraste aux interfaces d'objets modèles, comme les billes de polystyrène par exemple, n'est plus à faire, elle est beaucoup moins évidente pour des objets biologiques, de types membranaire par exemple (objets très fins et d'indice de réfraction comparable à leur environnement). Nous pouvons alors revenir sur l'hypothèse interférentielle pour expliquer ce phénomène.

L'effet CARS est un processus résonant. Nous avons vu dans la partie 2.1.2 que, du fait de la résonance vibrationnelle mise en jeu, il existe une relation de dispersion sur le tenseur $\chi^{(3)}$. En particulier, nous avons montré comment sa phase variait en fonction de l'écart entre la différence de pulsations des lasers $\delta\omega$ et la pulsation de résonance vibrationnelle Ω_R . Ainsi,

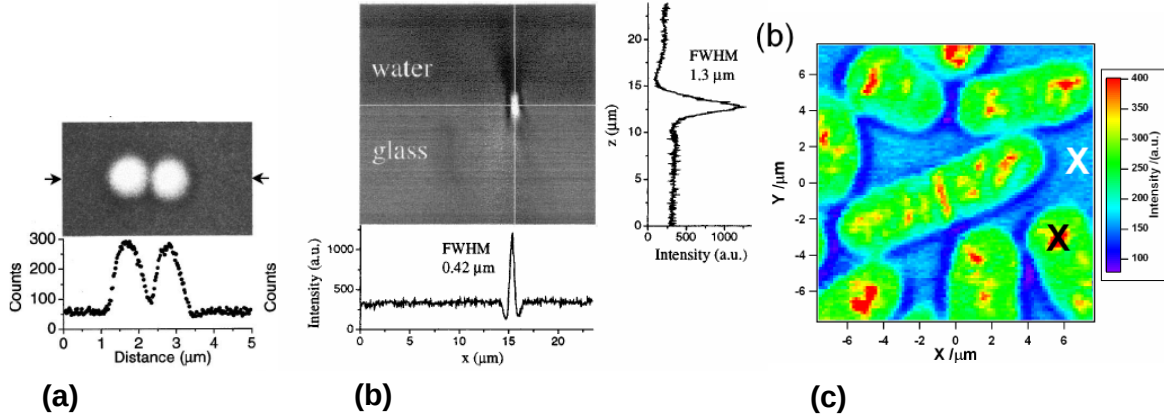


FIG. 3.6 – Apparition d'un contraste négatif sur les images CARS de différentes interfaces axiales (flèches noires). (a) Billes de polystyrène immergées dans de l'eau (d'après la référence [104]). (b) Bille de mélanine à l'interface entre de l'eau et du verre (d'après la référence [44]). (c) Cellules vivantes de levure immergées dans de l'eau (d'après la référence [138]).

lorsque l'on considère une interface axiale entre deux milieux, le premier possédant une résonance vibrationnelle proche de la différence de pulsations $\delta\omega$ et le second non, leurs tenseurs $\chi^{(3)}$ respectifs ne possèdent pas la même phase. Lorsque le volume d'excitation couvre l'interface, c'est-à-dire lorsqu'il couvre à la fois les deux milieux, les champs anti-Stokes générés de part et d'autre de l'interface sont déphasés. Un phénomène d'interférence, responsable d'une modulation locale du signal anti-Stokes, est alors attendu.

Nous développerons, dans les sous-parties suivantes, deux modèles théoriques qui rendent compte de cette interférence destructive. Le premier est un modèle analytique unidimensionnel simplifié, qui donne une vue assez intuitive de ce phénomène. Le second est un modèle numérique tridimensionnel, similaire à celui développé dans la partie 2.2. Nous exposerons ensuite des résultats expérimentaux obtenus avec des billes de polystyrène. Enfin, nous concluons cette partie par une analogie entre les résultats présentés et d'autres résultats qui mettent en avant le phénomène de cohérence en microscopie et spectroscopie CARS.

Notations

Dans toute la suite de cette partie, nous nous intéresserons à une interface entre deux milieux : un objet et son environnement, respectivement référencés par leurs indices O et S. Ils sont caractérisés par leurs tenseurs $\chi_O^{(3)}$ et $\chi_S^{(3)}$. La différence de pulsations $\delta\omega$ des lasers est supposée proche de la pulsation d'une résonance vibrationnelle de l'objet alors que son environnement est supposé non-résonant. $\chi_O^{(3)}$ se décompose donc sous la forme d'un terme résonant $\chi_{OR}^{(3)}$ et d'un terme non-résonant $\chi_{ONR}^{(3)}$.

3.2.2 Modèle analytique unidimensionnel

Nous commençons par décrire l'objet et son environnement comme deux milieux unidimensionnels semi-infinis séparés par une interface plane située en $x = 0$. L'objet est situé dans la partie des x négatifs ($x < 0$) et son environnement dans la partie des x positifs ($x > 0$).

Ils sont décrits par le module ρ et la phase ϕ de leur tenseur $\chi^{(3)}$ respectif ($\chi_o^{(3)}$ et $\chi_s^{(3)}$). Ils prennent pour valeurs $\rho = \rho_o$ et $\phi = \phi_o$ pour l'objet, et $\rho = \rho_s$ et $\phi = 0$ pour l'environnement. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.2, ρ_o et ϕ_o dépendent tous les deux du désaccord spectral de l'excitation par rapport à la fréquence du mode vibrationnel. Cette répartition spatiale de la non-linéarité d'ordre 3 peut alors être compactée sous la forme d'une fonction m exprimée par

$$m(x) = \begin{cases} \rho_o \exp(i\phi_o) & \text{si } x < 0 \\ \rho_s & \text{si } x \geq 0 \end{cases} . \quad (3.13)$$

La superposition des champs excitateurs pompe et Stokes est supposée prendre la forme d'une fonction g , porte de largeur L et de hauteur $1/L$, donnée par

$$g(x) = \begin{cases} 1/L & \text{si } |x| < \frac{L}{2} \\ 0 & \text{si } |x| \geq \frac{L}{2} \end{cases} . \quad (3.14)$$

L'interface entre l'objet et son environnement est balayée par les faisceaux d'excitation le long de l'axe x . La situation est rappelée sur la figure 3.7. Pour tenir compte de l'origine cohérente du signal anti-Stokes, nous considérons de manière très simplifiée que l'intensité anti-Stokes générée est donnée par le carré de la convolution entre les champs excitateurs et la répartition spatiale de la non-linéarité, donnée par

$$I_{as}(x) = |m * g(x)|^2 . \quad (3.15)$$

Après développement (voir l'annexe D.1), l'intensité anti-Stokes en fonction de la position de balayage x vaut

$$I_{as}(x) = \begin{cases} \rho_o^2 & \text{si } x \leq -\frac{L}{2} \\ [\rho_o^2 + \rho_s^2 - 2\rho_o\rho_s \cos(\phi_o)] \left(\frac{x}{L}\right)^2 + (\rho_o^2 - \rho_s^2) \frac{x}{L} \\ + \frac{1}{4} [\rho_o^2 + \rho_s^2 + 2\rho_o\rho_s \cos(\phi_o)] & \text{si } |x| < \frac{L}{2} \\ \rho_s^2 & \text{si } x \geq \frac{L}{2} \end{cases} . \quad (3.16)$$

L'intensité anti-Stokes possède une dépendance parabolique par rapport à x sur la plage $[-L/2; +L/2]$. Si nous examinons d'un peu plus près cette dépendance, il apparaît que le signal anti-Stokes admet un minimum sur cette plage uniquement si la condition

$$\cos(\phi_o) < \min\left(\frac{\rho_s}{\rho_o}; \frac{\rho_o}{\rho_s}\right) \quad (3.17)$$

est réalisée (voir l'annexe D.2 pour une démonstration de ce résultat). Nous traçons, sur la figure 3.8 (a,b), pour diverses valeurs du décalage normalisé à la résonance Raman ζ , l'intensité anti-Stokes donnée par la formule 3.16 pour une résonance CARS caractérisée par

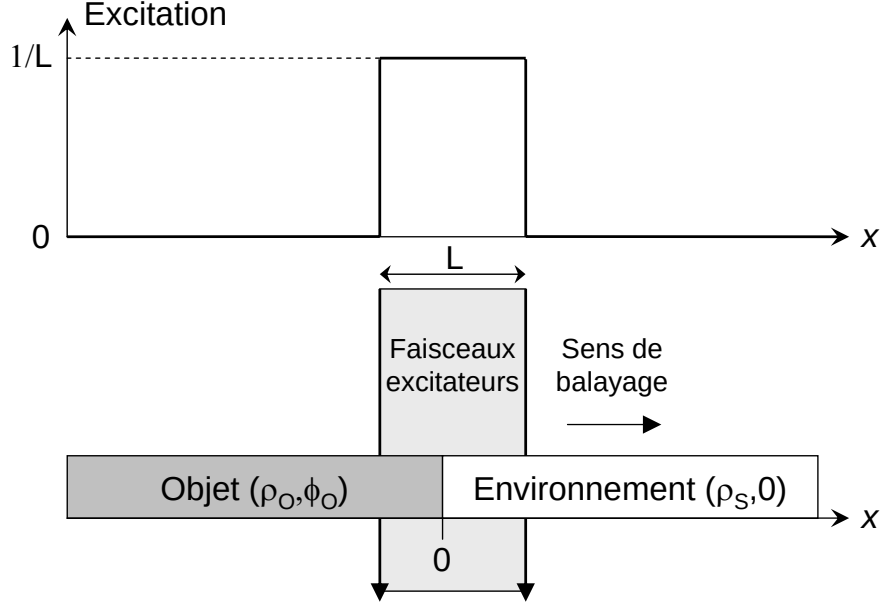


FIG. 3.7 – Modélisation de la répartition de la non-linéarité (en-bas) et des champs excitateurs (en haut) dans le cadre du modèle unidimensionnel de balayage. L’interface en $x = 0$ sépare l’objet de son environnement. L’excitation est une porte de largeur L et de hauteur $1/L$.

son paramètre η valant 1.49. Cette valeur de η est choisie en se basant sur le spectre CARS associée à la raie Raman à 1003 cm^{-1} du polystyrène (tracé sur la figure 3.11) et en faisant l’hypothèse d’une raie isolée. Par ailleurs, nous avons considéré que ρ_s était constant et égal à 1. Le modèle développé dans la section 2.1.2 nous permet de calculer les couples $(\rho_o; \phi_o)$ associés au maximum de signal anti-Stokes (P), au maximum de phase (PM), au minimum de signal anti-Stokes (D) et hors-résonance (OR 1/2). Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau 3.1.

De toutes ces valeurs, seule celle prise par le couple $(\rho_o; \phi_o)$ pour le maximum de phase (PM) vérifie la condition donnée par la relation 3.17. Pour cette position spectrale particulière, le signal anti-Stokes admet un minimum sur la plage $[-L/2; +L/2]$. Pour toutes les autres positions spectrales, l’intensité anti-Stokes varie monotiquement entre ρ_o^2 et ρ_s^2 . L’apparition de ce “creux” de signal est une conséquence directe du déphasage entre les tenseurs $\chi_o^{(3)}$ et $\chi_s^{(3)}$ de l’objet et de son environnement. Une démonstration directe de cet effet est apportée en comparant le signal anti-Stokes pour le maximum de phase (PM) et hors-résonance (OR 1/2) (carrés respectivement blancs et noirs sur la figure 3.8 (b)). Comme mentionné dans la partie 2.1.2, ces positions spectrales particulières ne diffèrent que par la phase ϕ_o (le module ρ_o est identique).

Il est intéressant de noter que l’expression du signal anti-Stokes, donnée par la relation 3.16, obtenue pour la position de balayage $x = 0$ est similaire au signal de sortie d’un interféromètre à deux ondes (Michelson ou Mach-Zehnder par exemple). Par conséquent, pour que le “creux” de signal soit le plus fort possible, il faut à la fois que les deux voies soient équilibrées, c’est-

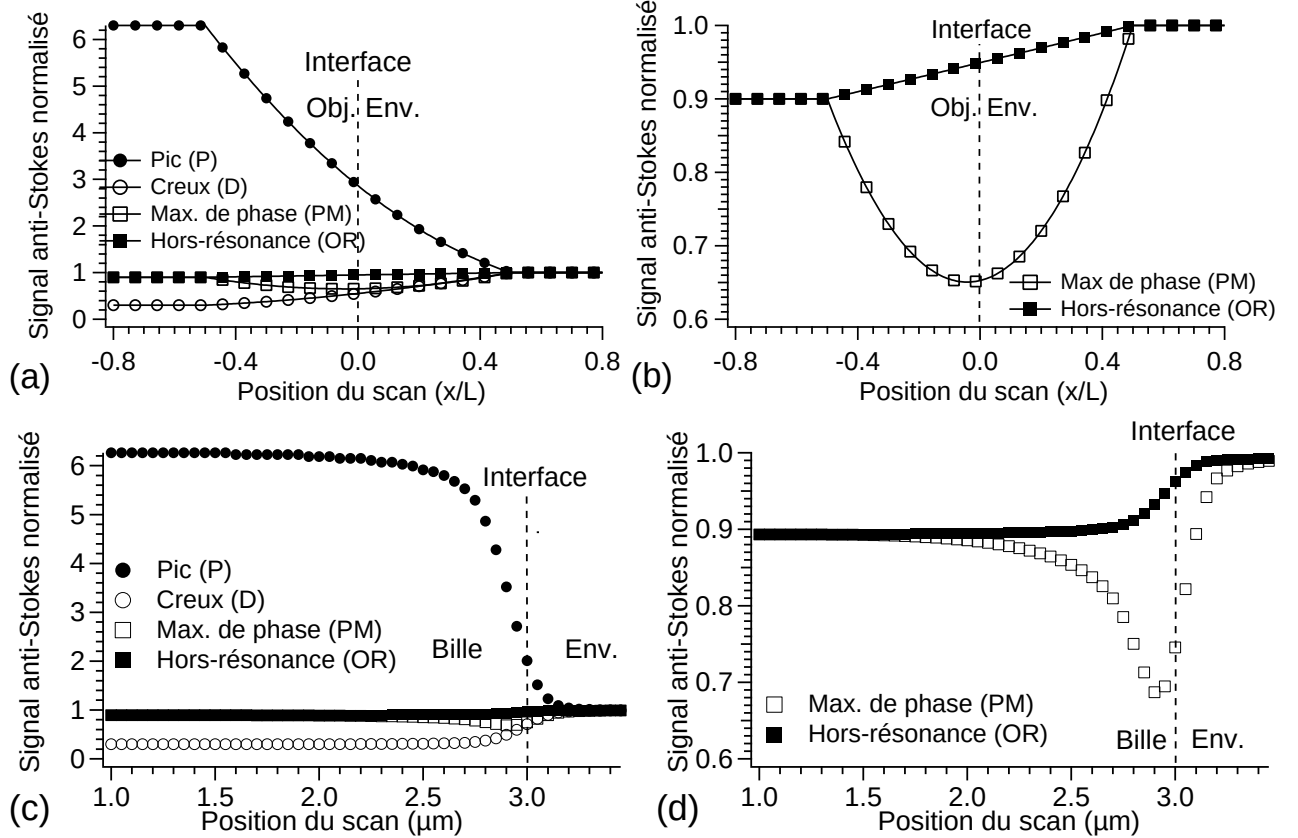


FIG. 3.8 – Intensité anti-Stokes théorique, obtenue pour plusieurs valeurs du décalage normalisé à la résonance Raman, quand une interface entre un objet (Obj.) et son environnement (Env.) est balayée en microscopie CARS. Cercles noirs : maximum de signal anti-Stokes (P) ; cercles blancs : minimum de signal anti-Stokes (D) ; carrés blancs : maximum de phase (PM) ; carrés noirs : hors-résonance (OR 1/2). (a,b) Modèle 1D : l'interface plane sépare deux milieux semi-infinis. La position de balayage est normalisée par rapport à la largeur L de l'excitation. (c,d) Modèle 3D : l'interface sépare une bille de 6 μm de diamètre de son environnement. Dans les deux cas, le signal anti-Stokes est normalisé par rapport au signal anti-Stokes généré par l'environnement.

3.2. CONTRASTE D'UNE INTERFACE AXIALE AU VOISINAGE D'UNE RÉSONANCE VIBRATIONNELLE

Position spectrale	Valeur du module ρ	Valeur de la phase ϕ
Maximum de signal anti-Stokes (P)	2.5	34°
Maximum de phase (PM)	0.95	68°
Minimum de signal anti-Stokes (D)	0.55	34°
Hors-résonance (OR 1/2)	0.95	0°

TAB. 3.1 – Module et phase associés au tenseur $\chi_o^{(3)}$ en fonction de la position spectrale ζ pour une résonance caractérisée par $\eta = 1.49$. Le module de $\chi_s^{(3)}$ est pris constant et égal à 1. Sa phase est supposée nulle.

à-dire que les modules ρ_o et ρ_s soient les plus proches possibles l'un de l'autre, et que leur déphasage relatif ϕ_o soit le plus fort possible.

3.2.3 Modèle numérique tridimensionnel

Le modèle unidimensionnel développé précédemment a le mérite de décrire simplement le phénomène d'interférence destructif entre les champs anti-Stokes respectivement générés par l'objet et son environnement. Cependant, la géométrie considérée ne tient pas compte de la nature tridimensionnelle des objets réellement étudiés et de la complexité de la structure spatiale des champs excitateurs pompe et Stokes (du point de vue de leurs amplitudes, phases et polarisations). À partir du modèle de génération du signal anti-Stokes en microscopie développé dans la partie 2.2, nous pouvons maintenant étudier en trois dimensions la génération du signal anti-Stokes quand une interface entre une bille de polystyrène (de $6 \mu\text{m}$ de diamètre) et une solution aqueuse, de même indice de réfraction, est balayée (voir la figure 3.9). Les faisceaux pompe et Stokes incidents sont supposée gaussiens, focalisés au travers d'un objectif de microscope de forte ouverture numérique (1.2 dans l'eau). Le paramètre β , défini dans la partie 2.2, vaut 0.5 pour les deux faisceaux. Par ailleurs, ils sont tous deux rectilignement polarisés selon l'axe x . Enfin, leurs longueurs d'onde respectives valent ici 730 et 814 nm.

Nous considérons les mêmes positions spectrales que dans la partie 3.2.2 et les résultats correspondants sont montrés sur la figure 3.8 (c,d). Le signal anti-Stokes se comporte comme prédit par le modèle analytique simple unidimensionnel précédemment développé, à savoir qu'un creux de signal n'apparaît que lorsque le maximum de phase (PM) est atteint. De manière remarquable, les profondeurs des creux de signal sont quasiment identiques dans le cadre des deux modèles (le signal anti-Stokes normalisé atteint une valeur proche de 0.65). Le signal anti-Stokes n'est plus une fonction parabolique de la position de balayage x . En effet, l'interface considérée n'est plus plane mais courbée et les champs excitateurs possèdent une géométrie complexe. Ainsi, le modèle tridimensionnel confirme les résultats qualitatifs annoncés par le modèle analytique (unidimensionnel). Il permet en plus d'apporter des détails quantitatifs (largeur du front de transition par exemple) le cas échéant.

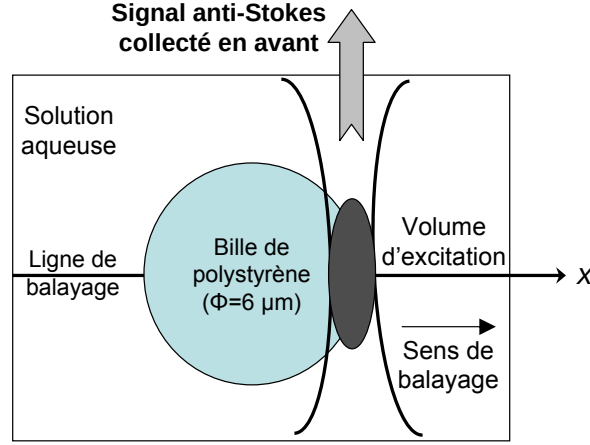


FIG. 3.9 – Configuration étudiée dans le cadre du modèle tridimensionnel de balayage. L'interface sépare une bille de polystyrène de 6 μm de diamètre d'une solution aqueuse. La bille est balayée le long de l'axe x , situé dans le plan équatorial de la bille perpendiculaire à l'axe optique.

3.2.4 Expériences réalisées

Montage expérimental utilisé en microscopie

Le montage expérimental utilisé a été développé par Nadia Djaker et Hervé Rigneault durant la thèse réalisée par Nadia Djaker à l'Institut Fresnel entre 2003 et 2006. Sa description complète peut être trouvée dans la référence [1]. Les éléments essentiels sont ici rappelés. Les impulsions laser pompe et Stokes sont délivrées à une cadence de 76 MHz par deux oscillateurs Ti : Saphir (Coherent Mira 900), à verrouillage de phase, accordables en longueur d'onde (plage d'accordabilité : 700-950 nm) et fonctionnant en régime picoseconde (les durées d'impulsion ont été estimées par autocorrélation à environ 3 ps). Ces deux oscillateurs sont pompés à 532 nm par un même laser Nd : Vanadate (Coherent Verdi). Les impulsions picoseconde sont électroniquement synchronisées (Coherent SynchroLock System). Le délai fin est ajusté en réglant une ligne à retard. Un sélecteur d'impulsions (APE Pulse Picker) réduit le taux des impulsions à une cadence de 3.8 MHz. La puissance des impulsions est individuellement ajustée par deux couples lame $\lambda/2$ - polariseur. Les faisceaux sont agrandis par deux systèmes afocaux. Deux filtres passe-haut viennent supprimer les résidus d'émission du laser Nd : Vanadate, puis les faisceaux sont recombinaés spatialement. Ils sont ensuite envoyés vers un bâti de microscope et focalisés par un objectif de forte ouverture numérique (Zeiss C-Apochromat $\times 40$, ouverture numérique de 1.2 dans l'eau). Les échantillons observés sont placés sur une cône piezoélectrique XYZ (Physike Instrument). Le flux de photons anti-Stokes généré est alors collecté en avant par un condenseur d'ouverture numérique 0.5 et en arrière par l'objectif d'excitation. Il est alors filtré par deux jeux de deux filtres dichroïques (un filtre passe-bas rejeteur de laser et un filtre passe-bande centré spectralement sur la longueur d'onde du signal anti-Stokes), puis détecté, en avant (détection Forward ou F-CARS) et en arrière (détection Epi ou E-CARS), par deux photodiodes à avalanche (Perkin Elmer SPCM-AQR-14), utilisées en régime de comptage de photons. Ce montage est quasi-similaire au montage proposé par Potma et *al.* dans la référence [46]. Dans le cadre de la thèse de Nadia Djaker [1], les résolutions latérale et

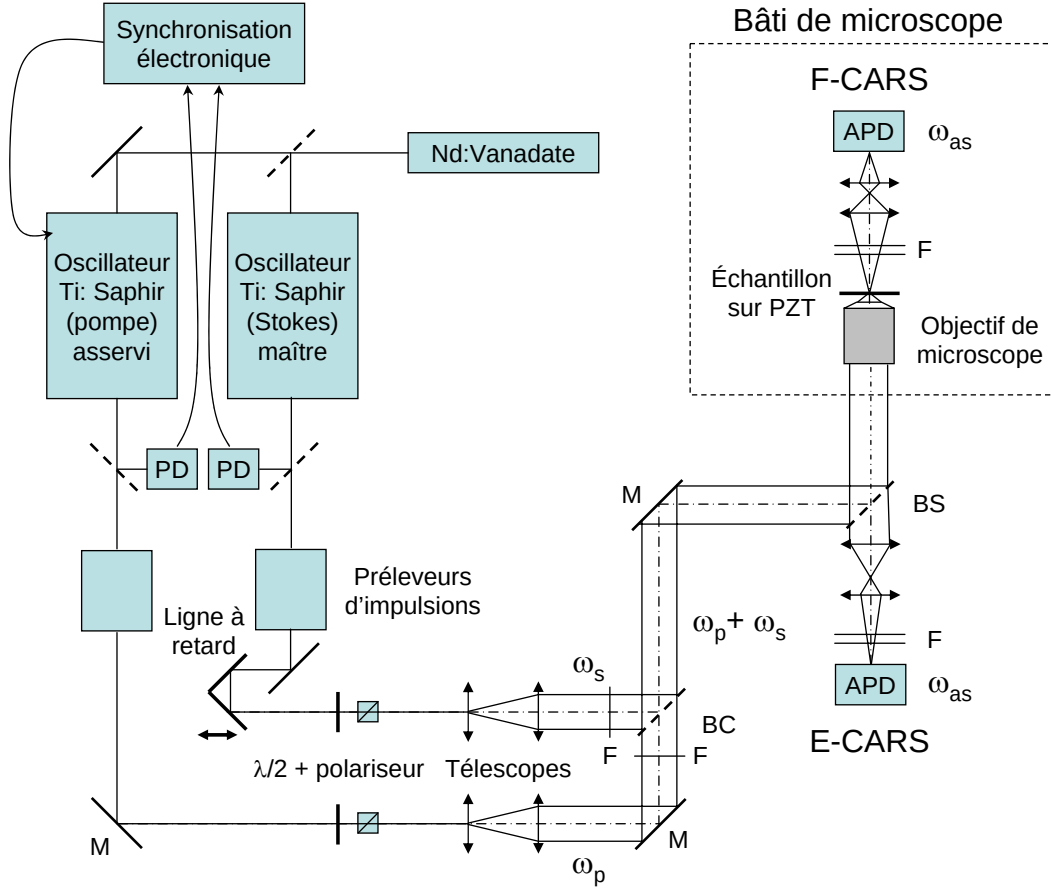


FIG. 3.10 – Montage de microscopie CARS. APD : photodiode ; M : miroir ; BC : combineur de faisceaux ; F : filtres dichroïques ; BS : séparateur de faisceaux ; PZT : translation XYZ piezoélectrique.

axiale de ce montage ont été respectivement estimées à 0.7 et 2.2 μm .

Expériences réalisées sur des billes de polystyrène

Nous avons cherché à savoir si les effets d'interférence prédits théoriquement pouvaient être observés expérimentalement. Pour cela, nous nous sommes intéressés au contraste de l'image d'une interface entre une bille de polystyrène et son environnement. Il y a deux raisons dans le choix de billes de polystyrène. D'une part, il s'agit d'un objet modèle lors de l'étude d'effets physique en microscopie CARS. D'autre part, le polystyrène possède des raies vibrationnelles fortes et peu nombreuses, la structure du monomère de base (le styrène) étant relativement simple. Les billes de polystyrène choisies possèdent un diamètre de 6.2 μm (Sigma-Aldrich) et un indice de réfraction d'environ 1.6. L'environnement choisi est une solution aqueuse (Cargille Labs, Cargille Immersion Liquid Code OHZB) dont l'indice de réfraction vaut 1.556 à 25 °C (donnée du fabricant). La longueur d'onde pompe λ_p a été fixée à 730.3 nm tandis que la longueur d'onde Stokes λ_s a balayé la plage (784.4 – 793.9 nm), ceci afin de nous placer spectralement autour de la résonance à 1003 cm^{-1} du polystyrène [139]. Cette résonance cor-

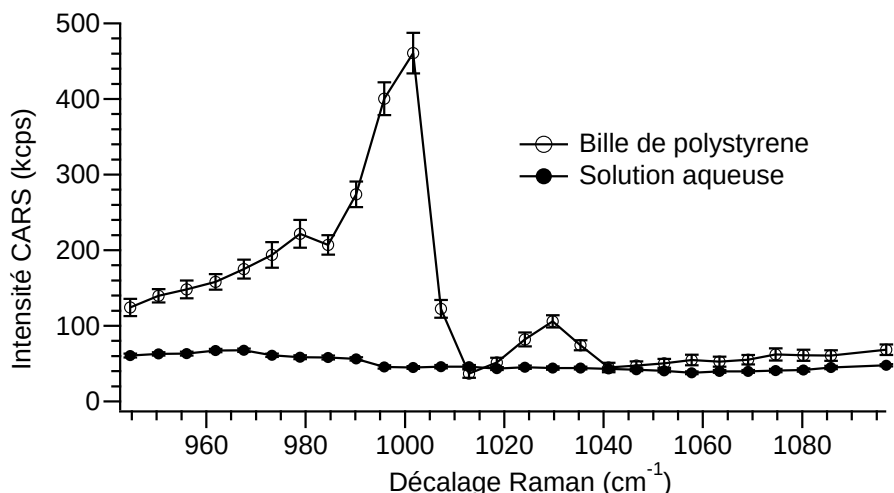


FIG. 3.11 – Spectres CARS d’une bille de polystyrène (cercles ouverts) et de la solution aqueuse (cercles pleins) utilisée comme milieu environnant. La cadence des lasers est fixée à 3.8 MHz et la longueur d’onde du laser pompe à 730.3 nm. Les puissances moyennes des lasers pompe et Stokes valent respectivement 500 μ W et 300 μ W.

respond à un mode de vibration du cycle aromatique du polystyrène. Elle est la plus forte que l’on puisse trouver sur ce matériau³. Cette résonance n’est pas isolée spectralement. Elle est couplée à une seconde résonance à 1034 cm^{-1} . Néanmoins, cette dernière résonance est beaucoup moins forte que la première. Le spectre CARS mesuré du polystyrène autour de ce doublet de résonance est donné sur la figure 3.11. Les deux pics, ainsi que le minimum de signal anti-Stokes attendu après la première résonance (autour de 1013 cm^{-1}), s’en dégagent clairement. Nous avons choisi la solution aqueuse de telle sorte (i) que son indice de réfraction soit le plus proche possible de celui du polystyrène et (ii) qu’elle ne possède pas de résonance autour de 1000 cm^{-1} . À défaut de trouver un liquide vérifiant à la fois ces deux conditions, nous avons choisi le liquide exempt de cycles aromatiques (responsables de fortes résonances autour de 1000 cm^{-1}) qui possédait l’indice de réfraction le plus proche de celui du polystyrène. La première condition a été vérifiée en acquérant le spectre CARS du liquide autour de 1000 cm^{-1} (voir la figure 3.11).

Afin de pouvoir isoler les billes de polystyrène individuellement, nous avons commencé par diluer dans l’eau la solution commerciale contenant les billes. Puis, nous avons déposé quelques gouttes de cette solution sur des lamelles de microscope standard (épaisseur 120 – 130 μm). Afin de complètement évaporer l’eau autour des billes, nous avons laissé durant plus de 24 heures les lamelles de microscope dans une chambre à vide. Enfin, afin d’éliminer totalement les résidus d’eau autour des billes, elles ont été laissées pendant plusieurs jours à l’air libre dans la salle d’expérimentation. De tels résidus sont responsables de changements locaux de l’indice de réfraction, responsables d’effets réfractifs supplémentaires en imagerie. Juste avant de procéder à des expériences d’imagerie sur les billes, la solution aqueuse a été déposée sur chaque lamelle, puis recouverte par une autre lamelle de microscope nue, ceci afin de s’af-

³De manière générale, les résonances associées à ce mode de vibration sont toujours très fortes. À titre d’exemple, c’est le mode de vibration le plus fort que l’on puisse trouver pour les dérivés benzéniques : benzène, chlorobenzène, toluène, etc.

franchir d'éventuels effets d'évaporation de la solution aqueuse et ainsi d'obtenir une interface identique entre l'échantillon et le milieu extérieur.

Les billes de polystyrène ont été imagées individuellement dans leur plan équatorial perpendiculaire à l'axe optique. Ce plan est trouvé en imageant les billes dans plusieurs plans perpendiculaires à l'axe optique et en choisissant celui pour lequel la section de bille est la plus grande. Nous avons ainsi réalisé des images de la bille dans ce plan pour plusieurs décalages Raman autour de la résonance à 1003 cm^{-1} du polystyrène (voir la figure 3.12 (a,b)). Nous avons en particulier balayé la bille selon son diamètre dans ce plan (lignes hachurées sur la figure 3.12 (a,b)). Les différents signaux en fonction de la zone balayée, pour différentes valeurs du décalage Raman, sont regroupés sur la figure 3.12 (c,d). En particulier, les signaux anti-Stokes ont été normalisés par rapport au signal anti-Stokes généré dans la solution aqueuse. Plusieurs conclusions peuvent être ici rapidement tirées. Premièrement, le meilleur contraste entre la bille et la solution aqueuse est obtenu pour la résonance du polystyrène à 1003 cm^{-1} . Deuxièmement, le contraste de l'image obtenue peut être interverti lorsque le signal anti-Stokes issu de la solution aqueuse est plus fort que celui issu de la bille. Ceci est vrai lorsque l'imagerie est réalisée autour du minimum spectral de signal du polystyrène (entre 1013 cm^{-1} et 1018 cm^{-1}). Enfin, deux creux de signal sont toujours observables au niveau de l'interface entre la bille et la solution aqueuse, indépendamment du décalage Raman. Ils sont dus à la différence d'indice de réfraction résiduel entre la bille et la solution aqueuse. Lorsque l'expérience a été réalisée avec des billes insuffisamment séchées, des creux de signal plus importants ont alors été observés, mettant en évidence leur origine réfractive. Nous considérerons que sur la plage spectrale de travail, cette contribution réfractive reste constante.

L'effet d'interférence peut être révélé en comparant les coupes de la bille réalisées (i) entre 1007 cm^{-1} et 1013 cm^{-1} , (ii) à 1024 cm^{-1} , (iii) 1035 cm^{-1} et (iv) 1097 cm^{-1} (voir la figure 3.12 (d)). En particulier, ce dernier décalage Raman est éloigné de la position spectrale associée au maximum de signal anti-Stokes et le signal anti-Stokes normalisé au centre de la bille est alors pris comme référence. Les trois autres décalages Raman considérés (entre 1007 cm^{-1} et 1013 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} et 1035 cm^{-1}) ont été choisis de manière à ce que le signal anti-Stokes normalisé au centre de la bille soit le même. Le maximum de phase du tenseur $\chi_O^{(3)}$ de la bille est atteint entre 1007 cm^{-1} et 1013 cm^{-1} puisque ce décalage Raman est situé entre les positions spectrales qui maximise (1003 cm^{-1}) et minimise (1013 cm^{-1}) le signal anti-Stokes. Cependant, cette position spectrale est assez mal définie. D'une part, la résolution spectrale du spectromètre utilisé pour régler les longueurs d'onde des lasers pompe et Stokes est limitée à 0.3 nm . D'autre part, la dérivée du signal anti-Stokes par rapport au décalage Raman est très forte sur cette plage spectrale. Dans ces conditions, la longueur d'onde du laser Stokes n'a pas pu être mesurée précisément et a été finement ajustée en cherchant à trouver un signal anti-Stokes au centre de la bille égal à celui mesuré à 1097 cm^{-1} . Les deux autres décalages Raman d'intérêt (1024 cm^{-1} et 1035 cm^{-1}) sont situés autour du second pic de signal anti-Stokes à 1034 cm^{-1} . D'après la figure 3.12, pour les quatre décalages Raman considérés, les signaux anti-Stokes au centre de la bille sont très proches les uns des autres. Par conséquent, l'"interféromètre" constitué par la bille et la solution aqueuse est quasiment équilibré et l'effet du déphasage entre ses deux "voies" est sensé être direct. Sur les deux interfaces entre la bille et la solution aqueuse, l'amplitude des creux de signal augmente quand le décalage Raman approche la position spectrale pour laquelle le maximum de phase du tenseur $\chi_O^{(3)}$ est atteint

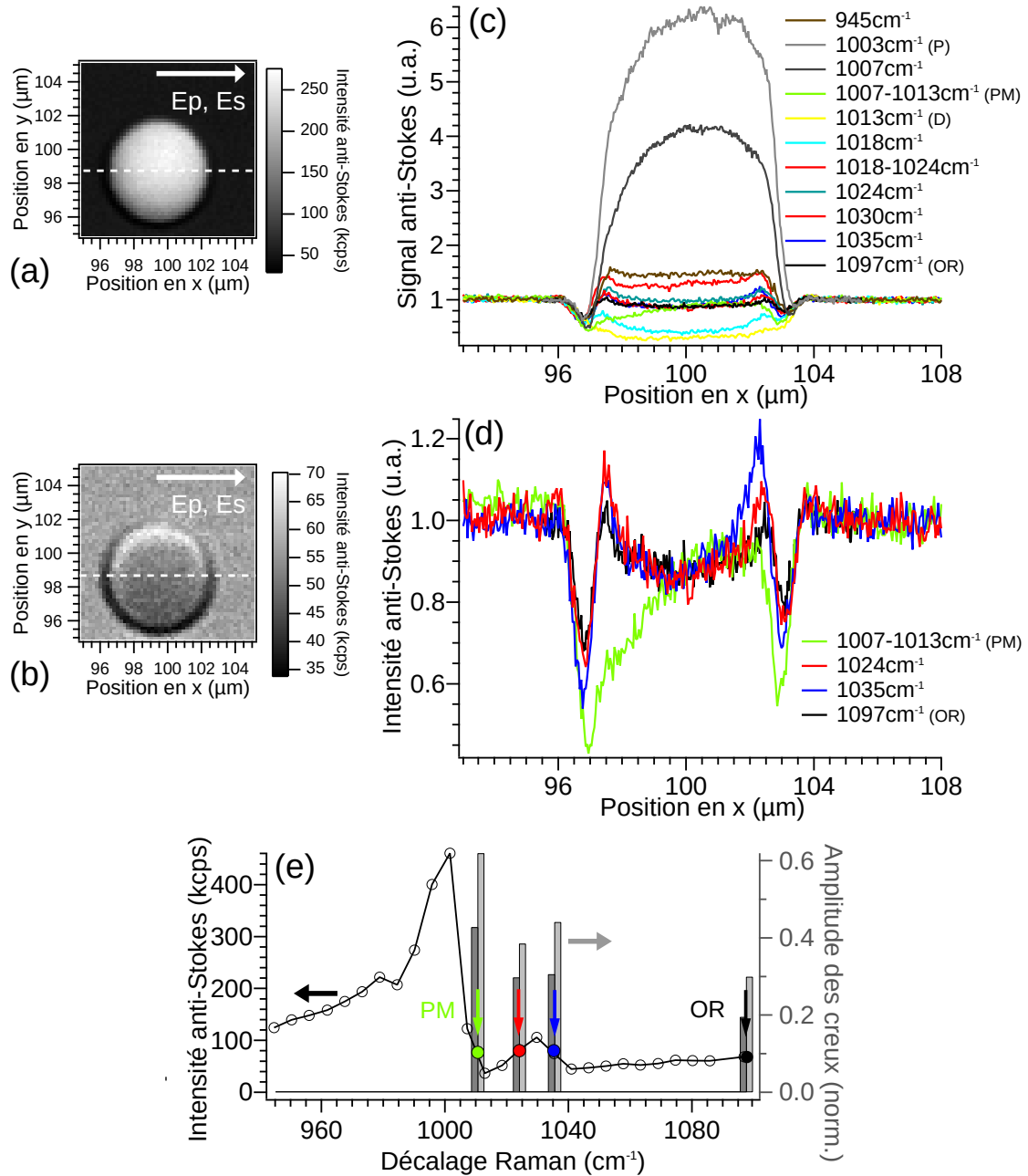


FIG. 3.12 – Imagerie d'une bille de polystyrène de 6.2 μm de diamètre entour  e d'une solution aqueuse au voisinage de la résonance à 1003 cm^{-1} du polystyrène. Les puissances des lasers pompe et Stokes sont ajust  es à 500 μW . Image des billes à résonance (a) et hors-résonance (b). Les profils de signal anti-Stokes sont réalisés le long des lignes blanches hachur  es et sont normalisés vis-à-vis des intensités anti-Stokes mesur  es dans la solution aqueuse. Les polarisations linéaires des champs pompe et Stokes sont indiqu  es par les flèches blanches. Profils de signal anti-Stokes mesurés pour plusieurs décalages Raman autour de la résonance vibrationnelle (c) et pour le maximum de phase (vert), autour du second pic (rouge et bleu) et hors-résonance (noir) seulement (d). (e) Décalages Raman associés aux profils tracés sur (d) et amplitude normalis  e des creux (gris clair : creux sur l'interface gauche ; gris foncé : creux sur l'interface droite).

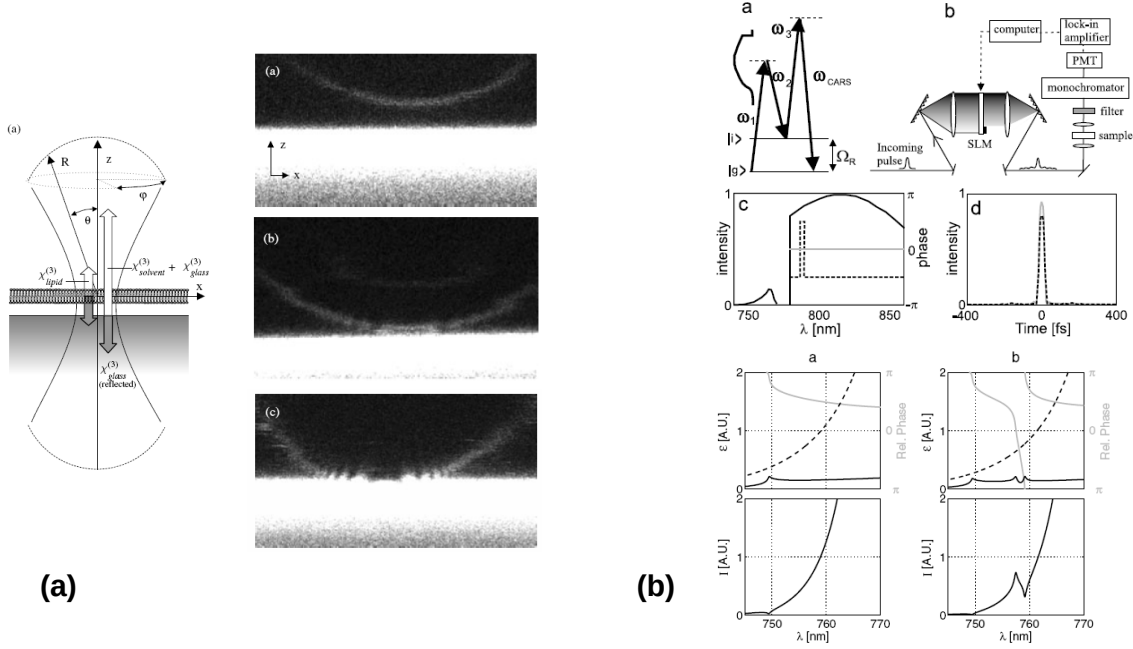


FIG. 3.13 – Expériences mettant en avant le rôle de la cohérence spatiale et spectrale dans la génération du signal anti-Stokes en microscopie et spectroscopie CARS. (a) Modification du contraste de deux bicouches lipidiques par interférence spatiale (d’après la référence [140]). (b) Mise en évidence d’un mode vibrationnel par la modification de l’interférence spectrale entre les parties résonante et non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$ (d’après la référence [83]).

(PM), de manière concordante avec le modèle théorique développé précédemment (voir la figure 3.12 (d)). En particulier, l’amplitude des creux diffère notablement lorsque l’on compare les coupes hors-résonance (OR) et pour le maximum de phase (PM) (voir la figure 3.12 (e)). Cette différence peut être observée sur les interfaces droite et gauche. En effet, la phase du tenseur $\chi_o^{(3)}$ augmente à mesure que le décalage Raman s’approche du maximum de phase (PM), provoquant des interférences destructives entre champs anti-Stokes émis respectivement par la bille et la solution aqueuse. L’asymétrie entre les creux observés sur les interfaces droite et gauche l’a été sur plusieurs billes et est vraisemblablement due à un léger désalignement entre les faisceaux pompe et Stokes d’une part, et l’axe optique d’autre part.

3.2.5 Discussion et conclusion

Les résultats théoriques et expérimentaux présentés dans cette partie sont liés à un nouvel aspect de la nature cohérente de l’effet CARS en microscopie. Bien sûr, la génération cohérente du signal anti-Stokes est connue depuis le premier article publié par Maker et Therune [13]. Cependant, nous pouvons faire un parallèle intéressant entre (i) l’apparition d’une modulation dans le signal anti-Stokes détecté quand deux membranes biologiques proches l’une de l’autre sont imagées [140], (ii) la manière dont les techniques de mise en forme d’impulsions peuvent extraire des spectres Raman d’un fond non-résonant très fort [83] et (iii) la dépendance du contraste d’une interface axiale vis-à-vis du décalage spectral par rapport à une résonance vibrationnelle (voir la figure 3.13 pour un bref descriptif des deux premières ex-

3.2. CONTRASTE D'UNE INTERFACE AXIALE AU VOISINAGE D'UNE RÉSONANCE VIBRATIONNELLE

Expérience	Voie 1 de l'interféromètre	Voie 2 de l'interféromètre	Moyen de déphaser la voie 2 par rapport à la voie 1
Potma et <i>al.</i> [140]	Vesicule unilamellaire géante (GUV)	Bicouche lipidique plane	Variation de la distance entre la GUV et la bicouche lipidique plane
Oron et <i>al.</i> [83]	Contribution résonante de $\chi^{(3)}$	Contribution non-résonante de $\chi^{(3)}$	Déphasage des composantes spectrales de l'impulsion d'excitation
Gachet et <i>al.</i> [136]	Bille de polystyrène (objet)	Solution aqueuse (environnement)	Décalage spectral de l'excitation par rapport à la résonance Raman

TAB. 3.2 – Comparaison, dans le cadre d'une analogie avec un interféromètre à deux ondes, des expériences menées par Potma et *al.* [140] et Oron et *al.* [83] avec l'expérience menée sur une interface axiale (Gachet et *al.* [136]).

périences). Dans ces trois expériences, nous pouvons développer une analogie formelle avec un interféromètre à deux ondes, un tel système comportant deux voies (auxquelles nous nous référons par “voie 1” et “voie 2”) qu'il est possible de déphaser relativement (se rapporter au tableau 3.2 pour un récapitulatif). Les rôles des voies 1 et 2 sont respectivement tenus par (i) les deux membranes biologiques, (ii) les parties résonante et non-résonante du tenseur $\chi^{(3)}$ et (iii) l'objet et l'environnement définissant l'interface. Ces deux voies peuvent être déphasées l'une par rapport à l'autre (i) en faisant varier la distance inter-membranaire, (ii) en mettant en forme spectralement la phase de l'impulsion d'excitation au moyen d'un SLM⁴ et (iii) en décalant spectralement l'excitation par rapport à une fréquence vibrationnelle de l'objet. Dans le premier cas, l'effet est purement spatial, tandis que, dans le second cas, l'effet est spectral. Dans l'expérience présentée ici, la modification du contraste de l'interface est due à une conjonction d'effets spatial et spectral. Comme noté par Oron et *al.* [83], il se passe le même phénomène qu'en microscopie de contraste de phase : le signal utile interfère avec un fond non-spécifique et une variation relative de phase se traduit par une variation d'intensité [121]. Une telle approche a été utilisée en optique non-linéaire par Chang et *al.* [141] lors de la première expérience d'interférométrie non-linéaire. Dans le contexte plus général des techniques de microscopie non-linéaires cohérentes (dont font aussi partie les microscopies SHG et THG), l'effet ici démontré est spécifique à la classe des processus résonants tels que CARS. Notons tout de même qu'un tel effet peut être aussi envisagé dans le cadre de processus SHG et THG pour lesquels des niveaux électroniques (réels) sont mis en jeu.

Malgré tout le soin qui a été apporté à l'expérience mis en oeuvre, les effets réfractifs restent la source principale des creux de signal anti-Stokes qui peuvent être observés aux interfaces entre un objet et son environnement. Il faut aussi noter que cette expérience apporte

⁴Pour “Spatial Light Modulator”.

une autre preuve de l'origine purement réfractive de ces creux dans les articles précédemment cités. Ces effets pourraient néanmoins être fortement atténués en imageant des membranes ou des organelles biologiques entourés de liquide (de l'eau par exemple). Pour de tels objets, la notion d'indice de réfraction est en effet dénuée de sens (il vaudrait mieux parler en terme de champ local). L'effet étudié trouverait ainsi une application pertinente en imagerie. En effet, les liquides entourant ces structures biologiques sont souvent office de fond non-résonant fort et il est souvent difficile d'obtenir un bon contraste de ces structures. Un meilleur contraste pourrait être trouvé en décalant spectralement les lasers excitateurs par rapport à des résonances vibrationnelles d'intérêt de ces structures.

L'approche théorique développée a, par souci de simplicité, négligé la largeur spectrale des lasers d'excitation. Par conséquent, les effets observés expérimentalement sont spectralement "moyennés". Pour surmonter cet effet, il semble qu'une technique "multiplexe" [67, 142] soit bien adaptée pour réaliser cette expérience. Pour peu que la résolution spectrale soit meilleure que pour notre montage expérimentale, les multiples balayages d'une interface peuvent être réalisés lors d'un balayage unique (résolu spectralement). Un modèle simple de résonance Raman isolée spectralement a été choisi, permettant ainsi une procédure simple pour revenir à la phase du tenseur $\chi^{(3)}$. Évidemment, ce cas se présente très rarement et la région spectrale d'intérêt biologique (la plage 1000 – 3000 cm^{-1}) est dense en résonances vibrationnelles. Dans ce contexte, la procédure d'extraction de la phase du tenseur $\chi^{(3)}$, proposée par Vartiainen [143] et démontrée dans le cadre de la microscopie CARS en régime multiplexe [144, 145], semble prometteuse.

3.3 Conclusion

Nous venons de nous intéresser à la génération du signal anti-Stokes au voisinage d'interfaces transverses et axiales. En particulier, nous avons mis en avant l'influence étroite de la dispersion spectrale du tenseur $\chi^{(3)}$ sur (i) la dépendance spectrale du signal émis par une interface transverse et sur (ii) le contraste d'une interface axiale. Ce chapitre clôt notre étude de la génération du signal anti-Stokes en microscopie CARS. Par la suite, nous verrons comment, de points de vue théorique et expérimental, une cavité Fabry-Perot modifie la génération du signal anti-Stokes.

Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy imaging at interfaces: evidence of interference effects

D. Gachet, F. Billard, N. Sandeau[†] and H. Rigneault

*Institut Fresnel, Mosaic group, UMR CNRS 6133, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III,
Domaine Universitaire St-Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France*

[†]Current address: *Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, UMR CNRS 8537,
Institut d'Alembert - IFR 121 École Normale Supérieure de Cachan, 61, avenue du président
Wilson F-94235 Cachan, France*

herve.rigneault@fresnel.fr

<http://www.fresnel.fr/mosaic/>

Abstract: We show in this paper that the contrast of the interface between resonant and nonresonant media imaged in Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy strongly depends on the pump and Stokes fields spectral detuning. More specifically, when this detuning drives the vibrational resonance with the maximum phase difference, a spatial dip appears at the interface in the CARS image. This effect is studied both theoretically and experimentally and is an evidence of the coherent and resonant nature of the CARS contrast mechanism.

© 2007 Optical Society of America

OCIS codes: (180.5810) Scanning microscopy; (190.4180) Multiphoton processes; (300.6230) Spectroscopy, coherent anti-Stokes Raman scattering

References and links

1. A. Zumbusch, G. R. Holtom and X. S. Xie, "Three-Dimensional Vibrational Imaging by Coherent Anti-Stokes Raman Scattering," *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4142–4145 (1999).
2. M. D. Duncan, J. Reintjes and T. J. Manuccia, "Scanning coherent anti-Stokes Raman scattering microscope," *Opt. Lett.* **7**, 350–352 (1982).
3. A. Volkmer, J.-X. Cheng and X. S. Xie, "Vibrational Imaging with High Sensitivity via Epitected Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 023901 (2001).
4. J.-X. Cheng, A. Volkmer and X. S. Xie, "Theoretical and experimental characterization of Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy," *J. Opt. Soc. Am. A* **19**, 1363–1375 (2002).
5. E. O. Potma and X. S. Xie, "Detection of single lipid bilayers with coherent anti-Stokes-Raman scattering (CARS) microscopy," *J. Raman Spect.* **34**, 642–650 (2003).
6. D. Oron, N. Dudovich and Y. Silberberg, "Single-Pulse Phase-Contrast Nonlinear Raman Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.* **89**, 273001 (2002).
7. M. Greve, B. Bodermann, H. R. Telle, P. Baum and E. Riedle, "High-contrast chemical imaging with gated heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Appl. Phys. B* **81**, 875–879 (2005).
8. H. Kano and H. Hamaguchi, "Near-infrared coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy using supercontinuum generated from a photonic crystal fiber," *Appl. Phys. B* **80**, 243–246 (2005).
9. J.-X. Cheng, Y. K. Jia, G. Zheng and X. S. Xie, "Laser-scanning Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy and Applications to Cell Biology," *Biophys. J.* **83**, 502–509 (2002).
10. H. Kano and H. Hamaguchi, "Vibrationally resonant imaging of a single living cell by supercontinuum-based multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy," *Opt. Express* **13**, 1322–1327 (2005), <http://oe.osa.org/abstract.cfm?id=82684>.

11. H. Kano and H. Hamaguchi, "In-vivo multi-nonlinear optical imaging of a living cell using a super-continuum light source generated from a photonic crystal fiber," *Opt. Express* **14**, 2798–2804 (2006), <http://oe.osa.org/abstract.cfm?id=88999>.
12. N. Djaker, D. Gachet, N. Sandeau, P.-F. Lenne and H. Rigneault, "Refractive effects in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Microscopy," *Appl. Opt.* **45**, 7005–7011 (2006).
13. S. A. J. Druet, B. Attal, T. K. Gustafson and J. P. Taran, "Electronic resonance enhancement of coherent anti-Stokes Raman scattering," *Phys. Rev. A* **18**, 1529–1557 (1978).
14. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley Interscience, 1984).
15. M. D. Levenson and N. Bloembergen, "Dispersion of the nonlinear optical susceptibility tensor in centrosymmetric media," *Phys. Rev. A* **10**, 4447–4463 (1974).
16. H. Lotem, R. T. Lynch, Jr and N. Bloembergen, "Interference between Raman resonances in four-wave difference mixing," *Phys. Rev. A* **14**, 1748–1755 (1976).
17. J. W. Fleming and C. S. Johnson Jr, "A practical analysis for coherent anti-stokes Raman scattering (CARS) spectra," *J. Raman Spect.* **8**, 284–290 (1979).
18. P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge University Press, 1990).
19. Spectral Database for Organic Compounds SDBS, <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS>.
20. D. Gachet, N. Sandeau and H. Rigneault, "Far-field radiation pattern in Coherent Anti-stokes Raman Scattering (CARS) microscopy," in *Biomedical Vibrational Spectroscopy III: Advances in Research and Industry*, A. Mahadevan-Jansen and W. H. Petrich, eds., Proc. SPIE 6093, 609309 (2006).
21. B. Richards and E. Wolf, "Electromagnetic diffraction in optical systems. II. Structure of the image field in an aplanetic system," *Roy. Soc. of London Proc. Series A* **253**, 358–379 (1959).
22. D. Gachet, N. Sandeau and H. Rigneault, "Influence of the Raman depolarisation ratio on far-field radiation patterns in coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy," *J. Eur. Opt. Soc. - Rapid Publications* **1**, 06013 (2006), https://www.jeos.org/index.php/jeos_rp/article/view/06013.
23. E. O. Potma, D. J. Jones, J.-X. Cheng, X. S. Xie and J. Ye, "High-sensitivity coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with two tightly synchronized picosecond lasers," *Opt. Lett.* **27**, 1168–1170 (2002).
24. P. D. Maker and R. W. Terhune, "Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength," *Phys. Rev.* **137**, 801–818 (1965).
25. G. W. H. Wurpel, J. M. Schins and M. Müller, "Chemical specificity in three-dimensional imaging with multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Opt. Lett.* **27**, 1093–1095 (2002).
26. J.-X. Cheng, A. Volkmer, L.D. Book and X.S. Xie, "Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microspectroscopy and Study of Lipid Vesicles," *J. Phys. Chem. B* **106**, 8493–8498 (2002).
27. E.M. Vartiainen, H.A. Rinia, M. Müller and M. Bonn, "Direct extraction of Raman line-shapes from congested CARS spectra," *Opt. Express* **14**, 3622–3630 (2006).

1. Introduction

Much attention has been given to coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy since its revival in 1999 [1], after it had been previously proposed by Duncan *et al.* in 1982 [2]. The technique allows three-dimensional imaging with chemical selectivity and is far more sensitive than confocal Raman microscopy. In a classical CARS microscopy set-up, a sample is raster-scanned by two frequency-shifted laser beams in order to spatially map a given vibrational mode. The contrast arises from the four-wave-mixing signal enhancement when the laser frequency difference matches the frequency of the probed vibrational mode.

CARS is at the same time a coherent and a resonant process, meaning that it differs in nature from one or two-photon excited fluorescence (that are resonant and incoherent) and from processes as nonresonant second (SHG) or third harmonic generation (THG) (that are only coherent). Both aspects express in CARS image features: (i) the collected signal is proportional to the square of the coherent sum over the fields emitted within the excited volume; (ii) the collected signal is spectrally dependent as the technique probes specific vibrational resonances.

The coherent nature of CARS accounts for the forward to backward signal ratio [3, 4]. It has also been visually revealed in an experiment where the image of two close objects scanned along the axial direction was modulated by an interference pattern [5]. In another experiment using broadband pulses, Oron *et al.* have shown it was possible to control spectral interference in order to obtain background-free vibrational spectra [6].

Since the first CARS imaging experiments, dark fringes have been observed at the inter-

face between objects such as polystyrene [3, 4, 7, 8] or melanine [9] beads or living yeast cells [10, 11] and water or agarose. Xie and coworkers first proposed a destructive interference mechanism between the object and its surrounding medium to explain this effect [3, 4]. It was then realized that refractive index mismatch between the two media can distort the beams foci and thus alterate the CARS signal in this special region [9]. This interpretation is particularly relevant as polystyrene and melanine refractive indices ($n = 1.6$ and 1.7 respectively) differ significantly from water and agarose's ($n = 1.33$ for both). Djaker *et al.* [12] have studied, in the case of polystyrene beads, how such refractive effects distort forward and backward CARS emission. In the case of an interface, Greve *et al.* [7] have brought an evidence that supports the refractive origin of the signal distorsion.

However, it should be emphasized that CARS is a dispersive process. The respective CARS emissions from two resonant and non resonant objects are thus out of phase. When the interface between these two media is scanned, this phase difference accounts theoretically for destructive interferences. By detuning the excitation, the phase difference changes and a modification of the interface contrast is expected. It is the first time, at our knowledge, that such effects are investigated and clearly demonstrated. This paper will be divided between a theoretical and an experimental part. First, we will describe CARS effect as a resonant process. Considering an isolated Raman line, the spectral dispersion of a CARS resonance will recalled using a “circle-model”, as introduced by Druet *et al.* [13]. From the previous analysis, and in order to study the phase difference effects between an object and its surrounding, a naive analytical model, and then, a rigorous vectorial model will be introduced. Then, experimental work realized with polystyrene beads immersed in a nonresonant medium will be presented. Relaxing the refractive index mismatch, we will show how varying the phase difference between the two media affects the local image contrast, clearly demonstrating interference effects when interfaces are imaged. Finally, before concluding, these results will be discussed in the context of CARS microscopy.

2. CARS as a resonant process

2.1. Introduction

As a third-order nonlinear process, CARS generation is governed by the $\chi^{(3)}$ susceptibility. Contrarily to parametric nonlinear processes, such as second harmonic (SHG) or third harmonic generation (THG), the CARS process is resonant as it probes vibrational states. Druet *et al.* [13] showed that useful information may be extracted from CARS spectroscopy when exciting beams experience electronic absorption from the investigated medium. However, this technique is not really suited for biological imaging, as it may easily damage the sample. For this reason, our analysis will be restricted to the case where no electronic resonance from the exciting beams occurs.

The $\chi^{(3)}$ susceptibility is the superposition of resonant and nonresonant parts $\chi_R^{(3)}$ and $\chi_{NR}^{(3)}$, that respectively account for the vibrational resonance and the instantaneous response of electrons in the medium [14]. $\chi^{(3)}$ can be thus expressed as

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}. \quad (1)$$

Assuming a single Raman line, the first term takes a Lorentzian spectral lineshape given by

$$\chi_R^{(3)} = \frac{a}{(\omega_p - \omega_s - \Omega_R) + i\Gamma}. \quad (2)$$

In the last expression, a is the the CARS resonance oscillator strength ($a < 0$), ω_p and ω_s are the respective angular frequencies of the pump and Stokes electromagnetic fields $\mathbf{E}_p$ and $\mathbf{E}_s$,

Ω_R and Γ are respectively the angular frequency and the half width at half maximum (HWHM) of the associated Raman line. Moreover, the term $\chi_{NR}^{(3)}$ being nonresonant, it can be safely assumed as real [15, 16]. This superposition of resonant and nonresonant terms is responsible for the well-known CARS spectrum asymmetry around resonances [14].

2.2. $\chi^{(3)}$ behaviour near a resonance

The CARS signal is generated either by the object or by its surrounding so that we introduce the terms $\chi_O^{(3)}$ and $\chi_S^{(3)}$ (the subscripts *O* and *S* standing respectively for the object and its surrounding). As the object is imaged near a CARS resonance, according to the previous subsection, $\chi_O^{(3)}$ can be decomposed into its resonant and nonresonant parts following

$$\chi_O^{(3)} = \chi_{O,R}^{(3)} + \chi_{O,NR}^{(3)}. \quad (3)$$

The surrounding is assumed to be purely nonresonant. $\chi_O^{(3)}$ and $\chi_S^{(3)}$ are respectively complex and real numbers. A typical experimental CARS spectrum gives only access to $|\chi_O^{(3)}|^2$. Thus, it is more convenient to express $\chi_O^{(3)}$ under its polar form, following the so-called “circle model”, first introduced by Druet *et al.* [13], and then developed by Fleming and Johnson [17]. We introduce the following notations:

$$\delta\omega = \omega_p - \omega_s, \quad \zeta = (\delta\omega - \Omega_R)/\Gamma, \quad \eta = -2\Gamma\chi_{O,NR}^{(3)}/a. \quad (4)$$

The parameter $\delta\omega$ refers to the angular frequency difference between the pump and Stokes beams, ζ represents the normalized $\delta\omega$ detuning to the vibrational resonance and then, η normalizes the $\chi_O^{(3)}$ nonresonant part amplitude with respect to the resonance strength a . Under a cartesian form, $\chi_O^{(3)}$ can be written as

$$\chi_O^{(3)}(\zeta, \eta) = \frac{\chi_{O,NR}^{(3)}}{\eta(\zeta^2 + 1)} [\eta(\zeta^2 + 1) - 2\zeta + 2i] \quad (5)$$

and then under the more convenient polar form as

$$\chi_O^{(3)}(\zeta, \eta) = \rho(\zeta, \eta) \exp[i\phi(\zeta, \eta)] \quad (6)$$

with

$$\rho(\zeta, \eta) = \chi_{O,NR}^{(3)} \left[1 + 4 \frac{\frac{1}{\eta} - \zeta}{\eta(\zeta^2 + 1)} \right]^{1/2}, \quad \tan[\phi(\zeta, \eta)] = \frac{2}{\eta(\zeta^2 + 1) - 2\zeta}. \quad (7)$$

When the CARS resonance is scanned, $\chi_O^{(3)}$ describes in the complex plane a circle which center C and radius r are given by

$$C = \left(\chi_{O,NR}^{(3)}; \frac{\chi_{O,NR}^{(3)}}{\eta} \right), \quad r = \frac{\chi_{O,NR}^{(3)}}{\eta} = -\frac{a}{2\Gamma}. \quad (8)$$

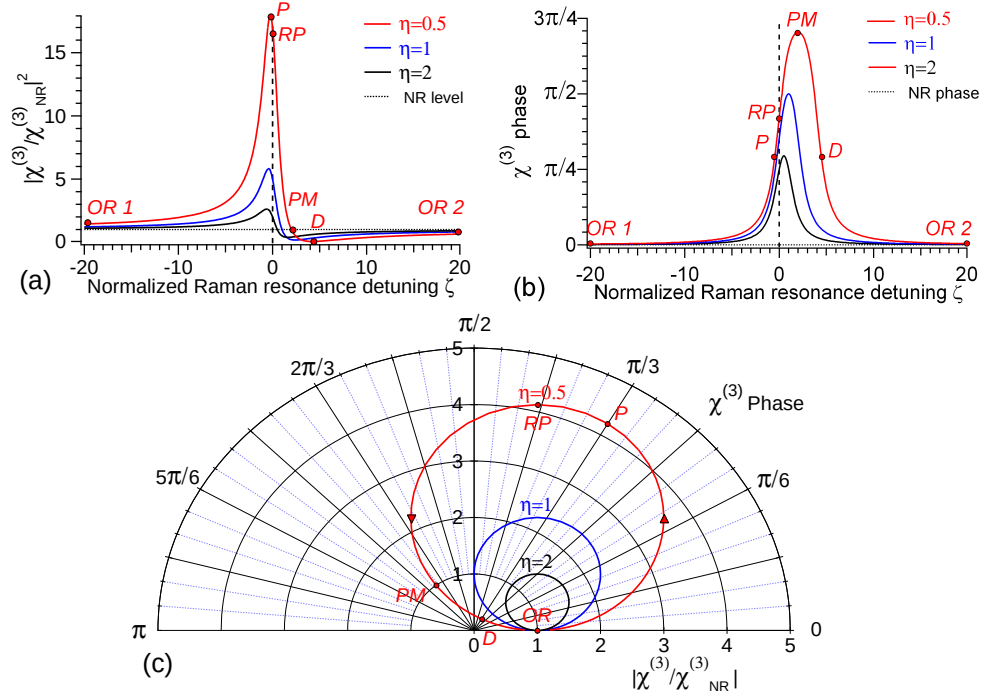


Fig. 1. Theoretical CARS spectra of an isolated Raman line (a), representation of the $\chi_O^{(3)}$ tensor phase as a function of the normalized Raman resonance detuning (b) and representation of $\chi_O^{(3)}$ in the complex plane (c), for different values of the η parameter. OR 1: Off- Raman resonance; P: Peak CARS resonance; RP: Raman Peak resonance; PM: phase maximum; D: CARS spectral dip; OR 2: Off-Raman resonance.

Due to the $\chi_{O, NR}^{(3)}$ nonresonant term, this circle is not centered on the origin 0. On Fig. 1 are depicted (a) the CARS spectra and (b) the $\chi_O^{(3)}$ phase as a function of the normalized Raman resonance detuning ζ , and (c) the $\chi_O^{(3)}$ susceptibility in the complex plane for three different values of the parameter η . For a very strong CARS resonance ($\eta \ll 1$), this circle is close to a pure Raman resonance. In this case, the susceptibility phase varies over a wide range (that tends towards $[0; \pi]$) when the resonance is scanned. On the contrary, for a very weak CARS resonance ($\eta \gg 1$), this range gets very small. Among noticeable features, (i) the resonance (P) and the spectral dip (D) are characterized by the same phase ϕ , (ii) the modulus ρ (and hence the CARS intensity) equals the same when the phase ϕ reaches a maximum (PM) and off resonance (OR).

Experimentally, the value of the parameter η can be found by measuring the ratio of the maximum (P) to the minimum (D) of CARS signal. Noting this ratio $R_{P/D}$, some calculations lead to

$$\eta = 2 \frac{(R_{P/D})^{1/4}}{(R_{P/D})^{1/2} - 1}. \quad (9)$$

The value of this parameter can be also extracted by measuring the Raman shifts associated with the CARS peak (P) and dip (D) and connecting them with information collected by

spontaneous Raman spectroscopy [14].

2.3. CARS imaging near an interface

In a typical CARS imaging experiment, an object, surrounded by a nonresonant medium, is scanned. The laser frequency detuning $\delta\omega$ is assumed to be here in the vicinity of a vibrational resonance Ω_R of the object. For any point $\mathbf{r}$ of the space, the nonlinear polarization induced by the pump and the Stokes fields $\mathbf{E}_p$ and $\mathbf{E}_s$ is expressed by [18]

$$\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, -\omega_{as}) = \chi^{(3)}(-\omega_{as}; \omega_p, \omega_p, -\omega_s) \mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega_p) : \mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega_p) : \mathbf{E}_s^*(\mathbf{r}, -\omega_s) \quad (10)$$

where ω_{as} is the angular frequency of the generated anti-Stokes field $\mathbf{E}_{as}$, the symbols $*$ and $:$ are used respectively for the complex conjugation and the tensorial product.

This local polarization is responsible for anti-Stokes field emission. The phase of this field accounts for the exciting fields (according to Eq. 10) and $\chi^{(3)}$ tensor phases. Following the previous subsection, the object and surrounding third-order susceptibilities are respectively given by the superposition of the terms $\chi_{O,R}^{(3)}$ and $\chi_{O,NR}^{(3)}$ and by $\chi_S^{(3)}$. When the object is scanned, the arising CARS intensity I_{CARS} is given by the square of the summation over the locally generated anti-Stokes fields. When the object and its surrounding are two homogenous media, it scales with either $|\chi_O^{(3)}|^2$ or $|\chi_S^{(3)}|^2$, following the object or surrounding excitation. The situation is more complex when the exciting volume covers the interface between the object and the surrounding. Due to the varying $\chi^{(3)}$ tensor phase, the anti-Stokes fields arising from the object and the surrounding are out of phase. The resulting CARS signal is thus affected as the output of an interferometer on which the phase is modified.

As an example, our analysis will focus on the interface between a 6 μm diameter bead and its surrounding. The bead vibrational resonance is defined by $\eta = 1.49$. Given the bead curvature and the exciting beams complex shape, the CARS signal building is not obvious. Subsequently, two models will be developed to study this interference effect. In order to give a physical insight of this phenomenon, a very simple analytical one-dimensional model will be first developed. Then, a rigorous analysis, including as well the three-dimensional shape of the bead as the vectorial nature of the exciting pump and Stokes beams, will be presented.

2.3.1. One-dimensional model

In this basic model, the bead and its surrounding are assumed to be semi-infinite media separated by a plane interface (see Fig. 2(a-b)). The bead and the surrounding lie respectively in the lower ($x < 0$) and the upper ($x \geq 0$) spaces. On the one hand, each medium is simply considered by the amplitude ρ and the phase ϕ of its $\chi^{(3)}$ tensor (respectively $\chi_O^{(3)}$ and $\chi_S^{(3)}$, following the previous notations). For the bead, $\rho = \rho_O$ and $\phi = \phi_O$ and for the liquid (seen as a nonresonant medium), $\rho = \rho_S$ and $\phi = 0$. On the other hand, the excitation field is taken as constant ($1/\lambda$) on a window of width λ . The nonlinearity map and the excitation field can be simply compacted under the functions m and g defined by

$$m(x) = \begin{cases} \rho_O(\zeta, \eta) \cdot \exp[i\phi_O(\zeta, \eta)] & \text{if } x < 0 \\ \rho_S & \text{if } x \geq 0 \end{cases}, \quad g(x) = \begin{cases} 1/\lambda & \text{if } |x| < \frac{\lambda}{2} \\ 0 & \text{if } |x| \geq \frac{\lambda}{2} \end{cases}. \quad (11)$$

For convenience, the dependency of ρ_O and ϕ_O on ζ and η will not be recalled. The interface is scanned along the x -axis so that the arising CARS signal is given by the square of the one-dimensional convolution of the nonlinearity map and the excitation field following

$$I_{\text{CARS}}(x) = \begin{cases} \rho_O^2 & \text{if } x \leq -\frac{\lambda}{2} \\ \left[\rho_O^2 + \rho_S^2 - 2\rho_O\rho_S \cdot \cos(\phi_O) \right] \left(\frac{x}{\lambda} \right)^2 + (\rho_O^2 - \rho_S^2) \frac{x}{\lambda} + \frac{1}{4} [\rho_O^2 + \rho_S^2 + 2\rho_O\rho_S \cdot \cos(\phi_O)] & \text{if } |x| < \frac{\lambda}{2} \\ \rho_S^2 & \text{if } x \geq \frac{\lambda}{2} \end{cases} \quad (12)$$

A straight analysis of I_{CARS} on the $[-\lambda/2; +\lambda/2]$ range reveals the existence of a signal minimum, and hence of a spatial dip, if the condition

$$\cos(\phi_O) < \min \left(\frac{\rho_S}{\rho_O}; \frac{\rho_O}{\rho_S} \right) \quad (13)$$

is fulfilled. On Fig. 2(a), the Eq. 12 is plotted for several values of the normalized Raman detuning ζ . The resonance is defined by $\eta = 1.49$. This value was chosen on the bases of the 1003 cm^{-1} polystyrene resonance (shown on Fig. 4) and assuming a single Raman line. Moreover, ρ_S is kept constant and equals 1. The value taken by the couple $(\rho_O; \phi_O)$ as a function of the Raman detuning is given by the model developed in the subsection 2.2. The CARS signal is a monotonic function of the scan position x excepted when the phase maximum (PM) is reached, for which the condition given by Eq. 13 is fulfilled. The resulting spatial dip is the expression of the phase difference induced between the object and its surrounding. This effect is fully assessed when the contrasts obtained when the phase maximum is reached (blue curve) and off-resonance (green curve) are compared (see Fig. 2(b)). For these two Raman detunings, the ρ_O value holds but the phase ϕ_O is shifted.

According to Eq. 12, for the particular scan position $x = 0$, the CARS intensity is similar to the output intensity of a two-path interferometer. As a result, the closer ρ_O and ρ_S , and the higher ϕ_O , the deeper the spatial dip.

2.3.2. Three-dimensional vectorial model

From the previous model, the main features of interference effects when scanning an interface have been extracted. A more rigorous description of the physical situation is obtained when (i) the Gaussian and vectorial nature of the incident pump and Stokes exciting fields, (ii) the microscope features and (iii) the nature and the three-dimensional shape of the bead are taken into account. The full description of the model used in this subsection can be found in Ref. [20]. To sum it up, following the framework developed by Richards and Wolf [21], exciting pump and Stokes beams are assumed to be Gaussian and are described as a superposition of plane waves that are focused through a high numerical aperture (NA) microscope objective. Moreover, they are linearly polarized along the same axis and propagate colinearly. The resultant electric fields $\mathbf{E}_p$ and $\mathbf{E}_s$, considered as vectorial, are then computed in the vicinity of the focal plane. They induce local Hertzian dipoles in the excitation volume, which orientation, phase and strenght are determined by the mean of Eq. 10. These dipoles act as sources for CARS radiation, which far-field radiation pattern is finally computed. This approach was first introduced in the context of CARS microscopy by Volkmer *et al.* [3]. Nevertheless, no simplification on the nonlinear polarization direction is made here. The bead is an isotropic medium whose Raman depolarization ratio was assumed to equal 0.33 as this parameter has only little effect on the CARS radiation pattern [22]. Moreover, the refractive index mismatch between the bead and the liquid was neglected.

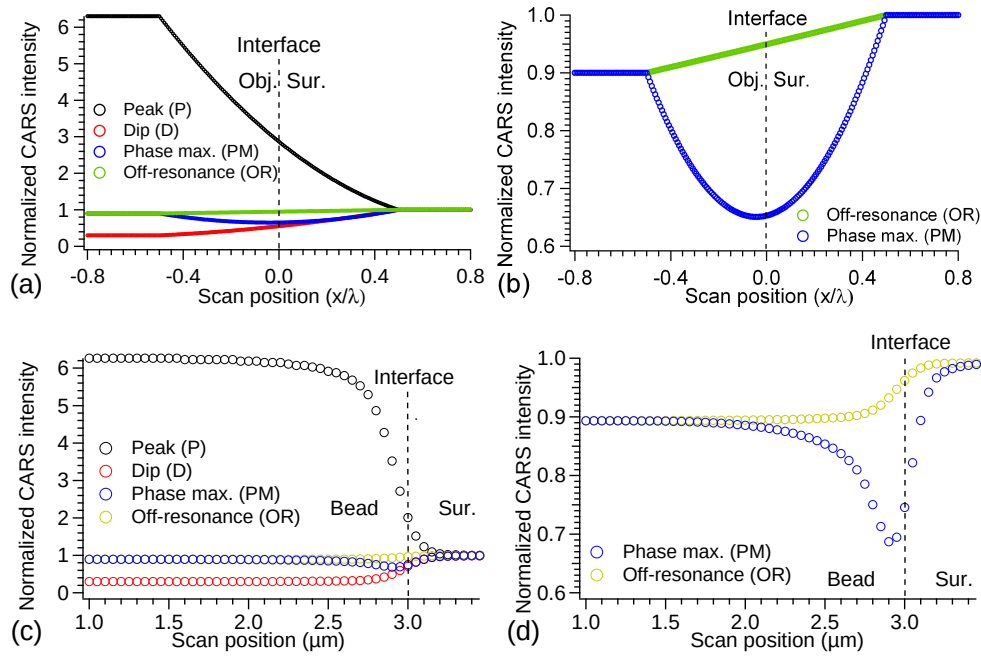


Fig. 2. Theoretical scans of an interface between an object (Obj.) and its nonresonant surrounding (Sur.) for different Raman detunings: black: peak (P); red: dip (D); blue: phase maximum (PM); green: off-resonance (OR). The object resonance is defined by $\eta = 1.49$. (a)-(b) 1D model: the interface separates two infinite media. The scan position is normalized with respect to the excitation spatial width λ . (c)-(d) 3D model: the interface separates a $6\text{ }\mu\text{m}$ diameter bead from its surrounding. The CARS intensity is normalized with respect to its value in the surrounding.

Using this three-dimensional model, the theoretical scans obtained when the CARS signal is excited by a 1.2 NA water immersed microscope objective and collected in the forward direction with a 0.5 NA condenser are traced on Fig. 2(c). The interface is scanned along the diameter of the equatorial plane of the bead perpendicularly to the optical axis. The pump and Stokes beams are linearly polarized in the scan direction and their respective wavelengths equal 730 nm and 787 nm. Similarly to the results given by the one-dimensional model, the CARS intensity is a monotonic function of the scan position excepted when the polystyrene $\chi^{(3)}$ tensor phase is maximum. In this particular case, the dip previously predicted can be found again (blue curve on Fig. 2(d)) and its depth is appreciably the same. Of course, the CARS intensity is no longer a parabolic function of the scan position as the excitation volume is more complex than a gate and the interface is curved. Nevertheless, the one-dimensional model developed in section 2.3.1 seems well-suited when expecting qualitative results.

3. Experimental work

3.1. CARS microscopy set-up

A classical set-up, first proposed in Ref. [23], and previously described in Ref. [12], is used (see Fig. 3). Pump and Stokes pulse trains are delivered by two picosecond tunable mode-locked lasers (Coherent Mira 900, 76 MHz, 3 ps), pumped by a Nd:Vanadate laser (Coherent

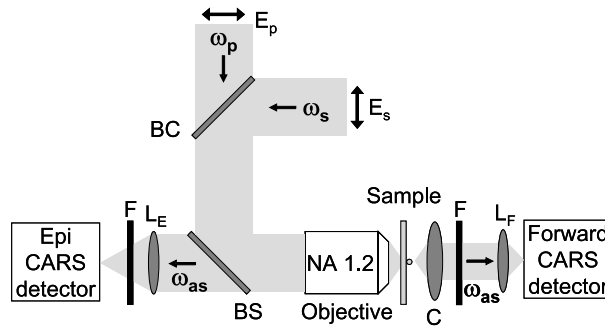


Fig. 3. CARS microscopy set-up. F: filter; BS: beam splitter; BC: beam combiner; L_E and L_F : lenses; C: condenser ($NA = 0.5$).

Verdi). The lasers are electronically synchronized (Coherent SynchroLock System) and are externally pulse-picked (APE Pulse Picker) to reduce their rate down to 3.8 MHz. The pump and Stokes beams are expanded, spatially recombined, injected into a commercial inverted microscope (Zeiss Axiovert 200 M) and focused in the sample through a high-NA microscope objective (Zeiss C-Apochromat, 1.2 NA in water). The sample is raster-scanned with a XYZ piezo stage (Physike Instrument) and the generated forward (F) and backward (E) anti-Stokes signals are detected with two avalanche photodiodes (Perkin Elmer SPCM-AQR-14) used in photon counting mode. This set-up provides lateral and axial resolutions estimated as 750 nm and 2 μm .

3.2. Experiments on polystyrene beads

To observe interference effects at interface, 6.2 μm diameter polystyrene beads (Sigma-Aldrich, $n \approx 1.6$) embedded in aqueous solution (Cargille Labs, Cargille Immersion Liquid Code OHZB, $n = 1.556$ at 25 °C) were imaged. The pump wavelength was fixed to 730.3 nm and the Stokes wavelength was scanned between 784.4 nm and 793.9 nm in order to spectrally probe the aromatic stretching mode of the polystyrene (Raman shift at 1003 cm^{-1} [19]). This is the strongest Raman peak for this medium. A second peak lies at 1034 cm^{-1} so that the considered resonance is not spectrally isolated. However, the latter is less intense than the former. Its measured CARS spectrum is shown on Fig. 4. The two expected peaks are clearly shown in the same time as a spectral dip lying around 1013 cm^{-1} . The aqueous solution was chosen in such a way that (i) its refractive index matches the polystyrene index and (ii) it does not possess any resonance around 1000 cm^{-1} . We have not found a liquid matching exactly the polystyrene refractive index ($n=1.6$). The most suitable one exhibits a 4×10^{-2} refractive index mismatch and is free from vibrational modes around 1000 cm^{-1} . This last point has been experimentally checked (see Fig. 4). Thus, the liquid can be assumed to be a purely nonresonant medium.

The commercially available bead solution was diluted in water and spread on standard microscope slides (170 μm thick). The slides were then dried in a vacuum chamber for 24 hours and left in the experiment room for a few days. Just before experiment, the aqueous solution was deposited on each slide. The whole was finally recovered by another microscope slide. This protocol avoids (i) the formation of bead aggregates and (ii) the presence of residual water around the beads. Such residues change the local refractive index around beads and are responsible for increased refractive effects when their interfaces are imaged.

A single bead was scanned, in its equatorial plane, perpendicularly to the optical axis, for several Raman shifts around the 1003 cm^{-1} polystyrene resonance (see Fig. 5(a,b)). In particular, one-dimensional scans along the bead diameter were realized in this plane (dashed line

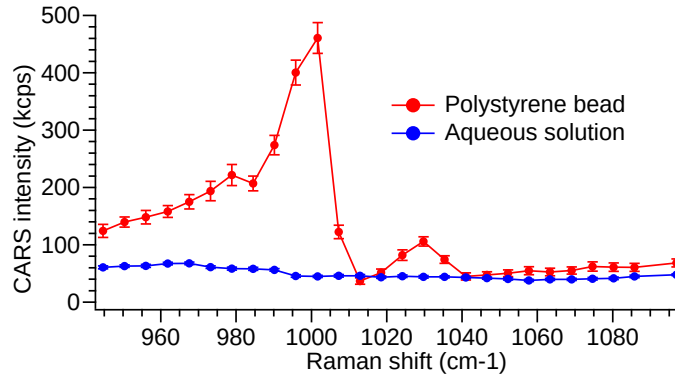


Fig. 4. Experimental CARS spectra of a 6 μm diameter polystyrene bead (red) and aqueous solution used experimentally (blue). The pump wavelength is fixed to 730.3 nm. The pump and Stokes powers equal 500 μW and 300 μW respectively.

on Fig. 5(a,b)). The results are synthesized on Fig. 5(c,d). All these scans were normalized with respect to the aqueous solution CARS signal. First, the higher contrast is found for the 1003 cm^{-1} polystyrene resonance. Second, the image contrast is inverted when the aqueous solution signal is higher than the polystyrene bead. This is true for scans acquired around the polystyrene spectral dip (1013 cm^{-1} and 1018 cm^{-1}). Finally, two dips at the interfaces between the bead and the aqueous solution are always visible, independently of the Raman shift. They are caused by the small remaining refractive index mismatch between the bead and the aqueous solution. When the experiment was carried out with beads which drying was uncompleted, higher dip amplitudes were observed, highlighting this refractive origin. Anyway, on the considered spectral range, this refractive contribution was assumed constant.

The manifestation of interference is revealed by comparing the four bead scans taken (i) between 1007 cm^{-1} and 1013 cm^{-1} , (ii) at 1024 cm^{-1} , (iii) 1035 cm^{-1} and (iv) 1097 cm^{-1} (Fig. 5(d)). This last Raman shift is located far after the CARS resonance and the associated normalized CARS intensity at the center of the bead is taken as the reference. In this context, the three other Raman shifts (between 1007 cm^{-1} and 1013 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} and 1035 cm^{-1}) were chosen such as they exhibit the same CARS intensity at the center of the bead. The bead $\chi_O^{(3)}$ tensor phase maximum was assigned to the first one as it lies between the 1003 cm^{-1} peak and the 1013 cm^{-1} dip. Due to the limited resolution (0.3 nm) of our spectrometer and the high derivative of the polystyrene CARS intensity with the Raman detuning in this spectral range, this spectral position could not be measured accurately. The Stokes laser wavelength was finely adjusted such as the CARS intensity at the center of the bead equalled the reference (1097 cm^{-1}). The two other Raman shifts were taken around the 1034 cm^{-1} peak. According to Fig. 5(d), for these four Raman shifts, the center of the bead and the aqueous solution exhibit a close CARS intensity. As a result, the “interferometer” constituted by the bead and the aqueous solution is quasi-balanced and the effect of the bead $\chi_O^{(3)}$ tensor phase on the image contrast is expected to be straightforward. On both bead/aqueous solution interfaces, the dip amplitude increases when the Raman shift approaches the phase maximum (PM), consistently with our theoretical model (see Fig. 2(d)). In particular, the dip amplitude difference is appreciable when the off-resonance (OR) and phase maximum (PM) (see Fig. 5(e)) signals are compared. This difference is seen on both left and right dips. Indeed, the $\chi_O^{(3)}$ tensor phase is expected to increase when the Raman shift $\delta\omega$ decreases, provoking destructive interference between anti-Stokes fields emitted by the bead and the aqueous solution. The right and left dips asymmetry was observed for several

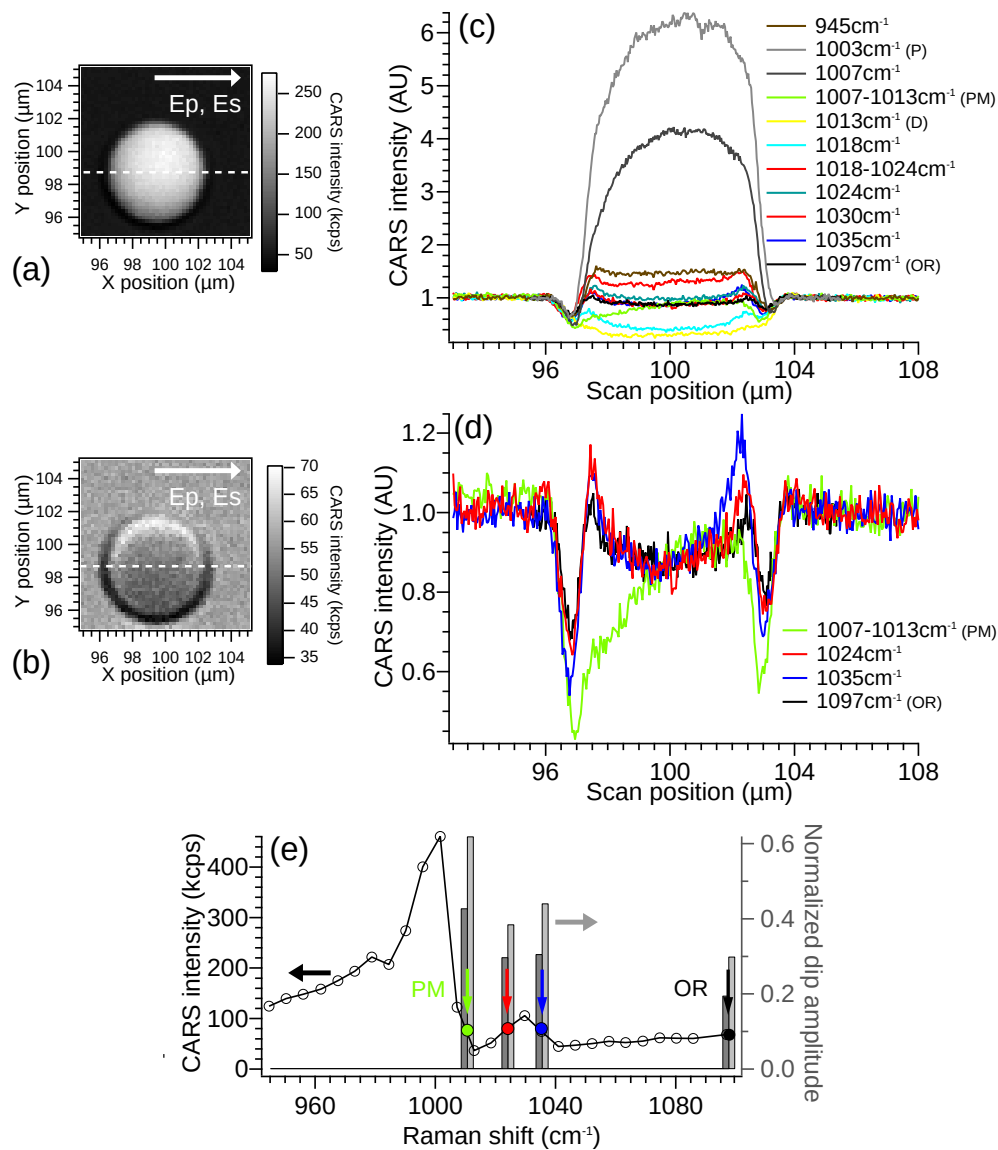


Fig. 5. Two- and one-dimensional scan of a 6.2 μm diameter polystyrene bead embedded in aqueous solution around the 1003 cm^{-1} polystyrene resonance. The pump and Stokes powers both equal 500 μW . Bead images (a) on-resonance and (b) off-resonance. The one-dimensional scans are performed along the dashed white lines and are all normalized with respect to the aqueous solution CARS intensity. The pump and Stokes beams linear polarizations are indicated by the white arrows. (c) One-dimensional scans performed along the dashed lines for various Raman resonance detuning and (d) for phase maximum (green), around the second peak (red and blue) and off-resonance (black) only. (e) Spectral positions corresponding to the scans depicted on (c) and associated normalized dip amplitude (bright grey: left dip; dark grey: right dip).

beads and was caused by a slight misalignment of the pump and Stokes beams with the optical axis.

4. Discussion and conclusion

4.1. Discussion

The theoretical and experimental results shown in this paper present a new aspect of the coherent nature of CARS microscopy. Of course, the coherent construction of CARS signal is known from the very beginning [24]. However, there is a parallel between (i) the way pulse-shaping techniques extracts Raman spectra from high nonresonant background [6], (ii) the modulation of epi-detected CARS contrast when two thin membranes close to each other are scanned [5] and (iii) the way the Raman detuning affects the contrast of an interface image. In these three cases, a formal analogy is found with a two-path interferometer. The roles of the two interfering “paths” are played by (i) the resonant and nonresonant parts of the CARS signal arising from a homogenous medium, (ii) the signals generated respectively by the two membranes and, (iii) in our experiment, the signals generated respectively by the object and the surrounding. The phase difference between the two “paths” is operated by (i) changing the exciting pulse spectral phase thanks to a spatial light modulator (SLM), (ii) separating the membranes from each other and, (iii) in our case, detuning the excitation from the object Raman resonance. In the first case, the effect is essentially spectral, whereas, in the second one, it is purely spatial. In our work, the observed contrast modification arises from the conjunction of both kind of effects. In the more general context of nonlinear coherent microscopy, which SHG and THG takes also part, the studied effect is really specific to the class of resonant processes such as CARS.

Despite all the care taken experimentally, the refractive index mismatch remains the main responsible for dips appearing at the interface between an objet and its surrounding. Note that this experiment brings another evidence of the refractive origin of these dips in previously mentioned papers. Such effect could be attenuated by imaging infinitely thin biological membranes or organelles in solvent instead of two bulk media. Moreover, our theoretical approach has neglected the excitation beams spectral width. Consequently, the experimentally observed effect is spectrally averaged. To circumvent this drawback, multiplex CARS [25, 26] seems to be the ideal tool. Provided a suited spectral resolution, the multiple interface scans can be done in a “single shot” experiment. Finally, a simple Raman resonance model was assumed, allowing a simple procedure to retrieve the $\chi^{(3)}$ tensor phase. However, the interesting “fingerprint” region is spectrally congested and the phase retrieval is far more complex. In this perspective, the numerical phase retrieval method proposed by Vartiainen *et al.* [27] seems promising.

4.2. Conclusion

To conclude, we have shown that CARS contrast at an interface between resonant and nonresonant media can be very different depending on the pump and Stokes field spectral detuning. More specifically when this detuning drives the vibrational resonance with the maximum phase difference (as compared to off-resonance), a spatial dip appears in the CARS image when the interface is scanned. This effect is another evidence of the coherent and resonant nature of the CARS contrast mechanism. This effect could be interestingly used to find the best contrast condition when small biological objects with weak Raman resonances immersed in solvents with high nonresonant level are imaged.

Acknowledgements

This work was funded by the French Ministry for National Education, Research and Technology, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the European Union

(through the FEDER program). We thank one of the reviewers for bringing to our knowledge Ref. [17].

Chapitre 4

Génération du signal anti-Stokes dans une cavité Fabry-Perot : une étude théorique

4.1 Exaltation du signal anti-Stokes en microscopie et spectroscopie CARS : introduction

La génération du signal anti-Stokes en spectroscopie et microscopie CARS est beaucoup plus efficace qu'en spectroscopie et microspectrométrie Raman. Nous avons vu, dans le chapitre 1, que ceci est dû conjointement au peuplement des niveaux vibrationnels par diffusion Raman stimulée (SRS) et à la construction cohérente du signal anti-Stokes. Malgré tout, dans une configuration classique, l'efficacité d'émission photonique par processus CARS est bien moindre que pour l'émission de fluorescence excitée à un photon, ce qui limite fortement l'attrait de la technique et interdit de travailler sur des molécules uniques (comme c'est le cas en fluorescence).

Plusieurs stratégies sont applicables pour exalter le signal anti-Stokes. L'emploi de techniques hétérodynes (voir les parties 1.2.6 et 1.3.3) en est une première. Dans ce cas, le gain est dû à l'interférence constructive du champ anti-Stokes avec un champ externe. Il est par ailleurs possible de jouer sur l'accord de phase inhérent au processus CARS. Des réalisations dans ce sens furent démontrées en générant le signal anti-Stokes par des ondes surfaciques [146] ou dans des guides d'onde [147]. La dernière stratégie consiste à augmenter le taux d'émission photonique par molécule. Il est alors nécessaire de jouer sur (i) le mode d'excitation ou (ii) l'environnement électromagnétique des molécules. A cet effet, il est possible, en jouant sur les longueurs d'onde d'excitation pompe et Stokes, de faire passer les molécules dans des états électroniques excités [118, 148, 149], ce qui optimise l'efficacité de peuplement et/ou de sondage des niveaux vibrationnels. Cependant, réaliser de la spectroscopie dans des états électroniques excités augmente fortement le risque de dégradation des molécules étudiées. Pour certaines applications (notamment biologiques), il est nécessaire de garder les systèmes moléculaires dans leurs états électroniques fondamentaux. Dans ce cadre-ci, il est préférable d'obtenir les effets d'exaltations en modifiant l'environnement électromagnétique des molécules.

4.2 Processus de diffusion CARS et environnement électromagnétique

4.2.1 Environnement électromagnétique et émission photonique

Depuis les travaux réalisés par Fermi [150], il est connu que les propriétés photoniques d'un émetteur ne lui sont pas uniquement intrinsèques. En particulier, l'environnement électromagnétique de l'émetteur influe sur son taux d'émission photonique. Lorsque l'on traite le cas de l'émission spontanée, le taux d'émission spontanée d'un émetteur placé dans une structure arbitraire est donné par la règle d'or de Fermi (si le couplage entre l'émetteur et son environnement est dit "faible", c'est-à-dire si la rétroaction de l'environnement sur l'émetteur n'est pas trop importante). Purcell suggéra pour la première fois en 1946 que le taux d'émission spontanée d'un émetteur, dans le domaine des radiofréquences, peut être modifié en altérant son environnement électromagnétique [151].

La modification de l'environnement électromagnétique peut être opérée en plaçant l'émetteur près (i) d'une interface ou (ii) dans une structure résonante supportant des modes propres telle que deux plaques infiniment conductrices, un disque ou une sphère. Selon l'accord ou le désaccord entre les modes supportés par ces structures et les propriétés radiatives de l'émetteur en espace libre, il est possible d'exalter ou d'inhiber le rayonnement de l'émetteur dans ces structure pour certaines incidences et/ou longueurs d'onde.

Émetteur placé près d'une interface

Les premiers travaux sur la modification des propriétés d'émission par fluorescence de films moléculaires près d'une interface conductrice plane datent des années 1970 [152]. Une dépendance très forte de l'intensité de fluorescence mesurée, accompagnée d'une modification du temps de vie du niveau électronique excité, vis-à-vis de la distance des émetteurs à l'interface fut alors mise en évidence. Théoriquement, ces résultats peuvent être interprétés en développant un modèle de dipôle image [153, 154, 155], c'est-à-dire en tenant compte de la rétroaction de l'image du dipôle par rapport à l'interface (totalement ou partiellement réfléchissante) sur le dipôle réel. Ultérieurement, Holland et Hall [156] se penchèrent sur le cas d'une interface sous laquelle est placé un guide d'onde planaire et une couche métallique supportant des modes plasmoniques. L'émission de fluorescence peut alors préférentiellement se coupler avec les modes du guide ou des modes plasmoniques. Plus de précisions sur l'émission photonique près d'une interface peuvent être trouvées dans l'article de revue écrit par W.L. Barnes [157].

Émetteur placé dans une structure résonante

L'idée originale de Purcell ne put être testée qu'à partir du début des années 1980. Pour des raisons pratiques, les premières expériences relatives à l'exaltation/inhibition du taux d'émission spontanée d'un émetteur furent réalisées dans le domaine des ondes millimétriques (ou micro-ondes). D. Kleppner [158] discuta en 1981 de la possibilité d'inhiber l'émission spontanée d'un émetteur en le plaçant entre deux plaques conductrices parallèles¹. Cette inhibition fut observée la même année pour le rayonnement du corps noir [159]. En 1983, dans une expérience restée célèbre, l'équipe de S. Haroche [160] démontra expérimentalement une exaltation

¹Ce qui constitue un interféromètre de Fabry-Perot.

du taux d'émissions spontanée d'atomes de sodium placés entre deux plaques conductrices. En 1985, Gabrielse et Dehmelt [161] observèrent l'inhibition du taux d'émission spontanée d'électrons, accélérés dans un cyclotron, lorsque ceux-ci rencontrent une cavité et l'équipe de D. Kleppner démontra l'inhibition du taux d'émission spontanée d'atomes de césium [162] placés entre deux plaques conductrices. La même année, le régime de couplage fort entre un atome et une cavité fut atteint par Meschede et *al.* [163].

Les mêmes effets purent ensuite être observés dans le domaine des longueurs d'onde optiques. Déjà, en 1962, A. Kastler avait évoqué les modifications subies par le diagramme de rayonnement de fluorescence d'un atome placé dans une cavité Fabry-Perot [164]. La première démonstration expérimentale d'exaltation/inhibition de l'émission par fluorescence d'atomes d'ytterbium fut réalisée, dans une cavité confocale, par Heinzen et *al.* [165] en 1987. Durant cette même année, De Martini et *al.* [166] rapportèrent la modification du temps de vie du niveau électronique excité de molécules fluorescentes placées dans une cavité Fabry-Perot.

Parallèlement à ces travaux, l'équipe de R.K. Chang s'intéressa aux propriétés photoniques, dans le domaine optique, d'émetteurs placés au voisinage de ou dans des résonateurs sphériques de taille micrométrique. De telles structures peuvent fortement confiner la lumière et supportent des modes dépendant de leur morphologie (MDR²). Le couplage de la lumière émise par ces émetteurs avec ces modes fut observé pour des processus d'émission fluorescente [167] et laser [168], de diffusion Raman stimulée [169] et CARS [170], ou de diffusion Stokes en cascade [171]. Les travaux sur l'émission stimulée dans des micro-gouttelettes furent complétés par ceux de Campillo et *al.* [172]. Dans la continuité de ces travaux, l'équipe de K.J. Vahala démontra en 2002 un laser Raman à très faible seuil basé sur l'emploi d'une micro-cavité sphérique en verre [173].

4.2.2 Processus de diffusion CARS et structures résonantes

Naturellement, l'émission du signal anti-Stokes par processus CARS est aussi largement dépendante de l'environnement électromagnétique des molécules émettrices. Cooney et Gross [174] furent les premiers à calculer l'impact de la présence de micro-gouttelettes sphériques dans leur proche voisinage sur l'émission anti-Stokes. Cette analyse fut poursuivie par Chew et *al.* [175] pour des nanoparticules d'argent, dans la prolongation de travaux sur la diffusion Raman exaltée au voisinage de ces mêmes nanoparticules (SERS³) [176]. Expérimentalement, l'équipe de R.K. Chang s'intéressa à l'émission photonique par processus CARS dans des micro-gouttelettes [170]. Plus récemment, en 2005, Koo et *al.* [177] annoncèrent avoir détecté des molécules individuelles adsorbées sur des nanoparticules d'argent par processus CARS. Ces processus d'exaltation sont des phénomènes locaux dans le sens où ils n'ont lieu qu'au proche voisinage des gouttelettes ou des billes. Ces structures ont pour particularité de confiner le champ électromagnétique dans des volumes extrêmement réduits (pour les plus petites structures, les volumes des modes électromagnétiques sont de l'ordre de la longueur d'onde au cube). Pour des applications où des exaltations sont recherchées pour des émetteurs étendus (de dimensions supérieures ou très supérieures au cube de la longueur d'onde d'émission), il est intéressant de travailler avec des résonateurs dont le volume des modes associés est important, comme dans une cavité Fabry-Perot.

²Pour "Morphological Dependent Resonances".

³Pour "Surface Enhanced Raman Scattering".

4.2.3 Émission photonique dans une cavité Fabry-Perot

Introduction

Une cavité Fabry-Perot fait partie de la classe des résonateurs dont le volume des modes associés est important. Constituée de deux miroirs plans parallèles ou concaves en vis-à-vis (dans une configuration confocale), elle fut pour la première fois⁴ introduite par C. Fabry dans la littérature en 1890 [179]. Initialement, les miroirs d'une telle cavité étaient métalliques et leur écartement relatif réglable mécaniquement. Les progrès réalisés dans l'élaboration d'empilements de couches minces diélectriques a ouvert la voie à la fabrication de microcavités monolithiques pour lesquelles les deux miroirs ainsi que la couche les séparant (appelée “spacer”) sont intégrés sur un seul composant. Suivant la terminologie adoptée après la publication de l'article fondateur de E. Yablonovitch sur les cristaux photoniques [180], on parle souvent de “cristaux photoniques unidimensionnels” pour de telles cavités.

Confinement des modes dans une cavité Fabry-Perot

Quel que soit le type de miroirs utilisés, une cavité Fabry-Perot confine le champ électromagnétique entre les deux miroirs. Dans une configuration planaire, les modes possèdent une extension transverse quasi-infinie (aux pertes par absorption et diffusion près). Une configuration confocale permet de confiner les modes longitudinalement et transversalement.

Cavités Fabry-Perot et contrôle de l'émission photonique

Utilisées pour modifier les propriétés d'émission de fluorescence, les micro-cavités Fabry-Perot permettent de modifier le temps de vie du niveau électronique excité des émetteurs [166], d'exalter/inhiber leur taux d'émission moléculaire [165] ou de modifier drastiquement les propriétés des modes d'émissions radiatifs [181] ou guidés [182] d'émetteurs fluorescents. Dans les années 1990, l'emploi de micro-cavités Fabry-Perot permit d'exalter le taux d'émission photonique par diffusion Raman spontanée [183] ou stimulée [184] ou d'augmenter le taux d'extraction de la lumière dans des structures telles que les diodes électroluminescentes [185, 186]. Vers la fin des années 1990, les propriétés de dispersion et de confinement du champ électromagnétique des micro-cavités diélectriques se révélèrent extrêmement intéressantes pour contrôler et exalter des processus optiques non-linéaires accordés en phase. C'est ainsi que Dumeige et *al.* [187, 188], suivant une idée initialement proposée par Bloembergen et Sievers [189], démontrèrent l'exaltation de la génération de seconde harmonique (SHG). Dans le cas de la génération de seconde harmonique, l'emploi d'une micro-cavité est alors une alternative puissante à l'emploi de matériaux dont le tenseur non-linéaire du second ordre est périodiquement modulé. L'exaltation simultanée de la génération de seconde et troisième harmonique fut ensuite démontrée avec des micro-cavités fabriquées à base de silicium poreux [190] ou d'empilements semi-conducteurs [191]. Enfin, Becker et *al.* [192] observèrent l'exaltation du signal dans le cas d'un processus de mélange à quatre ondes non-dégénéré⁵.

Dans la suite de ce chapitre, nous verrons comment une cavité Fabry-Perot modifie théoriquement le rayonnement photonique d'émetteurs par processus de diffusion CARS. Nous commencerons par décrire la cavité étudiée ainsi que la méthode de calcul utilisée, puis nous

⁴Pour plus de précisions sur la paternité de l'interféromètre de Fabry-Perot, voir la référence [178].

⁵Il s'agit tout simplement d'un processus de diffusion CARS non-résonant.

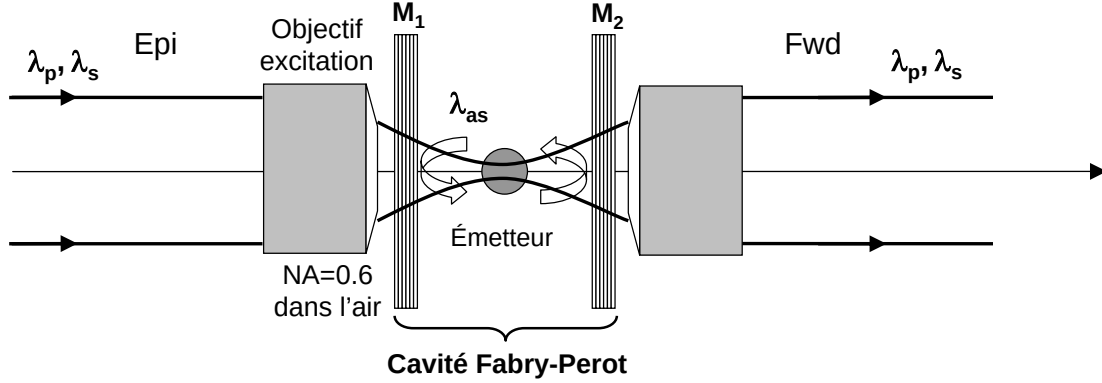


FIG. 4.1 – Configuration théorique étudiée dans ce chapitre : un émetteur CARS est inséré dans une cavité Fabry-Perot constituée de miroirs réfléchissants à la longueur d’onde anti-Stokes et transmittants aux longueurs d’onde pompe et Stokes.

donnerons des résultats quantitatifs quant à la modification des diagrammes de rayonnement ainsi que de la puissance rayonnée par les émetteurs.

4.3 Étude théorique de la génération du signal anti-Stokes dans une cavité Fabry-Perot : introduction et méthode de calcul

4.3.1 Configuration étudiée

Nous considérons ici un émetteur CARS (susceptible d’émettre du signal anti-Stokes lorsqu’il est excité aux longueurs d’onde pompe et Stokes) inséré dans une cavité Fabry-Perot (voir la figure 4.1). Les miroirs la constituant sont supposés être identiques et réfléchissants uniquement pour la longueur d’onde d’émission du champ anti-Stokes (ils sont transmittants pour les longueurs d’onde pompe et Stokes). Ils n’affectent donc pas les champs excitateurs. En ce sens, la configuration étudiée est différente de celle étudiée par Becker et *al.* [192] dans le cadre d’un mélange à quatre ondes. Afin de localiser l’excitation à l’intérieur de la cavité, les champs pompe et Stokes sont focalisés au travers d’un objectif de microscope d’ouverture numérique $NA = 0.6$ dans l’air.

4.3.2 Structure de la cavité Fabry-Perot

La cavité Fabry-Perot étudiée dans ce chapitre possède les mêmes caractéristiques que la cavité utilisée expérimentalement (voir le chapitre 5). Elle est constituée de deux miroirs diélectriques identiques, formés d’un empilement de couches minces SiO_2/Ta_2O_5 déposés sur un substrat de silice. Les miroirs ont été conçus de manière à ce qu’ils soient transmittants pour les longueurs d’onde pompe ($\lambda_p = 730$ nm) et Stokes (λ_s compris entre 780 et 920 nm) et réfléchissants pour la longueur d’onde anti-Stokes λ_{as} (comprise typiquement entre 550 et 700 nm avec les longueurs d’onde pompe et Stokes précédentes). À partir des empilements mesurés expérimentalement, en terme d’épaisseur et d’indice de couche, nous pouvons, à partir d’un formalisme matriciel (voir par exemple la référence [193]), connaître le coefficient de réflexion en intensité ainsi que le déphasage à la réflexion de tels miroirs (voir la figure 4.2) pour des

ondes incidentes polarisées transverses électriquement (TE) ou transverses magnétiquement (TM). Nous considérons que le milieu émetteur (situé entre les deux miroirs) possède un indice de réfraction $n = 1.43$.

4.3.3 Méthode des dipôles images

Introduction

Connaissant l’objet émetteur et la structure photonique l’entourant, il est intéressant de connaître la manière dont celle-ci modifie les propriétés photoniques de l’émetteur, à savoir son taux d’émission par molécule ainsi que son diagramme de rayonnement. Pour arriver à ces fins, plusieurs méthodes furent proposés dans la littérature. Dans un article datant de 1962, A. Kastler [164] évoqua la modification du diagramme de rayonnement, par processus d’émission spontanée, d’un ensemble d’atomes placé dans une cavité Fabry-Perot. Dans le cadre de la modification des propriétés photoniques de structures semi-conductrices par une cavité Fabry-Perot, Björk et *al.* [181] analysèrent en 1991 les modifications du taux d’émission spontanée et des diagramme de rayonnement des structures en se basant sur un formalisme quantique (quantification des niveaux énergétiques du matériau semi-conducteur et du champ électromagnétique). Plus récemment, Rigneault et Monneret [194] en 1996, et Benisty et *al.* [195] en 1998, proposèrent une méthode permettant de calculer la modification du rayonnement de sources dipolaires placées dans une structure planaire arbitraire. Une telle méthode possède l’avantage d’étendre l’analyse à des processus autres que l’émission spontanée. Dans le cadre de processus non-linéaires de génération d’harmoniques (SHG ou THG par exemple), les structures planaires peuvent présenter des résonances à la fois pour le champ fondamental et les champs harmoniques. En 1989, D.S. Bethune [196] présenta une méthode prenant en compte ces multiples résonances pour de tels processus.

En 1991, Dowling et *al.* [197] proposèrent une méthode assez intuitive pour calculer la modification du diagramme de rayonnement d’un dipôle placé à l’intérieur d’une cavité Fabry-Perot planaire. Dans cette “méthode des dipôles images”, pour chaque direction de l’espace, il s’agit de faire interférer le champ électromagnétique émis par le dipôle initial avec les champs électromagnétiques émis par les images du dipôle par rapport aux miroirs formant la cavité. Il s’agit d’une extension des méthodes mises en oeuvre pour étudier l’émission spontanée d’un émetteur situé près d’une interface [153, 154, 155].

Dans le cas de la génération du signal anti-Stokes dans une cavité réfléchissante uniquement pour la longueur d’onde anti-Stokes, cette dernière méthode s’adapte particulièrement bien pour calculer la modification des diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes. En effet, il suffit d’étendre le formalisme décrit dans le chapitre 2. Notons qu’en parallèle des travaux réalisés au cours de cette thèse, M. Marrocco [198] a aussi proposé d’utiliser cette méthode pour étudier la génération du signal CARS dans une cavité Fabry-Perot plane. Cependant, nous menons dans cette partie une analyse plus détaillée du problème que dans la référence [198].

Notations

Nous considérons un dipôle $\vec{p}_0$ placé entre deux miroirs formant la cavité Fabry-Perot (voir la figure 4.3 (a)). Nous supposons que ces miroirs possèdent une extension transverse infinie et

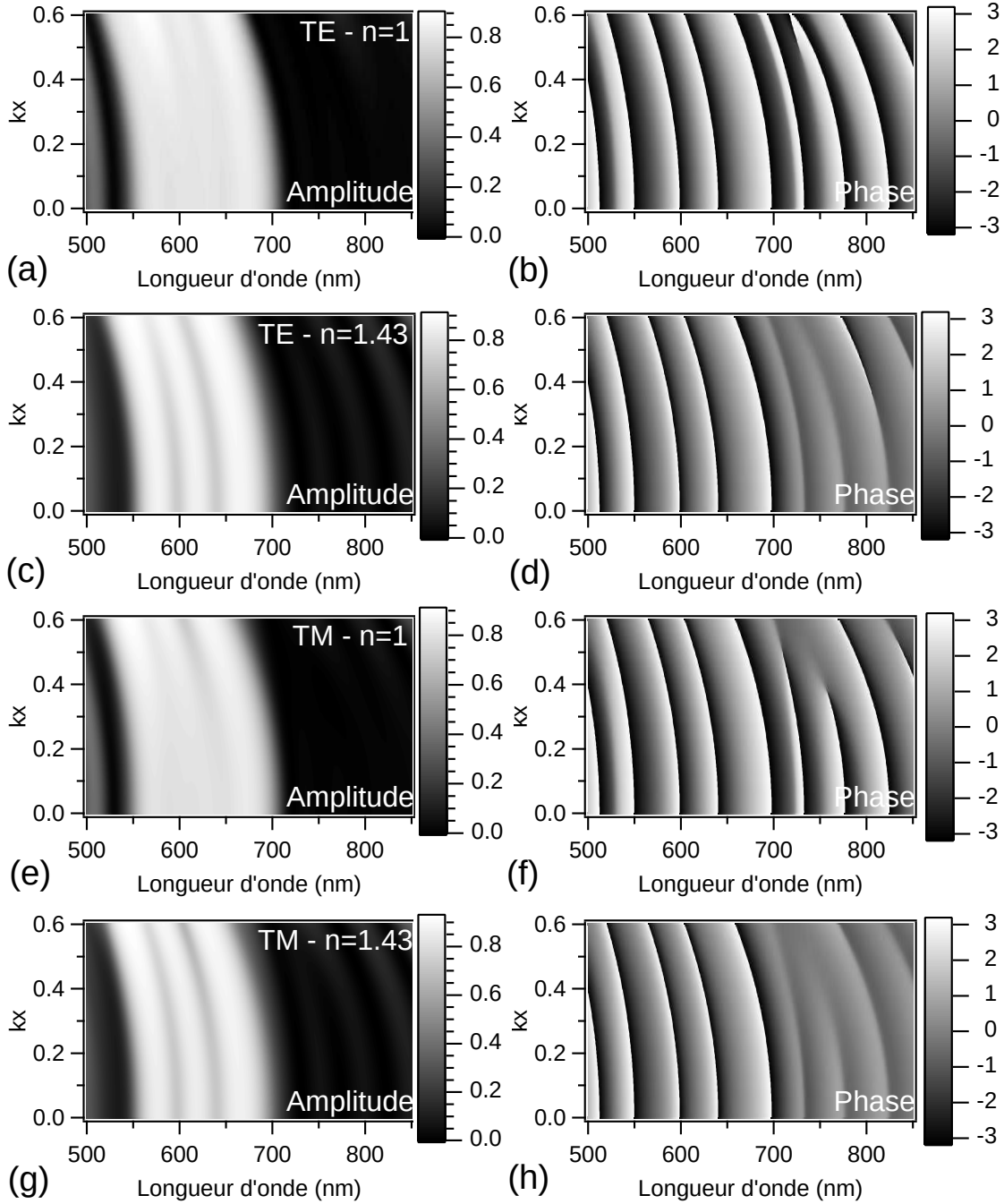


FIG. 4.2 – Caractéristiques spectrales théoriques des miroirs constituant la cavité Fabry-Pérot étudiée en fonction de la longueur d'onde de travail ainsi que de l'angle d'incidence des ondes (exprimée ici par la composante k_x du vecteur d'onde d'incidence). (a,c,e,g) Coefficients de réflexion (en intensité) du miroir pour les polarisations TE ou TM de l'onde incidente et de l'indice de réfraction du superstrat (indice du milieu placé entre les deux miroirs). (b,d,f,h) Déphasages à la réflexion associés.

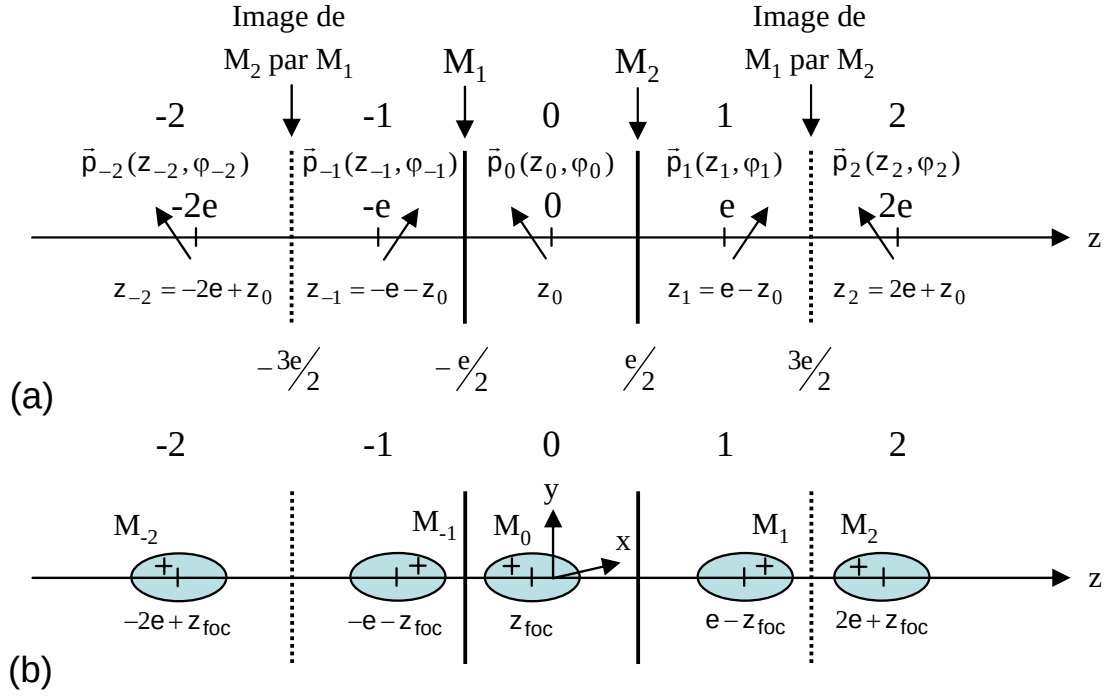


FIG. 4.3 – Principe de la méthode des dipôles images. Le dipôle initial $\vec{p}_0$ est placé entre les miroirs formant la cavité (situés en $z = -e/2$ et $z = e/2$) et ses images $\vec{p}_j$ sont définies en opérant des symétries axiales par rapport aux miroirs (a). Images du volume d'excitation initial, centré en $z = z_{\text{foc}}$, en appliquant ces mêmes symétries (b). Dans les figures (a) et (b), les notations M_i se rapportent respectivement aux miroirs et à un point de l'espace.

qu'ils sont écartés d'une distance e . Le centre du volume d'excitation dans la cavité est situé au point M_{foc} dont les coordonnées sont données par

$$M_{\text{foc}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z_{\text{foc}} \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Le point M_{foc} définit donc le centre du repère dans les directions x et y . Le centre du repère selon la direction z est alors situé au centre de la cavité. Dans ce repère, le dipôle $\vec{p}_0$ est situé en un point $M_0(x_0, y_0, z_0)$ (voir la figure 4.3 (b)) dont les coordonnées sont données par

$$M_0 = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Ce point possède une infinité d'images M_j (où j est un nombre entier relatif compris entre $-\infty$ et $+\infty$) dont les coordonnées sont exprimées par

$$M_j = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ (-1)^j z_0 + j e \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

4.3. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA GÉNÉRATION DU SIGNAL ANTI-STOKES DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT : INTRODUCTION ET MÉTHODE DE CALCUL

Le dipôle $\vec{p}_0$ possède une phase (arbitraire) φ_0 . Les images successives $\vec{p}_j$ du dipôle initial par les miroirs du Fabry-Perot sont confondues avec les points M_j . L'expression du j -ième dipôle en fonction du coefficient de réflexion R et du déphasage $\varphi_{\text{réfl.}}$ à la réflexion des miroirs est donnée par

$$\vec{p}_j = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & (-1)^j \end{pmatrix} R^{|j|/2} \exp[i(\varphi_0 - j\varphi_{\text{réfl.}})] \vec{p}_0. \quad (4.4)$$

Le champ total émis en champ lointain dans une direction $\vec{k}$ de l'espace est alors la somme des champs émis par chacun des dipôles images $\vec{p}_j$ dans cette même direction $\vec{k}$. Il ne faut pas oublier de tenir compte du déphasage "géométrique" relatif des champs émis par chacun des dipôles dû à leur position différente spatialement.

Méthode de calcul mise en oeuvre

Bien évidemment, lorsque nous effectuons une simulation numérique, nous ne pouvons pas avoir une infinité d'images pour un dipôle. Nous devons tronquer la série d'images. Suivant la référence [197], un photon est stocké en moyenne durant le temps de vie τ_p du photon dans la cavité⁶, défini par $\tau_p = Q/\omega$, où Q est le facteur de qualité de la cavité Fabry-Perot et ω la pulsation associée du photon. Le nombre N de réflexions effectuées par le photon durant ce laps de temps vaut $N \times ne = c\tau_p$. On peut alors démontrer⁷ que le nombre N d'images à prendre en compte vaut $N \approx F/\pi$, où F est la finesse associée à la cavité Fabry-Perot. Dans les simulations réalisées, nous prenons une valeur dix fois supérieure, ceci pour prendre en compte la réflectivité accrue des miroirs sur des angles d'incidence élevés. L'indice j est alors compris entre $-10F/\pi$ et $+10F/\pi$.

L'intensité du champ anti-Stokes émis par l'objet macroscopique dans la direction $\vec{k}$ se calcule via la sommation cohérente (en amplitude) sur tous les dipôles de l'objet "primaire" et de ses images. Nous commençons par calculer le champ anti-Stokes émis dans la direction $\vec{k}$ par un dipôle "primaire" seul (champ anti-Stokes émis en espace libre). Ensuite, il nous faut calculer le champ anti-Stokes émis dans la direction $\vec{k}$ par chaque image de ce dipôle. Or, pour ceci, il faut rappeler que les miroirs considérés sont des miroirs diélectriques, de sorte que leur coefficient de réflexion, ainsi que leur déphasage à la réflexion (à longueur d'onde constante), sont fonctions de l'angle d'incidence et de la polarisation du champ anti-Stokes. Ainsi, pour prendre en compte cet effet, il faut, pour chaque valeur de $\vec{k}$, décomposer le champ émis par le dipôle "primaire" en deux composantes TE et TM par rapport aux miroirs formant la cavité. Cette décomposition prend la forme

$$\vec{E}_{\text{as0}}(\vec{k}) = \vec{E}_{\text{as0TE}}(\vec{k}) + \vec{E}_{\text{as0TM}}(\vec{k}), \quad (4.5)$$

où $\vec{E}_{\text{as0TE}}$ est la projection de $\vec{E}_{\text{as0}}$ dans le plan ($z = 0$).

Pour chaque composante TE et TM du champ anti-Stokes, il est alors possible de déterminer les coefficients de réflexion en intensité $R_{\text{TE}}(\vec{k})$ et $R_{\text{TM}}(\vec{k})$ des miroirs, ainsi que les

⁶Ce temps est, lorsque le nombre de photons stocké dans la cavité est suffisamment important pour réaliser une étude statistique, le temps de décroissance exponentielle du nombre de photons dans la cavité.

⁷Voir la partie F.4 de l'annexe F pour la démonstration de ce résultat.

4.3. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA GÉNÉRATION DU SIGNAL ANTI-STOKES DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT : INTRODUCTION ET MÉTHODE DE CALCUL

déphasages à la réflexion $\varphi_{\text{réfl. TE}}$ et $\varphi_{\text{réfl. TM}}$ qu'ils introduisent dans les deux cas. Ces calculs sont effectués par un calcul de couche mince utilisant le formalisme matriciel [193] (voir la figure 4.2). Cela fait, il est alors possible, pour chaque direction de propagation $\vec{k}$, de calculer les deux composantes TE et TM du champ anti-Stokes émis par les dipôles images de ce dipôle primaire. Nous obtenons pour la composante TE du champ émis par la j -ième image

$$\vec{E}_{\text{as, TE}_j}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & (-1)^j \end{pmatrix} R_{\text{TE}}^{|j|/2} \exp \left[i \varphi_{j \text{ TE}}(\vec{k}) \right] \vec{E}_{\text{as, TE}_0}(\vec{k}) , \quad (4.6)$$

et pour la décomposition TM du champ émis par la j -ième image

$$\vec{E}_{\text{as, TM}_j}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & (-1)^j \end{pmatrix} R_{\text{TM}}^{|j|/2} \exp \left[i \varphi_{j \text{ TM}}(\vec{k}) \right] \vec{E}_{\text{as, TM}_0}(\vec{k}) , \quad (4.7)$$

où les phases $\varphi_{j \text{ TE}}$ et $\varphi_{j \text{ TM}}$ sont données par

$$\varphi_{j \text{ TE}}(\vec{k}) = \varphi_0 - j \varphi_{\text{réfl. TE}}(\vec{k}) , \quad (4.8)$$

$$\varphi_{j \text{ TM}}(\vec{k}) = \varphi_0 - j \varphi_{\text{réfl. TM}}(\vec{k}) . \quad (4.9)$$

À ce stade, nous pouvons calculer le champ anti-Stokes total, émis dans la direction $\vec{k}$ de l'espace par l'ensemble constitué du dipôle "primaire" de départ et de ses images. Le champ total émis par le volume d'émission CARS dans la direction $\vec{k}$ est obtenu en opérant de la même manière avec tous les dipôles compris dans le volume d'excitation CARS initial et en effectuant la sommation cohérente.

Procédure de normalisation

La puissance totale rayonnée par le dipôle initial $\vec{p}_0$ est proportionnelle à sa norme au carré $\|\vec{p}_0\|^2$. La méthode des dipôles images fait intervenir un ensemble de dipôles mais elle ne peut pas introduire de puissance autre que celle rayonnée par le dipôle initial $\vec{p}_0$ [197]. Pour obtenir la valeur correcte du champ électrique rayonné par la cavité dans une direction $\vec{k}$, il faut effectuer une procédure de normalisation. Cette normalisation est ici effectuée en considérant que le coefficient de réflexion des miroirs est constant sur la plage angulaire d'étude (NA compris entre 0 et 0.6) pour les modes TE et TM. Cette approximation est valable si nous examinons la figure 4.2. La puissance totale rayonnée par la collection de dipôles introduite par la méthode des dipôles images est proportionnelle à

$$\|\vec{p}_0\|^2 + 2 \sum_{j=1}^{+\infty} R^j \|\vec{p}_0\|^2 , \quad (4.10)$$

où R est ici le coefficient de réflexion des miroirs en incidence normale. Ce terme peut être réécrit sous la forme

$$\frac{1+R}{1-R} \|\vec{p}_0\|^2 . \quad (4.11)$$

4.3. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA GÉNÉRATION DU SIGNAL ANTI-STOKES DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT : INTRODUCTION ET MÉTHODE DE CALCUL

Le champ électrique émis par la cavité dans une direction $\vec{k}$ est alors normalisé en le divisant par le coefficient $\sqrt{(1+R)/(1-R)}$. La puissance émise par la cavité dans cette même direction est alors normalisée en la divisant par le coefficient $(1+R)/(1-R)$.

Paramètres de travail

Les études réalisées dans ce chapitre seront réalisées avec les paramètres suivants. Les longueurs d'onde pompe et Stokes sont respectivement fixées à 730 nm et 814 nm. Nous cibons, à ces longueurs d'ondes, une résonance vibrationnelle autour de 1300 cm^{-1} et le signal anti-Stokes est émis à une longueur d'onde de 660 nm. Le milieu placé entre les miroirs possède une indice de réfraction $n = 1.43$. À la longueur d'onde anti-Stokes, le coefficient de réflexion des miroirs en incidence normale vaut environ 0.87, de sorte que le nombre d'images pris en compte vaut 70 (de -70 à $+70$). Par ailleurs le déphasage à la réflexion en incidence normale des miroirs vaut environ -6.32×10^{-2} rad. Les lasers pompe et Stokes sont focalisés au travers d'un objectif de microscope d'ouverture numérique $\text{NA} = 0.6$ dans l'air et le facteur β des objectifs vaut 0.5. Les coefficients de réflexion des miroirs pour des incidences élevées à ces longueurs d'onde-ci sont très faibles et seront négligés. Nous supposons que le milieu émetteur possède un coefficient de dépolarisation Raman $\rho_R = 0.33$.

4.3.4 Expression analytique du champ rayonné le long de l'axe optique et passage à un volume d'excitation équivalent

Dans le chapitre 2, nous avons extrait les propriétés d'émission du champ anti-Stokes en espace libre. La méthode des dipôles images mise en oeuvre par la suite fait intervenir une multitude de volumes d'excitation, ce qui rend l'analyse des diagrammes de rayonnement difficile. Afin de comprendre comment la cavité Fabry-Perot modifie l'émission du champ anti-Stokes, il serait judicieux de se ramener à l'étude d'un volume d'excitation unique. Dû à la forte dépendance en angle et en polarisation de l'écartement des volumes d'excitation images, nous allons ici restreindre notre analyse au champ anti-Stokes émis en incidence normale.

Calcul du champ émis par la cavité

Soit un point $M_0(x, y, z_0)$ situé dans une cavité Fabry-Perot constituée de deux miroirs de coefficient de réflexion en intensité R et de déphasage à la réflexion $\varphi_{\text{réfl.}}$. Nous associons à ce point une polarisation non-linéaire induite $\vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0)$. Lorsqu'elle est placée en espace libre, elle rayonne des champs anti-Stokes le long de l'axe optique dans les directions Fwd et Epi donnés par

$$\vec{E}_0(\text{Fwd}) = A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(ik_{\text{as}}z_0) , \quad (4.12)$$

$$\vec{E}_0(\text{Epi}) = A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(-ik_{\text{as}}z_0) , \quad (4.13)$$

où A est la matrice (définie dans l'annexe B), qui ne dépend pas du point ou de l'image considérée, qui lie le champ au dipôle non-linéaire induit. Nous pouvons démontrer (voir l'annexe E.1) que les champ anti-Stokes $\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd})$ et $\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi})$ émis en incidence normale, en sortie de cavité, dans les directions Fwd et Epi s'expriment sous la forme

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = & A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(ik_{\text{as}} z_0) + 2 \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \cos[2p(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp(ik_{\text{as}} z_0) \right. \\ & \left. + R^{-\frac{1}{2}} \cos[(2p-1)(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp(-ik_{\text{as}} z_0) \} \right\} , \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) = & A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(-ik_{\text{as}} z_0) + 2 \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \cos[2p(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp(-ik_{\text{as}} z_0) \right. \\ & \left. + R^{-\frac{1}{2}} \cos[(2p-1)(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp(ik_{\text{as}} z_0) \} \right\} . \end{aligned} \quad (4.15)$$

où k_{as} est la norme du vecteur d'onde associé au champ anti-Stokes émis en incidence normale, dont l'expression est donnée par

$$k_{\text{as}} = \frac{2\pi n}{\lambda_{\text{as}}} , \quad (4.16)$$

et φ_e la phase de l'onde associée au champ anti-Stokes après un aller dans la cavité. Elle s'écrit

$$\varphi_e = k_{\text{as}} e = \frac{2\pi n e}{\lambda_{\text{as}}} . \quad (4.17)$$

Lorsque $\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}} = m\frac{\pi}{2}$, où m est un nombre entier positif, les expressions précédentes se simplifient (voir l'annexe E.2). Nous reprenons ici les expressions calculées et les discutons.

1. Lorsque m est pair, la cavité est résonante en incidence normale pour la longueur d'onde anti-Stokes.
 - (a) Si m est multiple de 4, les champs émis dans les directions Fwd et Epi sont identiques et valent

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) = 2 \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \cos(k_{\text{as}} z_0) A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) . \quad (4.18)$$

Le champ émis par la polarisation non-linéaire induite oscille en fonction de la position du point M_0 le long de l'axe optique. Si nous reprenons la terminologie utilisée dans la littérature [199], pour cette épaisseur de cavité, la cavité est de type *Cos*, c'est-à-dire que le champ électromagnétique est maximal au centre de la cavité (pour $z_0 = 0$).

Si la polarisation non-linéaire induite est située sur un noeud de champ (position pour laquelle $\cos(kz_0)$ est nul), elle n'émet pas de champ électromagnétique en incidence normale. Si elle est placée sur un ventre de champ (position pour laquelle $\cos(kz_0) = 1$), le champ émis est exalté d'un facteur $2\sqrt{(1+R)/(1-R)}$ par rapport au champ émis en espace libre. Avec les miroirs considérés ($R=0,866$), ceci correspond à un facteur d'exaltation d'environ 7.3, soit une exaltation d'un facteur 54 environ sur l'intensité du champ détecté (voir la figure 4.4 (a)).

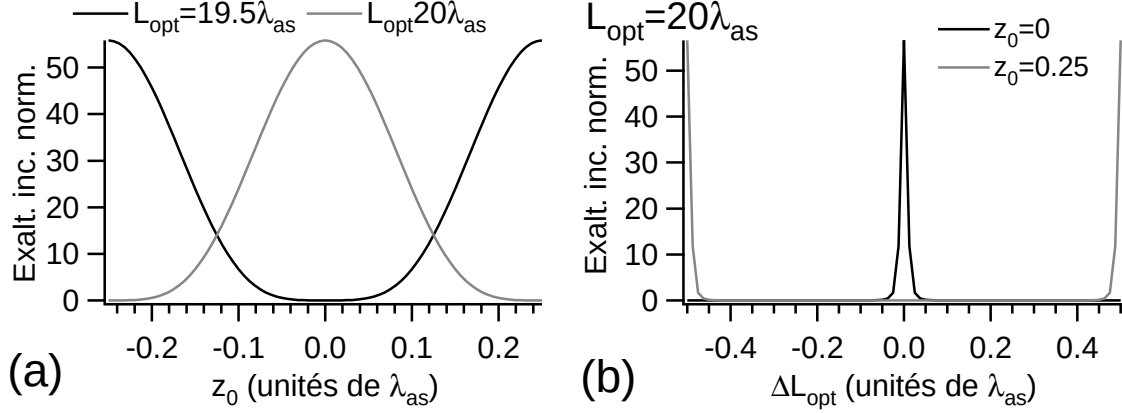


FIG. 4.4 – Dipôle non-linéaire induit unique placé dans une cavité Fabry-Perot. (a) Signal anti-Stokes généré en incidence normale en fonction de sa position dans la cavité pour plusieurs épaisseurs de la cavité. La cavité est de type *Cos* (ligne grise) ou *Sin* (ligne noire). (b) Signal anti-Stokes généré en incidence normale en fonction de l'épaisseur de la cavité, pour plusieurs positions du dipôle dans la cavité. Celui-ci est placé au centre de la cavité (ligne noire) ou décalé de $\lambda_{as}/4n$ (ligne grise). Les signaux sont normalisés par rapport au signal anti-Stokes généré par la polarisation non-linéaire induite en espace libre.

- (b) Si m est pair mais pas multiple de 4, les champs émis dans les directions Fwd et Epi sont identiques et valent

$$\vec{E}_{tot}(\text{Fwd}) = \vec{E}_{tot}(\text{Epi}) = 2i \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \sin(k_{as}z_0) A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) . \quad (4.19)$$

La cavité est de type *Sin* [199], c'est-à-dire que le champ électromagnétique est nul au centre de la cavité (voir la figure 4.4 (a)). Les taux d'exaltation/inhibition sont les mêmes que ceux discutés précédemment.

2. Si m est impair, les champs émis dans les directions Fwd et Epi valent

$$\vec{E}_{tot}(\text{Fwd}) = \left[\frac{1-R}{1+R} \right]^{3/2} A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(-i k_{as}z_0) , \quad (4.20)$$

$$\vec{E}_{tot}(\text{Epi}) = \left[\frac{1-R}{1+R} \right]^{3/2} A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(i k_{as}z_0) . \quad (4.21)$$

La cavité inhibe l'émission du champ quelle que soit la position M_0 de la polarisation non-linéaire induite dans la cavité. Pour les miroirs utilisés, le facteur d'inhibition sur le champ émis en incidence normale (par rapport au champ émis en incidence normale en espace libre) vaut environ 49 (soit 2400 environ sur l'intensité du champ détecté).

Passage à un volume d'excitation équivalent

Les expressions des champ rayonnés en incidence normale, dans les trois cas particuliers précédents, font apparaître une propriété intéressante. Dans chaque cas, l'expression du champ

4.3. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA GÉNÉRATION DU SIGNAL ANTI-STOKES DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT : INTRODUCTION ET MÉTHODE DE CALCUL

anti-Stokes rayonné en cavité par la polarisation non-linéaire induite $\vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0)$ est la même que celle d'un champ anti-Stokes émis en espace libre en incidence normale par une polarisation non-linéaire équivalente $\vec{P}_{\text{éq}}^{(3)}(x, y, z_0)$ située elle-aussi au point M_0 .

1. Lorsque la cavité inhibe l'émission du champ électromagnétique (m est impair), cette polarisation équivalente est donnée par (voir l'annexe E.2)

$$\vec{P}_{\text{éq}}^{(3)}(x, y, z_0) = \left[\frac{1-R}{1+R} \right]^{3/2} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) . \quad (4.22)$$

La cavité atténue simplement l'amplitude de la polarisation non-linéaire induite initiale d'un facteur qui dépend uniquement du coefficient de réflexion en intensité des miroirs. Sa phase est, quant à elle, conservée. En particulier, pour un objet émetteur donné, la cavité ne modifie pas les propriétés d'émission du champ anti-Stokes en incidence normale dans les directions Fwd et Epi et nous pouvons nous ramener à l'analyse faite dans la partie 2.2.5.

2. Lorsque la cavité est résonante en incidence normale à la longueur d'onde anti-Stokes (m est pair), l'expression de la polarisation non-linéaire induite équivalente dépend de la direction de propagation Epi et Fwd du champ.
 - (a) Pour une cavité de type *Cos* (m est un multiple de 4), les polarisations équivalentes responsables de l'émission des champs dans les directions Fwd et Epi valent

$$\vec{P}_{\text{éq, Fwd}}^{(3)}(x, y, z_0) = 2 \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \cos(k_{\text{as}} z_0) \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(i k_{\text{as}} z_0) , \quad (4.23)$$

$$\vec{P}_{\text{éq, Epi}}^{(3)}(x, y, z_0) = 2 \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \cos(k_{\text{as}} z_0) \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(-i k_{\text{as}} z_0) . \quad (4.24)$$

L'amplitude de la polarisation non-linéaire induite équivalente est à la fois amplifiée (selon un terme qui ne dépend que du coefficient de réflexion en intensité des miroirs) et modulée (de par la présence de la fonction cosinus). D'après l'étude réalisée dans la partie 2.2.5, quand les faisceaux d'excitation pompe et Stokes sont focalisés (ce qui est le cas ici), la phase $\varphi_0(z_0)$ de la polarisation non-linéaire induite initiale (en dehors de la phase liée au comportement spectral du tenseur $\chi^{(3)}$) est la somme de la phase à la propagation $k_{\text{as}} z_0$ et de l'anomalie de phase de Gouy $\phi_P(z_0)$ selon

$$\varphi_0(z_0) = k_{\text{as}} z_0 + \phi_P(z_0) . \quad (4.25)$$

Les phases $\varphi_{\text{éq, Fwd}}$ et $\varphi_{\text{éq, Epi}}$ des polarisations non-linéaires induites équivalentes dépendent alors de l'anomalie de phase de Gouy et du signe (positif ou négatif) de la valeur prise par la fonction cosinus. Il vient alors

$$\varphi_{\text{éq, Fwd}} = \begin{cases} 2k_{\text{as}} z_0 + \phi_P(z_0) & \text{si } \cos(k_{\text{as}} z_0) > 0 \\ 2k_{\text{as}} z_0 + \phi_P(z_0) + \pi & \text{si } \cos(k_{\text{as}} z_0) < 0 \end{cases} , \quad (4.26)$$

$$\varphi_{\text{éq, Epi}} = \begin{cases} \phi_P(z_0) & \text{si } \cos(k_{\text{as}} z_0) > 0 \\ \phi_P(z_0) + \pi & \text{si } \cos(k_{\text{as}} z_0) < 0 \end{cases} . \quad (4.27)$$

4.3. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA GÉNÉRATION DU SIGNAL ANTI-STOKES DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT : INTRODUCTION ET MÉTHODE DE CALCUL

- (b) Pour une cavité de type *Sin* (m est pair mais pas un multiple de 4), les polarisations équivalentes responsables de l'émission des champs dans les directions Fwd et Epi valent

$$\vec{P}_{\text{équ, Fwd}}^{(3)}(x, y, z_0) = -2i \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \sin(k_{\text{as}} z_0) \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(i k_{\text{as}} z_0) , \quad (4.28)$$

$$\vec{P}_{\text{équ, Epi}}^{(3)}(x, y, z_0) = -2i \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \sin(k_{\text{as}} z_0) \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(-i k_{\text{as}} z_0) . \quad (4.29)$$

Comme pour une cavité de type *Cos*, l'amplitude de la polarisation non-linéaire induite équivalente est à la fois amplifiée et modulée. Les phases $\varphi_{\text{équ, Fwd}}$ et $\varphi_{\text{équ, Epi}}$ sont maintenant données par

$$\varphi_{\text{équ, Fwd}} = \begin{cases} 2k_{\text{as}} z_0 + \phi_P(z_0) - \frac{\pi}{2} & \text{si } \sin(k_{\text{as}} z_0) > 0 \\ 2k_{\text{as}} z_0 + \phi_P(z_0) + \frac{\pi}{2} & \text{si } \sin(k_{\text{as}} z_0) < 0 \end{cases} , \quad (4.30)$$

$$\varphi_{\text{équ, Epi}} = \begin{cases} \phi_P(z_0) - \frac{\pi}{2} & \text{si } \sin(k_{\text{as}} z_0) > 0 \\ \phi_P(z_0) + \frac{\pi}{2} & \text{si } \sin(k_{\text{as}} z_0) < 0 \end{cases} . \quad (4.31)$$

Nous considérons, maintenant, non plus un dipôle non-linéaire induit unique, mais un objet dont la taille est supérieure au volume d'excitation CARS, que nous supposons centré sur le volume d'excitation. Le plan de focalisation des lasers excitateurs (ou de manière équivalente, le plan médian du volume d'excitation) est défini par sa coordonnée axiale z_{foc} . La discussion précédente permet de définir une polarisation non-linéaire induite équivalente en chaque point du volume d'excitation. Nous supposons tout d'abord que le volume d'excitation est centré dans la cavité ($z_{\text{foc}} = 0$). Selon que la cavité est anti-résonante ou résonante de type *Cos* ou *Sin* en incidence normale, la polarisation non-linéaire induite équivalente responsable de l'émission du champ anti-Stokes en incidence normale prend les formes données par les équations 4.22-4.24, 4.28 et 4.29. Sur la figure 4.5, nous représentons alors la modification par la cavité de la polarisation non-linéaire induite responsable de l'émission du champ anti-Stokes en espace libre (a) pour ces diverses situations. Lorsque la cavité est anti-résonante (b), seule l'amplitude de la répartition spatiale de la polarisation non-linéaire induite varie (l'amplitude de la polarisation non-linéaire induite en chaque point est inhibée d'un facteur 49 (e) par rapport à l'amplitude en espace libre, conformément à ce que nous avons écrit précédemment). Lorsque la cavité est résonante de type *Cos* (c) ou *Sin* (d), la répartition de la polarisation non-linéaire induite est spatialement modulée et ses maxima sont exaltés (d'un facteur 7 environ). Selon que la cavité est de type *Cos* ou *Sin*, la polarisation non-linéaire induite en chaque point du plan ($z = z_{\text{foc}}$) est maximale ou nulle (f).

Si maintenant le volume d'excitation est décalé le long de l'axe optique dans la cavité ($z_{\text{foc}} \neq 0$), la polarisation non-linéaire induite équivalente responsable de l'émission du champ anti-Stokes en incidence normale n'est pas modifiée dans le cas particulier d'une cavité anti-résonante. Cependant, quand la cavité est résonante, elle est modifiée. Lorsque ($z_{\text{foc}} = \lambda_{\text{as}}/4n$), si la cavité est de type *Cos*, la polarisation non-linéaire induite équivalente est équivalente à celle obtenue dans une cavité de type *Sin* lorsque le volume d'excitation est centré et vice-versa. Nous récapitulons ces propriétés dans le tableau 4.1.

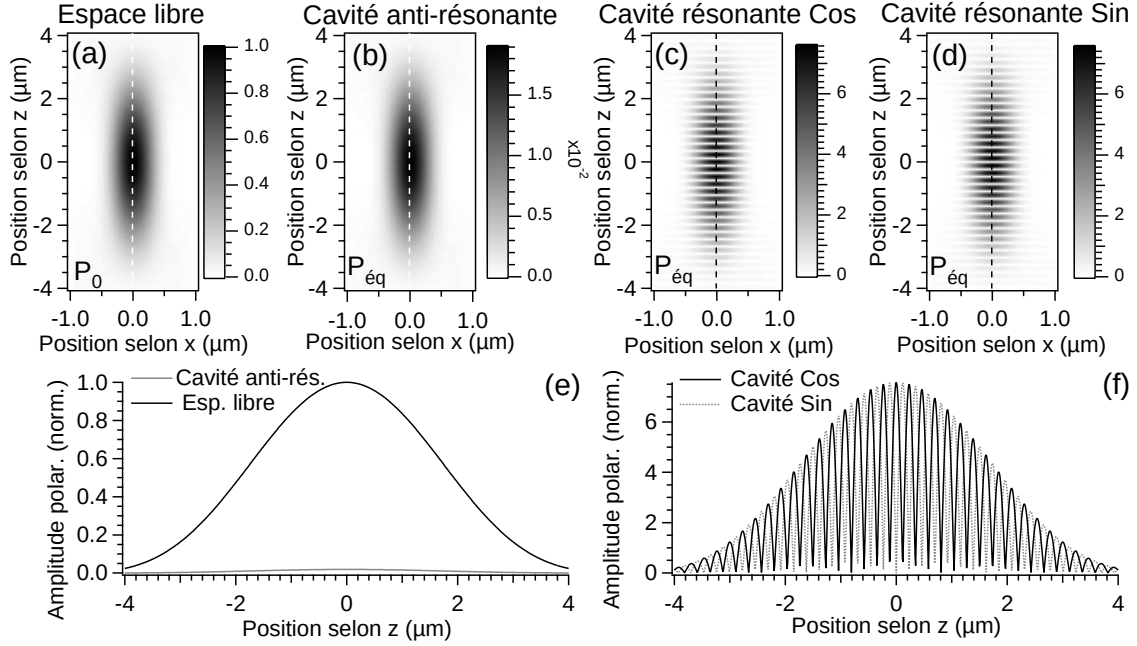


FIG. 4.5 – Polarisation non-linéaires induites équivalentes pour diverses configurations de la cavité Fabry-Perot. Amplitude de la polarisation non-linéaire induite initiale (a), de la polarisation non-linéaire induite équivalente dans une cavité anti-résonante (b) ou résonante de type *Cos* (c) ou *Sin* (d). (e,f) Coupes selon l'axe (Oz) des polarisations non-linéaires induites équivalentes précédentes. Les lasers excitateurs sont focalisés au travers d'un objectif de microscope d'ouverture numérique $NA = 0.6$. La longueur d'onde anti-Stokes dans la vide vaut $\lambda_{as} = 660$ nm et l'indice de réfraction du milieu non-linéaire vaut $n = 1.43$.

La condition d'accord de phase revisitée

De la même manière qu'en espace libre, la condition d'accord de phase détermine l'efficacité de la génération du signal (voir les parties 2.2.2 et 2.2.5). Pour des cavités résonantes de types *Cos* et *Sin*, nous pouvons, à partir des expressions des polarisations non-linéaires induites équivalentes responsables de l'émission du signal anti-Stokes en incidence normale dans les directions Fwd et Epi, calculer les expressions du désaccord de phase. Nous faisons l'hypothèse que la dispersion spectrale du milieu non-linéaire est négligeable.

En tout point $M_0(x, y, z_0)$ de l'espace, les phases $\varphi_{as, \text{Fwd}}$ et $\varphi_{as, \text{Epi}}$ des champ anti-Stokes se propageant selon les directions Fwd et Epi, valent respectivement $k_{as} z_0$ et $-k_{as} z_0$. Les expressions du désaccord de phase entre la polarisation non-linéaire induite équivalente et le champ anti-Stokes $\Delta\varphi = \varphi_{\text{éq.}} - \varphi_{as}$ dans les directions Fwd et Epi sont alors données, pour une cavité résonante de type *Cos*, par

$$\Delta\varphi(\text{Fwd}) = \begin{cases} k_{as} z_0 + \phi_P(z_0) & \text{si } \cos(k_{as} z_0) > 0 \\ k_{as} z_0 + \phi_P(z_0) + \pi & \text{si } \cos(k_{as} z_0) < 0 \end{cases}, \quad (4.32)$$

$$\Delta\varphi(\text{Epi}) = \begin{cases} -k_{as} z_0 + \phi_P(z_0) & \text{si } \cos(k_{as} z_0) > 0 \\ -k_{as} z_0 + \phi_P(z_0) + \pi & \text{si } \cos(k_{as} z_0) < 0 \end{cases}, \quad (4.33)$$

4.3. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA GÉNÉRATION DU SIGNAL ANTI-STOKES DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT : INTRODUCTION ET MÉTHODE DE CALCUL

	$m \equiv 0 [4]$	$m \equiv 1 \text{ ou } 3 [4]$	$m \equiv 2 [4]$
$z_{\text{foc}} \equiv 0 \left[\frac{\lambda_{\text{as}}}{2n} \right]$	Exalt./Modul. (type <i>Cos</i>)	Inhibition	Exalt./Modul. (type <i>Sin</i>)
$z_{\text{foc}} \equiv \frac{\lambda_{\text{as}}}{4n} \left[\frac{\lambda_{\text{as}}}{2n} \right]$	Exalt./Modul. (type <i>Sin</i>)	Inhibition	Exalt./Modul. (type <i>Cos</i>)

TAB. 4.1 – Influence de la cavité sur la polarisation non-linéaire induite équivalente responsable de l'émission du champ anti-Stokes en incidence normale. *Exalt.* : l'amplitude de tous les dipôles de la distribution augmente fortement. *Inhibition* : l'amplitude de tous les dipôles de la distribution diminue fortement. *Modul.* : l'amplitude des dipôles formant la distribution est modulée spatialement. Type *Cos* : la polarisation non-linéaire induite dans le plan de focalisation des lasers est maximale. Type *Sin* : la polarisation non-linéaire induite dans le plan de focalisation des lasers est nulle.

et pour une cavité résonante de type *Sin*, par

$$\Delta\varphi(\text{Fwd}) = \begin{cases} k_{\text{as}}z_0 + \phi_P(z_0) - \frac{\pi}{2} & \text{si } \sin(k_{\text{as}}z_0) > 0 \\ k_{\text{as}}z_0 + \phi_P(z_0) + \frac{\pi}{2} & \text{si } \sin(k_{\text{as}}z_0) < 0 \end{cases}, \quad (4.34)$$

$$\Delta\varphi(\text{Epi}) = \begin{cases} -k_{\text{as}}z_0 + \phi_P(z_0) - \frac{\pi}{2} & \text{si } \sin(k_{\text{as}}z_0) > 0 \\ -k_{\text{as}}z_0 + \phi_P(z_0) + \frac{\pi}{2} & \text{si } \sin(k_{\text{as}}z_0) < 0 \end{cases}. \quad (4.35)$$

Le champ anti-Stokes n'est efficacement généré que lorsque l'amplitude de la polarisation non-linéaire induite équivalente est maximale, c'est-à-dire lorsque $\cos(k_{\text{as}}z_0) \pm 1$ (dans le cas d'une cavité résonante de type *Cos*) ou $\sin(k_{\text{as}}z_0) = \pm 1$ (dans le cas d'une cavité résonante de type *Sin*). Dans ces cas particuliers, les expressions du désaccord de phase deviennent, pour une cavité résonante de type *Cos*,

$$\Delta\varphi(\text{Fwd}) = \Delta\varphi(\text{Epi}) = \phi_P(z_0) \text{ si } \cos(k_{\text{as}}z_0) \pm 1, \quad (4.36)$$

pour une cavité résonante de type *Sin*,

$$\Delta\varphi(\text{Fwd}) = \Delta\varphi(\text{Epi}) = \phi_P(z_0) \text{ si } \sin(k_{\text{as}}z_0) \pm 1. \quad (4.37)$$

Nous savons, d'après l'étude du désaccord de phase pour le signal généré en espace libre (voir la partie 2.2.5), que pour une telle valeur du désaccord de phase, la génération du signal anti-Stokes est constructive. Une cavité Fabry-Perot résonante en incidence normale rend constructive la génération du signal CARS en incidence normale, à la fois dans les directions Fwd et Epi.

Nous illustrons cette propriété en traçant, sur la figure 4.6, l'exaltation des signaux Fwd-CARS (courbe grise) et Epi-CARS (courbe noire) émis dans une cavité Fabry-Perot par rapport au signaux émis en espace libre, en fonction de l'extension axiale d'un objet de dimensions transverses $2 \times 2 \mu\text{m}$, excité par un objectif de microscope d'ouverture numérique $\text{NA} = 0.6$. L'objet est toujours centré dans la cavité et sur le volume d'excitation. Nous envisageons les cas d'une cavité résonante de type *Cos* (a) ou *Sin* (b) ou d'une cavité anti-résonante (c). Plusieurs points méritent d'être commentés.

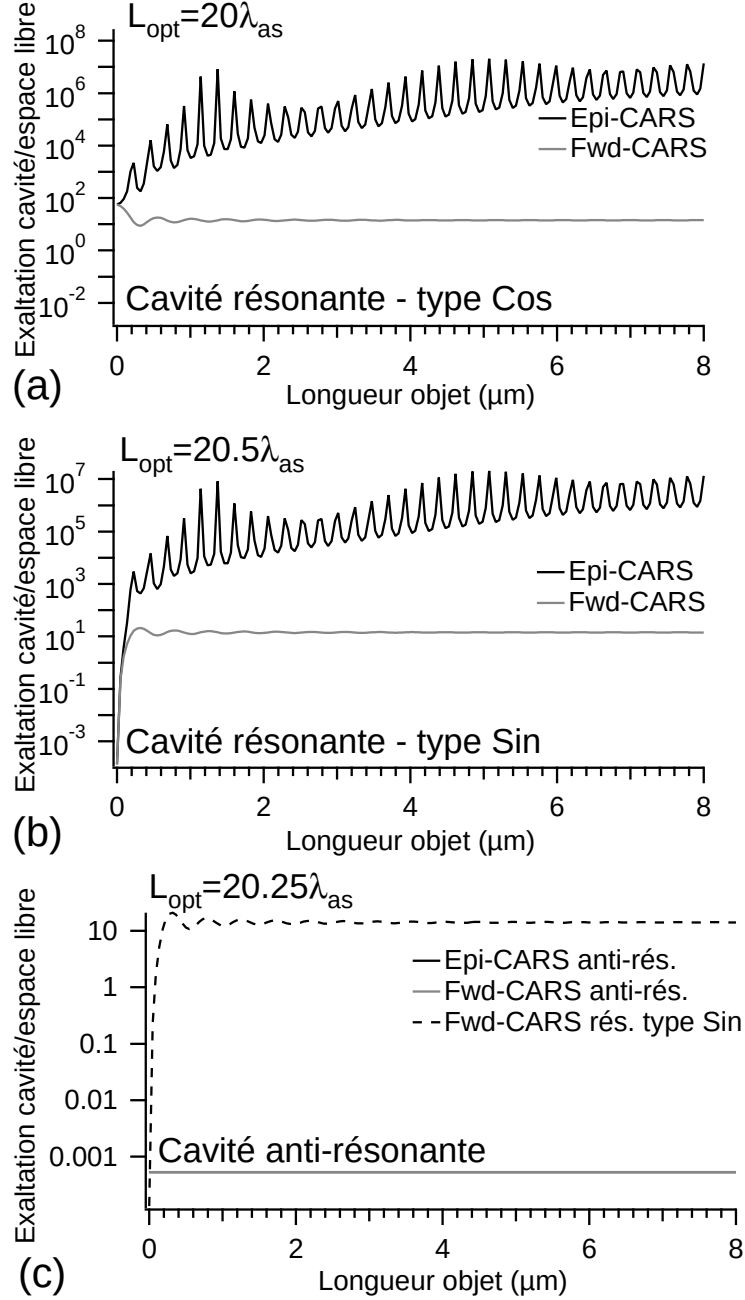


FIG. 4.6 – Signaux anti-Stokes émis en incidence normale par un objet d’extension transverse ($2 \times 2 \mu\text{m}$) et d’extension axiale variable, placé dans une cavité Fabry-Perot d’épaisseur optique $L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ (avec $\lambda_{\text{as}} = 660 \text{ nm}$). La cavité est résonante de type *Cos* (a) ou *Sin* (b), ou anti-résonante (c) à la longueur d’onde anti-Stokes λ_{as} . Pour comparaison, nous rappelons l’évolution du signal Fwd-CARS pour une cavité de type *Sin* sur le graphique (c). L’objet et les lasers excitateurs sont toujours centrés dans la cavité. Les signaux Fwd-CARS (lignes grises) et Epi-CARS (lignes noires) sont respectivement normalisés par rapport au signaux Fwd-CARS et Epi-CARS émis en espace libre (pour une même extension transverse de l’objet). Les lasers excitateurs sont focalisés à travers un objet de microscope d’ouverture numérique $\text{NA} = 0.6$.

1. Lorsque la cavité est résonante (a,b), les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS émis en incidence normale sont exaltés pour toute longueur de l'objet (excepté lorsque l'objet est trop fin, pour une cavité de type *Sin*). Le coefficient d'exaltation du signal Fwd-CARS oscille légèrement, puis se stabilise autour d'une valeur proche de 14, à mesure que la longueur de l'objet augmente, quel que soit le type (*Cos* ou *Sin*) de la cavité. Le coefficient d'exaltation du signal Epi-CARS est toujours plus fort celui du signal Fwd-CARS et augmente de manière non-monotone à mesure que la longueur de l'objet augmente. Sa périodicité, proche de $\lambda_{as}/2$, correspond à la périodicité du signal Epi-CARS en espace libre. Un pic du coefficient d'exaltation du signal Epi-CARS correspond alors à un creux de signal Epi-CARS en espace libre.
2. Nous observons un comportement différent des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS émis en cavité par des objets infiniment fins (dont la longueur tend vers 0), selon que la cavité résonante est de type *Cos* ou *Sin*. Dans le premier cas, la valeur du coefficient d'exaltation des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS tend vers la valeur obtenue pour un dipôle unique placé au coeur d'une cavité résonante de type *Cos* (c'est-à-dire 54 environ). Dans le second cas, il tend vers 0 (nous rappelons que dans ce cas, le champ au centre de la cavité est nul).
3. Quelle que soit la longueur de l'objet, la valeur du coefficient d'exaltation du signal Fwd-CARS est toujours plus faible que celle obtenue pour un objet infiniment fin placé au centre d'une cavité résonante de type *Cos*. Ceci est dû au fait que lorsque l'amplitude de la polarisation non-linéaire induite n'est pas maximale ($kz_0 \neq \pi [2\pi]$ pour une cavité de type *Cos* ou $kz_0 \neq \pi/2 [2\pi]$ pour une cavité de type *Sin*), le désaccord de phase est plus grand que ϕ_P .
4. Lorsque la cavité est anti-résonante (c), le coefficient d'exaltation des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS est identique, quelle que soit la longueur de l'objet émetteur. Dans ce cas particulier, les signaux émis dans la cavité sont inhibés par rapport à ceux émis en espace libre. Ceci confirme l'affirmation selon laquelle, dans ce cas, la polarisation non-linéaire induite équivalente est identique à la polarisation non-linéaire induite responsable de l'émission en espace libre, à son amplitude près (elle est moindre dans ce cas).

4.4 Diagrammes de rayonnement et exaltation du signal anti-Stokes en cavité en fonction de la taille de l'émetteur

Du fait de la cohérence de l'émission du champ anti-Stokes, nous ne pouvons pas dériver simplement les propriétés émissives d'un objet étendu, placé dans une cavité Fabry-Perot, à partir de celles d'un objet ponctuel. De la même manière que dans la partie 2.2.5, nous examinons les variations des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS en fonction de la taille de l'objet placé dans la cavité. En particulier, nous montrons comment l'introduction de la cavité Fabry-Perot affecte le rapport des signaux Epi-CARS sur Fwd-CARS.

4.4.1 Dimensions du volume d'excitation

La focalisation des champs excitateurs pompe et Stokes se fait au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.6$. Pour un tel objectif, la répartition spatiale de la polarisation non-linéaire induite dans un milieu d'extension infinie est représentée sur la figure 4.7. Nous

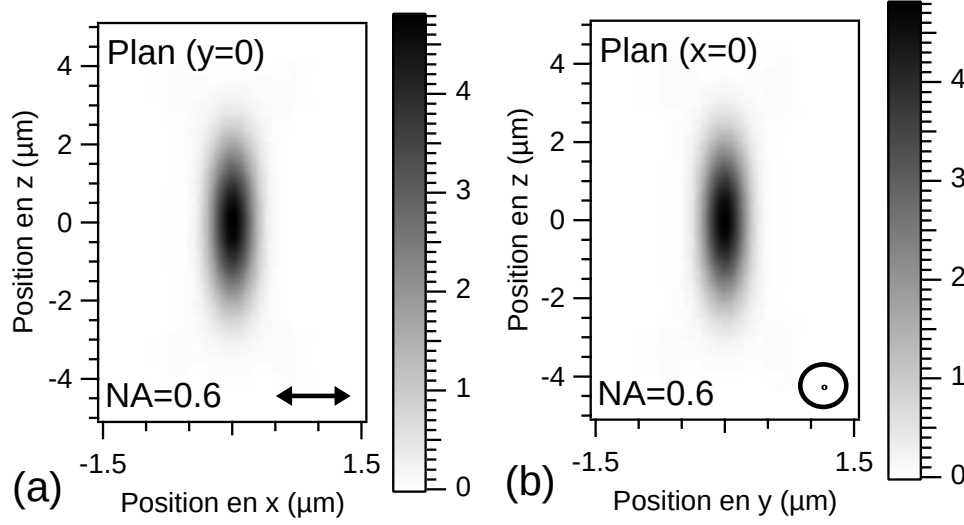


FIG. 4.7 – Intensité totale de la polarisation non-linéaire induite au foyer d'un objectif de microscope d'ouverture numérique $NA=0.6$, (a) dans le plan ($y=0$) et (b) le plan ($x=0$). Les lasers pompe ($\lambda_p = 730$ nm) et Stokes ($\lambda_s = 814$ nm) incidents sont polarisés selon x . L'indice de réfraction du milieu non-linéaire vaut $n = 1.43$ et le coefficient de dépolarisation Raman des modes vibrationnels sondés vaut ici $\rho_R = 1/3$.

pouvons considérer que les points de l'espace qui se situent en dehors d'un volume de dimensions, selon les directions x , y et z , ($2 \times 2 \times 8 \mu\text{m}$), centré autour du point de focalisation des lasers, ne sont pas excités par les lasers. Cette extension est donc la taille maximale de l'objet que les lasers peuvent exciter.

4.4.2 Passage d'un diagramme de rayonnement unidirectionnel aux signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité

Pour connaître les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité, il faudrait, en toute rigueur, connaître leurs diagrammes de rayonnement dans l'espace bidimensionnel (k_x, k_y). Ceci est extrêmement fastidieux⁸ à l'aide de la méthode des dipôles images utilisée et nous avons jugé utile de simplifier l'analyse. Nous avons fait l'hypothèse que les diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS étaient à symétrie circulaire. La validité de cette hypothèse dépend essentiellement des dimensions de l'objet émetteur (nous pouvons, à ce propos, réexaminer la figure 2.14). Nous traçons les diagrammes de rayonnement dans l'espace (k_x, k_y), dans la direction Fwd, d'un objet de dimensions $2 \times 2 \times 8 \mu\text{m}$, en espace libre (a) et dans une cavité résonante de type *Cos* (b) d'épaisseur optique $L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ avec $\lambda_{\text{as}} = 660$ nm. Nous observons une légère ellipticité, liée à la polarisation des faisceaux lasers pompe et Stokes incidents, de ces diagrammes de rayonnement. Ceci est accompli en comparant les coupes des diagrammes de rayonnement bidimensionnels selon x et y pour l'émission en espace libre (c) et en cavité (d).

⁸À titre d'exemple, il a fallu 3 semaines de calcul, avec un ordinateur fonctionnant sous Windows XP, avec un processeur Intel cadencé à 2.13 GHz, pour calculer les courbes présentées sur la figure 4.8 (600×600 points).

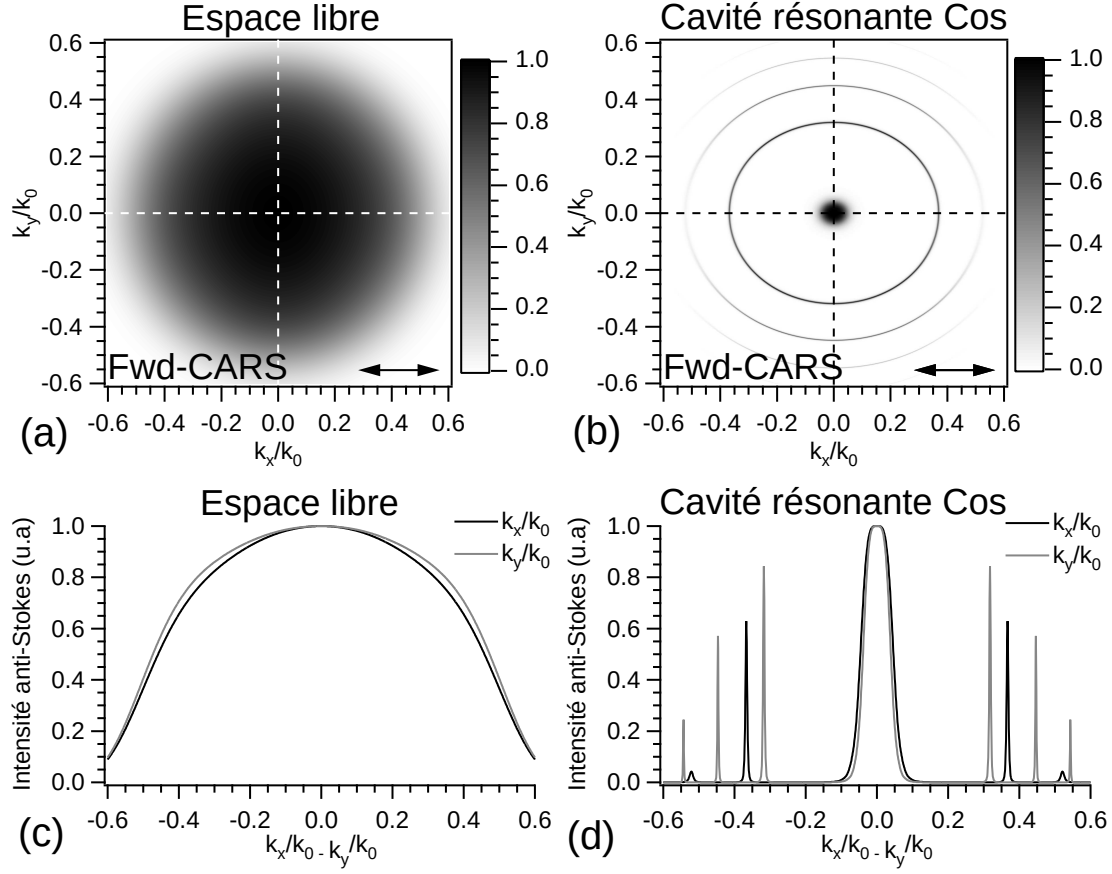


FIG. 4.8 – Diagrammes de rayonnement dans l'espace réciproque (k_x, k_y) , dans la direction Fwd, d'un objet de dimensions $2 \times 2 \times 8 \mu\text{m}$, en espace libre (a) et dans une cavité résonante de type *Cos* (b) d'épaisseur optique $L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ avec $\lambda_{\text{as}} = 660 \text{ nm}$. Coupes selon x et y des diagrammes de rayonnement en espace libre (c) et dans la cavité (d). Elles correspondent aux traits hachurés sur les figures (a) et (b). Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $\text{NA} = 0.6$.

Au vu de ce résultat, nous faisons dans la suite l'hypothèse que les diagrammes de rayonnement sont à symétrie circulaire (nous considérons que c'est en particulier le cas pour l'objet de taille $2 \times 2 \times 8 \mu\text{m}$). Nous pouvons alors calculer la puissance $P(\Omega)$ rayonnée par la cavité dans un cône d'angle solide Ω selon

$$\begin{aligned}
 P(\Omega) &= \int_{\Omega} \frac{dP(\Omega)}{d\Omega} d\Omega \\
 P(\Omega) &= \int_0^{\theta_{\text{max}}} \frac{dP(\Omega)}{d\Omega} 2\pi \sin(\theta) d\theta \\
 P(\Omega) &= -2\pi \int_0^{\theta_{\text{max}}} \frac{dP(\Omega)}{d\Omega} d\cos(\theta) .
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

La composante selon x du vecteur d'onde $\vec{k}$ vérifie $k_x = n k_0 \sin(\theta)$. Nous pouvons alors écrire

$$\cos(\theta) = \left[1 - \sin(\theta)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\cos(\theta) = \frac{(n^2 - k_x^2)^{\frac{1}{2}}}{n k_0},$$

et par conséquent,

$$d \cos(\theta) = \frac{-k_x}{n k_0 (n^2 - k_x^2)^{\frac{1}{2}}} dk_x. \quad (4.39)$$

Nous obtenons alors

$$P(\Omega) = \frac{2\pi}{n k_0} \int_0^{k_{x\max}} \frac{dP}{d\Omega}(k_x) \frac{k_x}{(n^2 - k_x^2)^{\frac{1}{2}}} dk_x. \quad (4.40)$$

En connaissant les diagrammes de rayonnement selon k_x d'un émetteur placé dans une cavité Fabry-Perot, nous pouvons connaître les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés par un système d'ouverture numérique $\text{NA} = n \sin(\theta_{\max}) = k_{x\max}/k_0$.

4.4.3 Diagrammes de rayonnement d'un émetteur de dimension axiale variable placé dans une cavité Fabry-Perot

Nous nous proposons, ici, pour une épaisseur de la cavité Fabry-Perot donnée ($L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ avec $\lambda_{\text{as}} = 660$ nm, ce qui correspond à une cavité de type *Cos*), d'étudier l'évolution des diagrammes de rayonnement Fwd-CARS et Epi-CARS, en fonction de la dimension axiale de l'émetteur placé dans la cavité. Contrairement à l'étude réalisée dans la partie 2.2.5, une seule dimension varie au cours de cette étude, celle qui est la plus affectée par l'anomalie de phase de Gouy. Les dimensions transverses de l'objet sont constantes ($2 \times 2 \mu\text{m}$) et son extension axiale varie entre 0 et $8 \mu\text{m}$. Quelle que soit la valeur de cette dernière, l'objet et les lasers d'excitation pompe et Stokes sont toujours centrés dans la cavité. Nous limitons ici la plage angulaire d'étude de sorte que k_x/k_0 est compris entre 0 et 0.6.

Nous commençons par représenter les diagrammes de rayonnement selon x de ce même objet en espace libre (figure 4.9) selon les directions Fwd (a) et Epi (b). La génération du signal Fwd-CARS en espace libre, conformément à ce que nous avons conclu dans la partie 2.2.5, est toujours constructif, quelle que soit la taille de l'objet. Le signal Epi-CARS, quant à lui, tend à décroître quand l'extension axiale de l'objet diminue. Cette décroissance s'accompagne de modulations périodiques de période $\lambda_{\text{as}}/2n$.

L'introduction de la cavité affecte fortement ces diagrammes. Tout d'abord, les diagrammes de rayonnement Fwd-CARS (c) et Epi-CARS (d) deviennent extrêmement directifs. En témoigne l'apparition de pics d'émission en incidence normale et autour des directions $k_x/k_0 = 0.35$ et $k_x/k_0 = 0.55$. Par ailleurs, la cavité ne semble pas affecter la nature constructive des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS. Ainsi, la force des pics en incidences normale et obliques augmente-t-elle avec l'extension axiale de l'objet.

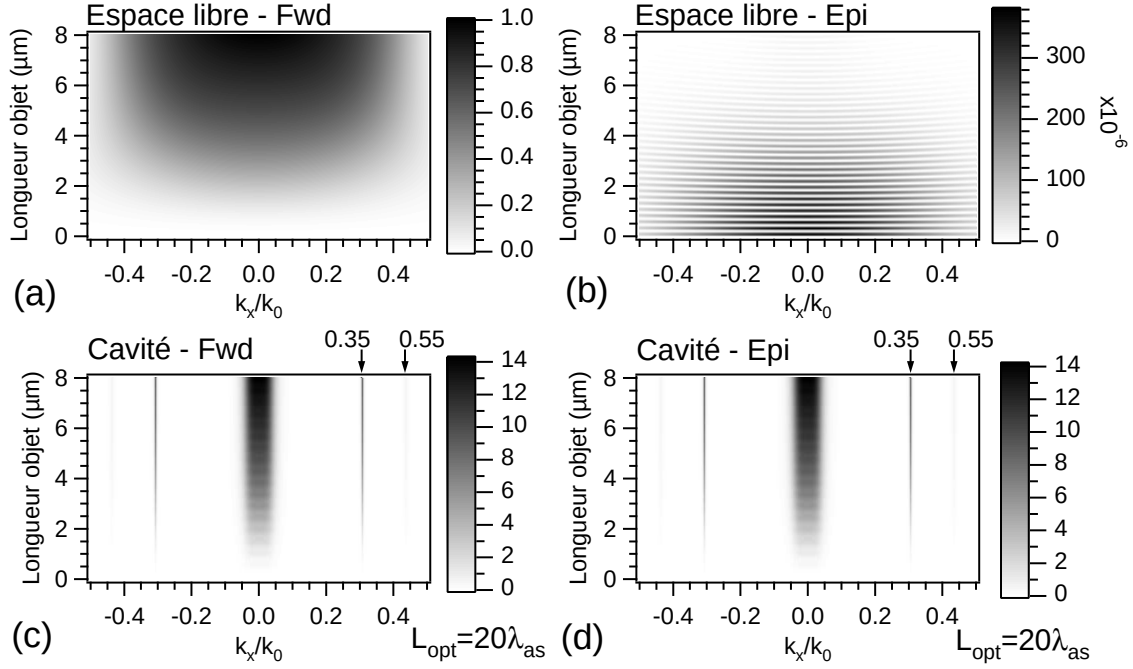


FIG. 4.9 – Influence de l'extension axiale d'un objet de dimensions transverses $2 \times 2 \mu\text{m}$ sur son diagramme de rayonnement anti-Stokes, selon l'axe k_x , selon qu'il émet en espace libre (a,b) ou en cavité (c,d). L'épaisseur optique de la cavité vaut $L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ avec $\lambda_{\text{as}} = 660 \text{ nm}$. Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $\text{NA} = 0.6$. Les diagrammes sont normalisés par rapport à l'intensité anti-Stokes générée par un objet de longueur $8 \mu\text{m}$ en incidence normale, dans la direction Fwd, en espace libre.

4.4.4 Flux des signaux générés par un émetteur de dimension axiale variable placé dans une cavité Fabry-Perot

La modification introduite par la cavité sur les diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS entraîne une grande variation des flux de signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés par des objectifs de microscope d'ouvertures numériques variables. Sur la figure 4.10, nous représentons les flux des signaux Fwd-CARS (a) et Epi-CARS (b) collectés par des objectifs d'ouvertures numériques comprises entre $\text{NA} = 0$ et $\text{NA} = 0.6$ en fonction de l'extension axiale de l'objet placé en espace libre. À extension axiale fixée, les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont d'autant mieux collectés que les ouvertures numériques de collection Fwd et Epi sont grandes. L'augmentation du flux de signal Fwd-CARS collecté, à ouverture numérique de collection Fwd constante, lorsque l'extension axiale de l'objet augmente, est due à la nature constructive du signal Fwd-CARS à mesure que le volume de l'objet augmente.

Lorsque l'objet est placé dans la cavité (figure 4.10 (c,d)), nous pouvons tirer deux conclusions majeures.

1. Pour une extension axiale de l'objet donnée, les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés à ouverture numérique de collection donnés sont égaux et sont exaltés par rapport aux signaux collectés en espace libre. L'exaltation du flux de signal Epi-CARS par la cavité est beaucoup plus grande que celle du flux de signal Fwd-CARS car

4.4. DIAGRAMMES DE RAYONNEMENT ET EXALTATION DU SIGNAL ANTI-STOKES EN CAVITÉ EN FONCTION DE LA TAILLE DE L'ÉMETTEUR

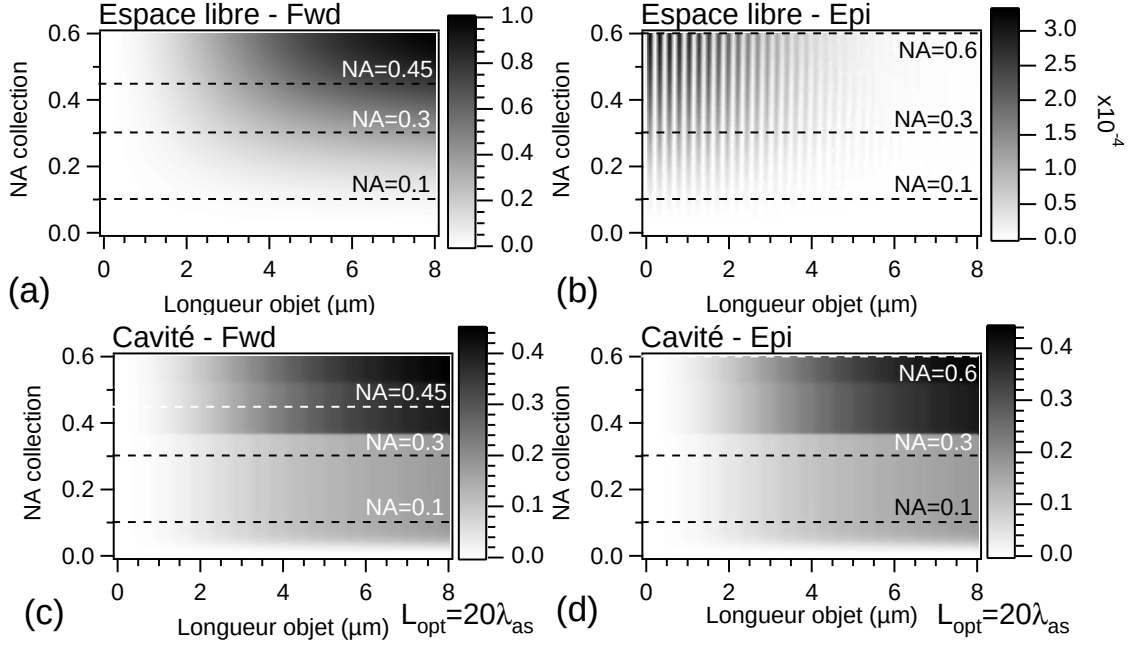


FIG. 4.10 – Flux des signaux Fwd-CARS (a,c) et Epi-CARS (b,d) collectés en fonction de l'ouverture numérique (NA) de collection et de l'extension axiale de l'objet. Celui-ci est placé en espace libre (a,b) ou dans une cavité Fabry-Perot (c,d). Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $NA=0.6$. Les flux sont normalisés par rapport au flux de signal Fwd-CARS collecté en espace libre par un objectif d'ouverture numérique $NA=0.6$. L'épaisseur optique de la cavité vaut $L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ avec $\lambda_{\text{as}} = 660 \text{ nm}$.

le flux de signal Epi-CARS (b) est beaucoup plus petit que le flux de signal Fwd-CARS (a) en espace libre.

- De même qu'en espace libre, les flux des signaux Fwd-CARS (c) et Epi-CARS (d) augmentent quand les ouvertures numériques de collection Fwd et Epi augmentent. Cependant, ces augmentations de flux de signaux détectés se font maintenant par à-coups. Nous pouvons ainsi distinguer sur les figures 4.10 (c,d) trois bandes horizontales, délimitées par des valeurs de l'ouverture numérique de collection valant approximativement $NA=0.35$ et $NA=0.55$. Si nous réexaminons la figure 4.9 (c,d), nous apercevons des pics de signal Fwd-CARS et Epi-CARS pour les incidences $k_x/k_0 = \pm 0.35$ et $k_x/k_0 = \pm 0.55$. La structure des diagrammes de rayonnement (en anneaux) des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité fait que pour détecter, à extension axiale de l'objet constante, un même flux de signal Fwd-CARS (ou Epi-CARS), nous pouvons utiliser des objectifs d'ouvertures numériques différentes.

À titre d'illustration, nous traçons, sur la figure 4.11, l'évolution des flux des signaux Fwd-CARS (a,c,e) et Epi-CARS (b,d,f), collectés par trois ouvertures numériques de collection différentes ($NA=0.45$, $NA=0.3$ ou $NA=0.1$), avec l'extension axiale de l'objet (ces courbes correspondent aux coupes réalisés selon les traits pointillés sur la figure 4.10), lorsque l'objet est placé en espace libre (courbes grises pleines) ou dans la cavité (courbes noires pleines). Ces

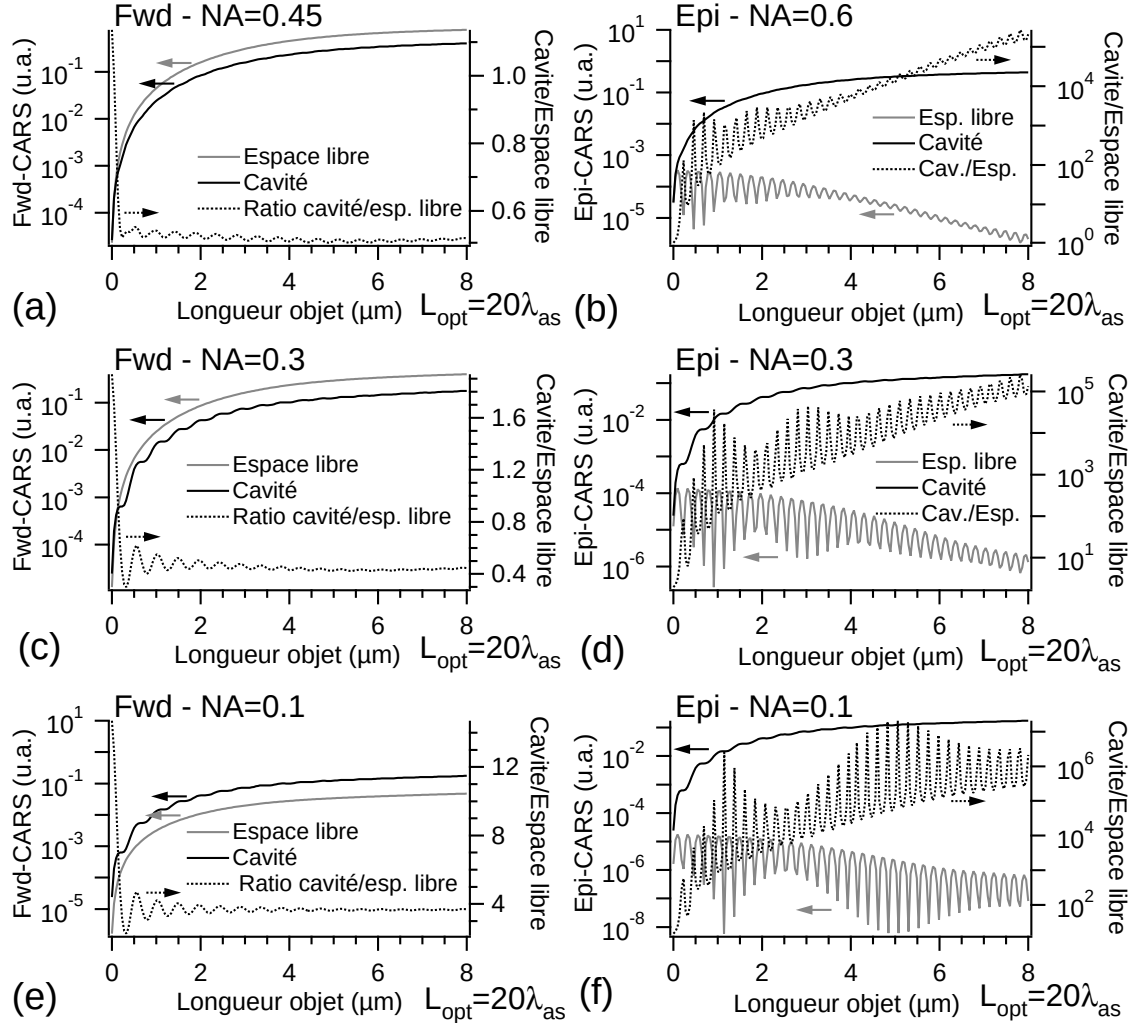


FIG. 4.11 – Flux des signaux Fwd-CARS (a,c,e) et Epi-CARS (b,d,f) collectés en fonction de l'extension axiale de l'objet pour plusieurs valeurs de l'ouverture numérique (NA) de collection. Les courbes correspondent aux coupes le long des traits pointillés sur la figure 4.10. Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.6$. Les flux sont normalisés par rapport au flux de signal Fwd-CARS collecté en espace libre par un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.6$. Le rapport du flux collecté en sortie de cavité sur le flux collecté en espace libre, pour une ouverture numérique donnée, est donné par les lignes pointillées. L'épaisseur optique de la cavité vaut $L_{opt} = 20\lambda_{as}$ avec $\lambda_{as} = 660$ nm.

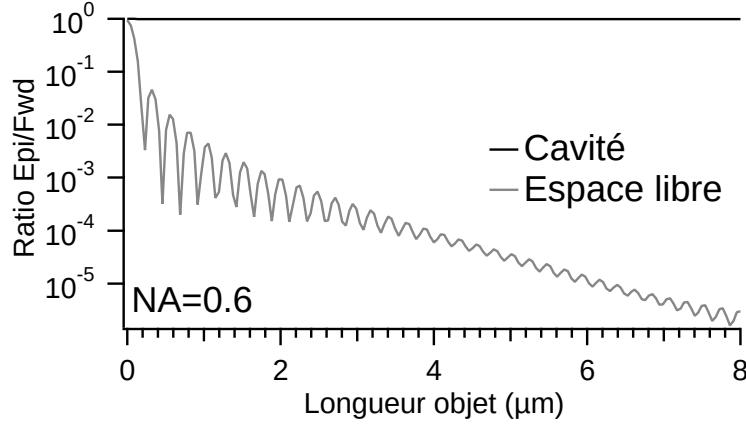


FIG. 4.12 – Évolution du ratio des flux des signaux Epi-CARS sur Fwd-CARS collectés par des objectifs d'ouverture numérique $NA=0.6$, en fonction de l'extension axiale de l'objet (de dimensions transverses $2 \times 2 \mu\text{m}$) lorsque les signaux sont générés en espace libre (trait gris) ou dans une cavité Fabry-Perot (trait noir). Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $NA=0.6$.

courbes sont différentes lorsque l'objet est placé en espace libre. Néanmoins, lorsqu'il est placé dans la cavité, nous remarquons que les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés en fonction de l'extension axiale de l'objet sont les mêmes pour des ouvertures numériques de collection $NA=0.3$ et $NA=0.1$. Ces courbes se trouvent en effet sur la même "bande" (comprise entre $NA=0$ et $NA=0.35$). Le fait de passer à la bande adjacente transforme la dépendance du flux de signal collecté (Fwd-CARS ou Epi-CARS) en fonction de l'extension axiale de l'objet. Bien sûr, comme les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés en espace libre varient continûment avec l'ouverture numérique de collection, l'exaltation attendue des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés générés dans la cavité par rapport à ceux générés en espace libre est une fonction décroissante de l'ouverture numérique de collection (environ égale à 0.5 pour un objectif de collection du signal Fwd-CARS d'ouverture numérique $NA=0.45$, 0.5 lorsque $NA=0.3$ et 4 lorsque $NA=0.1$, pour une longueur d'objet égale à $8 \mu\text{m}$). Pour de fortes ouvertures numériques de collection ($NA=0.45$ et $NA=0.6$ ici), la cavité ne fait que redistribuer équitablement l'énergie émise en espace libre dans les directions Epi et Fwd.

Par ailleurs, quelle que soit la taille de l'objet et l'ouverture numérique de collection, l'exaltation du flux de signal Epi-CARS (courbes pointillées sur la figure 4.11) collecté est beaucoup plus forte que l'exaltation du flux de signal Fwd-CARS collecté (par rapport à l'émission de ces signaux en espace libre). En effet, les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité sont identiques, ce qui n'est pas le cas en espace libre (le signal Fwd-CARS y est beaucoup plus fort que le signal Epi-CARS). Quelle que soit l'ouverture numérique de collection du signal Epi-CARS, l'exaltation exhibe des oscillations période $\lambda_{as}/2$. Les pics d'exaltation observés coïncident avec les creux du signal Epi-CARS collecté en espace libre.

De la même manière que nous l'avons fait en microscopie (voir la partie 2.2.5), nous pouvons calculer le rapport des flux des signaux Epi-CARS sur Fwd-CARS collectés en fonction de l'extension axiale de l'objet placé dans la cavité. Les résultats sont présentés sur la fi-

gure 4.12 (ligne noire) et comparés avec le rapport obtenu lorsque les signaux sont générés en espace libre (ligne grise). Lorsque les signaux sont générés en espace libre, le rapport décroît de manière non-monotone lorsque l'extension axiale de l'objet augmente. Il est par ailleurs pseudo-périodique de période $\lambda_{as}/2n$. Quand les signaux sont générés dans la cavité, comme nous venons de la voir précédemment, les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont identiques, de telle sorte que le ratio est constant et vaut 1. Quel que soit l'objet étudié, la cavité présente donc l'avantage de rendre la détection Fwd-CARS inutile (puisque nous obtenons un signal de valeur identique en Epi). Néanmoins, nous perdons la spécificité de la détection Epi vis-à-vis des petits objets et des interfaces [55].

En conclusion, nous venons de voir que, pour des objets de taille variables, l'introduction d'une cavité Fabry-Perot permet d'exalter le signal émis dans la direction Epi. En ce qui concerne l'émission Fwd-CARS, nous observons une exaltation uniquement pour de faibles ouvertures numériques de collection. Pour de fortes ouvertures numériques de collection, l'exaltation est réduite à 0.5 environ. Par ailleurs, elle permet de collecter efficacement le signal en Epi. Cette possibilité permet de simplifier la collection du signal CARS. Par ailleurs, la cavité offre la possibilité de collecter les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS avec des objectifs de microscope de plus faibles ouvertures numériques que ceux utilisés lorsque les signaux sont émis en espace libre⁹.

4.5 Diagrammes de rayonnement des signaux anti-Stokes générés dans une cavité Fabry-Perot en fonction de l'épaisseur de la cavité

4.5.1 Épaisseur optique de la cavité et pics d'émission angulaires

L'étude précédente nous a permis de comprendre la modification de la construction des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS en fonction de la taille de l'objet émetteur, lorsque celui-ci est placé dans une cavité Fabry-Perot. Elle a été réalisée pour une épaisseur optique fixée. Pour une taille d'objet donnée, une variation de l'épaisseur optique de la cavité entraîne une modification des diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS. Nous savons en effet qu'une cavité Fabry-Perot d'épaisseur mécanique e admet des résonances à la longueur d'onde anti-Stokes dans une direction qui forme un angle θ avec l'axe optique lorsque la condition

$$\frac{2\pi ne}{\lambda_{as}} \cos(\theta) - 2\varphi_{\text{réfl.}}(\theta) = m\pi \quad (4.41)$$

est réalisée, où m est un nombre entier relatif. Cette relation peut être mise sous la forme

$$\cos(\theta) = \frac{\lambda_{as}}{ne} \left[\frac{m}{2} + \frac{\varphi_{\text{réfl.}}(\theta)}{\pi} \right]. \quad (4.42)$$

Cette relation nous montre simplement que lorsque l'épaisseur mécanique e de la cavité augmente, le nombre d'angles d'incidences θ de la cavité, pour lesquels il y a résonance

⁹Cette possibilité est surtout avantageuse pour la détection du signal Fwd-CARS, découplée de l'excitation CARS. Pour le signal Epi-CARS, l'ouverture numérique de collection est fixée par l'objectif d'excitation.

4.5. DIAGRAMMES DE RAYONNEMENT DES SIGNAUX ANTI-STOKES GÉNÉRÉS DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA CAVITÉ

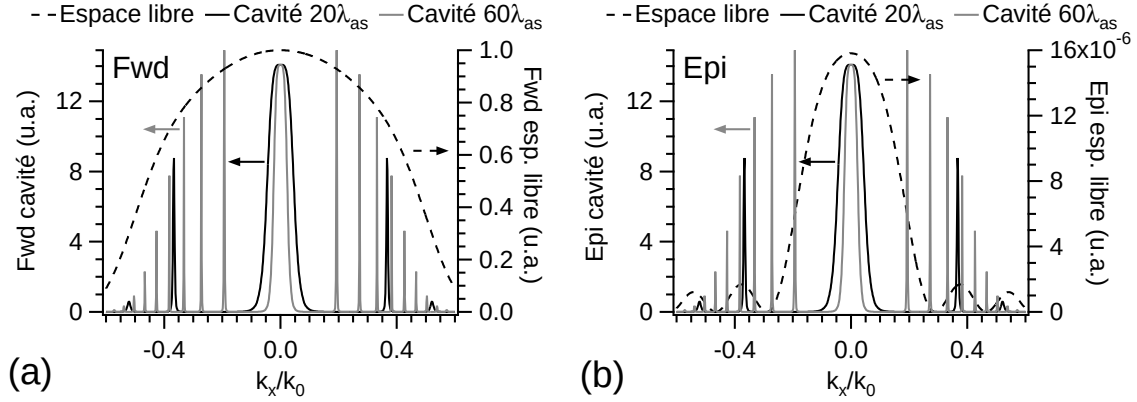


FIG. 4.13 – Modification des diagrammes de rayonnement selon l'axe k_x des signaux (a) Fwd-CARS et (b) Epi-CARS par une cavité Fabry-Perot d'épaisseur optique $L_{opt} = 20\lambda_{as}$ (trait noir) ou $60\lambda_{as}$ (trait gris) avec $\lambda_{as} = 660$ nm. Comparaison avec le rayonnement en espace libre (trait hachuré). Les lasers pompe et Stokes sont focalisés au centre de la cavité ($z_{foc} = 0$). Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.6$. Les diagrammes sont normalisés par rapport au signal Fwd-CARS généré en incidence normale en espace libre.

de la cavité, augmente.

À titre d'exemple, nous montrons sur la figure 4.13, la modification des diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS (a) et Epi-CARS (b) générés par un objet d'extensions transverses $2 \times 2 \mu\text{m}$ et axiale $8 \mu\text{m}$, centré dans une cavité Fabry-Perot dont l'épaisseur optique vaut $20\lambda_{as}$ ou $60\lambda_{as}$, avec $\lambda_{as} = 660$ nm. Nous considérerons uniquement cet objet dans le reste de ce chapitre, car il contient le volume d'excitation (voir la figure 4.7) lorsque les lasers pompe et Stokes sont focalisés dans la cavité à travers un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.6$. Par ailleurs, nous considérons que les lasers d'excitation pompe et Stokes sont toujours centrés sur cet objet de sorte que le volume d'excitation est contenu dans cet objet. Par la suite, nous pourrions dire de manière équivalente que l'objet ou le volume d'excitation est centré (ou décentré) dans la cavité. La valeur du décentrage z_{foc} de l'objet dans la cavité sera par conséquent la valeur du décentrage des faisceaux pompe et Stokes dans la cavité. Dans les directions Fwd et Epi, nous observons que la cavité d'épaisseur optique $60\lambda_{as}$ supporte angulairement plus de pics d'émission que la cavité d'épaisseur optique $20\lambda_{as}$ (aussi bien dans la direction Fwd qu'Epi). Par ailleurs, la largeur angulaire des pics de signal Fwd-CARS est d'autant plus grande que l'épaisseur optique de la cavité est faible¹⁰.

4.5.2 Désaccord de l'épaisseur optique de la cavité à la résonance et diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS

Nous étudions ici l'évolution des diagrammes de rayonnement, selon la direction x , des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés par un objet d'extension transverse $2 \times 2 \mu\text{m}$ et axiale $8 \mu\text{m}$ pour une gamme d'épaisseurs optiques de la cavité. Précisons que pour chaque diagramme de rayonnement, l'objet émetteur est centré dans la cavité. En particulier, nous

¹⁰Nous reviendrons plus en détail sur la structure particulière des diagrammes de rayonnement du signal Epi-CARS.

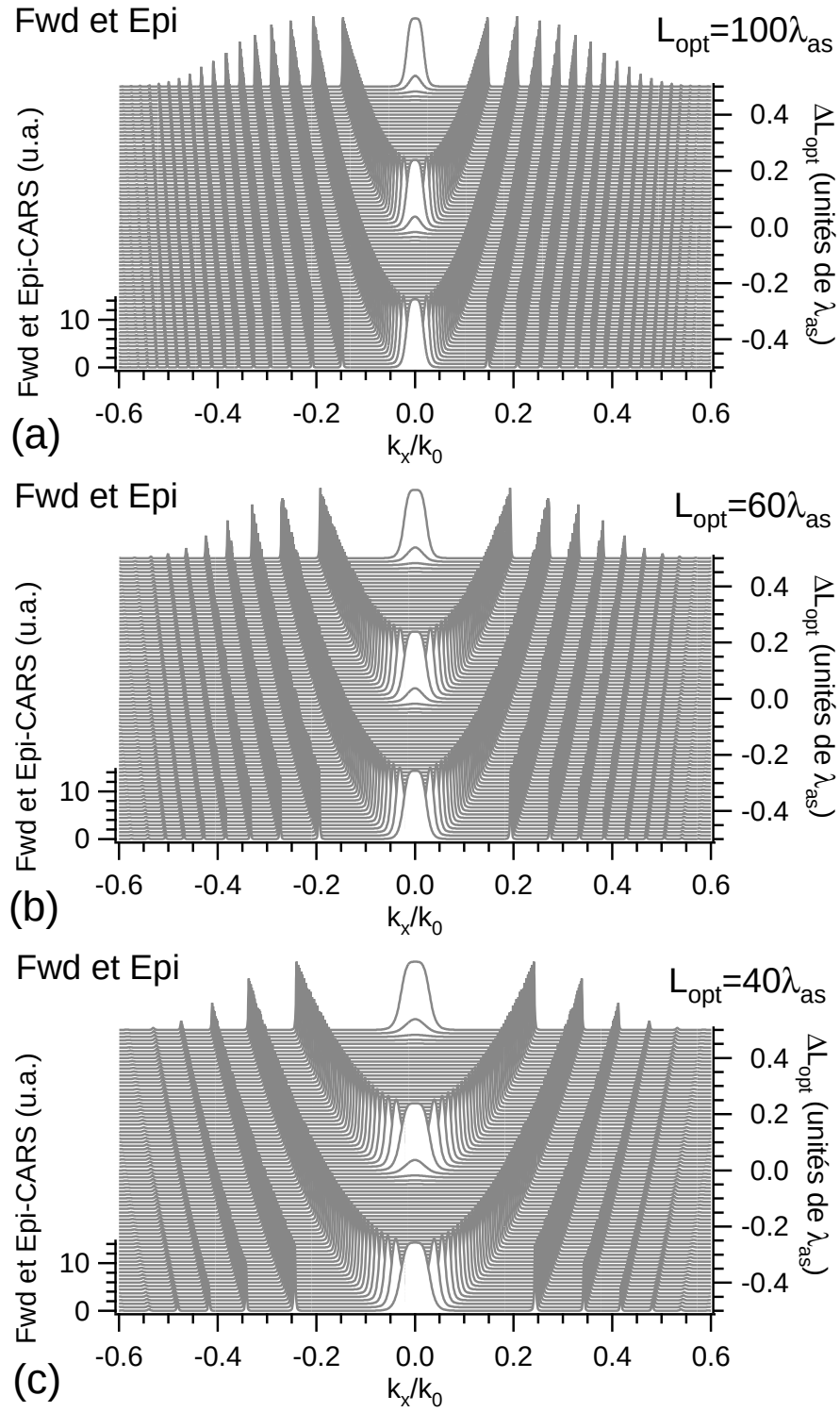


FIG. 4.14 – Cette figure se poursuit sur la figure 4.15.

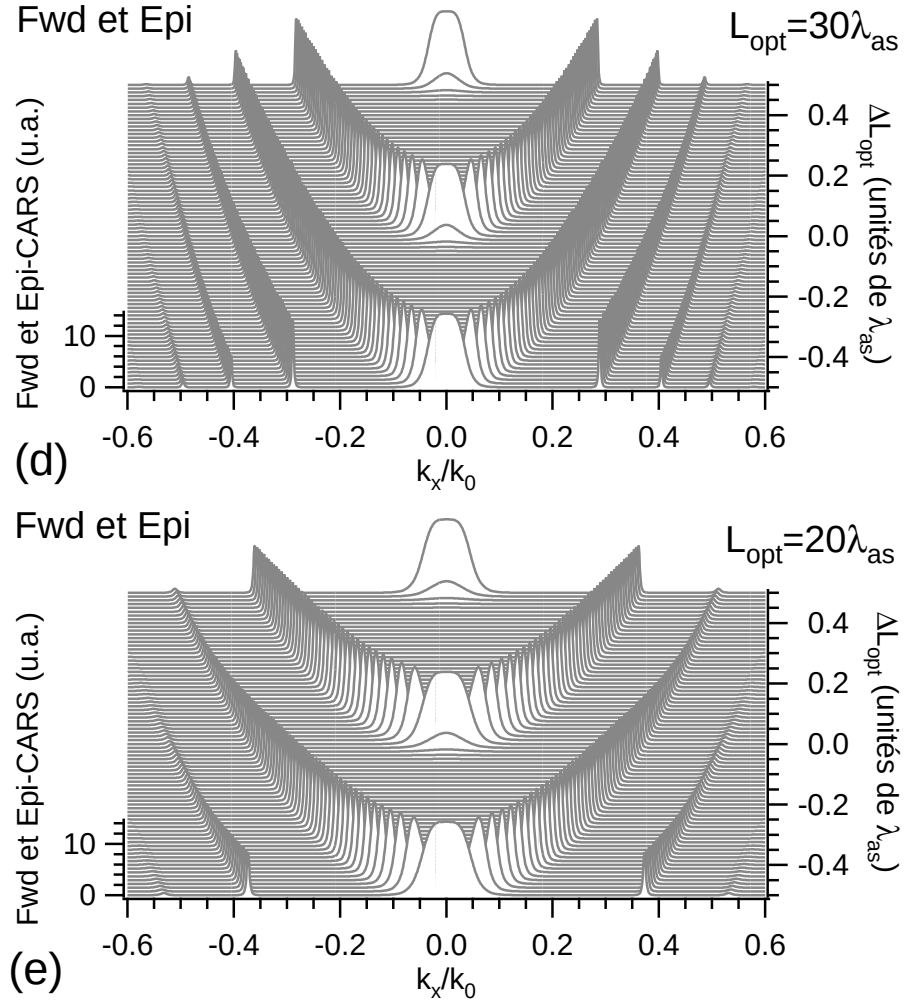


FIG. 4.15 – Variation des diagrammes de rayonnement théoriques Fwd et Epi de la cavité Fabry-Perot selon k_x en fonction du désaccord ΔL_{opt} de l'épaisseur optique par rapport à l'épaisseur optique de référence L_{opt} : $L_{\text{opt}} = 100\lambda_{\text{as}}$ (a), $60\lambda_{\text{as}}$ (b), $40\lambda_{\text{as}}$ (c), $30\lambda_{\text{as}}$ (d) et $20\lambda_{\text{as}}$ (e), avec $\lambda_{\text{as}} = 660 \text{ nm}$. Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $\text{NA} = 0.6$. Les diagrammes sont normalisés par rapport à l'intensité anti-Stokes générée en incidence normale, dans la direction Fwd, en espace libre.

4.5. DIAGRAMMES DE RAYONNEMENT DES SIGNAUX ANTI-STOKES GÉNÉRÉS DANS UNE
CAVITÉ FABRY-PEROT EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA CAVITÉ

Épaisseur optique L_{opt} de la cavité (μm)	13.2 ($20\lambda_{\text{as}}$)	19.8 ($30\lambda_{\text{as}}$)	26.4 ($40\lambda_{\text{as}}$)	39.6 ($60\lambda_{\text{as}}$)	66 ($100\lambda_{\text{as}}$)
Fwd-CARS (NA= 0.45)	2	3	4	6	10
Epi-CARS (NA= 0.6)	3	4	6	10	17

TAB. 4.2 – Nombre d’anneaux collectés (y compris le pic en incidence normale) en sortie de cavité Fabry-Perot dans les directions Fwd et Epi en fonction de l’épaisseur optique nominale L_{opt} de la cavité. Les ouvertures numériques de collection dans les directions Fwd et Epi valent respectivement NA= 0.45 et NA= 0.6 et $\lambda_{\text{as}} = 660$ nm.

cherchons à savoir comment ils évoluent lorsque les épaisseurs optiques de la cavité varient autour de leurs valeurs nominales. Sur les figures 4.14 et 4.15, nous représentons l’évolution de ces diagrammes de rayonnement, sur la plage $k_x/k_0 \in [-0.6; 0.6]$ lorsque l’épaisseur optique de la cavité varie autour de $100\lambda_{\text{as}}$ (a), $60\lambda_{\text{as}}$ (b), $40\lambda_{\text{as}}$ (c), $30\lambda_{\text{as}}$ (d) ou $20\lambda_{\text{as}}$ (f), avec $\lambda_{\text{as}} = 660$ nm. Dans chaque cas, le désaccord de l’épaisseur optique ΔL_{opt} de la cavité, par rapport à l’épaisseur optique nominale L_{opt} , varie de $-0.5\lambda_{\text{as}}$ à $0.5\lambda_{\text{as}}$. Sur la plage d’étude, la cavité exhibe trois résonances en incidence normale pour $\Delta L_{\text{opt}} = -0.5\lambda_{\text{as}}$, $\Delta L_{\text{opt}} = 0$ et $\Delta L_{\text{opt}} = 0.5\lambda_{\text{as}}$. Les diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS possèdent des propriétés différentes.

Les diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS exhibent un pic en incidence normale pour chaque résonance, quelle que soit l’épaisseur optique nominale L_{opt} de la cavité, c’est-à-dire pour $\Delta L_{\text{opt}} = -0.5\lambda_{\text{as}}$, $\Delta L_{\text{opt}} = 0$ et $\Delta L_{\text{opt}} = 0.5\lambda_{\text{as}}$. Par ailleurs, le nombre de pics des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sur la plage angulaire d’étude ($k_x/k_0 \in [-0.6; 0.6]$) est une fonction croissante de l’épaisseur optique de la cavité. Dans le tableau 4.2, nous donnons le nombre d’anneaux collectés sur une ouverture numérique NA= $k_x/k_0 = 0.45$ en fonction de l’épaisseur optique nominale de la cavité¹¹.

4.5.3 Exaltation des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS par une cavité Fabry-Perot

Maintenant que nous connaissons les diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS, générés dans la cavité par notre objet modèle, en fonction de l’épaisseur optique de la cavité, nous nous intéressons aux flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés en fonction des ouvertures numériques des objectifs de collection. Comme dans la partie 4.4.4, nous dérivons les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS à partir des diagrammes de rayonnement selon la direction x en supposant ces derniers à symétrie circulaire. En particulier, nous quantifierons les exaltations des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS lorsqu’ils sont générés dans la cavité par rapport aux flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS lorsqu’ils sont générés en espace libre.

¹¹Un anneau collecté sur l’ouverture numérique NA= $k_x/k_0 = 0.45$ correspond à deux pics générés sur la plage $[-0.45; 0.45]$, excepté pour le pic émis en incidence normale

4.5. DIAGRAMMES DE RAYONNEMENT DES SIGNAUX ANTI-STOKES GÉNÉRÉS DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA CAVITÉ

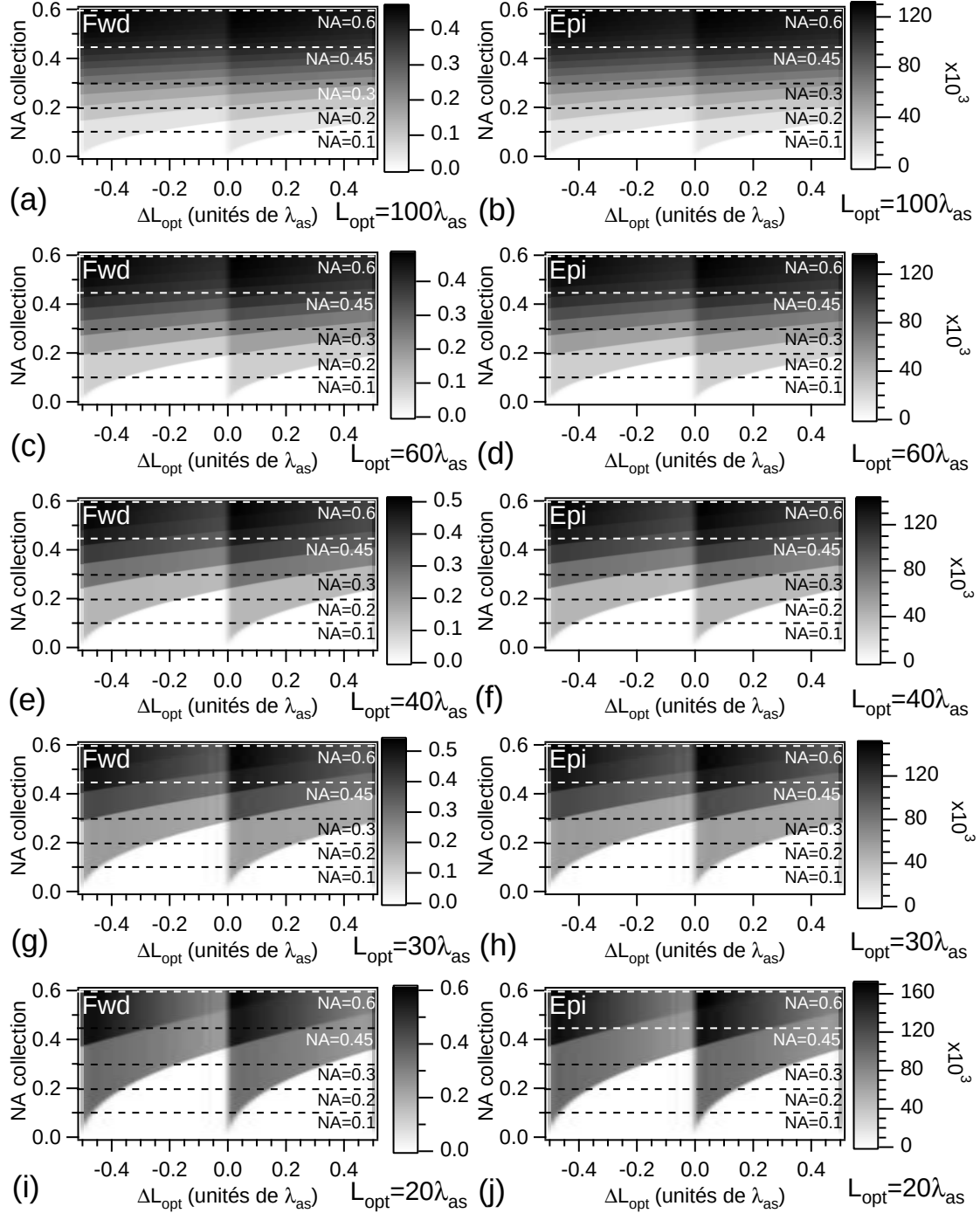


FIG. 4.16 – Exaltation théorique, pour les signaux Epi-CARS et Fwd-CARS, de la cavité Fabry-Pérot par rapport à l'espace libre en fonction du désaccord ΔL_{opt} de l'épaisseur optique de la cavité par rapport à l'épaisseur optique nominale L_{opt} , et de l'ouverture numérique (NA) de collection. $\lambda_{\text{as}} = 660$ nm. Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique NA= 0.6. L'exaltation est calculée en intégrant, sur l'ouverture de collection NA, le flux de signal Fwd-CARS ou Epi-CARS en sortie de cavité et en le comparant au flux de signal Fwd-CARS ou Epi-CARS collecté en espace libre avec des objectifs de microscope d'ouverture numérique NA= 0.6.

Nous représentons sur la figure 4.16 les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés en fonction de ΔL_{opt} et de l'ouverture numérique de collection NA, pour plusieurs épaisseurs optiques nominales L_{opt} . Deux points particuliers doivent retenir notre attention.

1. Pour des ouvertures numériques de collection fixées, à mesure que l'épaisseur optique de la cavité diminue, le facteur d'exaltation des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés augmente (au voisinage des maxima des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS) ou diminue (au voisinage des minima des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS).
2. Pour des ouvertures numériques de collection fixées, les modulations des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS (c'est-à-dire les rapports du maximum sur le minimum des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS) augmentent à mesure que l'épaisseur de la cavité diminue (nous donnons les valeurs de ces modulations dans le tableau 4.3). Ceci est dû au fait que, pour des cavités de faibles épaisseurs optiques, le nombre d'anneaux collectés sur une ouverture numérique donnée est plus faible que pour des cavités de plus grandes épaisseurs optiques (voir le tableau 4.2). Pour toutes les épaisseurs optiques nominales L_{opt} de la cavité, les modulations des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés sont périodiques de période $\lambda_{\text{as}}/2n$, en accord avec la périodicité observée précédemment sur leur diagrammes de rayonnement.

Afin d'affiner l'analyse précédente, nous traçons sur la figure 4.17 les exaltations des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés en fonction du désaccord ΔL_{opt} de l'épaisseur optique de la cavité pour plusieurs épaisseurs optiques nominales L_{opt} de la cavité et ouvertures numériques de collection (selon les lignes hachurées sur la figure 4.16). Nous pouvons ajouter trois observations à celles faites précédemment.

1. Quelle que soit l'ouverture numérique de collection du flux de signal Epi-CARS, pour les épaisseurs nominales L_{opt} étudiées, celui-ci est toujours exalté. Pour le flux de signal Fwd-CARS, une exaltation n'est observée que pour de faibles ouvertures numériques de collection. Les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS étant identiques, le facteur d'exaltation du signal Epi-CARS est beaucoup plus important que celui du signal Fwd-CARS, car en l'espace libre, le signal Epi-CARS est très faible devant le signal Fwd-CARS.
2. Pour toute épaisseur de la cavité, les pics de signal observés autour de chaque résonance en incidence normale de la cavité ($\Delta L_{\text{opt}} = -0.5\lambda_{\text{as}}$, $\Delta L_{\text{opt}} = 0$ et $\Delta L_{\text{opt}} = 0.5\lambda_{\text{as}}$) ne sont pas symétriques. Le front des pics est plus raide du côté des faibles épaisseurs de cavité que du côté des grandes épaisseurs. Nous pouvons expliquer ce phénomène de la manière suivante. Si l'épaisseur de la cavité est légèrement inférieure à une épaisseur pour laquelle la cavité est résonante en incidence normale, nous n'observons pas de pic en incidence normale, ni pour des angles d'incidence adjacents (voir les figures 4.14 et 4.15), de sorte que le flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS est faible. Lorsque l'épaisseur de la cavité augmente, la résonance en incidence normale est atteinte, un pic apparaît en incidence normale et les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS augmentent brusquement. Lorsque l'épaisseur optique de la cavité augmente, le pic en incidence normale disparaît mais il se décale vers des angles d'incidence proches de l'incidence normale. Suivant l'ouverture numérique de collection, ce pic est collecté (sur une plage de ΔL_{opt} qui augmente avec l'ouverture numérique de collection) avant de sortir de l'angle d'acceptance. L'asymétrie des pics est d'autant plus marquée que l'ouverture numérique de collection des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS est grande.

4.5. DIAGRAMMES DE RAYONNEMENT DES SIGNAUX ANTI-STOKES GÉNÉRÉS DANS UNE CAVITÉ FABRY-PEROT EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA CAVITÉ

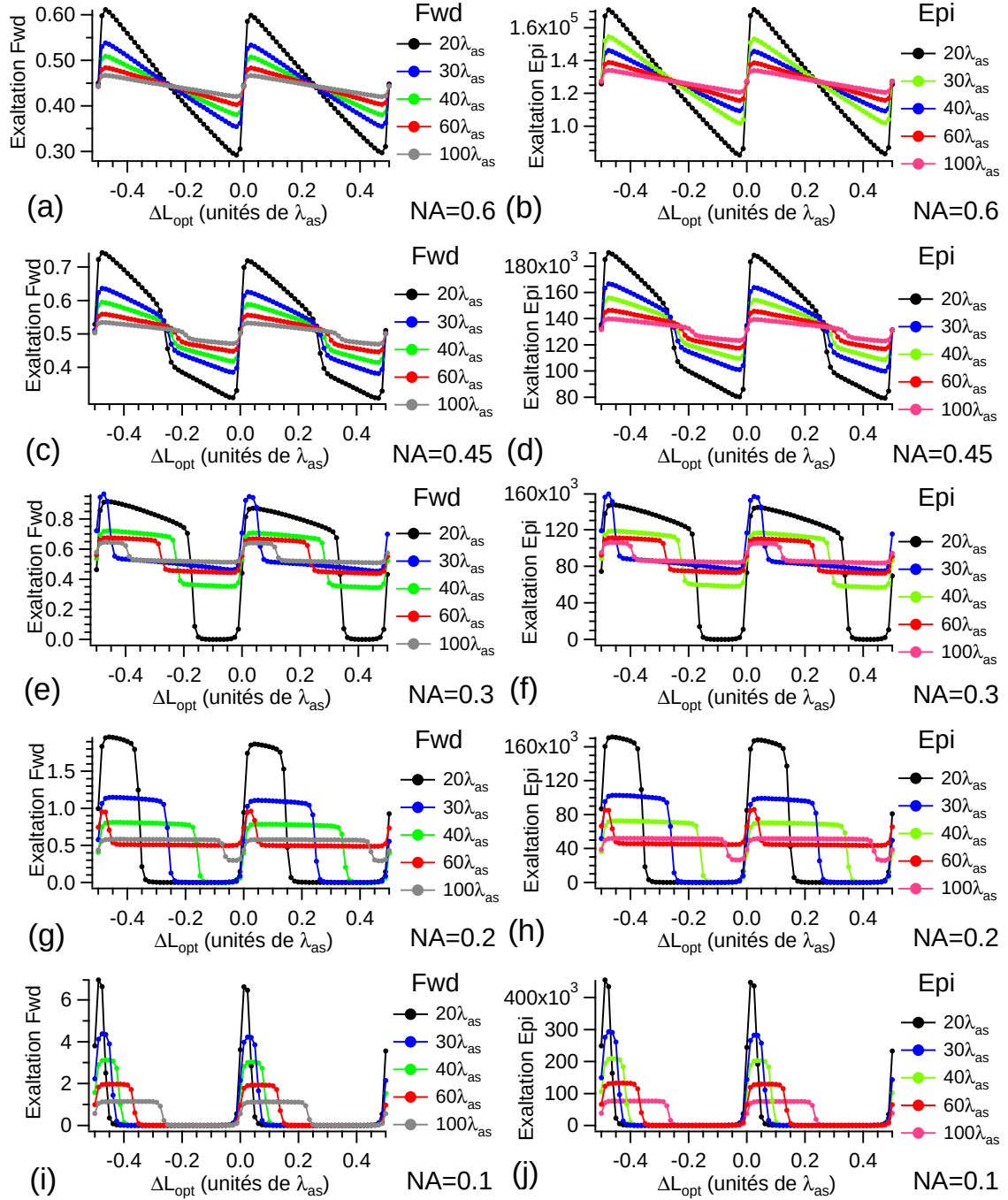


FIG. 4.17 – Exaltation théorique, pour les flux des signaux Epi-CARS et Fwd-CARS, de la cavité Fabry-Perot par rapport à l'espace libre en fonction du désaccord ΔL_{opt} de l'épaisseur optique de la cavité par rapport à l'épaisseur optique nominale L_{opt} pour plusieurs valeurs de l'ouverture numérique de collection (correspondant aux traits pointillés sur la figure Fig 4.16). Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique $\text{NA} = 0.6$. La normalisation se fait par rapport aux flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS (selon le cas) en espace libre collectés avec un objectif de même ouverture numérique.

4.6. INFLUENCE DU DÉCENTRAGE DU VOLUME D'EXCITATION DANS LA CAVITÉ FABRY-PEROT SUR LES DIAGRAMMES DE RAYONNEMENT DU SIGNAL ANTI-STOKES

Épaisseur optique L_{opt} de la cavité (μm)	13.2 ($20\lambda_{\text{as}}$)	19.8 ($30\lambda_{\text{as}}$)	26.4 ($40\lambda_{\text{as}}$)	39.6 ($60\lambda_{\text{as}}$)	66 ($100\lambda_{\text{as}}$)
Fwd-CARS (NA= 0.45)	2.40	1.65	1.42	1.25	1.16
Epi-CARS (NA= 0.6)	2.05	1.51	1.33	1.20	1.11

TAB. 4.3 – Modulation théorique des signaux Fwd et Epi-CARS (ratio du maximum sur le minimum de signal), lorsque l'épaisseur optique de la cavité Fabry-Perot varie, en fonction de l'épaisseur optique nominale L_{opt} de la cavité. Les ouvertures numériques de collection dans les directions Fwd et Epi valent respectivement NA= 0.45 et NA= 0.6 et $\lambda_{\text{as}} = 660$ nm.

3. Les pics des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS ne sont pas strictement confondus avec les résonances en incidence normale de la cavité ($\Delta L_{\text{opt}} = -0.5\lambda_{\text{as}}$, $\Delta L_{\text{opt}} = 0$ et $\Delta L_{\text{opt}} = 0.5\lambda_{\text{as}}$). Néanmoins, si l'ouverture numérique de collection tend vers NA= 0, les pics ont tendance à se confondre avec les résonances en incidence normale de la cavité (voir la figure 4.17 (i,j)).
4. Plus les ouvertures numériques de collection sont faibles, plus les facteurs d'exaltation des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont importants (si nous comparons ces flux avec les flux des signaux générés en espace libre avec une ouverture numérique de collection identique). Dans le même temps, les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS en fonction du désaccord ΔL_{opt} sont de plus en plus piqués. Ceci est directement lié au nombre d'anneaux collectés sur une ouverture numérique de collection donnée. Ceci est aussi vrai lorsque, pour une ouverture numérique de collection donnée, l'épaisseur optique de la cavité diminue.

En résumé, pour un objet donné, l'introduction d'une cavité Fabry-Perot permet d'exalter le flux de signal Epi-CARS. En ce qui concerne le signal Fwd-CARS, celle-ci n'a lieu que pour de faibles ouvertures numériques de collection. Les exaltations attendues sont plus importantes lorsque l'épaisseur de la cavité est faible. Néanmoins, dans ce cas, les modulations des flux des signaux sont plus importantes, c'est-à-dire que pour une ouverture numérique de collection donnée, les flux de signaux collectés sont plus sensibles aux fluctuations de l'épaisseur optique de la cavité. Ces fluctuations peuvent être liées aux fluctuations mécaniques de la cavité ou aux inhomogénéités d'indice de réfraction de l'objet émetteur. Il s'agit de trouver un bon compromis entre l'exaltation du signal désirée et la stabilité dans le temps des flux des signaux collectés et détectés.

4.6 Influence du décentrage du volume d'excitation dans la cavité Fabry-Perot sur les diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes

L'étude précédente a été réalisée en considérant que l'objet émetteur était centré dans la cavité. Nous voulons maintenant étudier l'influence du décentrage de cet objet dans la cavité sur les diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS, ainsi que sur leurs

flux collectés. Nous montrerons dans cette partie que le décentrage de l'objet dans une cavité d'épaisseur optique fixée n'affecte pas les diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS.

4.6.1 Influence du décentrage de l'objet dans une cavité d'épaisseur optique fixée

Nous considérons un objet d'extension transverse $2 \times 2 \mu\text{m}$ et axiale $8 \mu\text{m}$, que nous plaçons dans une cavité d'épaisseur optique fixée $L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ (cavité de type *Cos*). Nous étudions maintenant l'influence de son décentrage dans la cavité sur les diagrammes de rayonnement, selon la direction x , des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS. Nous faisons varier la valeur z_{foc} du décentrage entre $z_{\text{foc}} = 0$ (objet centré) et $z_{\text{foc}} = \lambda_{\text{as}}/2n$. Comme nous avons pu le mentionner dans la partie 4.5.1, le volume d'excitation (et par conséquent les faisceaux pompe et Stokes) étant toujours centré sur l'objet, la valeur de z_{foc} est également la valeur du décentrage du volume d'excitation dans la cavité.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.18 (a,b). Nous observons que le diagramme de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS ne varient pas lorsque le décentrage z_{foc} du volume d'excitation varie. Ceci est dû au fait que l'extension axiale de l'objet est supérieure à la période du champ stationnaire (de période $\lambda_{\text{as}}/2n$) dans la cavité. Lorsque l'on travaille avec un objet dont la taille est plus importante que le volume d'excitation, la position des faisceaux excitateurs et de l'objet n'influe pas sur les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés.

4.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude théorique de la modification des propriétés d'émission du signal anti-Stokes par une cavité Fabry-Perot plane, en employant la méthode des "dipôles images". À partir de ce modèle, nous avons pu développer les expressions d'une polarisation non-linéaire induite équivalente, responsable de l'émission du champ anti-Stokes en incidence normale dans la cavité. Ceci nous a permis de comprendre la manière dont la cavité modifie les propriétés émissives du signal anti-Stokes à partir de l'étude de la génération du signal anti-Stokes en espace libre, réalisée dans le chapitre 2. Nous illustrons une nouvelle fois ici la manière dont une structure résonante modifie les propriétés d'émission photonique.

Tout d'abord, nous avons démontré que, quelle que soit son épaisseur, la cavité Fabry-Perot symétrise les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés. Nous observons une exaltation systématique du signal Epi-CARS. Le signal Fwd-CARS n'est exalté que lorsqu'il est collecté par un objectif de faible ouverture numérique. L'exaltation du signal Fwd-CARS varie entre 0.6 et 7 suivant l'épaisseur de la cavité et l'ouverture numérique de l'objectif de collection. Dû au très faible signal Epi-CARS émis en espace libre, le coefficient d'exaltation du signal Epi-CARS collecté en cavité est 10^5 à 3×10^5 fois plus élevé que le coefficient d'exaltation du signal Fwd-CARS collecté en cavité. La cavité permet ainsi de mettre en place une détection Epi uniquement.

Par ailleurs, l'introduction de la cavité rend les diagrammes de rayonnement beaucoup plus directifs qu'en espace libre, ce qui permet d'augmenter substantiellement l'efficacité de

détection du signal anti-Stokes, à ouverture numérique de collection identique, ou de travailler avec des objectifs de collection d'ouverture numérique moins grande qu'en espace libre. Le choix de l'épaisseur optique de la cavité permet, pour une ouverture numérique de collection fixée, de déterminer le nombre d'anneaux d'émission du signal anti-Stokes détectés et par la même fixe la variation du signal anti-Stokes détecté lorsque l'épaisseur de la cavité fluctue autour de sa valeur nominale.

Enfin, nous avons prouvé que, pour un objet plus grand que le volume d'excitation, la position du volume d'excitation dans la cavité n'influe pas sur le signal anti-Stokes généré.

Dans le chapitre qui suit, nous menons une étude expérimentale de la génération du signal anti-Stokes dans une cavité Fabry-Perot dont les propriétés sont identiques à celle étudiée dans ce chapitre.

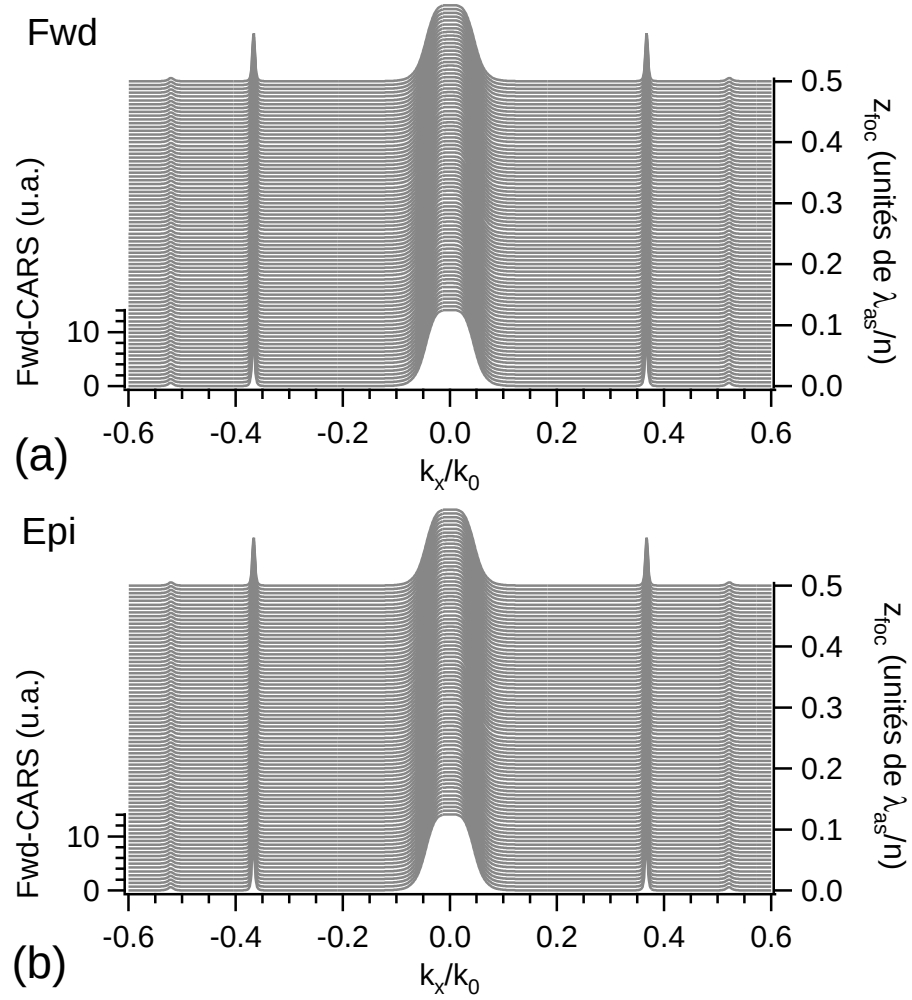


FIG. 4.18 – Influence de la position de focalisation z_{foc} des lasers pompe et Stokes par rapport au centre de la cavité Fabry-Perot sur les diagrammes de rayonnement selon k_x (a) Fwd-CARS et (b) Epi-CARS pour une cavité d'épaisseur optique $L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ avec $\lambda_{\text{as}} = 660$ nm. Les signaux sont excités au moyen d'un objectif d'ouverture numérique NA= 0.6.

Chapitre 5

Étude expérimentale de la génération du signal anti-Stokes dans une cavité Fabry-Perot

Le chapitre précédent nous a donné l'occasion de voir de manière théorique comment une cavité Fabry-Perot modifie les propriétés d'émission du champ anti-Stokes. Nous avons mis notamment en avant la manière dont les diagrammes de rayonnement des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont modifiés, conduisant à une exaltation ou à une baisse des flux des signaux détectés, ainsi qu'à une modification du ratio des flux des signaux Epi-CARS sur Fwd-CARS. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur une cavité Fabry-Perot dont les caractéristiques sont similaires à celles de la cavité étudiée théoriquement. En particulier, nous avons analysé expérimentalement les modulations des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS en fonction de l'épaisseur optique de la cavité, ainsi que la modification des diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS. Enfin, nous nous sommes intéressés aux facteurs d'exaltation introduits par la cavité introduit sur les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS. Nous trouvons expérimentalement que les modulations des signaux sont proches de celles prédites théoriquement et que les diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS sont très fortement modifiées par l'introduction de la cavité. Enfin, nous démontrons expérimentalement une exaltation du signal Epi-CARS détecté.

5.1 Montage expérimental

Le schéma du montage expérimental est donné sur la figure 5.1. Dans ce qui suit, nous allons le décrire en détail ainsi que les procédures de réglage de ses différents éléments.

5.1.1 Cavité Fabry-Perot utilisée

La cavité Fabry-Perot se compose de deux blocs en acier. Sur chacun d'entre eux est monté un des miroirs (M_1 ou M_2) formant la cavité. Le fait de disposer de deux miroirs amovibles, et non pas d'une cavité monolithique, permet à la fois de disposer l'échantillon à l'intérieur de la cavité et d'étudier son comportement sur une grande plage d'épaisseurs. Les deux miroirs M_1 et M_2 sont identiques, ce qui simplifie grandement les études menées. Le bloc M_1 - M_2 est monté sur une translation manuelle permettant le centrage axial et transversal du volume

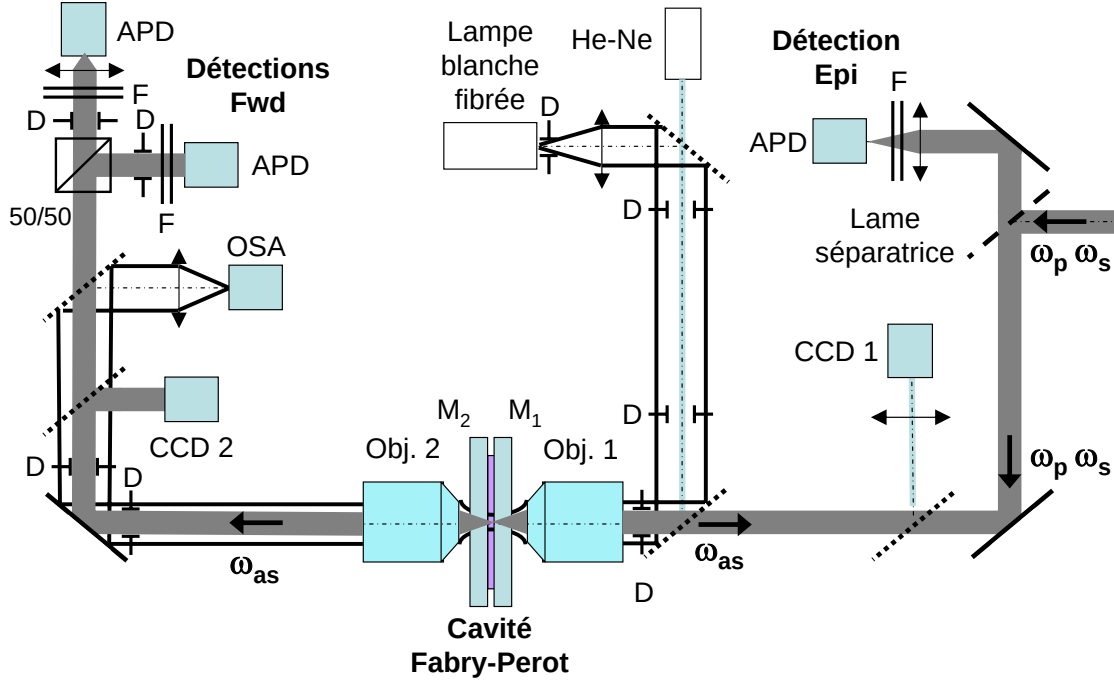


FIG. 5.1 – Montage expérimental utilisé pour étudier la génération du signal anti-Stokes en cavité. APD : photodiode à avalanche ; CCD : caméra CCD ; D : diaphragme à iris ; F : filtres dichroïques ; OSA : analyseur de spectre optique ; 50/50 : cube séparateur non-polarisant ; lignes pointillées : miroirs amovibles ; lignes hachurées : lame séparatrice dichroïque fixe. L'objectif de microscope $Obj. 1$ focalise les lasers d'excitation dans la cavité et collecte le signal Epi-CARS. L'objectif de microscope $Obj. 2$ collecte le signal Fwd-CARS.

d'excitation dans la cavité. De plus, par construction, l'épaisseur de la cavité peut être ajustée en écartant M_1 , M_2 restant fixe. Ceci est opéré au moyen d'une vis motorisée pas-à-pas (Zaber technology, KT-LA60A) contrôlable par ordinateur. En pratique, la translation axiale permet de régler la position du point de focalisation des lasers dans la cavité. Le parallélisme relatif des miroirs ainsi que leur perpendicularité à l'axe optique est réglé au moyen du laser hélium-néon¹ montré sur la figure 5.1. Ce dernier définit pas la même occasion l'axe optique.

Les miroirs utilisés, fabriqués au sein de l'Institut Fresnel par l'équipe RCMO, se composent d'un substrat en silice amorphe de 2 mm d'épaisseur et de diamètre 1" (25.4 mm) sur lequel est déposé un empilement de couches minces diélectriques SiO_2/Ta_2O_5 . Ils ont été conçus pour répondre à deux prérogatives.

1. Les miroirs doivent être transmittants pour les longueurs d'onde d'excitation ($\lambda_p = 730$ nm et λ_s compris entre 780 et 920 nm).
2. Ils doivent être réfléchissants pour la longueur d'onde anti-Stokes λ_{as} (comprise typiquement entre 550 et 700 nm avec les longueurs d'onde pompe et Stokes précédentes). Cependant, de manière à ce que l'utilisation des miroirs soit assez aisée, il faut que le

¹ La cavité est réfléchissante pour sa raie à 632.8 nm. Nous obtenons donc une figure d'Airy, dont le centrage est un excellent critère du bon réglage de la cavité.

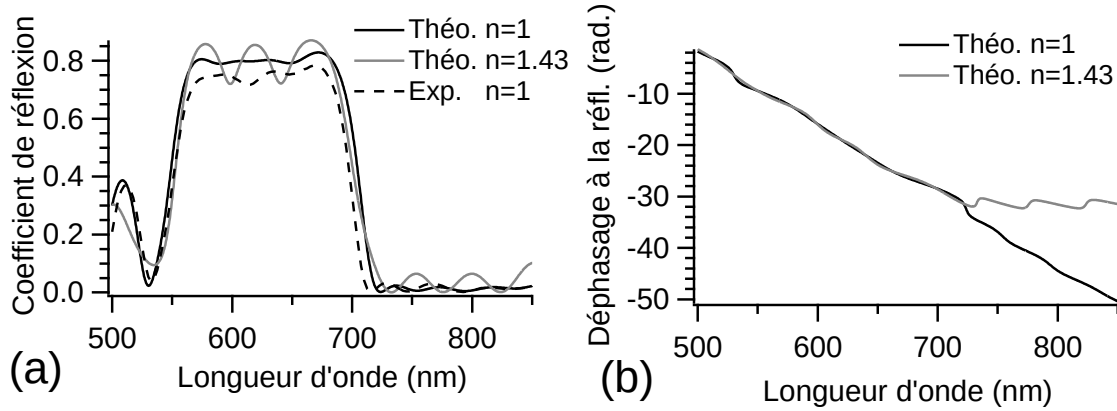


FIG. 5.2 – Caractéristiques spectrales de la paire de miroirs utilisés. (a) Coefficient de réflexion en intensité en incidence normale (i) théorique pour des superstrats d'indice de réfraction 1 (ligne noire pleine) et 1.43 (ligne grise) et (ii) expérimental pour un superstrat d'indice 1 (ligne noire hachurée). (b) Déphasage à la réflexion (déroulé) théorique pour des superstrats d'indice de réfraction $n = 1$ (cavité remplie d'air, ligne noire pleine) et $n = 1.43$ (cavité remplie de N,N-diméthylformamide, ligne grise).

coefficient de réflexion pour cette longueur d'onde ne soit pas trop fort (autour de 0.8 et non pas de 0.99). Ce point sera discuté par la suite.

Ces spécifications doivent être vérifiées pour des angles d'incidence élevés, comme les faisceaux pompe et Stokes sont fortement focalisés (l'ouverture numérique de l'objectif d'excitation vaut 0.6)². Sur la figure 5.2 (a), les coefficients de réflexion théoriques et expérimental des miroirs fabriqués sont tracés en fonction de la longueur d'onde, pour un superstrat d'air ou de DMF.

Ces spécifications draconiennes font que les miroirs utilisés ne sont pas des empilements diélectriques quart d'onde et nous ne pouvons pas définir de longueur de Bragg associée. Le déphasage à la réflexion à la longueur d'onde anti-Stokes n'est pas nul ni égal à π (voir la figure 5.2 (b)). Nous verrons qu'il faut en tenir compte pour mesurer avec précision l'épaisseur optique de la cavité.

5.1.2 Injection des faisceaux pompe et Stokes

Les lasers pompe et Stokes (spatialement et temporellement superposés) sont directement issus du montage de microscopie CARS (voir la figure 3.10). Ils sont focalisés entre les deux miroirs au travers d'un objectif de microscope longue distance de travail (Objectif 1) d'ou-

²Nous avons choisi cette configuration, qui ne fait résonner que le signal anti-Stokes, de manière à mener une étude dont le caractère est fondamental. D'autres configurations qui feraient résonner les faisceaux pompe ou Stokes sont envisageables. Cependant, ceci revient à augmenter la puissance d'excitation des lasers pompe et Stokes. Enfin, une configuration qui ferait résonner le signal anti-Stokes, ainsi que l'un des faisceaux excitateurs, est très difficile à mettre en oeuvre expérimentalement, si ce n'est en utilisant des cavités monolithiques. Dans ce cas précis, elles sont spécifiées pour des longueurs d'onde de travail très précises et nous ne disposons pas d'une plage d'accordabilité pour sonder des modes vibrationnels de pulsations différentes.

verture numérique $NA = 0.6$ dans l'air (Olympus, LUCPLFLN 40 $\times$). L'objectif 1 est monté sur une translation (XYZ) manuelle, par le biais d'une base magnétique, et possède deux réglages en rotation, de manière à être centré sur et orienté selon l'axe optique. Cette base magnétique permet d'enlever et de repositionner l'objectif. Étant donné l'encombrement du montage, c'est la seule manière de pouvoir accéder aux miroirs formant la cavité Fabry-Perot. Nous disposons d'une caméra CCD (CCD 1 sur la figure 5.1) qui permet d'analyser la réflexion sur les miroirs des faisceaux pompe et Stokes. Ainsi, les faisceaux pompe et Stokes peuvent être parfaitement superposés et focalisés le long de l'axe optique, en utilisant cette réflexion comme critère [126]. En utilisant ce même critère, la caméra CCD 1 sert aussi à aligner et centrer parfaitement l'objectif d'excitation (objectif 1) sur l'axe optique défini par le faisceau issu du laser hélium-néon (voir la figure 5.1).

5.1.3 Détection du signal anti-Stokes

Les signaux Epi-CARS et Fwd-CARS générés dans la cavité Fabry-Perot sont alors collectés respectivement par l'objectif 1 et par un objectif de microscope longue distance de travail (Objectif 2) d'ouverture numérique $NA = 0.45$ dans l'air (Olympus, LUCPLFLN 20 $\times$). De la même manière que l'objectif 1, l'objectif 2 est monté, par le biais d'une seconde base magnétique, sur une translation (XYZ) manuelle et possède deux réglages en rotation, de manière à être orienté selon l'axe optique. L'image de l'émetteur CARS est alors renvoyée à l'infini (aux aberrations chromatiques près dans la direction Epi). Enfin, selon l'étude réalisée, les signaux Epi-CARS et Fwd-CARS sont focalisés sur des photodiodes à avalanche (Perkin Elmer SPCM-AQR-14) ou détectés, dans le plan de Fourier, par une caméra CCD (Kappa DX4C-285CL (1392 $\times$ 1040 pixels), CCD 2 sur la figure 5.1).

5.1.4 Positionnement des faisceaux excitateurs dans la cavité

Les centres des deux miroirs formant la cavité sont positionnés sur l'axe optique du montage. Une fois les objectifs 1 et 2 alignés selon l'axe optique, leur position n'est plus retouchée (pour une épaisseur de cavité donnée). La position relative du volume d'excitation dans la cavité est alors réglée en utilisant la translation axiale qui supporte la cavité Fabry-Perot. Des pics de signal Epi-CARS et Fwd-CARS sont observés lorsque les lasers pompe et Stokes sont focalisés sur les miroirs. Pour le moment, l'origine de ces pics n'a pas été élucidée³. Nous avons alors un critère pour vérifier que le volume d'excitation est bien situé entre les miroirs formant la cavité. Néanmoins, ce critère n'est pas assez précis pour positionner finement le volume d'excitation dans la cavité.

5.1.5 Choix du milieu émetteur et longueurs d'onde de travail

Cette étude se donne pour but de quantifier le gain en détectivité de la technique de spectroscopie CARS en employant une structure optique résonante. Pour des études similaires, il est d'usage d'utiliser des milieux modèles (liquides par exemple). Dans notre cas, l'emploi d'un liquide comme milieu émetteur est tout indiqué. D'une part, la cavité étudiée n'est pas monolithique⁴ et le liquide épouse la forme de la cavité à mesure que l'épaisseur de la cavité varie. D'autre part, il n'est pas nécessaire d'enfermer la cavité dans une chambre étanche,

³Ils sont peut-être dus au TiO_2 qui compose en partie les miroirs.

⁴Ce qui permet de réaliser des études avec des épaisseurs de cavité variables.

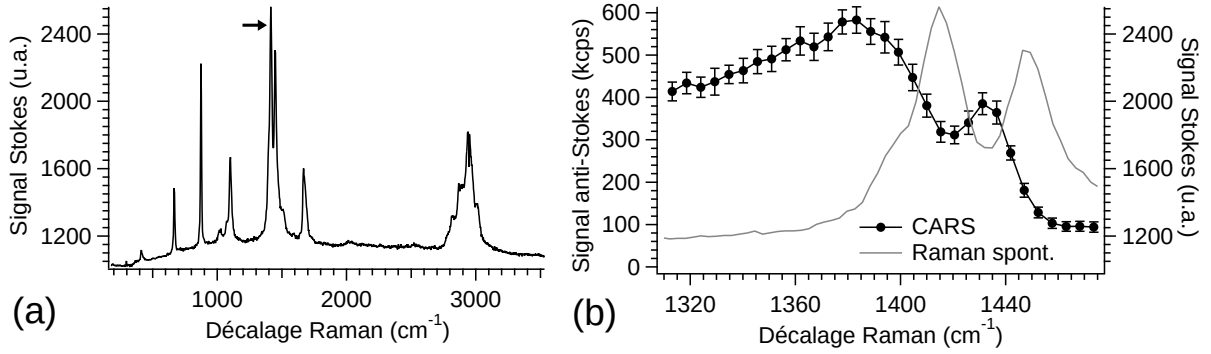


FIG. 5.3 – Spectres (a) Raman spontané et (b) CARS (trait plein) du N,N-diméthylformamide (DMF) en solution. Le spectre Raman spontané a été réalisé au moyen de la raie à 632.8 nm d'un laser hélium-néon. Le spectre CARS est réalisé autour du doublets de résonances à 1414 et 1446 cm^{-1} . Sur ce graphe, le spectre Raman spontané est représenté en trait pointillé. La cadence des lasers pompe et Stokes est fixée à 3.8 MHz, la longueur d'onde du laser pompe est fixée à 725.2 nm et les puissances moyennes des lasers pompe et Stokes valent respectivement 2.5 mW et 2 mW. Notons le décalage spectral vers les basses énergies des pics observés en CARS par rapport à ceux observés en spectroscopie Raman spontanée, dus à la présence du fond non-résonant en CARS.

comme cela est requis pour des expériences en phase gazeuse. La cavité Fabry-Perot, dans la configuration expérimentale adoptée, est verticale. Il s'agit de trouver un liquide

- relativement adhérent à la couche supérieure des miroirs,
- non agressif pour les miroirs,
- qui possède un point de vaporisation assez haut de manière à ce qu'il ne s'évapore que très lentement à l'échelle du temps d'expérimentation (une demi-journée environ),
- et qui possède un mode vibrationnel sur la bande spectrale ($1000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$).

La condition sur l'évaporation est relaxée par le fait que pour les épaisseurs de cavités considérées (quelques dizaines de microns), la surface de l'interface entre le liquide et l'air est très réduite (pour une épaisseur de cavité de $50 \mu\text{m}$, d'un facteur 1.5×10^{-2} si on compare cette surface à celle du miroir d'un pouce de diamètre). En tenant compte de toutes ces contraintes notre choix s'est porté sur le doublet de résonances vibrationnelles du N,N-diméthylformamide (DMF), en solution pure, autour de 1420 cm^{-1} (voir la figure 5.3). Pour des raisons pratiques⁵, nous avons fixé la longueur pompe à 725 nm et nous avons ciblé la résonance CARS du DMF à 1385 cm^{-1} , ce qui fixe respectivement les longueurs d'onde Stokes et anti-Stokes à 806 et 658 nm. Pour la longueur d'onde anti-Stokes, l'indice de réfraction du DMF se situe autour de 1.43.

⁵Relatives aux filtres de recombinaison des faisceaux pompe et Stokes et de séparation des faisceaux pompe-Stokes/anti-Stokes du montage de microscopie.

5.1.6 Métrologie de l'épaisseur optique de la cavité

Afin de déterminer, à tout moment au cours de l'expérience (c'est-à-dire en présence des objectifs d'excitation et de collection), la longueur optique de la cavité Fabry-Perot, un faisceau de lumière blanche issu d'une source fibrée (ThorLabs, OSL1-EC Fiber Illuminator) et collimaté, est injecté dans la cavité puis collecté en sortie de cavité par un spectromètre fibré (Ocean Optics USB2000 2G7173). La mesure de l'intervalle spectral libre donne alors accès à la longueur optique de la cavité. Cependant, il s'agit de prendre deux précautions.

1. Si la mesure est réalisée telle quelle, l'objectif 1 focalise le faisceau dans la cavité et le signal observé avec le spectromètre est la superposition des pics de transmission du Fabry-Perot pour un large spectre d'incidences. Il s'ensuit un brouillage de la figure d'interférence de l'interféromètre de Fabry-Perot en fonction de la longueur d'onde (fonction d'Airy). Il faut donc filtrer spatialement le faisceau de manière à ne détecter que les pics de transmission spectraux en incidence normale. Au prix d'une forte baisse du flux détecté, nous diaphragmons le faisceau (i) avant l'objectif 1, afin de réduire artificiellement son ouverture numérique et (ii) juste avant le spectromètre afin de ne conserver que les rayons lumineux issus de l'objectif 2 sur l'axe optique.
2. Les miroirs diélectriques utilisés introduisent de la phase à la réflexion spectralement variable, de sorte que les expressions classiques liant intervalle spectral libre et épaisseur optique ne sont plus valables. Il faut alors connaître la phase à la réflexion en fonction de la longueur d'onde et introduire dans les formules classiques un terme correctif.

Nous pouvons montrer que la longueur optique L_{opt} de la cavité se déduit de la fonction d'Airy mesurée expérimentalement sur un intervalle donné et de la phase à la réflexion spectrale calculée numériquement pour les miroirs utilisés via cinq paramètres qui sont les longueurs d'onde λ_{inf} et λ_{sup} des premier et dernier pics spectraux, les phases à la réflexion (déroulées⁶) φ_{inf} et φ_{sup} associés à ces pics, et N le nombre de pics sur l'intervalle $[\lambda_{\text{inf}}, \lambda_{\text{sup}}]$. L'expression de L_{opt} est donnée par⁷

$$L_{\text{opt}} = \left(\frac{N-1}{2} + \frac{\varphi_{\text{sup}} - \varphi_{\text{inf}}}{2\pi} \right) \cdot \frac{\lambda_{\text{inf}} \lambda_{\text{sup}}}{\lambda_{\text{sup}} - \lambda_{\text{inf}}} . \quad (5.1)$$

Étant donné l'incertitude $\Delta\lambda$ sur la position spectrale des pics de transmission de la cavité Fabry-Perot, nous pouvons connaître l'incertitude ΔL_{opt} sur la mesure de l'épaisseur optique de la cavité. Ce calcul ne tient pas compte de la dispersion spectrale du milieu placé dans la cavité et de l'incertitude sur la phase à la réflexion des miroirs (calculée théoriquement). ΔL_{opt} est donné par⁸

$$\Delta L_{\text{opt}} = \left(\frac{\lambda_{\text{sup}}}{\lambda_{\text{inf}}} + \frac{\lambda_{\text{inf}}}{\lambda_{\text{sup}}} \right) \frac{\Delta\lambda}{|\lambda_{\text{sup}} - \lambda_{\text{inf}}|} . \quad (5.2)$$

Le spectromètre utilisé possède une résolution de 0.3 nm, d'où $\Delta\lambda = 0.3$ nm. Typiquement, les premier et dernier pics spectraux du Fabry-Perot sont mesurés respectivement autour de 500 et 700 nm, plage sur laquelle les miroirs sont réfléchissants en incidence normale (voir la

⁶C'est-à-dire que nous supprimons les discontinuités de la phase. Celle-ci n'est plus exprimée comme étant le reste de la division par 2π .

⁷Voir la partie F.2 de l'annexe F pour une démonstration de ce résultat.

⁸Voir la partie F.2 de l'annexe F pour une démonstration de ce résultat.

figure 5.2). Nous obtenons alors $\Delta L_{\text{opt}}/L_{\text{opt}} = 3 \times 10^{-3}$.

Cette valeur est faible et il s'agit maintenant de vérifier la validité de l'hypothèse selon laquelle nous pouvons négliger la dispersion spectrale du milieu contenu dans la cavité (du DMF dans notre étude). Si nous prenons en compte la dispersion spectrale du DMF, l'équation 5.1 devient, lorsque nous travaillons autour de 660 nm⁹,

$$L_{\text{opt}}(660 \text{ nm}) = n(660 \text{ nm}) \left(\frac{N-1}{2} + \frac{\varphi_{\text{sup}} - \varphi_{\text{inf}}}{2\pi} \right) \frac{\lambda_{\text{inf}} \lambda_{\text{sup}}}{n(\lambda_{\text{inf}}) \lambda_{\text{sup}} - n(\lambda_{\text{sup}}) \lambda_{\text{inf}}} . \quad (5.3)$$

Les valeurs que nous attribuons maintenant à l'indice de réfraction du DMF en fonction de la longueur d'onde sont issues des données fournies par la référence [200] (mesurées à 33°C). En particulier, à cette température, les coefficients de Cauchy du DMF valent

$$\begin{aligned} A &= 1.4764 , \\ B &= -6.2707 \times 10^4 , \\ C &= 1.3755 \times 10^{10} . \end{aligned}$$

L'indice de réfraction $n(\lambda)$ du DMF vaut alors

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} , \quad (5.4)$$

où la longueur d'onde dans le vide λ est exprimée en nm. En appliquant cette formule, il vient

$$n(500 \text{ nm}) = 1.4457 , \quad n(660 \text{ nm}) = 1.4049 , \quad n(700 \text{ nm}) = 1.4057 .$$

Pour les mêmes valeurs $\lambda_{\text{inf}} = 500 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{sup}} = 700 \text{ nm}$, le rapport de la longueur optique mesurée en tenant compte de la dispersion spectrale sur celle mesurée sans en tenir compte vaut

$$\frac{L_{\text{opt}}(660 \text{ nm})}{L_{\text{opt}}} = n(660 \text{ nm}) \frac{\lambda_{\text{sup}} - \lambda_{\text{inf}}}{n(\lambda_{\text{inf}}) \lambda_{\text{sup}} - n(\lambda_{\text{sup}}) \lambda_{\text{inf}}} , \quad (5.5)$$

ce qui donne, en introduisant les valeurs calculées précédemment,

$$\frac{L_{\text{opt}}(660 \text{ nm})}{L_{\text{opt}}} = 0.91 . \quad (5.6)$$

En négligeant la dispersion du DMF, nous sur-évaluons donc systématiquement d'un facteur 0.09 l'épaisseur optique de la cavité. Il faut donc prendre en compte cette erreur lorsque nous mesurons l'épaisseur optique de la cavité. Un tel effet a déjà été mis en évidence lors de la mesure d'orbites dans des cavités lasers fabriquées à base de polymères [201].

⁹Voir la partie F.2 de l'annexe F pour une démonstration de ce résultat.

5.2 Épaisseur optique de travail pour la cavité Fabry-Perot : quelques calculs préliminaires

Dans l'étude théorique conduite dans le chapitre précédent, les champs pompe, Stokes et anti-Stokes ont été considérés comme monochromatiques. Il convient ici de s'attarder sur la validité de cette hypothèse, étant donné que nous utilisons des lasers impulsionnels. Les durées d'impulsions $\Delta\tau_p$ et $\Delta\tau_s$ ($\Delta\tau_p \approx \Delta\tau_s$) associées aux champs pompe et Stokes sont de l'ordre de 3 ps. Si nous considérons ces impulsions limitées par transformée de Fourier (approximation valide dans cette gamme temporelle), nous pouvons aussi considérer que les impulsions anti-Stokes générées le sont aussi. Leur largeurs spectrales associées $\Delta\nu_p$ et $\Delta\nu_s$ sont alors données par

$$\Delta\nu_i = \frac{0.44}{\Delta\tau_i} , \quad (5.7)$$

où l'indice i vaut p ou s , selon que l'on se réfère au champ pompe ou Stokes. Nous tâchons maintenant de calculer la largeur spectrale $\Delta\nu_{as}$ du signal anti-Stokes généré. Pour ceci, il faut noter que le signal anti-Stokes est la superposition spectrale des signaux générés à la pulsation ω_{as} qui vérifie

$$\omega_{as} = \omega_{p1} - \omega_s + \omega_{p2} , \quad (5.8)$$

où ω_{p1} et ω_{p2} se rapportent aux pulsations associées aux impulsions pompe et ω_s se rapporte aux pulsations associées à l'impulsion Stokes. La polarisation non-linéaire induite responsable de l'émission du signal anti-Stokes est donnée par [108]

$$P^{(3)}(-\omega_{as}) = \int_{+\infty}^{+\infty} d\omega_{p1} \int_{+\infty}^{+\infty} d\omega_s \int_{+\infty}^{+\infty} d\omega_{p2} \chi^{(3)}(-\omega; \omega_{p1}, -\omega_s, \omega_{p2}) E_{p1}(\omega_{p1}) E_s^*(-\omega_s) E_{p2}(\omega_{p2}) \delta(\omega - \omega_{as}) \quad (5.9)$$

$$P_{as}^{(3)}(-\omega_{as}) = \int_{+\infty}^{+\infty} d\omega_{p1} \int_{+\infty}^{+\infty} d\omega_s \int_{+\infty}^{+\infty} d\omega_{p2} \chi^{(3)}(-\omega_{as}; \omega_{p1}, -\omega_s, \omega_{p2}) E_{p1}(\omega_{p1}) E_s^*(-\omega_s) E_{p2}(\omega_{p2}) . \quad (5.10)$$

Lorsque le signal anti-Stokes est non-résonant, l'expression du tenseur $\chi^{(3)}$ est donnée par

$$\chi_{NR}^{(3)}(-\omega_{as}; \omega_{p1}, -\omega_s, \omega_{p2}) = \delta(\omega_{as} - \omega_{p1} + \omega_s - \omega_{p2}) , \quad (5.11)$$

et lorsqu'il est résonant, elle est donnée par

$$\chi_R^{(3)}(-\omega_{as}; \omega_{p1}, -\omega_s, \omega_{p2}) = \frac{\delta(\omega_{as} - \omega_{p1} + \omega_s - \omega_{p2})}{1 - i/\Gamma(\omega_{p1} - \omega_s - \Omega_R)} , \quad (5.12)$$

où Ω_R et Γ sont la pulsation et la mi-largeur à mi-hauteur du mode vibrationnel ciblé. Nous obtenons alors les expressions suivantes pour les polarisations non-linéaires induites responsables respectivement de l'émission non-résonante et résonante du signal anti-Stokes.

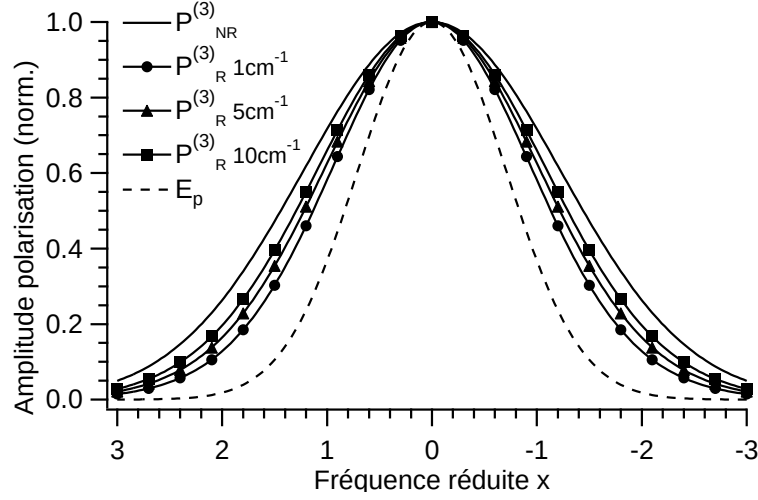


FIG. 5.4 – Profil spectral normalisé de la polarisation non-linéaire induite responsable de l'émission du champ anti-stokes. La polarisation non-linéaire est soit non-résonante (ligne noire pleine), soit résonante. Dans ce cas, le mode vibrationnel ciblé possède une largeur spectrale qui vaut 1 cm^{-1} (ronds), 5 cm^{-1} (triangles) ou 10 cm^{-1} (carrés). Nous rappelons le profil spectral normalisé du champ pompe (ligne hachurée).

$$P_{\text{as, NR}}^{(3)}(-\omega_{\text{as}}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{p1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_s E_{p1}(\omega_{p1}) E_s^*(-\omega_s) E_{p2}(\omega_{\text{as}} - \omega_{p1} + \omega_s) , \quad (5.13)$$

$$P_{\text{as, R}}^{(3)}(-\omega_{\text{as}}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{p1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_s \frac{E_{p1}(\omega_{p1}) E_s^*(-\omega_s) E_{p2}(\omega_{\text{as}} - \omega_{p1} + \omega_s)}{1 - i/\Gamma (\omega_{p1} - \omega_s - \Omega_R)} . \quad (5.14)$$

Nous posons alors les variables réduites x_p , x_s et x_{as} données par

$$x_p = \frac{\omega_p - \omega_{p0}}{\Delta\omega} , \quad (5.15)$$

$$x_s = \frac{\omega_s - \omega_{s0}}{\Delta\omega} , \quad (5.16)$$

$$x_{\text{as}} = \frac{\omega_{\text{as}} - \omega_{\text{as0}}}{\Delta\omega} , \quad (5.17)$$

avec ω_{p0} , ω_{s0} et ω_{as0} pulsations centrales des impulsions pompe, Stokes et anti-Stokes. Les expressions spectrales des champs pompe et Stokes s'expriment alors, en fonction de ces variables réduites, selon

$$E_p(x_p) = \exp(-x_p^2) , \quad (5.18)$$

$$E_s(x_s) = \exp(-x_s^2) , \quad (5.19)$$

et les expressions des polarisations non-linéaires induites deviennent

$$P_{\text{as, NR}}^{(3)}(x_{\text{as}}) = \int_{+\infty}^{+\infty} dx_p \int_{+\infty}^{+\infty} dx_s \exp \left\{ - \left[x_p^2 + x_s^2 + (x_{\text{as}} - x_p - x_s)^2 \right] \right\} , \quad (5.20)$$

$$P_{\text{as, R}}^{(3)}(x_{\text{as}}) = \int_{+\infty}^{+\infty} dx_p \int_{+\infty}^{+\infty} dx_s \frac{\exp \left\{ - \left[x_p^2 + x_s^2 + (x_{\text{as}} - x_p - x_s)^2 \right] \right\}}{1 - i b (x_p - x_s - \Delta)} , \quad (5.21)$$

avec

$$b = \frac{\Delta \omega}{\Gamma} , \quad (5.22)$$

$$\Delta = \frac{\omega_{p0} - \omega_{s0} - \Omega_R}{\Delta \omega} . \quad (5.23)$$

Nous faisons l'hypothèse que, lorsque le mode vibrationnel est ciblé (cas résonant), la différence des pulsations centrales des lasers pompe et Stokes est exactement réglée sur la pulsation du mode vibrationnel, de sorte que $\Delta = 0$.

Pour connaître la largeur spectrale du champ anti-Stokes, nous traçons sur la figure 5.4 le profil spectral de la polarisation non-linéaire responsable de l'émission du champ anti-Stokes lorsque l'émission anti-Stokes est non-résonante (ligne noire pleine) ou résonante, pour plusieurs largeurs spectrales de la résonance (1, 5 ou 10 cm⁻¹). Nous remarquons que la largeur spectrale de la polarisation non-linéaire induite est maximale hors résonance (sa largeur à mi-hauteur est environ 1.7 fois plus grande que celle du faisceau pompe). À résonance, sa largeur spectrale varie avec la largeur spectrale de la résonance. Plus celle-ci est large, plus la largeur spectrale de la polarisation non-linéaire induite est large. Pour une résonance vibrationnelle très large spectralement, la largeur spectrale de la polarisation non-linéaire induite se rapproche de celle obtenue hors-résonance. Dans le cas contraire, elle se rapproche de la largeur spectrale du laser pompe. Au final, quelle que soit le mode (résonant ou non résonant) de génération du signal anti-Stokes, sa largeur spectrale à mi-hauteur est comprise entre une fois et 1.75 fois la largeur spectrale des impulsions pompe et Stokes excitatrices.

La largeur spectrale des impulsions pompe est donnée par

$$\begin{aligned} \Delta \nu_p &= \frac{0.44}{\Delta \tau_p} \\ \Delta \nu_p &= 145 \text{ GHz} , \end{aligned} \quad (5.24)$$

en prenant $\Delta \tau_p = 3$ ps. La largeur spectrale du signal anti-Stokes est donc comprise entre 145 et 246 GHz, d'après ce que nous venons de dire. Si nous faisons l'hypothèse que les impulsions anti-Stokes sont limitées par transformée de Fourier, leur durée $\Delta \tau_{\text{as}}$ varie entre 1.75 et 3 ps.

L'effet d'interférence dans la cavité ne peut avoir lieu que si la durée d'aller-retour $\Delta \tau_{\text{cavité}}$ du train d'onde anti-Stokes généré dans la cavité est inférieure à sa durée $\Delta \tau_{\text{as}}$. Connaissant $\Delta \nu_{\text{as}}$, $\Delta \tau_{\text{as}}$ est donné par la relation 5.7. La durée d'aller-retour $\Delta \tau_{\text{cavité}}$ du train d'onde anti-Stokes est simplement liée à l'épaisseur optique L_{opt} de la cavité par

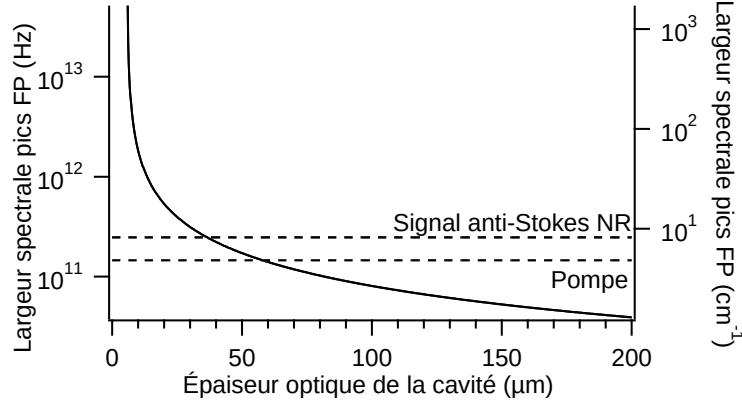


FIG. 5.5 – Largeur spectrale des pics Fabry-Perot en fonction de l'épaisseur optique de la cavité et comparason avec la largeur spectrale du signal anti-Stokes pour la longueur d'onde anti-Stokes de travail et les miroirs utilisés expérimentalement (superstrat d'indice de réfraction 1.43).

$$\Delta\tau_{\text{cavité}} = \frac{2L_{\text{opt}}}{c}, \quad (5.25)$$

où c est la vitesse de la lumière dans la vide. L'épaisseur optique $L_{\text{opt,lim}}$ de la cavité en dessous de laquelle l'effet d'interférence se manifeste est comprise entre 265 et 450 μm , selon la nature résonante ou non-résonante du signal anti-Stokes. Lorsque la cavité est remplie par un milieu d'indice 1.43, cette épaisseur optique correspond à une épaisseur mécanique comprise entre 100 et 300 μm .

Il est maintenant utile de connaître l'épaisseur optique $L_{\text{opt,sp.}}$ pour laquelle la largeur spectrale des pics Fabry-Perot vaut la largeur spectrale du signal anti-Stokes. Cette épaisseur dépend de la fréquence optique ν_{as} du signal anti-Stokes, du coefficient de réflexion R et du déphasage à la réflexion $\varphi_{\text{réfl.}}$ des miroirs pour cette fréquence optique. $L_{\text{opt,sp.}}$ est donnée par la relation¹⁰

$$\Delta\nu_{\text{as}} = 2 \arcsin \left[\frac{1 - R(\nu_{\text{as}})}{2\sqrt{R(\nu_{\text{as}})}} \right] / \left[\frac{2\pi L_{\text{opt,sp.}}}{c} + \frac{\partial\varphi_{\text{réfl.}}}{\partial\nu}(\nu_{\text{as}}) \right]. \quad (5.26)$$

Pour la longueur d'onde anti-Stokes $\lambda_{\text{as}} = 658 \text{ nm}$, le coefficient de réflexion (en incidence normale) et la dérivée de la phase à la réflexion du miroir valent respectivement, lorsque l'indice de réfraction du superstrat vaut 1.43, 0.85 et $-1.3 \times 10^{-13} \text{ rad/Hz}$. L'épaisseur spectrale des pics Fabry-Perot en fonction de l'épaisseur optique de la cavité est tracée sur la figure 5.5. L'épaisseur optique de cavité $L_{\text{opt,sp.}}$ est alors comprise entre 36 et 57 μm , selon que le mode (résonant ou non-résonant) de génération du signal anti-Stokes. Lorsque le signal anti-Stokes est généré de manière non-résonante, l'épaisseur optique limite vaut environ 36 μm . Pour une raie Raman infiniment fine spectralement, l'épaisseur optique limite vaut 57 μm environ. Au dessus de cette épaisseur optique, il faut s'attendre à ce que la cavité Fabry-Perot filtre spectralement le signal anti-Stokes.

¹⁰Voir la partie F.3 de l'annexe F pour une démonstration de ce résultat.

5.3 Flux anti-Stokes collecté en fonction de l'épaisseur de cavité

Dans cette partie, nous remplissons la cavité de DMF et nous étudions les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité, et collectés par des objectifs d'ouvertures numériques respectives $NA = 0.45$ et $NA = 0.6$, en fonction de l'épaisseur de la cavité.

5.3.1 Protocole expérimental

Les objectifs de microscope sont conçus pour travailler dans l'air, au travers de substrats de silice dont l'épaisseur maximale vaut 2 mm. La présence des miroirs et du DMF engendre alors quelques aberrations. Celles-ci dépendent fortement de l'épaisseur de matériau traversée. Elles sont donc dépendantes de l'épaisseur de cavité. Ainsi, à position de l'objectif d'excitation (objectif 1) fixée, il est nécessaire de refaire le réglage (position axiale en particulier) de l'objectif de collection du signal Fwd-CARS (objectif 2) lorsque l'épaisseur de la cavité varie. Nous réalisons alors l'étude de la manière suivante.

1. L'épaisseur optique de la cavité est fixée à la valeur désirée.
2. La position de la cavité Fabry-Perot est réglée de manière à ce que le volume de focalisation des lasers pompe et Stokes soit placé entre les miroirs de la cavité.
3. L'objectif 2 est réglé de manière à optimiser le signal Fwd-CARS détecté par les photodiodes à avalanche de cette voie de mesure.
4. L'acquisition des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS débute à partir de cette épaisseur et les miroirs de la cavité sont écartés d'une distance qui vaut typiquement $3 - 4 \mu\text{m}$. Une telle variation ne cause pas de modification majeure des aberrations et les réglages opérés peuvent être considérés comme valides sur toute cette plage d'épaisseur. Les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont alors enregistrés en fonction de l'épaisseur optique de la cavité.
5. Les objectifs 1 et 2 sont ensuite enlevés provisoirement, de manière à vérifier, au moyen du laser He-Ne, que le parallélisme des miroirs. Si ce n'est pas le cas, celui-ci est réglé de nouveau. Les objectifs sont alors remis en place sur leurs bases magnétiques.
6. Une épaisseur optique plus faible pour la cavité est ensuite fixée et la procédure précédente est reconduite.

5.3.2 Modulation et forme du signal anti-Stokes

La procédure précédente est appliquée pour des épaisseurs optiques de cavité comprises entre 8 et $70 \mu\text{m}$. Ce sont les bornes inférieure et supérieure que nous avons pu explorer sur le montage expérimental. En effet, pour la première valeur, il semble que le volume d'excitation CARS empiète à la fois sur les deux miroirs et la seconde est fixée par des problèmes de métrologie de l'épaisseur optique de la cavité. Il est en effet difficile de détecter des modulations spectrales lorsque la source de lumière blanche est injectée dans la cavité pour des valeurs de l'épaisseur optique de la cavité supérieures. Pour cette série d'expériences, nous obtenons les courbes représentées sur la figure 5.6. Remarquons tout d'abord que, du fait de la procédure expérimentale elle-même, il n'est pas possible de comparer les niveaux de signal d'une épaisseur optique de la cavité à une autre. En effet, le fait de fixer puis d'enlever les objectifs ne nous assure pas d'avoir strictement le même réglage quant à l'excitation et la collection des signaux anti-Stokes. Par ailleurs, dû à de fortes contraintes mécaniques (viscosité du DMF, forte charge

supportée par la vis motorisée, etc.), l'épaisseur optique de la cavité n'est pas une fonction linéaire de la valeur renvoyée par la vis motorisée (qui permet de régler l'écartement relatif des miroirs). Cependant, elle est le seul contrôle en temps réel accessible de l'épaisseur optique de la cavité. Ceci est perceptible si nous examinons la largeur des pics de signal. Celle-ci est plus grande pour les faibles valeurs de la position du moteur actionnant la vis (c'est-à-dire lorsque la vis se met en mouvement). Pour l'illustrer, nous pouvons nous rapporter aux figures 5.6 (e,f,h,i,j). Nous pouvons alors connaître le décalage relatif de l'épaisseur de la cavité en comptant les pics des flux de signaux Fwd-CARS et Epi-CARS¹¹. Les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS possèdent alors deux caractéristiques importantes.

1. Nous observons une modulation des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS en fonction de l'épaisseur de la cavité. Nous définissons l'amplitude de modulation comme le rapport du maximum sur le minimum (consécutif) de signal (Fwd-CARS ou Epi-CARS). L'amplitude de ces modulations dépend de l'épaisseur optique de la cavité. Pour l'épaisseur de cavité la plus grande ($L_{\text{opt}} = 68 \mu\text{m}$), elles sont quasiment inexistantes (figure 5.6 (a)). Elles sont maximales lorsque l'épaisseur optique de la cavité est minimale (nous éliminons de l'analyse les signaux obtenus pour $L_{\text{opt}} = 7.4 \mu\text{m}$ car le volume d'excitation CARS semble empiéter sur les deux miroirs) et ceci en conformité avec l'étude théorique menée dans la partie 4.5. Nous récapitulons les valeurs des modulations des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS en fonction de l'épaisseur optique de la cavité¹² dans le tableau 5.1. Quand ceci est possible, nous donnons (entre parenthèses) les valeurs théoriques de ces modulations (calculées dans la partie 4.5). Les valeurs prises par la modulation du signal Fwd-CARS expérimental sont comparables aux valeurs théoriques. Les valeurs de la modulation du signal Epi-CARS sont, elles, supérieures à celles prédites théoriquement. Expérimentalement, elles fluctuent autour de 3. Ces fluctuations sont en partie dues au faible signal Epi-CARS (lorsque qu'on le compare au signal Fwd-CARS) et à son bruit associé. Ces valeurs expérimentales pour les modulations du signal Epi-CARS semblent correspondre aux modulations obtenues avec un objectif de collection du signal Epi-CARS d'ouverture numérique plus faible que celle de l'objectif employé. L'augmentation de l'amplitude des modulations du signal Fwd-CARS, lorsque l'épaisseur de la cavité diminue, est dû à la diminution du nombre d'anneaux de transmission de la cavité dans l'angle solide d'acceptance des objectifs 1 et 2 (voir la figure 4.14).
2. Nous observons par ailleurs la coïncidence des maxima des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés (par contre, ceci n'est pas vrai pour les minima de signal). La périodicité des maxima des flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS est la même et ceci en accord, avec l'analyse théorique menée dans la partie 4.5. Les pics de signal Fwd-CARS et Epi-CARS possèdent alors une périodicité égale à $\lambda_{\text{as}}/2n$ mais possèdent des formes différentes. Les pics de signal Fwd-CARS sont asymétriques, très piqués vers les épaisseurs de cavité faibles (vers la gauche sur les graphiques de la figure 5.6) et de pente beaucoup plus faible vers les épaisseurs de cavité grandes (vers la droite sur les graphiques de la même figure), et ceci en conformité avec les résultats théoriques présentés sur les figures 4.16 et 4.17. La description des pics de signal Epi-CARS est plus chaotique. Ils sont asymétriques et selon l'épaisseur de la cavité, ils sont orientés dans le même sens que les pics de signal Fwd-CARS (figure 5.6 (i)) ou dans le sens opposé

¹¹Comme nous, l'avons vu dans la partie 4.5, la périodicité des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS vaut $\lambda_{\text{as}}/2n$.

¹²Les valeurs données sont les moyennes des valeurs des modulations mesurées au niveau de chaque couple pic/creux de signal.

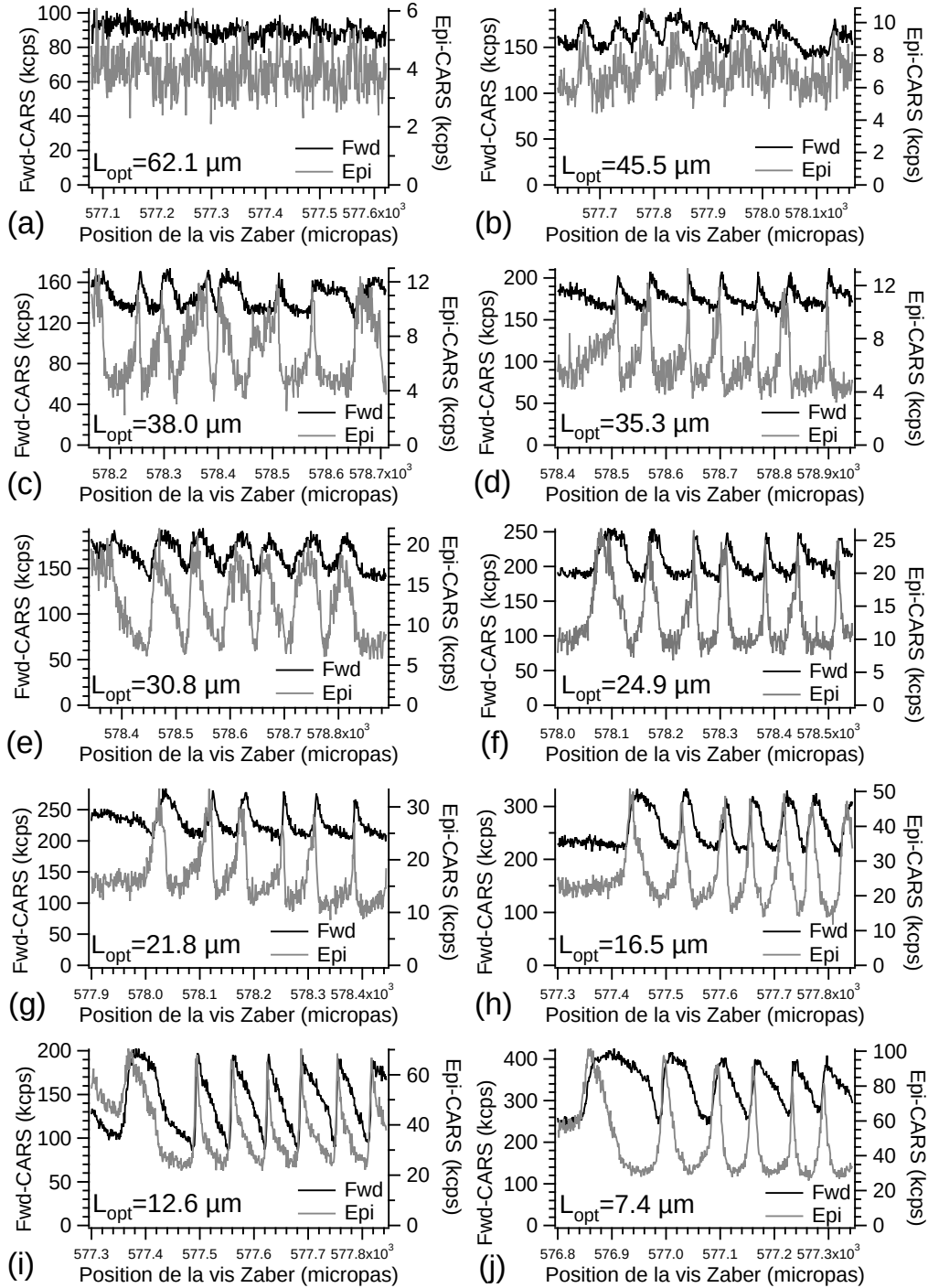


FIG. 5.6 – Flux des signaux Epi-CARS (gris) et Fwd-CARS (noir) collectés par deux objectifs d'ouvertures numériques respectives $\text{NA} = 0.45$ et $\text{NA} = 0.6$ pour plusieurs épaisseurs optiques L_{opt} de la cavité Fabry-Perot. Les puissances pompe et Stokes valent respectivement 2.8 mW et 2.2 mW. Pour fixer un ordre de grandeur, retenons qu'un micropas de la vis motorisée correspond à une variation approximative de l'épaisseur optique de la cavité de 10 nm. Les pics de signal Fwd-CARS et Epi-CARS apparaissent avec une périodicité (vis-à-vis de la variation de l'épaisseur mécanique de la cavité) égale à $\lambda_{\text{as}}/2n$, où $n = 1.43$.

Épaisseur optique L_{opt} de la cavité	Fwd-CARS (NA= 0.45)	Epi-CARS (NA= 0.6)
7.4 μm	1.6	3.3
12.6 μm	2.2 (2.4)	3.0 (2.05)
16.5 μm	1.5 (1.65)	3.3 (1.5)
21.8 μm	1.35 (1.65)	2.95 (1.5)
24.9 μm	1.4 (1.4)	3.9 (1.3)
30.8 μm	1.4 (1.4)	3.65 (1.3)
35.3 μm	1.3 (1.25)	4.2 (1.2)
38.0 μm	1.35 (1.25)	4.6 (1.2)
45.5 μm	1.3 (1.25)	2.3 (1.2)
62.1 μm	—	—

TAB. 5.1 – Modulation expérimentale des flux des signaux Fwd et Epi-CARS (ratio du maximum sur le minimum de flux) collectés par des objectifs d’ouvertures numériques respectives NA= 0.45 et NA= 0.6, lorsque l’épaisseur optique de la cavité Fabry-Perot varie, en fonction de l’épaisseur optique de la cavité. Nous rappelons en parenthèses, pour comparaison, quand ceci est possible, les modulations théoriques (voir le tableau 4.3). Les ouvertures numériques de collection dans les directions Fwd et Epi valent respectivement 0.45 et 0.6.

(figure 5.6 (d,f,g)). Dans un cas (figure 5.6 (h)), ils sont symétriques. Néanmoins, le fait qu’ils soient plus piqués que les pics de signal Fwd-CARS suggère, encore une fois, que l’ouverture numérique de collection réelle des signaux Epi-CARS est plus faible que la valeur attendue (NA= 0.6). Un tel désaccord peut être expliqué par le chromatisme de l’objectif d’excitation (qui collecte le signal Epi-CARS). En effet, le chromatisme entraîne une légère divergence du faisceau à la fréquence anti-Stokes lorsque les faisceaux excitateurs aux longueurs d’onde pompe et Stokes sont collimatés. Étant donnée la distance séparant l’objectif de la photodiode à avalanche dédiée à la détection du signal Epi-CARS (environ 1 m), le signal Epi-CARS est susceptible d’être filtré spatialement par les optiques (de diamètre 1”) situées sur son trajet vers le détecteur et d’être mal collecté par la lentille de focalisation sur la photodiode à avalanche (placée de manière à focaliser un faisceau collimaté). Ce problème ne se produit pas pour la détection du signal Fwd-CARS car l’objectif qui le collecte est indépendant de l’excitation.

5.4 Diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes en cavité

Dans cette partie, nous désirons connaître la manière dont la cavité Fabry-Perot modifie les diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS¹³, émis par du DMF remplissant l’intérieur de la cavité, pour différentes épaisseurs de la cavité.

¹³Nous nous sommes limités au signal Fwd-CARS du fait de la faible intensité du signal Epi-CARS comparée au signal Fwd-CARS, comme nous venons de le voir dans la partie précédente.

5.4.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental est sensiblement le même que celui présenté dans la partie 5.3.1, du moins pour les points 1 à 3.

1. Point 1 du protocole expérimental précédent.
2. Point 2 du protocole expérimental précédent.
3. Point 3 du protocole expérimental précédent.
4. Une fois l'optimisation du signal anti-Stokes réalisée sur les photodiodes à avalanche, l'épaisseur optique de la cavité est très finement modifiée de manière à atteindre un pic de signal Fwd-CARS.
5. Une fois cette position atteinte, le signal Fwd-CARS est renvoyé vers la caméra CCD 2 (voir la figure 5.1). L'objectif 2, s'il est bien réglé, collimate le faisceau associé au signal Fwd-CARS. La caméra CCD 2 est donc située dans le plan de Fourier de l'objectif 2.
6. Nous commençons par observer sur la caméra CCD 2 les lasers pompe et Stokes transmis par l'objectif 2. La tache associée aux lasers nous sert à calibrer la caméra CCD 2 vis-à-vis de l'ouverture numérique de collection. Nous savons en effet, que la divergence des lasers, après leur focalisation par l'objectif 1 dans la cavité, est supérieure à l'acceptance angulaire de l'objectif 2¹⁴. L'extension de la tache associée aux faisceaux laser est légèrement plus grande que la zone sensible de la caméra CCD 2, de sorte qu'il est nécessaire de légèrement refocaliser les taches associées aux lasers sur la caméra (voir la figure 5.7 (b)). Cette focalisation est très faible et n'affecte pas de façon visible l'image de la tache. Nous pouvons considérer raisonnablement que nous restons dans le plan de Fourier et que l'image obtenue est le spectre (bi-dimensionnel spatial) du rayonnement anti-Stokes issu de la cavité. Nous connaissons maintenant la zone sur la caméra CCD 2 qui correspond à l'ouverture numérique de l'objectif 2 ($NA = 0.45$), aux longueurs d'onde des lasers, et nous disposons du facteur d'échelle qui permet de passer de la dimension de l'image à une ouverture numérique.
7. Nous introduisons ensuite devant la caméra CCD 2 deux filtres de manière à éliminer les taches dues aux lasers d'excitation et à sélectionner spectralement le signal anti-Stokes, pour améliorer le rapport signal à bruit. La tache associée au signal Fwd-CARS sur la caméra CCD 2 est alors acquise, en choisissant un temps d'intégration adapté (typiquement 12 s). Nous recommençons ces acquisitions en désynchronisant les lasers pompe et Stokes, c'est-à-dire en introduisant un délai entre les impulsions pompe et Stokes de manière à ce que les trains d'impulsions pompe et Stokes soient temporellement séparés (ainsi le processus de diffusion CARS n'a plus lieu). Nous vérifions alors que les taches détectées sur la caméra CCD 2 disparaissent (le bruit optique est inférieur à la détectivité de la caméra).
8. Point 5 du protocole expérimental précédent.
9. Point 6 du protocole expérimental précédent.

Nous obtenons alors plusieurs taches associées au signal Fwd-CARS généré pour plusieurs épaisseurs de cavité. Afin de comparer ces diagrammes de rayonnement avec ceux émis en espace libre, nous procédons de la même manière en remplaçant maintenant la paire de miroirs par une paire de substrats de silice. Nous savons que le signal Fwd-CARS, généré entre deux

¹⁴En effet, l'ouverture numérique de l'objectif 1 est supérieure à celle de l'objectif 2.

substrats de silice, et excité par un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.6$, a une divergence supérieure à l'angle d'acceptance de l'objectif 2, d'ouverture numérique $NA = 0.45$ (voir la courbe théorique montrée sur la figure 5.7 (d)). La tache sur la caméra CCD 2, associée au signal Fwd-CARS émis en espace libre (figure 5.7 (c)), correspond à l'ouverture numérique de l'objectif 2, cette fois-ci à la longueur d'onde anti-Stokes. Connaissant l'extension sur la caméra CCD 2 des taches lasers (figure 5.7 (a)), nous remontons au facteur de proportionnalité qui permet de normer les diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS, émis dans la cavité, par rapport à l'ouverture numérique de l'objectif 2.

5.4.2 Modification des diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS par la cavité Fabry-Perot

La plage sur laquelle évolue l'épaisseur optique de la cavité, lors de cette étude, est la même que pour l'étude précédente ($8 - 70 \mu\text{m}$). Les lasers pompe et Stokes sont polarisés selon y dans le plan de la caméra CCD 2.

Le diagramme de rayonnement émis par le DMF en espace libre est présenté sur la figure 5.7 (c). Il présente de légères modulations spatiales dont l'origine n'a pas été clairement identifiée. Par ailleurs, au centre de ce diagramme, nous pouvons observer une chute du signal, que nous pouvons observer systématiquement. Une coupe de ce diagramme selon les directions x et y est présenté sur la figure 5.7 (d). Le long de ces axes, le diagramme de rayonnement ne montre pas de disparités notables. Nous pouvons considérer qu'il possède une symétrie circulaire. Nous retrouvons par ailleurs, sur ces coupes, une chute du signal pour les incidences proches de l'incidence normale (pour de faibles ouvertures numérique de collection). Ces deux coupes constituent la référence avec laquelle nous comparerons les diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes généré à l'intérieur de la cavité. Ceux-ci sont tracés sur les figures 5.7 (e,g) et 5.8 (i,k,m,o)¹⁵. Notons que les valeurs des signaux recueillis sur la caméra ne sont pas comparables, dû à des conditions de focalisation et des temps d'intégration du signal anti-Stokes différents pour les différentes épaisseurs optiques de la cavité.

Pour toutes les épaisseurs optiques de cavité, nous observons une très forte modification des diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS par rapport à celui enregistré en espace libre. Néanmoins, le signal émis possède une symétrie circulaire dans l'espace de Fourier (ce qui est confirmé par la superposition des coupes selon x et y pour chaque diagramme de rayonnement, voir les figures 5.7 (f,h) et 5.8 (j,l,n,p)). Selon l'épaisseur de la cavité, nous observons un pic ou un anneau central très fort. Le passage de l'un à l'autre se fait très rapidement au voisinage d'une résonance de la cavité (en incidence normale). L'observation de l'un ou de l'autre traduit les fluctuations de l'épaisseur de la cavité au voisinage des résonances, inhérentes à notre dispositif expérimental sur les durées d'expériences considérées. Lorsque ceci est possible, nous comparons les diagrammes expérimentaux avec les diagrammes théoriques donnés dans la partie 4.5. Précisons que nous adaptons, en fonction de la présence d'un pic ou d'un anneau central, les digrammes théoriques exhibés pour comparaison. Il est à noter que les largeurs angulaires des pics centraux expérimentaux sont toujours inférieures à celles calculées théoriquement. Par ailleurs, pour des valeurs de k_x plus élevées, aucun anneau n'est détectable expérimentalement. Plusieurs explications peuvent être proposées.

¹⁵Il faut faire attention au fait que, sur ces figures, nous avons fait un zoom sur la tache détectée par la caméra CCD 2. Les échelles ne sont pas comparables avec celle de la figure 5.7 (c).

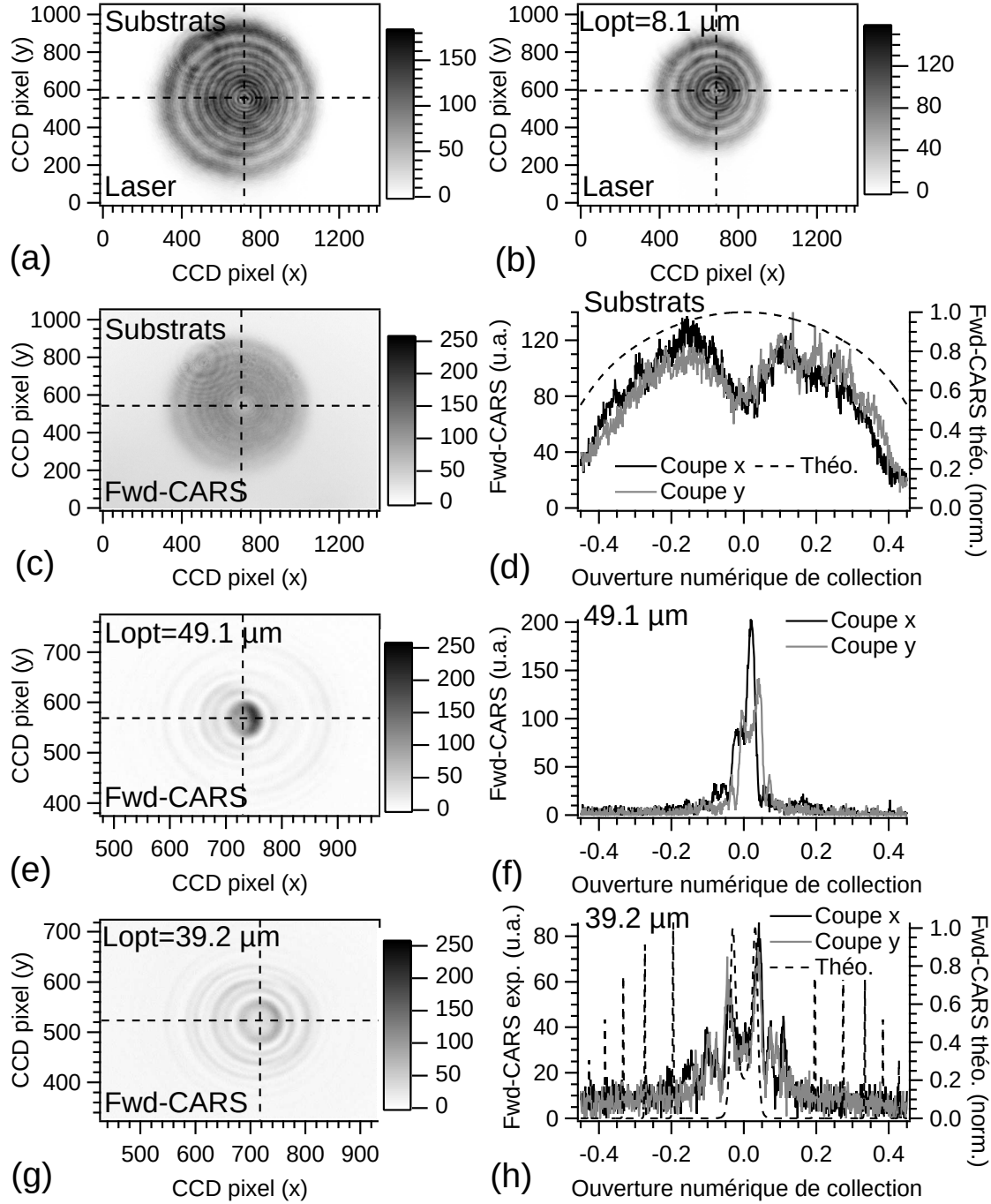


FIG. 5.7 – Étude des diagrammes de rayonnement dans l'espace réciproque (k_x, k_y) (ou espace de Fourier) en fonction de l'épaisseur optique de la cavité Fabry-Perot. (a) Trace des lasers excitateurs pour la cavité formée de deux substrats de silice. (b) Trace des lasers excitateurs pour la cavité formée des deux miroirs. Trace du signal Fwd-CARS en sortie de la cavité formée de deux substrats de silice (c) et en sortie de la cavité formée de deux miroirs (c,e,g,i,k,m,o) pour plusieurs épaisseurs optiques de la cavité. (d,f,h,j,l,n) Coupes normalisées selon x (noir) et y (gris) des diagrammes de rayonnement (selon les lignes pointillées). Cette figure se poursuit sur la figure 5.8.

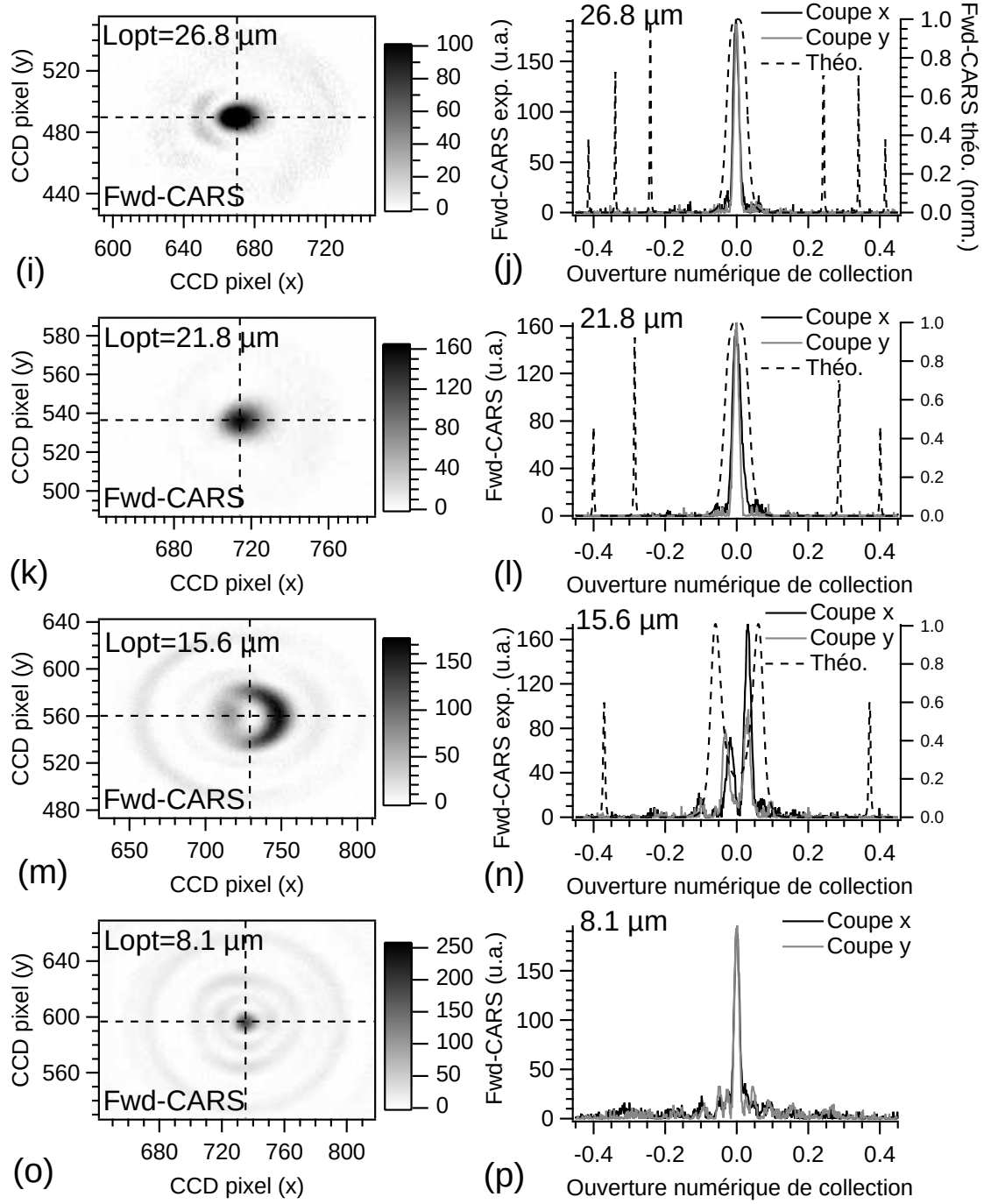


FIG. 5.8 – Prolongation de la figure 5.7 (pour la légende, voir celle-ci).

1. Un phénomène de filtrage spectral peut tout d’abord être proposé. Sur la plage angulaire d’étude ($0 < k_x < 0.45$), le coefficient de réflexion en intensité des miroirs, ne varie pas sensiblement et reste proche de 0.87 (voir la figure 4.2). Par conséquent, la cavité filtre spectralement de la même manière le signal anti-Stokes en incidence normale et sur les incidences obliques. Les anneaux attendus théoriquement ne sont donc pas filtrés spectralement. Cette hypothèse n’est donc pas la bonne.
2. Le modèle théorique proposé ne prend pas en compte la possibilité de générer le signal anti-Stokes par un processus d’émission stimulée (spatialement très directif), comme ceci est le cas pour les lasers Raman ou les oscillateurs paramétriques optiques. Dans cette éventualité, un processus de compétition entre modes prend place et favorise le mode d’émission en incidence normale pour la géométrie plan-plan de la cavité. Dans cette hypothèse, l’émission en incidence normale se fait aux dépens de l’émission en incidence oblique. Cependant, dans une telle hypothèse, l’interprétation des modulations observées lorsque l’épaisseur de la cavité varie (voir la partie 5.3), est rendue beaucoup plus complexe.

L’absence de ces anneaux latéraux mériterait une étude plus approfondie. Néanmoins, nous avons démontré expérimentalement que la cavité Fabry-Perot modifie très fortement les diagrammes d’émission du signal Fwd-CARS. Dans la partie qui suit, nous tâchons d’étudier l’existence ou non d’un gain à la fréquence anti-Stokes. Son existence peut potentiellement expliquer l’absence des anneaux d’émission périphériques.

5.5 Diffusion CARS dans une cavité Fabry-Perot et phénomène d’oscillation à la fréquence anti-Stokes

Nous avons, jusqu’à présent, discuté des modifications angulaires du rayonnement anti-Stokes anti-Stokes, sans aucune autre considération que la redistribution spatiale du signal anti-Stokes (filtrage “passif” de la cavité). Nous étudions ici l’existence ou non d’un gain (ou de manière équivalente d’un phénomène d’oscillation) à la fréquence anti-Stokes. Un tel gain a pu être prédit et démontré expérimentalement pour de nombreux phénomènes non-linéaires générés dans des cavités résonantes tels que l’émission laser par effet Raman [12], la génération de seconde harmonique, ou des mélanges à quatre ondes¹⁶ [202, 203]. Le phénomène d’oscillation se manifeste lorsque ces processus sont excités au dessus d’un certain seuil (appelé “seuil d’oscillation”). La présence de ce seuil renseigne donc sur l’existence de l’oscillation. Dans le cas de l’émission du signal anti-Stokes dans une cavité Fabry-Perot, nous nous proposons d’étudier l’existence d’une oscillation, à la fréquence anti-Stokes, éventuelle en cherchant à mettre en évidence un seuil d’excitation au dessus duquel l’émission du signal anti-Stokes est exaltée. Pour ceci, nous étudions l’intensité des signaux Epi-CARS et Fwd-CARS générés dans la cavité Fabry-Perot en fonction des puissances des lasers pompe et Stokes.

5.5.1 Protocole expérimental

Nous choisissons de travailler avec une cavité Fabry-Perot de faible épaisseur optique (autour de $14.4 \mu\text{m}$ durant toute l’étude). Le protocole expérimental pour cette étude reprend

¹⁶Dans le cas particulier où le processus d’émission ne couple pas le niveau fondamental de l’émetteur avec un de ses états excités (vibrationnel ou électronique), on parle de gain paramétrique.

les points 1 à 4 de celui suivi dans la partie 5.3.1. Dans cette étude les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont collectés par les photodiodes à avalanche (voir la figure 5.1). L'épaisseur optique de la cavité est balayée sur l'équivalent de deux pics de signal Fwd et Epi-CARS (voir la figure 5.9 (c)) pour chaque puissance d'excitation. Suivant la convention montrée sur cette dernière figure, nous repérons les maxima et les minima des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS. D'une part, nous étudions l'amplitude de la modulation du signal Fwd-CARS en fonction des puissances des lasers pompe et Stokes (voir la figure 5.9 (d)). D'autre part, nous étudions les maxima et minima des signaux Fwd-CARS (figure 5.9 (e,f)) et Epi-CARS (figure 5.9 (g,h)) en fonction des puissances des lasers pompe et Stokes.

5.5.2 Dépendance des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS vis-à-vis des puissances d'excitation pompe et Stokes

Nous donnons sur la figure 5.9 (a,b), l'évolution, en fonction des puissances pompe et Stokes, du signal Fwd-CARS émis par le DMF lorsque celui-ci est placé entre deux substrats de silice. Les courbes sont approchées, dans chaque cas, par une fonction puissance (de type $f(x) = ax^p + b$), dont nous donnons sur chaque graphique la valeur de p . Conformément à la théorie [13], le signal anti-Stokes dépend de manières quasi-quadratique ($p = 1.87$) de la puissance du laser pompe, à puissance du laser Stokes fixée, et quasi-linéaire ($p = 0.88$) de la puissance du laser Stokes, à puissance du laser pompe fixée. Ces courbes nous servent alors de références pour l'étude des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité.

Nous traçons sur la figure 5.9, la dépendance des minima et maxima des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS vis-à-vis des puissances des lasers pompe (e,g) et Stokes (f,h). De même que pour l'émission du DMF entre deux substrats de silice, les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS (aussi bien pour les minima que les maxima de signal) dépendent de manières quasi-quadratique de la puissance du laser pompe, à puissance du laser Stokes fixée, et quasi-linéaire de la puissance du laser Stokes, à puissance du laser pompe fixée. Nous n'observons aucune rupture de pente qui traduirait un seuil d'oscillation. Nous vérifions par ailleurs (voir la figure 5.9 (d)) que les puissances des lasers pompe et Stokes n'influencent pas l'amplitude des modulations du signal Fwd-CARS.

De ces deux études, nous déduisons que la cavité Fabry-Perot n'introduit aucun gain dans l'émission des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS. La géométrie plan-plan de la cavité n'est pas favorable à cet effet car c'est un oscillateur en limite de stabilité [204]. Une cavité confocale, par exemple, parce que plus stable vis-à-vis de ce types d'oscillations, aurait été plus favorable pour générer du gain sur le signal anti-Stokes.

5.6 Étude de l'exaltation du signal anti-Stokes en cavité

Dans cette dernière partie de ce chapitre, nous tâchons d'étudier l'exaltation (sous le seuil d'oscillation) qu'amène l'emploi de la cavité Fabry-Perot sur les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS. À ces fins, nous comparons, pour des conditions expérimentales comparables, les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés à l'intérieur de la cavité et entre deux substrats de silice (qui miment l'espace libre).

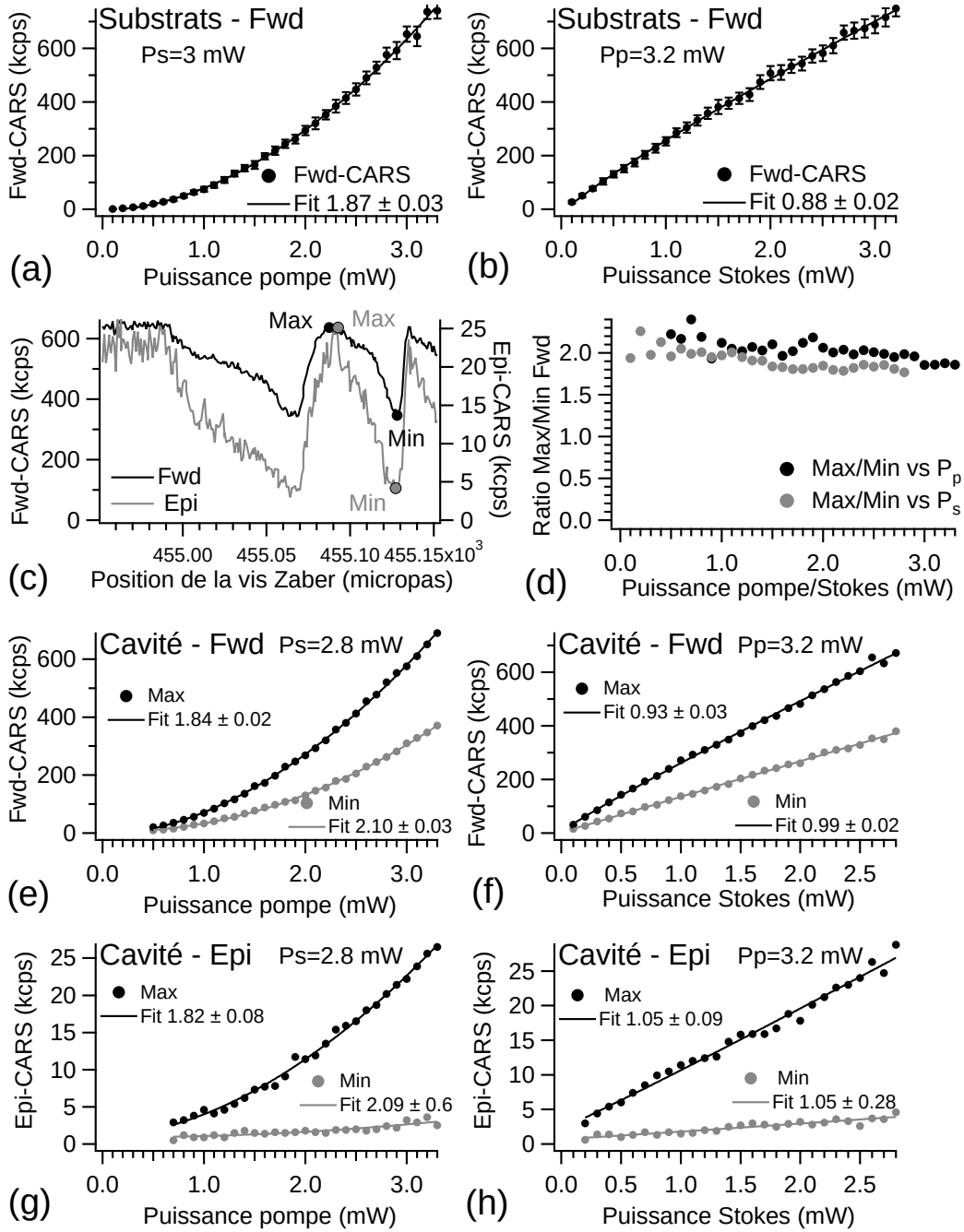


FIG. 5.9 – Étude de la dépendance des flux des signaux Epi-CARS et Fwd-CARS, collectés par des objectifs d'ouvertures numériques respectives $NA = 0.45$ et $NA = 0.6$, en fonction des puissances pompe et Stokes. Flux de signal Fwd-CARS émis entre deux substrats de silice (référence) en fonction de la puissance (a) pompe et (b) Stokes. (c) Flux des signaux Epi-CARS et Fwd-CARS collectés, en fonction de l'épaisseur de la cavité et définition des maxima et minima de signaux Epi-CARS et Fwd-CARS. (d) Variation du rapport du maximum sur le minimum du flux de signal Fwd-CARS en fonction des puissances pompe et Stokes. Évolution du minimum et du maximum de flux de signal Fwd-CARS (e,f) et Epi-CARS (g,h) en fonction de la puissance pompe (e,g) et Stokes (f,h).

5.6.1 Protocole expérimental

Nous menons cette étude pour plusieurs valeurs de l'épaisseur optique de la cavité. Les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont détectés par des photodiodes à avalanche (voir la figure 5.1).

Nous commençons par mesurer les signaux anti-Stokes générés par le DMF lorsque celui-ci est placé entre deux substrats de silice pour des puissances pompe et Stokes qui valent 2 mW. Nous savons que les aberrations introduites sur les lasers pompe et Stokes dépendent de l'épaisseur de matériau traversée. La génération du signal anti-Stokes est donc, même dans cette configuration, théoriquement dépendante de l'écartement relatif des deux substrats de silice. Une étude optimale de l'exaltation introduite par la cavité implique de comparer les signaux anti-Stokes générés dans la cavité et ceux émis entre les substrats de silice pour des écartements de miroirs/substrats comparables. Malheureusement, il est impossible de mesurer expérimentalement l'épaisseur optique de la cavité formée par les substrats de silice. En effet, étant donné la faible différence d'indices de réfraction entre la silice ($n \approx 1.45$) et le DMF ($n \approx 1.43$), il n'est pas possible de mesurer des modulations spectrales du flux transmis à travers cette cavité¹⁷. Nous avons décidé de passer outre cette limitation. Nous mesurons les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés entre les deux substrats de silice pour plusieurs valeurs de l'écartement¹⁸ et nous vérifions que le signal Fwd-CARS¹⁹ ne varie pas beaucoup²⁰. Nous relevons la valeur maximale du signal Fwd-CARS comme la valeur de référence et la valeur du signal Epi-CARS associée est, elle aussi, prise comme référence.

Le protocole expérimental utilisé pour acquérir les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité Fabry-Perot est sensiblement le même que celui décrit dans la partie 5.3.1. Notons seulement qu'à partir de chaque épaisseur optique nominale (voir la figure 5.10 pour ses différentes valeurs), l'épaisseur optique de la cavité ne varie que d'environ $2 \mu\text{m}$ (ce qui correspond au passage d'environ 6 pics de signal Fwd-CARS et Epi-CARS). Par ailleurs, pour chaque épaisseur optique d'étude, nous réajustons la superposition spatiale des faisceaux pompe et Stokes.

5.6.2 Exaltation des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS en cavité

Lorsque le DMF est placé entre les substrats de silice, les signaux Fwd et Epi-CARS mesurés se situent respectivement autour de un million et mille coups par seconde. Sur la figure 5.10 (a,c), nous reportons les valeurs des minima et maxima de signaux Fwd-CARS et Epi-CARS relevés en fonction de l'épaisseur optique de la cavité. Deux types d'observation peuvent être faites.

1. Les maxima et minima des signaux Fwd-CARS (a) et Epi-CARS (c) augmentent quand l'épaisseur de la cavité diminue.
2. L'amplitude des modulations des signaux Fwd-CARS (a) et Epi-CARS (c) augmente quand l'épaisseur de la cavité diminue.

¹⁷Lorsque aucun liquide n'est introduit entre les deux substrats de silice, nous pouvons néanmoins observer des modulations spectrales d'intensité et mesurer l'écartement relatif des deux substrats.

¹⁸Valeurs que nous ne connaissons pas.

¹⁹Le signal Epi-CARS mesuré lors de cette procédure de calibration est très faible.

²⁰En pratique, nous avons observé une variation relative maximale du signal Fwd-CARS égale à 0.1.

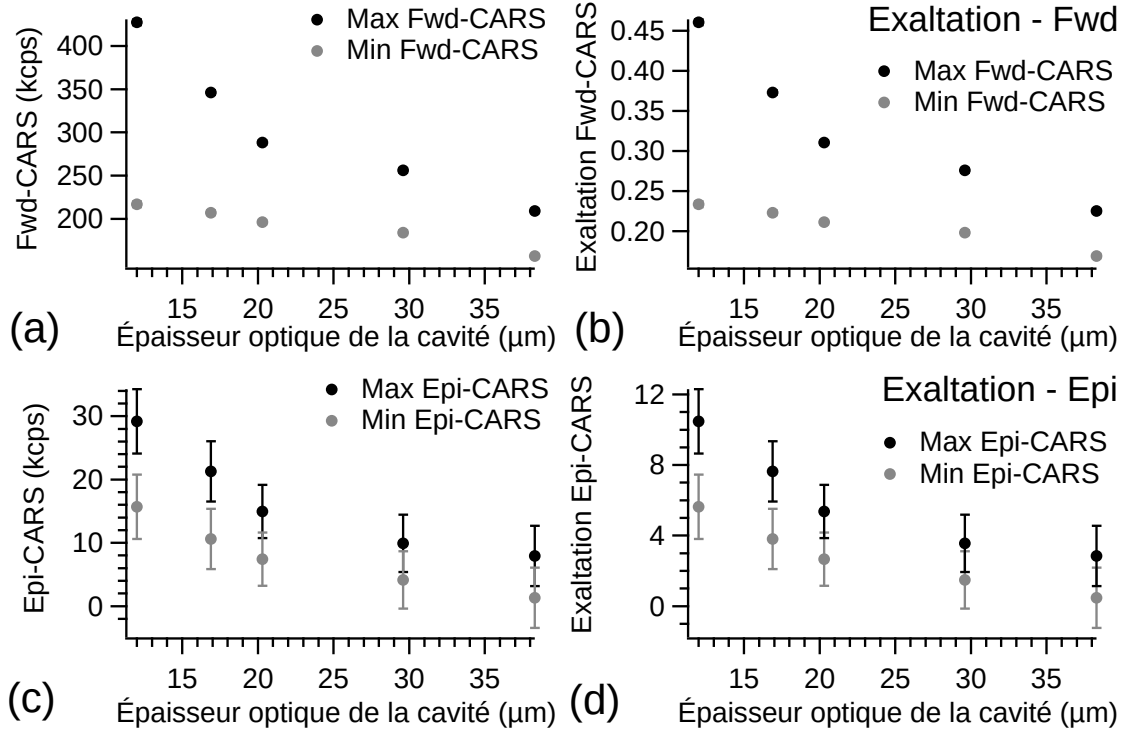


FIG. 5.10 – Évolution du maximum (cercles noirs) et du minimum (cercles gris) de flux des signaux Fwd-CARS (a) et Epi-CARS (c) collecté en fonction de l'épaisseur de la cavité Fabry-Perot. Normalisation des signaux Fwd-CARS (b) et Epi-CARS (d) par rapport à ceux émis entre deux substrats de silice (référence). Les puissances pompe et Stokes sont égales et valent 2 mW. Les flux des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS sont collectés au moyen d'objectifs d'ouvertures numériques $NA=0.45$ et $NA=0.6$.

Sur la figure 5.10 (b,d), nous donnons les exaltations des signaux Fwd-CARS (b) et Epi-CARS (d) en cavité par rapport à l'espace libre. Pour ceci, nous comparons les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS, générés dans la cavité Fabry-Perot et entre des substrats de silice, collectés avec des objectifs d'ouvertures numériques identiques ($NA=0.45$ et $NA=0.6$ pour la détection des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS respectivement).

1. Nous n'observons pas d'exaltation des maxima et minima du signal Fwd-CARS, quelle que soit l'épaisseur optique de la cavité.
2. Les maxima et minima du signal Epi-CARS sont, quant à eux, exaltés pour toutes les épaisseurs de cavité (excepté pour le minimum de signal quand $L_{opt} = 42.1 \mu m$).

Dans le tableau 5.2, nous comparons les valeurs des exaltations attendus théoriquement (relevées sur la figure 4.17) et les valeurs expérimentales. Nous avons vu, dans la partie 4.5, que, pour toutes les épaisseurs optiques de cavité étudiées (entre 20 et $100\lambda_{as}$, avec $\lambda_{as} = 660 \text{ nm}$), le flux de signal Epi-CARS, collecté par un objectif d'ouverture numérique $NA=0.6$, est exalté lorsqu'il est généré dans la cavité. Cependant, pour une ouverture numérique de collection $NA=0.45$, ceci n'est pas vrai pour le flux de signal Fwd-CARS généré dans la cavité. Par ailleurs, l'évolution de l'exaltation des maxima et minima des flux de signaux Fwd et Epi-CARS collectés est différente quand l'épaisseur de la cavité décroît : l'exaltation des

Épaisseur optique L_{opt} de la cavité (μm)	12.0 ($20\lambda_{\text{as}}$)	16.9 ($30\lambda_{\text{as}}$)	20.3 ($30\lambda_{\text{as}}$)	29.6 ($40\lambda_{\text{as}}$)	38.3 ($60\lambda_{\text{as}}$)
Exalt. Fwd exp. (max/min)	0.46/0.23	0.37/0.22	0.31/0.21	0.28/0.20	0.23/0.17
Exalt. Fwd théo. (max/min)	0.74/0.31	0.64/0.39	0.64/0.39	0.59/0.42	0.56/0.45
Exalt. Epi exp. (max/min)	10.5/5.6	7.6/3.8	5.4/2.7	3.6/1.5	2.8/0.5
Exalt. Epi théo. ($\times 10^5$)	1.71/0.82	1.54/1.02	1.54/1.02	1.46/1.09	1.39/1.16

TAB. 5.2 – Comparaison des exaltations expérimentales et théoriques des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés dans la cavité Fabry-Perot, pour plusieurs valeurs de l'épaisseur optique de la cavité. Les ouvertures numériques de collection dans les directions Fwd et Epi valent respectivement $\text{NA} = 0.45$ et $\text{NA} = 0.6$. Les exaltations théoriques sont tirées de la figure 4.17, pour laquelle $\lambda_{\text{as}} = 660 \text{ nm}$.

maxima croît tandis que l'exaltation des minima décroît. Nous n'observons pas de telles dépendances expérimentalement. Les maxima et minima des flux de des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS collectés croissent systématiquement quand l'épaisseur de la cavité diminue. Enfin, les exaltations mesurées expérimentalement sont systématiquement inférieures à celle prédites théoriquement. En particulier, les exaltations du signal Epi-CARS sont largement inférieures à celles attendues.

Nous examinons ici quelles sont les causes possibles des différences observées entre les études théorique et expérimentale.

1. Tout d'abord, l'étude théorique est réalisée pour une excitation monochromatique et ne prend pas en compte la largeur spectrale des lasers pompe et Stokes. L'élargissement spectral des lasers pompe et Stokes introduit un élargissement spectral du signal anti-Stokes (voir la partie 5.2). Pour une résonance (ou une anti-résonance) de la cavité, il existe alors un léger désaccord à cet résonance ou anti-résonance pour les longueurs d'onde anti-Stokes différentes de la longueur d'onde centrale. Le signal anti-Stokes à ces longueurs d'onde est généré dans une cavité dont l'épaisseur optique relative est légèrement différente. Néanmoins, pour ces longueurs d'onde, l'exaltation du signal est toujours comprise entre ses valeurs minimale et maximale (qui sont, sur la plage d'étude, toujours supérieures à 1). L'exaltation effective du signal anti-Stokes est la moyenne pondérée des exaltations pour chacune des longueurs d'onde anti-Stokes. Elle reste donc comprise entre le minimum et le maximum d'exaltation pour la longueur d'onde anti-Stokes centrale. Nous ne pouvons donc pas, par ce biais expliquer les différences entre exaltations théorique et expérimentale.
2. Les miroirs utilisés sont des empilements diélectriques. Ils supportent donc des modes guidés qui peuvent conduire à une baisse de l'intensité rayonnée hors de la cavité, si les angles d'incidence des vecteurs d'ondes associés au signal rayonné sont trop importants [194]. Or, le signal anti-Stokes généré en espace libre est relativement directif et la cavité ne peut pas conduire à l'émission du signal dans des directions dans lesquelles elle

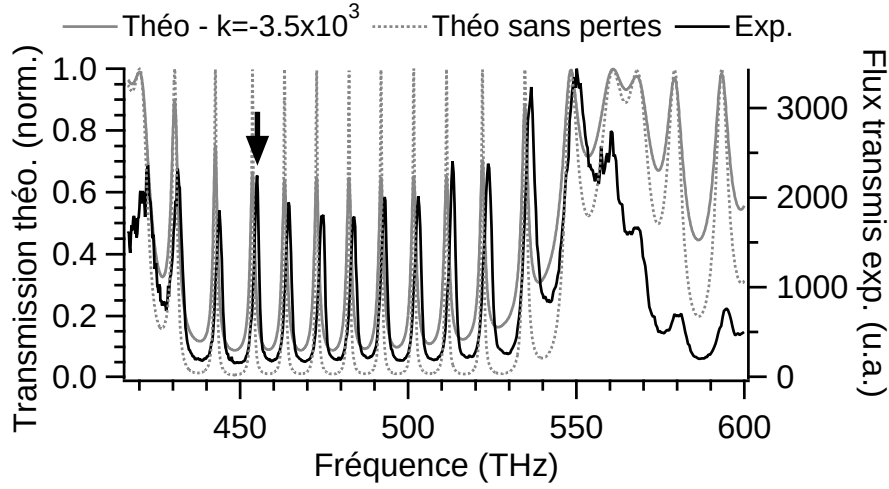


FIG. 5.11 – Effet des pertes dans les couches minces utilisés pour fabriquer les miroirs sur les pics de transmission spectraux de la cavité Fabry-Perot. Expérimentalement, aucun liquide n'est inséré entre les miroirs (indice de réfraction $n = 1$) et les objectifs 1 et 2 sont enlevés. L'épaisseur optique de la cavité vaut $13.8 \mu\text{m}$. Les pertes sont ajustées de manière à ce que l'épaisseur spectrale du pic théorique (trait gris) s'ajuste sur celle du pic expérimental (trait noir plein) à 454 THz (flèche noire).

ne peut normalement pas rayonner en espace libre. Le guidage du signal anti-Stokes par les couches des miroirs n'est donc raisonnablement pas probable dans l'étude réalisée.

3. Nous supposons dans l'étude théorique que la cavité n'affecte que le champ anti-Stokes et laisse inchangée les champs pompe et Stokes. Si elle les affecte aussi, leurs intensités dans la cavité sont fonctions de l'épaisseur optique de la cavité et nous altérons l'excitation de l'émission du champ anti-Stokes. Une étude théorique des champs pompe et Stokes dans la cavité (non-montrée ici) montre que les champs pompe et Stokes ne sont que très peu affectés par la cavité. Par conséquent, cette proposition ne peut pas expliquer les désaccords observés entre les études théorique et expérimentale.
4. L'étude théorique réalisée considère les miroirs et le milieu émetteur comme parfaits. Il ne prend pas en compte les pertes par diffusion et absorption du système. Nous menons, dans la partie qui suit, une étude phénoménologique des pertes dans la cavité et voyons comment elles altèrent l'exaltation induite par la cavité sur les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS.
5. Dans le cas plus particulier du signal Epi-CARS, il semble que son flux soit mal collecté et détecté par l'ensemble formé de l'objectif d'excitation, de la lentille de focalisation sur la photodiode à avalanche et la photodiode à avalanche elle-même, comme nous l'avons évoqué dans la partie 5.3.

5.6.3 Prise en compte phénoménologique des pertes introduites par la cavité

Lorsque nous comparons les largeurs théorique et expérimentale des pics de transmission spectrale de la cavité en incidence normale (lorsqu'aucune substance n'est insérée entre les

miroirs de la cavité), nous observons l'élargissement des pics de transmission expérimentaux (voir la figure 5.11). Par exemple, la largeur théorique du pic situé autour de 454 THz (ce qui correspond à une longueur d'onde située autour de 660 nm) est d'environ 0.6 THz. La largeur expérimentale du pic vaut, quant à elle, 1.65 THz. Cet élargissement est potentiellement dû à

- la mauvaise collimation dans la cavité du faisceau issu de la source blanche (voir la figure 5.1),
- des pertes par diffusion et absorption des couches minces empilées pour former les miroirs (nous ne tenons pas compte d'éventuelles pertes induites par les substrats de silice car ces substrats sont aussi présents lorsque nous acquérons les signaux Fwd-CARS et Epi-CARS de référence).

La collimation du faisceau issu de la source blanche n'est pas parfaite mais la largeur angulaire du faisceau incident dans la cavité ne provoque pas un élargissement des pics aussi important que celui observé expérimentalement. Nous considérons, alors, qu'il est dû à des pertes provoquées par les couches minces. En toute rigueur, ces pertes sont dépendantes du matériau considéré dans l'empilement, ainsi que de son épaisseur. Nous simplifions ici l'étude en affirmant que les pertes sont uniformes sur l'épaisseur de l'empilement. Nous introduisons alors, pour chaque couche, un coefficient de pertes k dans l'expression de l'indice de réfraction n de la couche pour obtenir un indice de réfraction complexe n_{tot} équivalent

$$n_{\text{tot}} = n + ik . \quad (5.27)$$

Nous ajustons ensuite la valeur de k afin d'adapter la largeur spectrale du pic théorique situé autour de 454 THz à la largeur expérimentale (voir la figure 5.11). Nous trouvons alors une valeur de k proche de -3.5×10^{-3} . Nous étudions alors les nouveaux diagrammes de rayonnement théoriques des signaux Fwd-CARS et Epi-CARS générés par le DMF dans la cavité, lorsque les pertes sont insérées (par le biais du coefficient k) dans les miroirs formant la cavité Fabry-Perot. Les résultats sont présentés sur la figure 5.12 (b) pour l'émission du signal Fwd-CARS. Nous observons une baisse sensible de l'intensité des pic central et latéraux ainsi que leur élargissement angulaire, si nous faisons la comparaison avec le cas où les pertes ne sont pas prises en compte (voir la figure 5.12 (a)). À partir de ces nouvelles courbes, nous recalculons le coefficient d'exaltation du signal Fwd-CARS attendu en fonction du désaccord de l'épaisseur optique de la cavité à la résonance, pour une cavité d'épaisseur optique $20\lambda_{\text{as}}$ (voir la figure 5.12 (c) pour le signal Fwd-CARS).

L'introduction des pertes laisse inchangée l'amplitude des modulations du signal Fwd-CARS (elle vaut environ 2, que les pertes soient prises en compte ou non). Cependant, les pertes affectent les facteurs d'exaltation des maxima et minima de signal Fwd-CARS (ils passent respectivement de 0.75 à 0.3 et de 0.3 à 0.15 environ). Les pertes peuvent ainsi expliquer la faiblesse de l'exaltation du signal Fwd-CARS observé expérimentalement. Cependant, elles ne permettent pas d'expliquer la faiblesse de l'exaltation expérimentale du signal Epi-CARS.

5.7 Conclusion

Nous concluons ici l'étude expérimentale de la génération du signal anti-Stokes dans une cavité Fabry-Perot. Nous avons démontré que celle-ci modifie les propriétés radiatives d'émetteurs placés dans la cavité. En particulier, nous avons démontré la modulation des signaux

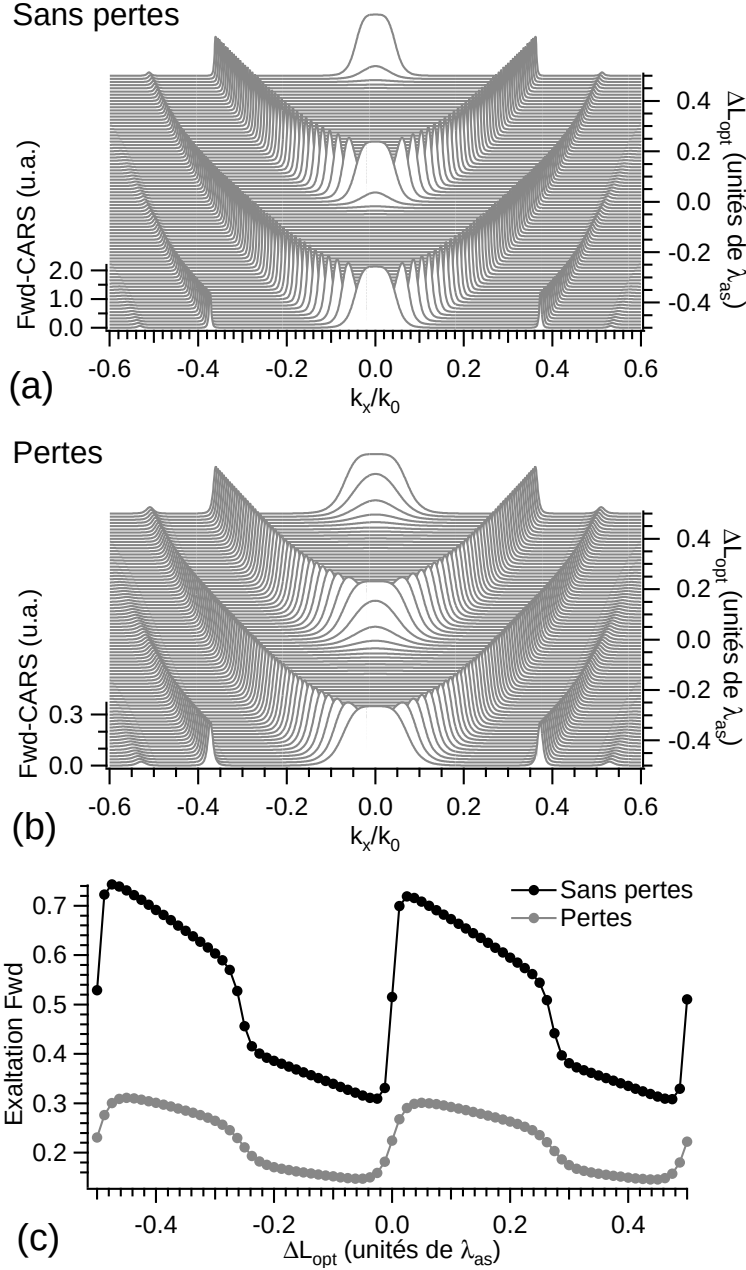


FIG. 5.12 – Variation du diagramme de rayonnement théorique de la cavité Fabry-Perot selon k_x en fonction du désaccord ΔL_{opt} de l'épaisseur optique par rapport à l'épaisseur optique de référence L_{opt} pour une cavité sans pertes (a) et une cavité qui admet des pertes (b). (c) Évolution du coefficient d'exaltation du signal Fwd-CARS en cavité par rapport à l'émission en espace libre en fonction de ΔL_{opt} pour une cavité avec (trait gris) ou sans pertes (trait noir). $L_{\text{opt}} = 20\lambda_{\text{as}}$ avec $\lambda_{\text{as}} = 660$ nm, et l'épaisseur optique de la cavité vaut $13.2 \mu\text{m}$.

Fwd-CARS et Epi-CARS quand l'épaisseur de la cavité était modifiée. Les modulations mesurées sont en accord avec les modulations prédites théoriquement dans la partie 4.5, du moins en ce qui concerne le signal Fwd-CARS. Nous avons par ailleurs démontré une très forte modification des diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS et observé l'exaltation du signal Epi-CARS (par rapport au signal émis en espace libre). Enfin, nous prouvons que ces effets sont dus à une redistribution de l'énergie anti-Stokes rayonnée dans l'espace et non pas à l'apparition d'un phénomène d'oscillation (ou de gain) à la fréquence anti-Stokes, comme ceci peut être observé dans un oscillateur paramétrique optique, par exemple.

Néanmoins, certains points n'ont pu être expliqués. En particulier, l'étude des diagrammes de rayonnement du signal Fwd-CARS ne fait pas apparaître clairement la structure en anneaux, attendue théoriquement, du signal. Par ailleurs, l'exaltation expérimentale du signal Epi-CARS (par rapport au signal émis en espace libre) n'est pas aussi importante que celle prédite théoriquement.

Les résultats présentés ici sont le fruit d'une étude prospective et de nombreux points peuvent être améliorés. Par exemple, il aurait été utile de contrôler continuellement le parallélisme des miroirs de la cavité ainsi que l'épaisseur optique de la cavité.

Il n'en reste pas moins que nous illustrons ici la manière dont l'environnement électromagnétique affecte les propriétés radiatives d'un émetteur. Nous le démontrons ici pour la première fois à notre connaissance dans le cadre d'un processus de diffusion CARS dans une cavité Fabry-Perot.

Conclusion et perspectives

Ce mémoire de thèse nous a permis d’approfondir la compréhension physique de la génération du signal anti-Stokes en microscopie CARS et d’illustrer toute la richesse physique du processus de diffusion CARS.

Nous avons, tout d’abord, analysé théoriquement la génération du signal anti-Stokes, en prenant en compte la composante axiale de la polarisation non-linéaire induite, responsable de l’émission du champ anti-Stokes dans des milieux isotropes, étendant ainsi l’analyse réalisée par Cheng et *al.* [104]. En particulier, nous avons introduit la dépendance de la polarisation non-linéaire induite et, par conséquent, des diagrammes de rayonnement du signal anti-Stokes, vis-à-vis du coefficient de dépolarisation Raman. La méthode adoptée pourra aisément être adaptée à des milieux anisotropes, tels des cristaux ou des objets biologiques (membranes, couches uni- ou multilamellaires par exemple) et à des configurations d’excitation plus complexes (champs pompe et Stokes non colinéaires ou polarisés circulairement par exemple).

Par ailleurs, nous avons entrepris l’étude de la génération du signal anti-Stokes au voisinage des interfaces. Une première analyse en avait été faite, dans le cas d’une interface transverse entre une demi-bille homogène et le vide, par Cheng et *al.* [104], sans examen de la variation spectrale du signal anti-Stokes généré. D’une part, nous avons étendu cette étude au cas d’une interface transverse entre deux milieux matériels semi-infinis et homogènes et montré que, par une opération simple, il était possible d’extraire le spectre Raman “pur” (dépourvu de la partie non-résonante du signal anti-Stokes) d’un des deux milieux, tout en bénéficiant d’un gain hétérodyne. Le phénomène a été expliqué de manière analytique et illustré par des simulations numériques. Des expériences, réalisées par Franck Billard et Fabiana Servantes, sont en cours au laboratoire afin de démontrer cet effet expérimentalement. Très récemment, Krishnamachari et Potma [133] ont montré théoriquement comment obtenir le même résultat en travaillant avec un faisceau Stokes spatialement modifié. La méthode proposée dans ce manuscrit présente l’avantage d’être plus simple à mettre en oeuvre expérimentalement. D’autre part, nous nous sommes intéressés à la génération du signal anti-Stokes au voisinage d’une interface axiale, entre deux milieux excités à résonance et hors-résonance, et montré comment le contraste de ce type d’interface était dépendant du décalage spectral des faisceaux pompe et Stokes à la résonance vibrationnelle. Dans les deux cas (étude des interfaces transverses et axiales), nous avons mis en avant la richesse du processus de diffusion CARS, effet non-linéaire à la fois cohérent et résonant. Il est fort probable que les recherches théoriques et expérimentales sur la détection d’interfaces en microscopie CARS vont progressivement s’intensifier. Preuve en sont les études actuellement menées sur ce sujet au sein de l’équipe de E.O. Potma à l’Université de Californie. Elles visent à l’amélioration du contraste et de la détection d’objets en microscopie CARS.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons mis en évidence théoriquement et expérimentalement la manière dont une structure résonante simple (une cavité Fabry-Perot dans notre étude) modifie les propriétés d'émission du signal anti-Stokes par rapport à l'émission en espace libre (en terme de niveau de signal et de diagramme de rayonnement). De telles modifications sont appréciables en spectroscopie et en microscopie car elles permettent de travailler avec des objectifs de microscope d'ouvertures numériques moindres et de potentiellement s'affranchir d'une détection Fwd au profit d'une détection Epi. L'étude réalisée illustre une nouvelle fois l'influence de l'environnement électromagnétique sur les nombreux processus d'émission photonique.

Au delà des travaux présentés dans ce mémoire, les travaux sur la microscopie CARS se poursuivent au sein de l'équipe Mosaic de l'Institut Fresnel. D'une part, deux projets, en collaboration avec l'Institut Carnot à Dijon, Femto-ST à Besançon et les sociétés L'Oréal et Amplitude Systems, se donnent pour but d'explorer les potentialités de la microscopie CARS dans l'étude de la peau, et de développer des sources optiques large bande utilisables en microspectrométrie CARS. D'autre part, un dernier projet se donne pour but d'étudier les différentes composantes du tenseur $\chi^{(3)}$ par processus de diffusion CARS pour des matériaux possédant diverses classes de symétrie.

Annexe A

Analyse du comportement spectral du tenseur $\chi^{(3)}$ pour une résonance isolée spectralement

Dans cette annexe, nous développons les calculs analytiques relatifs au comportement spectral du tenseur $\chi^{(3)}$ lors du balayage d'une résonance CARS isolée spectralement. En particulier, nous nous intéressons aux points spectraux d'intérêt (équations 2.28-2.33 de la partie 2.1.2) et au moyen d'extraire la valeur du paramètre η à partir des pic (P) et creux (D) d'intensité CARS (équation 2.34 de la même partie).

A.1 Préliminaire

Nous repartons de l'expression du tenseur $\chi^{(3)}$, en fonction de $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$ et des paramètres normalisés ζ et η , donnée par l'équation 2.24 de la partie 2.1.2

$$\chi^{(3)}(\zeta, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \frac{\eta(\zeta^2 + 1) - 2\zeta + 2i}{\eta(\zeta^2 + 1)} . \quad (\text{A.1})$$

Les parties réelle et imaginaire de $\chi^{(3)}(\zeta, \eta)$ sont données par

$$\Re \left[\chi^{(3)}(\zeta, \eta) \right] = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \frac{\eta(\zeta^2 + 1) - 2\zeta}{\eta(\zeta^2 + 1)} , \quad (\text{A.2})$$

$$\Im \left[\chi^{(3)}(\zeta, \eta) \right] = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \frac{2}{\eta(\zeta^2 + 1)} . \quad (\text{A.3})$$

Remarquons que la partie imaginaire de $\chi^{(3)}(\zeta, \eta)$ est toujours strictement positive. Quand il s'agira de connaître la phase de $\chi^{(3)}(\zeta, \eta)$, la seule donnée du signe de la partie réelle nous permettra de connaître la plage angulaire ($[0; \frac{\pi}{2}]$ ou $[\frac{\pi}{2}; \pi]$) sur laquelle elle évolue.

Le tenseur $\chi^{(3)}$ décrit un cercle de centre $\left(\chi_{\text{NR}}^{(3)}, \frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{\eta} \right)$ et de rayon $\frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{\eta}$ dans le plan complexe. En effet les parties réelle et imaginaire de $\chi^{(3)}(\zeta, \eta)$ vérifient

$$\left\{ \Re \left[\chi^{(3)}(\zeta, \eta) \right] - \chi_{\text{NR}}^{(3)} \right\}^2 + \left\{ \Im \left[\chi^{(3)}(\zeta, \eta) \right] - \chi_{\text{NR}}^{(3)}/\eta \right\}^2 = \left(\frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{\eta} \right)^2 . \quad (\text{A.4})$$

En passant en coordonnées polaires, nous posons

$$\chi^{(3)}(\zeta, \eta) = \rho(\zeta, \eta) \exp[i\phi(\zeta, \eta)] . \quad (\text{A.5})$$

Le module de $\chi^{(3)}(\zeta, \eta)$ est défini par

$$\rho(\zeta, \eta) = \left[\chi^{(3)}(\zeta, \eta) \chi^{(3)*}(\zeta, \eta) \right]^{1/2} , \quad (\text{A.6})$$

ce qui donne

$$\rho(\zeta, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \left[1 + 4 \frac{\frac{1}{\eta} - \zeta}{\eta(\zeta^2 + 1)} \right]^{1/2} . \quad (\text{A.7})$$

La phase de $\chi^{(3)}(\zeta, \eta)$ est définie par sa tangente

$$\tan[\phi(\zeta, \eta)] = \frac{2}{\eta(\zeta^2 + 1) - 2\zeta} . \quad (\text{A.8})$$

A.2 Points d'intérêt

A.2.1 Pic et creux d'intensité CARS

Nous commençons par nous intéresser au pic (P) et au creux (D) d'intensité CARS. Il s'agit, pour ces deux positions spectrales, de trouver les valeurs ζ_{P} et ζ_{D} de ζ qui annulent la dérivée première de $\rho^2(\zeta, \eta)$ (de façon équivalente de $\rho(\zeta, \eta)$) par rapport à ζ , donnée par

$$\frac{\partial \rho^2(\zeta, \eta)}{\partial \zeta} = 4\chi_{\text{NR}}^{(3)} \frac{\eta\zeta^2 - 2\zeta - \eta}{\eta^2(\zeta^2 + 1)^2} . \quad (\text{A.9})$$

La dérivée $\frac{\partial \rho^2(\zeta, \eta)}{\partial \zeta}$ ne s'annule que si son numérateur est nul (nous nous assurons que, dans ce cas, son dénominateur ne d'annule pas lui aussi). Il suffit alors de résoudre l'équation du second ordre en ζ

$$\eta\zeta^2 - 2\zeta - \eta = 0 . \quad (\text{A.10})$$

Le discriminant Δ de cette dernière équation vaut

$$\Delta = 4(1 + \eta^2) . \quad (\text{A.11})$$

Les solutions de l'équation A.10 sont donc données par

$$\zeta = \frac{1 \pm \sqrt{1 + \eta^2}}{\eta} . \quad (\text{A.12})$$

Le numérateur du membre droit de l'équation A.9 est toujours positif sauf entre ses deux zéros. Nous en déduisons que le premier zéro $\zeta = \frac{1 - \sqrt{1 + \eta^2}}{\eta}$ correspond au pic d'intensité CARS ($\zeta = \zeta_P$) et que le second $\zeta = \frac{1 + \sqrt{1 + \eta^2}}{\eta}$ correspond à son creux ($\zeta = \zeta_D$).

Pour connaître les valeurs prises par le module et la phase de $\chi^{(3)}$ en $\zeta = \zeta_P$ et $\zeta = \zeta_D$, nous injectons ces valeurs dans l'équation A.7 et nous trouvons

$$\rho(\zeta_P, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \left[\frac{(1 + \eta^2)^{1/2} + 1}{(1 + \eta^2)^{1/2} - 1} \right]^{1/2}, \quad \rho(\zeta_D, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \left[\frac{(1 + \eta^2)^{1/2} - 1}{(1 + \eta^2)^{1/2} + 1} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.13})$$

$$\tan(\phi(\zeta_P, \eta)) = \tan[\phi(\zeta_D, \eta)] = \frac{1}{\eta}. \quad (\text{A.14})$$

Les parties réelles de $\chi^{(3)}(\zeta_P, \eta)$ et $\chi^{(3)}(\zeta_D, \eta)$ valent respectivement

$$\begin{aligned} \Re[\chi^{(3)}(\zeta_P, \eta)] &= \frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{(1 + \eta^2)^{1/2}} \frac{\eta^2}{(1 + \eta^2)^{1/2} - 1}, \\ \Re[\chi^{(3)}(\zeta_D, \eta)] &= \frac{\chi_{\text{NR}}^{(3)}}{(1 + \eta^2)^{1/2}} \frac{\eta^2}{(1 + \eta^2)^{1/2} + 1}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Elles sont toutes deux strictement positives. Par conséquent, les phases $\phi(\zeta_P, \eta)$ et $\phi(\zeta_D, \eta)$ sont comprises sur l'intervalle $[0; \frac{\pi}{2}[$ et valent

$$\phi(\zeta_P, \eta) = \phi(\zeta_D, \eta) = \arctan\left(\frac{1}{\eta}\right). \quad (\text{A.16})$$

A.2.2 Maximum de la phase du tenseur $\chi^{(3)}$

La phase du tenseur $\chi^{(3)}$ atteint un extremum lorsque la dérivée première de $\phi(\zeta, \eta)$ par rapport à ζ s'annule. Il est cependant plus facile de travailler avec la tangente de $\phi(\zeta, \eta)$. C'est une fonction croissante de ϕ sur les intervalles $[0; \frac{\pi}{2}[$ et $[\frac{\pi}{2}; \pi[$.

La dérivée première de $\tan[\phi(\zeta, \eta)]$ par rapport à ζ est alors exprimée par

$$\frac{\partial \tan[\phi(\zeta, \eta)]}{\partial \zeta} = \frac{2(1 - \eta\zeta)}{[\eta(1 + \zeta) - 2\zeta]^2}. \quad (\text{A.17})$$

Elle s'annule pour $\zeta = \zeta_{\text{PM}} = 1/\eta$ et le module de $\chi_{\text{O}}^{(3)}$ vaut alors

$$\rho(\zeta_{\text{PM}}, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} . \quad (\text{A.18})$$

Pour connaître la valeur de la phase $\phi(\zeta_{\text{PM}}, \eta)$, il faut connaître le signe de la partie réelle de $\chi^{(3)}(\zeta_{\text{PM}}, \eta)$.

$$\Re \left[\chi^{(3)}(\zeta_{\text{PM}}, \eta) \right] = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 1} . \quad (\text{A.19})$$

Trois cas se présentent alors.

1. Si $\eta > 1$, alors la partie réelle de $\chi_{\text{O}}^{(3)}(\zeta_{\text{PM}}, \eta)$ est strictement positive. La phase $\phi(\zeta_{\text{PM}}, \eta)$ est alors comprise sur l'intervalle $[0; \frac{\pi}{2}[$ et

$$\phi(\zeta_{\text{PM}}, \eta) = \arctan \left(\frac{2\eta}{\eta^2 - 1} \right) . \quad (\text{A.20})$$

2. Si $\eta = 1$, alors, quand $\zeta \rightarrow \zeta_{\text{PM}}$,

$$\tan [\phi(\zeta_{\text{PM}}, \eta)] \rightarrow +\infty . \quad (\text{A.21})$$

La phase $\phi(\zeta_{\text{PM}}, \eta)$ vaut donc

$$\phi(\zeta_{\text{PM}}, \eta) = \frac{\pi}{2} . \quad (\text{A.22})$$

3. Si $\eta < 1$, alors la partie réelle de $\chi_{\text{O}}^{(3)}(\zeta_{\text{PM}}, \eta)$ est strictement négative. La phase $\phi(\zeta_{\text{PM}}, \eta)$ est alors comprise sur l'intervalle $]\frac{\pi}{2}; \pi[$ et

$$\phi(\zeta_{\text{P}}, \eta) = \arctan \left(\frac{2\eta}{\eta^2 - 1} \right) + \pi . \quad (\text{A.23})$$

A.2.3 Résonance Raman

Lorsque la résonance Raman est atteinte ($\zeta = 0$), la partie imaginaire de $\chi^{(3)}$ est maximisée et

$$\rho(0, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \left(1 + \frac{4}{\eta^2} \right)^{1/2} . \quad (\text{A.24})$$

La partie réelle de $\chi^{(3)}(0, \eta)$ est donnée par

$$\Re \left[\chi^{(3)}(0, \eta) \right] = \chi_{\text{NR}}^{(3)} . \quad (\text{A.25})$$

Elle est donc positive, en conséquence de quoi la phase de $\chi^{(3)}(0, \eta)$ est comprise sur l'intervalle $[0; \frac{\pi}{2}[$ et

$$\phi(0, \eta) = \arctan \left(\frac{2}{\eta} \right) . \quad (\text{A.26})$$

A.3. EXTRACTION DU PARAMÈTRE η À PARTIR DES PIC ET CREUX D'INTENSITÉ CARS

	Module de $\chi^{(3)}$	Phase de $\chi^{(3)}$
Résonance Raman (RP)	$\chi_{\text{NR}}^{(3)} \left(1 + \frac{4}{\eta^2}\right)^{1/2}$	$\arctan\left(\frac{2}{\eta}\right)$
Pic de signal CARS (P)	$\chi_{\text{NR}}^{(3)} \left[\frac{(1+\eta^2)^{1/2}+1}{(1+\eta^2)^{1/2}-1} \right]^{1/2}$	$\arctan\left(\frac{1}{\eta}\right)$
Creux de signal CARS (D)	$\chi_{\text{NR}}^{(3)} \left[\frac{(1+\eta^2)^{1/2}-1}{(1+\eta^2)^{1/2}+1} \right]^{1/2}$	$\arctan\left(\frac{1}{\eta}\right)$
Maximum de phase (PM)	$\chi_{\text{NR}}^{(3)}$	$\arctan\left(\frac{2\eta}{\eta^2-1}\right), \frac{\pi}{2}, \text{ ou } \arctan\left(\frac{2\eta}{\eta^2-1}\right) + \pi$
Hors-résonance (OR)	$\chi_{\text{NR}}^{(3)}$	0

TAB. A.1 – Tableau récapitulatif des valeurs prises par le module et la phase du tenseur $\chi^{(3)}$ pour différentes positions spectrales autour d'une résonance vibrationnelle isolée spectralement.

A.2.4 Hors-résonance

Hors-résonance, quand $\zeta \rightarrow \pm\infty$,

$$\rho(\pm\infty, \eta) = \chi_{\text{NR}}^{(3)} \text{ et } \phi(\pm\infty, \eta) = 0. \quad (\text{A.27})$$

Il est intéressant de remarquer que, contrairement au cas d'une résonance Raman pure (c'est-à-dire sans la présence du terme non-résonant $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$), la phase ϕ vaut ici 0 et non pas π quand $\zeta \rightarrow +\infty$.

Nous récapitulons dans le tableau A.1, les valeurs du module et de la phase du tenseur $\chi^{(3)}$ pour les différentes positions spectrales évoquées dans cette annexe.

A.3 Extraction du paramètre η à partir des pic et creux d'intensité CARS

Connaissant les intensités CARS au pic et au creux, nous allons voir comment remonter au paramètre η . Nous commençons par définir le rapport $R_{\text{P/D}}$ du maximum sur le minimum d'intensité CARS. L'intensité CARS étant proportionnelle au carré du module de $\chi^{(3)}$, ce rapport est donné, en utilisant l'équation A.13, par

$$R_{\text{P/D}} = \left[\frac{(1+\eta^2)^{1/2}+1}{(1+\eta^2)^{1/2}-1} \right]^2. \quad (\text{A.28})$$

Nous développons ici succinctement les calculs qui permettent de remonter à l'expression de η en fonction de $R_{\text{P/D}}$.

$$\begin{aligned}
 R_{\text{P/D}} &= \left[\frac{(1 + \eta^2)^{1/2} + 1}{(1 + \eta^2)^{1/2} - 1} \right]^2 \\
 \left[(1 + \eta^2)^{1/2} - 1 \right] (R_{\text{P/D}})^{1/2} &= (1 + \eta^2)^{1/2} + 1 \\
 (1 + \eta^2)^{1/2} &= \frac{(R_{\text{P/D}})^{1/2} + 1}{(R_{\text{P/D}})^{1/2} - 1} \\
 1 + \eta^2 &= \left[\frac{(R_{\text{P/D}})^{1/2} + 1}{(R_{\text{P/D}})^{1/2} - 1} \right]^2 \\
 \eta^2 &= 4 \frac{(R_{\text{P/D}})^{1/2}}{\left[(R_{\text{P/D}})^{1/2} - 1 \right]^2} \\
 \eta &= 2 \frac{(R_{\text{P/D}})^{1/4}}{(R_{\text{P/D}})^{1/2} - 1} .
 \end{aligned}$$

Nous démontrons ainsi l'expression donnée par l'équation 2.34 dans la partie 2.1.2.

Annexe B

Étude des phases des champs anti-Stokes émis par les milieux formant une interface transverse

Nous approfondissons, dans cette annexe, l'analyse de l'émission du champ anti-Stokes par une interface transverse séparant deux milieux 1 et 2, vue dans la partie 3.1. Nous rappelons, sur la figure B.1, la situation étudiée. Nous rappelons seulement que cette étude nécessite de traiter trois sous-problèmes, nommés α_1 , α_2 et β_2 , qui correspondent respectivement à l'émission du champ anti-Stokes par un milieu homogène infini et par deux milieux homogènes semi-infinis. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons tout particulièrement aux relations de phase qui lient les champs anti-Stokes émis dans ces trois sous-problèmes. Elles sont importantes pour établir les expressions des intensités des signaux Epi-CARS et Fwd-CARS émis au voisinage de l'interface lorsque le volume d'excitation est centré sur l'interface transverse.

B.1 Notations

Nous commençons par fixer les notations qui nous seront utiles dans cette annexe. Pour chacun des sous-problèmes α_1 , α_2 et β_2 , nous définissons le champ anti-Stokes émis par le milieu équivalent, résultante de la sommation sur tous les dipôles induits de ce milieu, et fonction de la direction d'observation $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$, par

$$\vec{E}_{\alpha_1}(\vec{k}) = \vec{E}_{0\alpha_1}(\vec{k}) \exp \left[i \varphi_{\alpha_1}(\vec{k}) \right] , \quad (\text{B.1})$$

$$\vec{E}_{\alpha_2}(\vec{k}) = \vec{E}_{0\alpha_2}(\vec{k}) \exp \left[i \varphi_{\alpha_2}(\vec{k}) \right] , \quad (\text{B.2})$$

$$\vec{E}_{\beta_2}(\vec{k}) = \vec{E}_{0\beta_2}(\vec{k}) \exp \left[i \varphi_{\beta_2}(\vec{k}) \right] . \quad (\text{B.3})$$

Pour chacun de ces trois problèmes, étant donnée la direction d'observation $\vec{k}$ en champ lointain, Cheng et *al.* [104] ont montré qu'il existe une relation linéaire entre la résultante du champ anti-Stokes et la polarisation non-linéaire induite au point $\vec{r}(x, y, z)$, qui ne dépend que de la direction $\vec{k}$ considérée, et non pas du point $\vec{r}(x, y, z)$ ¹. Nous pouvons alors définir

¹Si ce n'est par un terme de déphasage "géométrique" (propagation) en $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$.

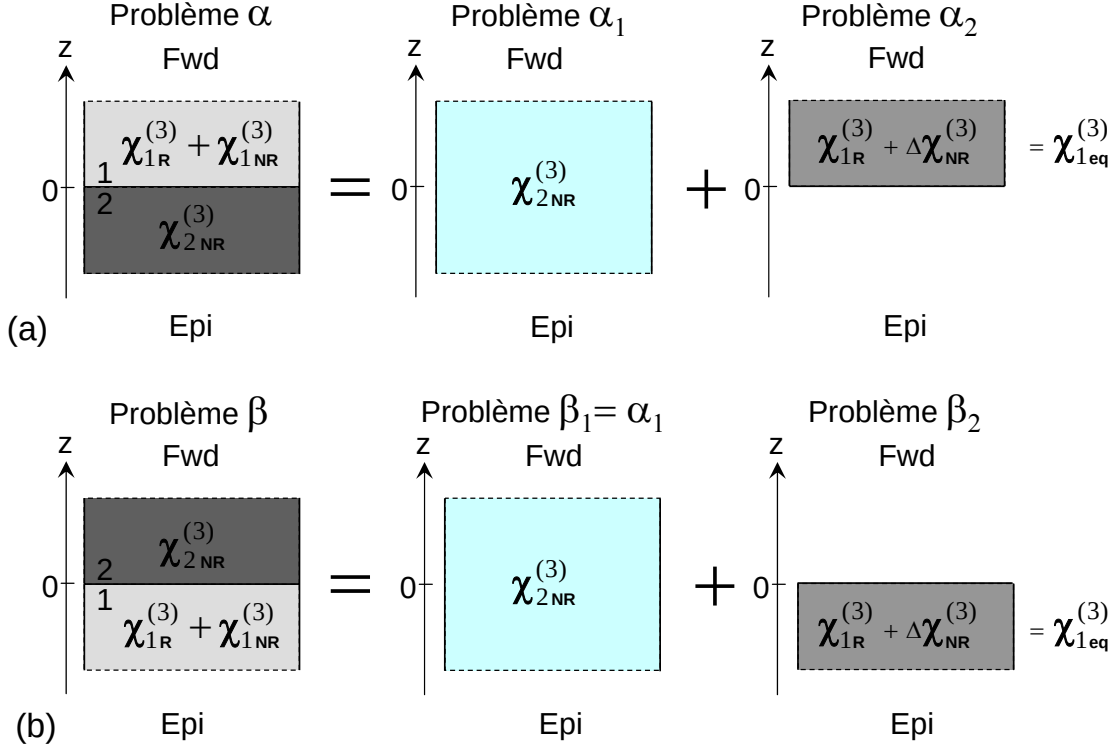


FIG. B.1 – Décomposition de deux milieux 1 et 2 formant une interface en deux milieux homogènes équivalents. $\Delta\chi_{NR}^{(3)}$ est défini par $\Delta\chi_{NR}^{(3)} = \chi_{1NR}^{(3)} - \chi_{2NR}^{(3)}$. Selon que le milieu 1 est situé au dessus (a) ou au dessous (b) du milieu 2, nous traitons le problème α ou β . Chacun de ces deux problèmes se décompose en deux sous-problèmes α_1/α_2 ou β_1/β_2 .

une matrice $A(\vec{k})$ qui lie le champ anti-Stokes émis dans la direction $\vec{k}$ et la polarisation non-linéaire induite en chaque point $\vec{r}(x, y, z)$ du milieu équivalent considéré. La matrice $A(\vec{k})$ est réelle et l'expression du champ anti-Stokes émis par chacun des milieux équivalents est donnée par

$$\begin{aligned} \vec{E}_m(\vec{k}) &= \int_{z=-\infty}^{z=+\infty} \int_{y=-\infty}^{y=+\infty} \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} A(\vec{k}) \vec{P}_m^{(3)}(x, y, z) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\ \vec{E}_m(\vec{k}) &= A(\vec{k}) \int_{z=-\infty}^{z=+\infty} \int_{y=-\infty}^{y=+\infty} \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \vec{P}_m^{(3)}(x, y, z) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz, \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

où l'indice m prend les valeurs α_1 , α_2 ou β_2 selon le sous-problème étudié.

B.2 Expression du champ anti-Stokes émis par le milieu équivalent homogène infini - Sous-problème α_1

Nous développons ici l'expression du champ anti-Stokes émis dans le cas du problème α_1 , c'est-à-dire émis par le milieu équivalent homogène infini. Dans une direction donnée $\vec{k}$, nous écrivons, à partir de la relation générale B.4,

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\alpha_1}(\vec{k}) &= A(\vec{k}) \int_{z=-\infty}^{z=+\infty} \int_{y=-\infty}^{y=+\infty} \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \vec{P}_{\alpha_1}^{(3)}(x, y, z) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\ \vec{E}_{\alpha_1}(\vec{k}) &= A(\vec{k}) \left(\vec{\text{Int}}_1 + \vec{\text{Int}}_2 \right) ,\end{aligned}\tag{B.5}$$

avec

$$\vec{\text{Int}}_1 = \int_{z=-\infty}^{z=0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_{\alpha_1}^{(3)}(x, y, z) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz ,\tag{B.6}$$

$$\vec{\text{Int}}_2 = \int_{z=0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_{\alpha_1}^{(3)}(x, y, z) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz .\tag{B.7}$$

Nous opérons maintenant le changement de variable ($x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$) (ou de manière équivalente $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$) dans l'intégrale vectorielle $\vec{\text{Int}}_1$. Celle-ci devient alors

$$\vec{\text{Int}}_1 = - \int_{z=+\infty}^{z=0} \int_{+\infty}^{-\infty} \int_{+\infty}^{-\infty} \vec{P}_{\alpha_1}^{(3)}(-x, -y, -z) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz .\tag{B.8}$$

Considérant que le volume d'excitation est centré sur l'interface et connaissant les relations de symétrie sur les composantes de la polarisation non-linéaire induite (voir le tableau 2.2), l'intégrale $\vec{\text{Int}}_1$ s'écrit sous la forme

$$\begin{aligned}\vec{\text{Int}}_1 &= - \int_{z=0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_{\alpha_1}^{(3)*}(x, y, z) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\ \vec{\text{Int}}_1 &= - \left[\int_{z=0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_{\alpha_1}^{(3)}(x, y, z) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz \right]^* \\ \vec{\text{Int}}_1 &= -\vec{\text{Int}}_2^* .\end{aligned}\tag{B.9}$$

Au final, le champ $\vec{E}_{\alpha_1}(\vec{k})$ est donné par

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\alpha_1}(\vec{k}) &= A(\vec{k}) \left(\vec{\text{Int}}_2 - \vec{\text{Int}}_2^* \right) , \\ \vec{E}_{\alpha_1}(\vec{k}) &= 2iA(\vec{k})\Im \left(\vec{\text{Int}}_2 \right) ,\end{aligned}\tag{B.10}$$

et sa phase associée vaut

$$\varphi_{\alpha_1}(\vec{k}) = \pi/2 .\tag{B.11}$$

B.3 Expressions des champs anti-Stokes émis par les milieux équivalents homogène semi-infinis - Sous-problèmes α_2 et β_2

De la même manière, le champ anti-Stokes $\vec{E}_{\alpha_2}$ émis par le milieu équivalent semi-infini situé dans la partie supérieure ($z > 0$) de l'espace et observé dans la direction $\vec{k}$ est donné par

$$\begin{aligned}
 \vec{E}_{\alpha_2}(\vec{k}) &= A(\vec{k}) \int_{z=0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_{\alpha_2}^{(3)}(x, y, z) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\
 \vec{E}_{\alpha_2}(\vec{k}) &= -A(\vec{k}) \int_{z=0}^{z=-\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_{\alpha_2}^{(3)}(-x, -y, -z) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\
 \vec{E}_{\alpha_2}(\vec{k}) &= -A(\vec{k}) \int_{z=-\infty}^{z=0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_{\alpha_2}^{(3)*}(x, y, z) \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\
 \vec{E}_{\alpha_2}(\vec{k}) &= -A(\vec{k}) \left[\int_{z=-\infty}^{z=0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_{\alpha_2}^{(3)}(x, y, z) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz \right]^* .
 \end{aligned} \tag{B.12}$$

Nous rappelons que dans les problèmes α_2 et β_2 , les milieux équivalents semi-infinis sont constitués du même matériau, de sorte que, pour tout point $\vec{r}(x, y, z)$ de l'espace,

$$\vec{P}_{\alpha_2}^{(3)}(x, y, z) = \vec{P}_{\beta_2}^{(3)}(x, y, z) , \tag{B.13}$$

et par conséquent,

$$\vec{E}_{\alpha_2}(\vec{k}) = -\vec{E}_{\beta_2}^*(\vec{k}) . \tag{B.14}$$

Ainsi, pour toute direction $\vec{k}$, les intensités émises dans les sous-problèmes α_2 et β_2 sont égales. Par ailleurs, nous obtenons la relation sur les phases entre les deux champs

$$\varphi_{\alpha_2}(\vec{k}) + \varphi_{\beta_2}(\vec{k}) = \pi . \tag{B.15}$$

B.4 Relation de phase entre les champ anti-Stokes émis dans les problèmes α_1 , α_2 et β_2

Nous connaissons maintenant, pour chaque direction $\vec{k}$, la phase du champ anti-Stokes émis par le milieu infini, ainsi que la somme des phases des champs anti-Stokes émis par les deux milieux semi-infinis. Pour chaque direction $\vec{k}$, nous définissons les déphasages ϕ_α et ϕ_β entre les champs anti-Stokes émis par le milieu équivalent homogène infini (problème α_1) et les milieux équivalents homogènes semi-infinis respectivement placés dans la partie supérieure (problème α_2) ou inférieure (problème β_2) de l'espace :

$$\phi_\alpha(\vec{k}) = \varphi_{\alpha_1}(\vec{k}) - \varphi_{\alpha_2}(\vec{k}) , \tag{B.16}$$

$$\phi_\beta(\vec{k}) = \varphi_{\alpha_1}(\vec{k}) - \varphi_{\beta_2}(\vec{k}) . \tag{B.17}$$

Nous pouvons alors calculer la somme $\Delta\phi_+(\vec{k})$ des déphasages selon

$$\begin{aligned}
 \Delta\phi_+(\vec{k}) &= \phi_\alpha(\vec{k}) + \phi_\beta(\vec{k}) \\
 \Delta\phi_+(\vec{k}) &= 2\varphi_{\alpha_1}(\vec{k}) - [\varphi_{\alpha_2}(\vec{k}) + \varphi_{\beta_2}(\vec{k})] .
 \end{aligned} \tag{B.18}$$

En introduisant les valeurs données par les équations B.11 et B.15, nous obtenons

$$\Delta\phi_+(\vec{k}) = 0 . \quad (\text{B.19})$$

Cette relation est vraie pour toute direction $\vec{k}$ d'observation. Nous pouvons, grâce à ce résultat, montrer que, lorsque le volume d'excitation est centré sur l'interface, la différence des spectres acquis dans les problèmes α et β est proportionnelle à la partie imaginaire de la composante résonante du tenseur non-linéaire du milieu 1 (voir la partie [3.1.3](#)).

Annexe C

Génération du signal anti-Stokes au voisinage d'une interface transverse : étude vectorielle

Cette annexe complète l'étude de la génération du signal anti-Stokes au voisinage d'une interface transverse, menée dans la partie 3.1. Elle propose un traitement vectoriel du problème. Pour ceci, elle se base sur certains résultats dérivés dans le chapitre 2 de ce manuscrit. En particulier, nous dérivons les expressions de l'intensité anti-Stokes générée au voisinage de l'interface (et détectée indifféremment en Epi ou en Fwd) lorsque le volume d'excitation est décentré par rapport à l'interface.

C.1 Introduction et notations

Nous étudions la génération du signal anti-Stokes au voisinage d'une interface transverse entre un milieu 1, excité au voisinage d'une résonance vibrationnelle, et un milieu 2, pour lequel l'excitation n'est pas résonante. Nous précisons que les deux milieux sont semi-infinis. Les tenseurs $\chi_1^{(3)}$ et $\chi_2^{(3)}$ respectivement associés aux milieux 1 et 2 se décomposent alors selon leurs parties résonante et non-résonante

$$\chi_1^{(3)} = \chi_{1R}^{(3)} + \chi_{1NR}^{(3)} \quad \text{et} \quad \chi_2^{(3)} = \chi_{2NR}^{(3)}, \quad (\text{C.1})$$

où $\chi_{1R}^{(3)}$ est complexe, et $\chi_{1NR}^{(3)}$ et $\chi_{2NR}^{(3)}$ sont réels. Le repère utilisé dans cette partie est centré sur le volume d'excitation. En particulier, le plan de focalisation des lasers excitateurs pompe et Stokes définit le plan ($z = 0$). Nous rappelons sur la figure C.1 les deux cas de figure (nommés problèmes α et β) que nous allons traiter. Lorsque le milieu 1 est situé au dessus du milieu 2, nous traitons le problème α . Lorsque c'est le contraire, nous traitons le problème β . Dans chacun des problèmes, les valeurs du décentrage de l'interface par rapport au volume d'excitation sont opposées ($+z_0$ pour le problème α et $-z_0$ pour le problème β).

D'après ce que nous avons écrit dans l'annexe B, nous pouvons exprimer le champ anti-Stokes total émis dans la direction $\vec{k}$ par les milieux 1 et 2, dans les problèmes α et β , en fonction de la répartition spatiale $\vec{P}^{(3)}(\vec{r})$ des dipôles induits dans les milieux 1 et 2 et de la

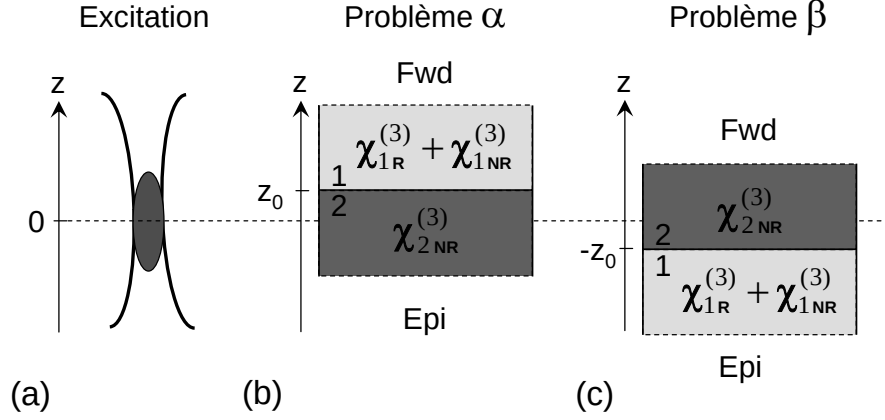


FIG. C.1 – Description des problèmes traités dans cette partie. Le volume d'excitation est centré par rapport au plan ($z = 0$) (a). Selon que le milieu 1 est situé au dessus (b) ou au dessous (c) du milieu 2, nous traitons le problème α ou β .

matrice $A(\vec{k})$ qui lie le champ anti-Stokes émis dans la direction $\vec{k}$ à chacun de ces dipôles. L'expression du champ anti-Stokes détecté dans la direction $\vec{k}$ vaut alors

$$\vec{E}_{as\,m}(\vec{k}) = \int_{z=-\infty}^{z=+\infty} \int_{y=-\infty}^{y=+\infty} \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} A(\vec{k}) \vec{P}_m^{(3)}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}, \quad (C.2)$$

où l'indice m prend les valeurs α ou β selon le problème étudié. L'intensité du champ anti-Stokes total détecté dans la direction $\vec{k}$ vaut alors

$$I_{as\,m} = \left| \vec{E}_{as\,m}(\vec{k}) \right|^2 = \vec{E}_{as\,m}(\vec{k}) \cdot \vec{E}_{as\,m}^*(\vec{k}). \quad (C.3)$$

Notons que cette relation exprime l'intensité collectée pour une direction $\vec{k}$ qui pointe indifféremment en Epi ou en Fwd.

C.2 Champ anti-Stokes généré au voisinage de l'interface - Cas du problème α

Lorsque nous traitons le problème α , le champ anti-Stokes total détecté dans la direction $\vec{k}$ est la somme des champs anti-Stokes générés dans les milieux 1 et 2 selon

$$\begin{aligned} \vec{E}_{as\,\alpha}(\vec{k}) &= \int_{z=-\infty}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{P}_\alpha^{(3)}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ \vec{E}_{as\,\alpha}(\vec{k}) &= \left[\int_{z=-\infty}^{z=+z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{P}_2^{(3)}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right. \\ &\quad \left. + \int_{z=+z_0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{P}_1^{(3)}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right], \end{aligned} \quad (C.4)$$

où les polarisations non-linéaires $\vec{P}_1^{(3)}(\vec{r})$ et $\vec{P}_2^{(3)}(\vec{r})$ sont induites respectivement dans les milieux 1 et 2.

C.3 Champ anti-Stokes généré au voisinage de l'interface - Cas du problème β

De la même manière, lorsque nous traitons le problème β , le champ anti-Stokes total détecté dans la direction $\vec{k}$ est la somme des champs anti-Stokes générés dans les milieux 1 et 2 selon

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{as } \beta}(\vec{k}) &= \int_{z=-\infty}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{P}_{\beta}^{(3)}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ \vec{E}_{\text{as } \beta}(\vec{k}) &= \left[\int_{z=-\infty}^{z=-z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{P}_1^{(3)}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right. \\ &\quad \left. + \int_{z=-z_0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{P}_2^{(3)}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right], \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

où les polarisations non-linéaires $\vec{P}_1^{(3)}(\vec{r})$ et $\vec{P}_2^{(3)}(\vec{r})$ sont induites respectivement dans les milieux 1 et 2.

C.4 Propriétés des polarisations non-linéaires induites dans les milieux 1 et 2

Connaissant les expressions analytiques du champ anti-Stokes total généré au voisinage de l'interface pour les problèmes α et β , il nous reste à exprimer la polarisation non-linéaire induite $\vec{P}^{(3)}$ au point $\vec{r}(x, y, z)$ de l'espace en fonction des champs pompe $\vec{E}_p$ et Stokes $\vec{E}_s$, ainsi que du tenseur non-linéaire $\chi^{(3)}$, au point $\vec{r}(x, y, z)$. Il nous suffit pour cela de réécrire ici la relation 2.13

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \rho_R) &= 6\chi_{xyyy}^{(3)}(\vec{r}) \left\{ \left[\vec{E}_p(\vec{r}) \cdot \vec{E}_s^*(\vec{r}) \right] \vec{E}_p(\vec{r}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\rho_R}{1 - \rho_R} \left[E_{px}^2(\vec{r}) + E_{py}^2(\vec{r}) + E_{pz}^2(\vec{r}) \right] \vec{E}_s^*(\vec{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Cette relation fait intervenir le coefficient de dépolarisation Raman ρ_R , dont la valeur est propre à la résonance vibrationnelle sondée dans le milieu 1 et égale à 1/3 pour les parties non-résonantes $\chi_{1\text{NR}}^{(3)}$ et $\chi_{2\text{NR}}^{(3)}$ des milieux 1 et 2 (voir la partie 2.2.6). Nous simplifions l'écriture de cette expression en posant

$$\vec{S}(\vec{r}, \rho_R) = \left[\vec{E}_p(\vec{r}) \cdot \vec{E}_s^*(\vec{r}) \right] \vec{E}_p(\vec{r}) + \frac{\rho_R}{1 - \rho_R} \left[E_{px}^2(\vec{r}) + E_{py}^2(\vec{r}) + E_{pz}^2(\vec{r}) \right] \vec{E}_s^*(\vec{r}), \quad (\text{C.7})$$

où nous rappelons que $\cdot$ représente le produit scalaire. La polarisation non-linéaire induite au point $\vec{r}$ est donnée maintenant par

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, \rho_R) = 6\chi_{xyyy}^{(3)}(\vec{r}) \vec{S}(\vec{r}, \rho_R). \quad (\text{C.8})$$

Nous savons, d'après l'étude des symétries de la polarisation non-linéaire induite menée dans la partie 2.2.4 (voir le tableau 2.2), que le vecteur $\vec{S}(\vec{r}, \rho_R)$ vérifie la relation

$$\vec{S}(-\vec{r}, \rho_R) = -\vec{S}^*(\vec{r}, \rho_R). \quad (\text{C.9})$$

C.5 Intensité anti-Stokes générée au voisinage de l'interface - Cas du problème α

L'intensité du champ anti-Stokes total généré au voisinage de l'interface et détecté dans la direction $\vec{k}$ pour le problème α est donnée par

$$I_{as\alpha} = \vec{E}_{as\alpha}(\vec{k}) \cdot \vec{E}_{as\alpha}^*(\vec{k}) . \quad (C.10)$$

Nous commençons par exprimer le champ $\vec{E}_{as\alpha}(\vec{k})$ en fonction des tenseurs non-linéaires associés aux milieux 1 et 2 et du vecteur $\vec{S}$ défini dans la partie précédente. Il vient alors

$$\begin{aligned} \vec{E}_{as\alpha}(\vec{k}) = 6 \left[\chi_{2NR}^{(3)} \int_{z=-\infty}^{z=+z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(\vec{r}, 1/3) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right. \\ + \chi_{1R}^{(3)} \int_{z=+z_0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(\vec{r}, \rho_R) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ \left. + \chi_{1NR}^{(3)} \int_{z=+z_0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(\vec{r}, 1/3) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right] . \quad (C.11) \end{aligned}$$

L'expression précédente est une somme de trois intégrales vectorielles, que nous pouvons simplifier en remarquant que celles-ci ne dépendent que des bornes inférieure z_{inf} et supérieure z_{sup} d'intégration selon la variable z , du coefficient de dépolarisation Raman ρ_R et de la direction d'observation $\vec{k}$. Ces intégrales s'écrivent alors sous la forme $\text{Int}(\vec{k}, z_{inf}, z_{sup}, \rho_R)$ et le champ $\vec{E}_{as\alpha}(\vec{k})$ s'écrit maintenant, en réordonnant les termes,

$$\begin{aligned} \vec{E}_{as\alpha}(\vec{k}) = 6 \left[\chi_{1R}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) + \chi_{1NR}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right. \\ \left. + \chi_{2NR}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, -\infty, z_0, 1/3) \right] . \quad (C.12) \end{aligned}$$

Nous obtenons l'expression de l'intensité du champ anti-Stokes total généré au voisinage de l'interface et détecté dans la direction $\vec{k}$

$$\begin{aligned} I_{as\alpha}(\vec{k}) = 36 \left[\chi_{1R}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) + \chi_{1NR}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right. \\ \left. + \chi_{2NR}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, -\infty, z_0, 1/3) \right] \cdot \left[\chi_{1R}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) \right. \\ \left. + \chi_{1NR}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) + \chi_{2NR}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, -\infty, z_0, 1/3) \right]^* \\ I_{as\alpha}(\vec{k}) = 36 \left\{ \left| \chi_{1R}^{(3)} \right|^2 \left| \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) \right|^2 \right. \\ + \left| \chi_{1NR}^{(3)} \right|^2 \left| \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right|^2 \\ + \left| \chi_{2NR}^{(3)} \right|^2 \left| \text{Int}(\vec{k}, -\infty, z_0, 1/3) \right|^2 \\ + 2\chi_{1NR}^{(3)} \Re \left[\chi_{1R}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) \cdot \text{Int}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right] \\ + 2\chi_{2NR}^{(3)} \Re \left[\chi_{1R}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) \cdot \text{Int}^*(\vec{k}, -\infty, z_0, 1/3) \right] \\ \left. + 2\chi_{1NR}^{(3)} \chi_{2NR}^{(3)} \Re \left[\text{Int}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \cdot \text{Int}^*(\vec{k}, -\infty, z_0, 1/3) \right] \right\} . \quad (C.13) \end{aligned}$$

C.6 Intensité anti-Stokes générée au voisinage de l'interface - Cas du problème β

La procédure pour dériver l'intensité du champ anti-Stokes total généré au voisinage de l'interface et détecté dans la direction $\vec{k}$ pour le problème β est la même que pour le problème α . Nous commençons par exprimer le champ $\vec{E}_{\text{as}\beta}(\vec{k})$ en fonction des tenseurs non-linéaires associés aux milieux 1 et 2 et du vecteur $\vec{S}$ définie dans la partie précédente. Il vient alors

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{as}\beta}(\vec{k}) = 6 \left[\chi_{2\text{NR}}^{(3)} \int_{z=-z_0}^{z=+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(\vec{r}, 1/3) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right. \\ + \chi_{1\text{R}}^{(3)} \int_{z=-\infty}^{z=-z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(\vec{r}, \rho_{\text{R}}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ \left. + \chi_{1\text{NR}}^{(3)} \int_{z=-\infty}^{z=-z_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(\vec{r}, 1/3) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right], \quad (\text{C.14}) \end{aligned}$$

et de la même manière, nous obtenons l'expression de l'intensité du champ anti-Stokes total généré au voisinage de l'interface et détecté dans la direction $\vec{k}$

$$\begin{aligned} I_{\text{as}\beta}(\vec{k}) = 36 \left\{ \left| \chi_{1\text{R}}^{(3)} \right|^2 \left| \text{Int}(\vec{k}, -\infty, -z_0, \rho_{\text{R}}) \right|^2 \right. \\ + \left| \chi_{1\text{NR}}^{(3)} \right|^2 \left| \text{Int}(\vec{k}, -\infty, -z_0, 1/3) \right|^2 \\ + \left| \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \right|^2 \left| \text{Int}(\vec{k}, -z_0, +\infty, 1/3) \right|^2 \\ + 2\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{R}}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, -\infty, -z_0, \rho_{\text{R}}) \cdot \text{Int}^*(\vec{k}, -\infty, -z_0, 1/3) \right] \\ + 2\chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{R}}^{(3)} \text{Int}(\vec{k}, -\infty, -z_0, \rho_{\text{R}}) \cdot \text{Int}^*(\vec{k}, -z_0, +\infty, 1/3) \right] \\ \left. + 2\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\text{Int}(\vec{k}, -\infty, -z_0, 1/3) \cdot \text{Int}^*(\vec{k}, -z_0, +\infty, 1/3) \right] \right\}. \quad (\text{C.15}) \end{aligned}$$

Par ailleurs, nous pouvons jouer sur l'écriture de l'intégrale $\text{Int}(\vec{k}, z_{\text{inf}}, z_{\text{sup}}, \rho_{\text{R}})$ de la manière suivante

$$\begin{aligned} \text{Int}(\vec{k}, z_{\text{inf}}, z_{\text{sup}}, \rho_{\text{R}}) &= \int_{z=z_{\text{inf}}}^{z=z_{\text{sup}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(\vec{r}, \rho_{\text{R}}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ \text{Int}(\vec{k}, z_{\text{inf}}, z_{\text{sup}}, \rho_{\text{R}}) &= - \int_{z=-z_{\text{inf}}}^{z=-z_{\text{sup}}} \int_{+\infty}^{-\infty} \int_{+\infty}^{-\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(-\vec{r}, \rho_{\text{R}}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ \text{Int}(\vec{k}, z_{\text{inf}}, z_{\text{sup}}, \rho_{\text{R}}) &= \int_{z=-z_{\text{sup}}}^{z=-z_{\text{inf}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(-\vec{r}, \rho_{\text{R}}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ \text{Int}(\vec{k}, z_{\text{inf}}, z_{\text{sup}}, \rho_{\text{R}}) &= - \int_{z=-z_{\text{sup}}}^{z=-z_{\text{inf}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A^*(\vec{k}) \vec{S}^*(\vec{r}, \rho_{\text{R}}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \\ \text{Int}(\vec{k}, z_{\text{inf}}, z_{\text{sup}}, \rho_{\text{R}}) &= - \left[\int_{z=-z_{\text{sup}}}^{z=-z_{\text{inf}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{k}) \vec{S}(\vec{r}, \rho_{\text{R}}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right]^* \\ \text{Int}(\vec{k}, z_{\text{inf}}, z_{\text{sup}}, \rho_{\text{R}}) &= - \left[\text{Int}(\vec{k}, -z_{\text{sup}}, -z_{\text{inf}}, \rho_{\text{R}}) \right]^*. \quad (\text{C.16}) \end{aligned}$$

Nous venons successivement de faire le changement de variable $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ (ou de manière équivalente $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$ et $z \rightarrow -z$), puis de permuter les bornes inférieures et supérieures des domaines d'intégration selon x , y et z , de rappeler la propriété sur $\vec{S}(\vec{r}, \rho_R)$ donnée par la relation C.9, d'exprimer l'égalité entre le conjugué d'un produit et le produit des conjugués, de prendre en compte le fait que la matrice $A(\vec{k})$ est réelle, et enfin, d'exprimer l'égalité entre l'intégrale d'une quantité conjuguée et le conjugué de l'intégrale de cette quantité. Dans le cas où $\rho_R = 1/3$, nous obtenons

$$\vec{\text{Int}}(\vec{k}, z_{\text{inf}}, z_{\text{sup}}, 1/3) = - \left[\vec{\text{Int}}(\vec{k}, -z_{\text{sup}}, -z_{\text{inf}}, 1/3) \right]^* . \quad (\text{C.17})$$

À partir de ces deux dernières relations, nous pouvons réécrire l'expression de l'intensité du champ anti-Stokes total généré au voisinage de l'interface et détecté dans la direction $\vec{k}$ pour le problème β , de manière à faire apparaître les intégrales apparaissant pour le problème α . Il vient alors

$$\begin{aligned} I_{\text{as}\beta}(\vec{k}) = 36 \Big\{ & \left| \chi_{1\text{R}}^{(3)} \right|^2 \left| \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) \right|^2 \\ & + \left| \chi_{1\text{NR}}^{(3)} \right|^2 \left| \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right|^2 \\ & + \left| \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \right|^2 \left| \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right|^2 \\ & + 2\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{R}}^{(3)} \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right] \\ & + 2\chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{R}}^{(3)} \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_R) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right] \\ & + 2\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right] \Big\} . \quad (\text{C.18}) \end{aligned}$$

C.7 Différence des intensités anti-Stokes générées au voisinage de l'interface obtenues pour les problèmes α et β

Nous connaissons maintenant les expressions des intensités anti-Stokes générées au voisinage de l'interface obtenues pour les problèmes α et β . Elles font intervenir des quantités communes, notamment les intégrales vectorielles $\vec{\text{Int}}$. Nous retranchons l'intensité anti-Stokes obtenue pour le problème α à celle obtenue pour le problème β et il vient

$$\begin{aligned}
\Delta I_{\text{as}}(\vec{k}) &= I_{\text{as}\beta}(\vec{k}) - I_{\text{as}\alpha}(\vec{k}) \\
\Delta I_{\text{as}}(\vec{k}) &= 36 \left\{ 0 \cdot \left| \chi_{1\text{R}}^{(3)} \right|^2 + 0 \cdot \left| \chi_{1\text{NR}}^{(3)} \right|^2 + 0 \cdot \left| \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \right|^2 \right. \\
&\quad + 2\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{R}}^{(3)} \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right. \\
&\quad \quad \left. - \chi_{1\text{R}}^{(3)} \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right] \\
&\quad + 2\chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\chi_{1\text{R}}^{(3)} \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right. \\
&\quad \quad \left. - \chi_{1\text{R}}^{(3)} \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right] \\
&\quad \left. + 2\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right. \right. \\
&\quad \quad \left. \left. - \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \cdot \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right] \right\} . \quad (\text{C.19})
\end{aligned}$$

Les termes proportionnels aux carrés des modules des tenseurs $\chi_{1\text{R}}^{(3)}$, $\chi_{1\text{NR}}^{(3)}$ et $\chi_{2\text{NR}}^{(3)}$ s'annulent. Seuls restent les termes croisés. Pour alléger les notations, nous nommons T_1 , T_2 et T_3 les trois termes croisés, dans l'ordre dans lequel ils apparaissent dans l'expression précédente.

1. Le premier terme peut être réécrit sous la forme

$$\begin{aligned}
T_1 &= 2\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \Re \left\{ 2i \chi_{1\text{R}}^{(3)} \Im \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right] \right\} \\
T_1 &= 4\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \Im \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right] \Re \left(i \chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) \\
T_1 &= 4\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \Im \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right] \Re \left\{ i \left[\Re \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) + i \Im \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) \right] \right\} \\
T_1 &= -4\chi_{1\text{NR}}^{(3)} \Im \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \right] \Im \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) . \quad (\text{C.20})
\end{aligned}$$

Ce terme est proportionnel à la partie imaginaire du tenseur $\chi_{1\text{R}}^{(3)}$.

2. Le second terme peut être réécrit sous la forme

$$\begin{aligned}
T_2 &= 2\chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Re \left\{ 2i \chi_{1\text{R}}^{(3)} \Im \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right] \right\} \\
T_2 &= 4\chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Im \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right] \Re \left(i \chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) \\
T_2 &= 4\chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Im \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right] \Re \left\{ i \left[\Re \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) + i \Im \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) \right] \right\} \\
T_2 &= -4\chi_{2\text{NR}}^{(3)} \Im \left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}}) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \right] \Im \left(\chi_{1\text{R}}^{(3)} \right) . \quad (\text{C.21})
\end{aligned}$$

Ce terme est lui aussi proportionnel à la partie imaginaire du tenseur $\chi_{1\text{R}}^{(3)}$.

3. Enfin, le troisième terme peut être réécrit sous la forme

$$\begin{aligned} T_3 &= 2\chi_{1\text{NR}}^{(3)}\chi_{2\text{NR}}^{(3)}\Re\left\{2i\Im\left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3)\right]\right\} \\ T_3 &= 4\chi_{1\text{NR}}^{(3)}\chi_{2\text{NR}}^{(3)}\Im\left[\vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \cdot \vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3)\right]\Re(i) \\ T_3 &= 0. \end{aligned} \tag{C.22}$$

Ce dernier terme est nul.

Finalement, pour toute direction d'observation $\vec{k}$, la différence des intensités anti-Stokes générées au voisinage de l'interface pour les problèmes β et α vaut

$$\Delta I_{\text{as}}(\vec{k}) = -144 \left[F_1(\vec{k}, z_0, \rho_{\text{R}}) \chi_{1\text{NR}}^{(3)} + F_2(\vec{k}, z_0, \rho_{\text{R}}) \chi_{2\text{NR}}^{(3)} \right] \Im(\chi_{1\text{R}}^{(3)}), \tag{C.23}$$

avec

$$F_1(\vec{k}, z_0, \rho_{\text{R}}) = \Im\left[\vec{\text{Int}}(\vec{k}, +z_0, +\infty, 1/3) \cdot \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}})\right], \tag{C.24}$$

$$F_2(\vec{k}, z_0, \rho_{\text{R}}) = \Im\left[\vec{\text{Int}}(\vec{k}, -\infty, +z_0, 1/3) \cdot \vec{\text{Int}}^*(\vec{k}, +z_0, +\infty, \rho_{\text{R}})\right]. \tag{C.25}$$

Cette relation étant vraie pour toute direction d'observation $\vec{k}$, nous démontrons ainsi que la différence des intensités anti-Stokes générées au voisinage de l'interface pour les problèmes β et α est proportionnelle à la partie imaginaire du tenseur $\chi_{1\text{R}}^{(3)}$, quelle que soit la valeur du décentrage z_0 du volume d'excitation par rapport à l'interface. Nous donnons ainsi la justification théorique des résultats présentés sur la figure 3.4 du chapitre 3.

Nous discutons ici quelques cas intéressants.

1. Si les faisceaux excitateurs pompe et Stokes incidents sont polarisés selon x et si nous négligeons leurs composantes selon y et z au voisinage du foyer de l'objectif d'excitation, alors le vecteur $\vec{S}$ ne dépend plus de ρ_{R} ¹. Par conséquent, le facteur F_1 est nul. La différence des signaux Fwd-CARS ne dépend donc plus de $\chi_{1\text{NR}}^{(3)}$. Nous retrouvons alors l'expression 3.11 du chapitre 3.
2. Si le coefficient de dépolarisation du mode vibrationnel sondé vaut $1/3$, alors le terme F_1 s'annule encore et la différence des signaux Fwd-CARS est proportionnelle à $\chi_{2\text{NR}}^{(3)}$.

Nous démontrons, de manière générale, que la différence des signaux Fwd-CARS est toujours proportionnelle à la partie imaginaire du tenseur $\chi_{1\text{R}}^{(3)}$. Par ailleurs, des simulations numériques complémentaires indiquent que le facteur F_1 est négligeable devant la facteur F_2 , quelle que soit la valeur de ρ_{R} .

¹Pour démontrer cette propriété, il suffit de reprendre l'équation C.6 et de ne considérer que les composantes $E_{\text{p}x}$ et $E_{\text{s}x}^*$ des champs pompe et Stokes.

Annexe D

Développement du modèle analytique unidimensionnel de scan

Dans cette annexe sont développés les calculs permettant d'aboutir à deux expressions données dans le cadre du modèle analytique unidimensionnel décrit :

1. L'expression de l'intensité anti-Stokes, dans le cadre du modèle analytique unidimensionnel développé dans la section 3.2.2, lorsqu'une interface axiale est balayée (voir l'équation 3.16).
2. La condition sur le déphasage ϕ_o entre les milieux résonant et non-résonant définissant une interface axiale pour que l'intensité anti-Stokes exhibe un creux spatial.

D.1 Expression analytique de l'intensité anti-Stokes lors du balayage d'une interface axiale

Nous repartons des expressions analytiques de la répartition non-linéaire m et de la porte g (équations 3.13 et 3.14 dans la partie 3.16)

$$m(x) = \begin{cases} \rho_o \exp(i\phi_o) & \text{si } x < 0 \\ \rho_s & \text{si } x \geq 0 \end{cases}, \quad g(x) = \begin{cases} \frac{1}{L} & \text{si } |x| < \frac{L}{2} \\ 0 & \text{si } |x| \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

et nous calculons le carré du module de la convolution de m et g donné par

$$\begin{aligned} I_{as}(x) &= |m * g(x)|^2 \\ &= [m * g(x)][m * g(x)]^* . \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Pour cela, nous commençons par nous intéresser à l'expression analytique de $[m * g](x)$. En développant la fonction g , elle devient

$$m * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} m(x)g(x - x')dx' = \frac{1}{L} \int_{x-\frac{L}{2}}^{x+\frac{L}{2}} m(x)dx' . \quad (\text{D.3})$$

Nous pouvons distinguer trois cas selon la valeur de x .

1. Si $x - \frac{L}{2} \leq 0$, la fonction m vaut $\rho_o \exp(i\phi_o)$ quand x' décrit la plage $[x - \frac{L}{2}; x + \frac{L}{2}]$ et l'intégrale à l'intérieur de l'équation D.3 vaut

$$\int_{x-\frac{L}{2}}^{x+\frac{L}{2}} m(x) dx' = L \rho_o \exp(i\phi_o) . \quad (\text{D.4})$$

L'expression de l'intensité anti-Stokes est alors donnée par

$$I_{as}(x) = [m * g(x)] [m * g(x)]^* = \rho_o^2 . \quad (\text{D.5})$$

2. Si $-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}$, l'intégrale à l'intérieur de l'équation D.3 peut être décomposée en deux parties selon

$$\int_{x-\frac{L}{2}}^{x+\frac{L}{2}} m(x) dx' = \int_{x-\frac{L}{2}}^0 m(x) dx' + \int_0^{x+\frac{L}{2}} m(x) dx' . \quad (\text{D.6})$$

Sur les plages $[x - \frac{L}{2}; 0]$ et $[0; x + \frac{L}{2}]$, la fonction m vaut respectivement $\rho_o \exp(i\phi_o)$ et ρ_s . L'expression D.6 peut être alors réécrite selon

$$\int_{x-\frac{L}{2}}^{x+\frac{L}{2}} m(x) dx' = \left(\frac{L}{2} - x \right) \rho_o \exp(i\phi_o) + \left(\frac{L}{2} + x \right) \rho_s . \quad (\text{D.7})$$

L'expression de l'intensité anti-Stokes est alors donnée par

$$\begin{aligned} I_{as}(x) &= [\rho_o^2 + \rho_s^2 - 2\rho_o\rho_s \cos(\phi_o)] \left(\frac{x}{L} \right)^2 + (\rho_o^2 - \rho_s^2) \frac{x}{L} \\ &+ \frac{1}{4} [\rho_o^2 + \rho_s^2 + 2\rho_o\rho_s \cos(\phi_o)] . \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

3. Si $x + \frac{L}{2} \geq 0$, la fonction m vaut ρ_s quand x' décrit la plage $[x - \frac{L}{2}; x + \frac{L}{2}]$ et l'intégrale à l'intérieur de l'équation D.3 vaut

$$\int_{x-\frac{L}{2}}^{x+\frac{L}{2}} m(x) dx' = L \rho_s . \quad (\text{D.9})$$

L'expression de l'intensité anti-Stokes est alors donnée par

$$I_{as}(x) = \rho_s^2 \quad (\text{D.10})$$

D.2 Condition sur les modules et phase de la repartition non-linéaire m pour que l'intensité anti-Stokes exhibe un creux spatial

La dérivée de I_{as} par rapport à x sur la plage $[-\frac{L}{2}; +\frac{L}{2}]$ est donnée par

$$\frac{\partial I_{\text{as}}}{\partial x} = 2 [\rho_{\text{O}}^2 + \rho_{\text{S}}^2 - 2\rho_{\text{O}} \rho_{\text{S}} \cos(\phi_{\text{O}})] \frac{x}{L^2} + \frac{\rho_{\text{O}}^2 - \rho_{\text{S}}^2}{L}. \quad (\text{D.11})$$

La question est de savoir quelle est la condition sur les variables ρ_{O} , ρ_{S} et ϕ_{O} pour qu'apparaisse un creux lorsque l'interface entre l'objet et son environnement est balayée. Nous considérons pour cela deux cas.

1. Dans le premier cas, $\rho_{\text{O}}^2 + \rho_{\text{S}}^2 = 2\rho_{\text{O}} \rho_{\text{S}} \cos(\phi_{\text{O}})$, ce qui revient à écrire

$$[\rho_{\text{O}} \exp(i\phi_{\text{O}}) - \rho_{\text{S}}] [\rho_{\text{O}} \exp(i\phi_{\text{O}}) - \rho_{\text{S}}]^* = 0 \Leftrightarrow \rho_{\text{O}} \exp(i\phi_{\text{O}}) = \rho_{\text{S}}. \quad (\text{D.12})$$

ρ_{O} et ρ_{S} étant strictement positifs, nécessairement $\rho_{\text{O}} = \rho_{\text{S}}$ et $\phi = 0$. Nous sommes donc ici en présence d'une "interface" entre deux milieux identiques. I_{as} est donc une fonction constante de x .

2. Dans le second cas, $\rho_{\text{O}}^2 \neq \rho_{\text{S}}^2$ ou $\phi_{\text{O}} \neq 0$, et

$$\frac{\partial I_{\text{as}}}{\partial x} = 0 \Leftrightarrow x = \frac{L}{2} \frac{\rho_{\text{S}}^2 - \rho_{\text{O}}^2}{\rho_{\text{S}}^2 + \rho_{\text{O}}^2 - 2\rho_{\text{O}} \rho_{\text{S}} \cos(\phi_{\text{O}})}. \quad (\text{D.13})$$

Il s'agit de connaître la nature de cet extremum (minimum ou maximum) ainsi que de savoir si cette valeur de x est bien comprise sur l'intervalle $[-\frac{L}{2}; +\frac{L}{2}]$. Pour commencer, remarquons que $\rho_{\text{S}}^2 + \rho_{\text{O}}^2 - 2\rho_{\text{O}} \rho_{\text{S}} \cos(\phi_{\text{O}})$ est toujours strictement positif. En effet, dans le cas présent, $\rho_{\text{S}}^2 + \rho_{\text{O}}^2 - 2\rho_{\text{O}} \rho_{\text{S}} \cos(\phi_{\text{O}})$ ne peut être nul et

$$\rho_{\text{S}}^2 + \rho_{\text{O}}^2 \geq 2\rho_{\text{O}} \rho_{\text{S}} \geq 2\rho_{\text{O}} \rho_{\text{S}} \cos(\phi_{\text{O}}). \quad (\text{D.14})$$

La dérivée seconde de I_{as} par rapport à x est donnée par

$$\frac{\partial^2 I_{\text{as}}}{\partial x^2} = \frac{2}{L} [\rho_{\text{S}}^2 + \rho_{\text{O}}^2 - 2\rho_{\text{O}} \rho_{\text{S}} \cos(\phi_{\text{O}})]. \quad (\text{D.15})$$

Par le même argument que précédemment, il apparaît que cette dernière expression est strictement positive. La dérivée première de I_{as} par rapport à x est donc une fonction croissante de x . Par conséquent, si un extremum de I_{as} existe sur l'intervalle $[-\frac{L}{2}; +\frac{L}{2}]$, il s'agit d'un minimum. Nous allons maintenant chercher la condition sur ρ_{O} , ρ_{S} et ϕ_{O} pour que ce minimum soit sur l'intervalle $[-\frac{L}{2}; +\frac{L}{2}]$.

(a) Si $\rho_s \geq \rho_o$, il est évident, d'après l'équation D.14, que

$$\frac{\rho_s^2 - \rho_o^2}{\rho_s^2 + \rho_o^2 - 2\rho_o \rho_s \cos(\phi_o)} \geq 0 . \quad (\text{D.16})$$

Par ailleurs, les expressions suivantes sont équivalentes

$$\begin{aligned} \frac{L}{2} \frac{\rho_s^2 - \rho_o^2}{\rho_s^2 + \rho_o^2 - 2\rho_o \rho_s \cos(\phi_o)} &< \frac{L}{2} \\ \rho_s^2 - \rho_o^2 &< \rho_s^2 + \rho_o^2 - 2\rho_o \rho_s \cos(\phi_o) \\ \rho_o^2 - \rho_o \rho_s \cos(\phi_o) &> 0 \\ \rho_o [\rho_o - \rho_s \cos(\phi_o)] &> 0 \\ \cos(\phi_o) &< \frac{\rho_o}{\rho_s} . \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

Un creux ne peut alors apparaître que si $\cos(\phi_o) < \rho_o/\rho_s$. Dans le cas contraire, I_{as} est une fonction décroissante de x sur l'intervalle $[-\frac{L}{2}; +\frac{L}{2}]$.

(b) Si $\rho_s \leq \rho_o$, il est tout aussi évident, d'après l'équation D.14, que

$$\frac{\rho_s^2 - \rho_o^2}{\rho_s^2 + \rho_o^2 - 2\rho_o \rho_s \cos(\phi_o)} \leq 0 . \quad (\text{D.18})$$

Par ailleurs, les expressions suivantes sont équivalentes

$$\begin{aligned} \frac{L}{2} \frac{\rho_s^2 - \rho_o^2}{\rho_s^2 + \rho_o^2 - 2\rho_o \rho_s \cos(\phi_o)} &> -\frac{L}{2} \\ \rho_o^2 - \rho_s^2 &< \rho_s^2 + \rho_o^2 - 2\rho_o \rho_s \cos(\phi_o) \\ \rho_s^2 - \rho_s \rho_o \cos(\phi_o) &> 0 \\ \rho_s [\rho_s - \rho_o \cos(\phi_o)] &> 0 \\ \cos(\phi_o) &< \frac{\rho_s}{\rho_o} . \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

Un creux ne peut alors apparaître que si $\cos(\phi_o) < \rho_s/\rho_o$. Dans le cas contraire, I_{as} est une fonction croissante de x sur l'intervalle $[-\frac{L}{2}; +\frac{L}{2}]$.

Nous venons donc de démontrer que, dans le cadre d'un modèle analytique unidimensionnel de balayage d'une interface en microscopie CARS, l'intensité anti-Stokes I_{as} n'exhibe de creux que si

$$\cos(\phi_o) < \min \left(\frac{\rho_s}{\rho_o}; \frac{\rho_o}{\rho_s} \right) . \quad (\text{D.20})$$

Annexe E

Méthode des dipôles images et calcul d'un volume d'émission CARS équivalent

Cette annexe est consacrée à l'étude du rayonnement, le long de l'axe optique, d'un dipôle placé dans une cavité Fabry-Perot. Pour certaines configurations particulières (cavité résonante ou anti-résonante pour la longueur d'onde anti-Stokes), nous démontrerons que le champ émis est équivalent au champ émis en espace libre par un dipôle non-linéaire induit unique, que nous exprimerons en fonction du dipôle non-linéaire induit initial. Cette annexe est donnée en complément de la partie 4.3.3.

E.1 Champ électromagnétique émis en incidence normale par un dipôle placé dans une cavité Fabry-Perot plane

E.1.1 Introduction et notations

Nous considérons la situation représentée sur la figure E.1. Soit un dipôle non-linéaire induit au point M_0 de coordonnées (x, y, z_0) placé dans une cavité Fabry-Perot d'épaisseur mécanique e et d'épaisseur optique ne (lorsque le milieu situé entre les deux miroirs possède un indice de réfraction n). Nous considérons que les lasers excitateurs sont focalisés le long de l'axe optique dans un plan défini par $z = z_{\text{foc}}$. Le point M_0 possède une infinité d'images M_j , leur indice j étant compris entre $-\infty$ et $+\infty$. Nous associons à chaque image un dipôle non-linéaire induit $\vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j)$ image du dipôle non-linéaire induit initial $\vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0)$ (située au point M_0). Chaque dipôle non-linéaire induit est porté par un vecteur unitaire $\vec{u}_j$. L'expression de chaque dipôle non-linéaire induit $\vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j)$ peut être exprimée en fonction de l'amplitude complexe $P_0^{(3)}(x, y, z_j)$ du dipôle non-linéaire initial et de son déphasage φ_j par rapport au dipôle non-linéaire initial selon

$$\vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j) = R^{|j|/2} \exp(i \varphi_j) P_0^{(3)}(x, y, z_0) \vec{u}_j , \quad (\text{E.1})$$

avec

$$\varphi_j = -j \varphi_{\text{réfl.}} . \quad (\text{E.2})$$

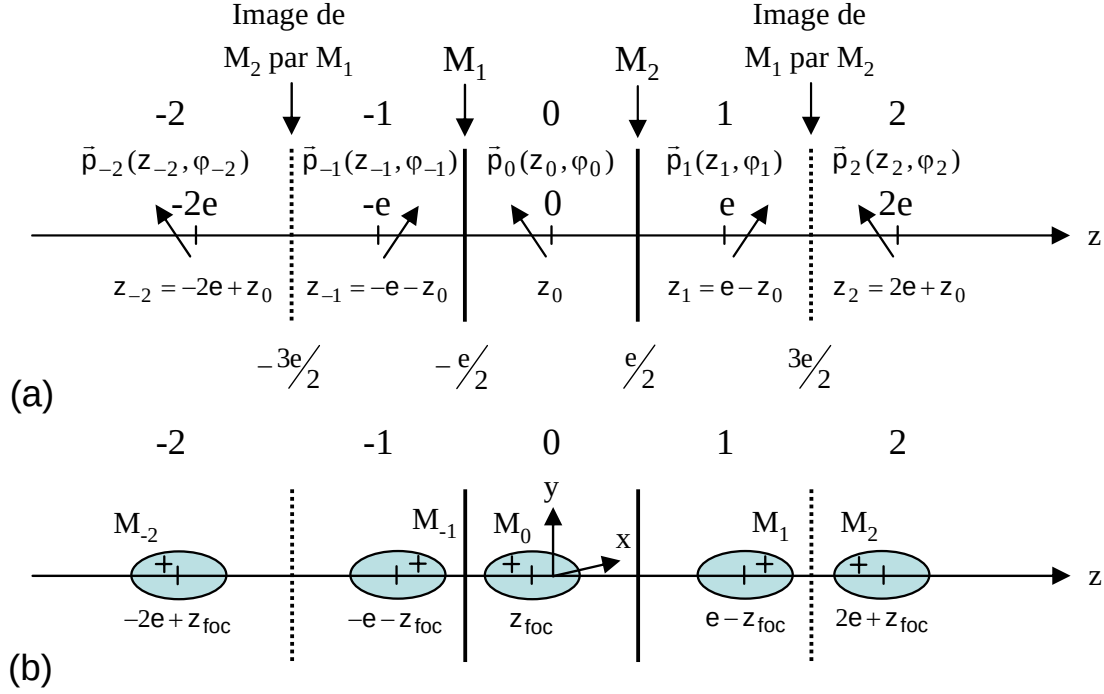


FIG. E.1 – Rappel de la situation traitée par la méthode des dipôles images.

Le vecteur $\vec{u}_j$ est le vecteur unitaire qui porte $\vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j)$. Si j est pair, $\vec{u}_j$ est égal à $\vec{u}_0$, vecteur unitaire qui porte $\vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0)$. Si j est impair, la composante selon z de $\vec{u}_j$ est l'opposée de la composante selon z de $\vec{u}_0$ ($u_{jz} = -u_{0z}$). R et $\varphi_{\text{réfl.}}$ sont le coefficient de réflexion en intensité et le déphasage à la réflexion des miroirs employés pour former la cavité Fabry-Perot. Chacun de ces dipôles non-linéaires induits $\vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j)$ est susceptible d'émettre un champ $\vec{E}_j(x, y, z_j)$ le long de l'axe optique, selon les directions Fwd ou Epi. Si ces champs sont observés en champ lointain aux points de coordonnées $(0, 0, z_{\text{obs}})$ (champ émis dans la direction Fwd) et $(0, 0, -z_{\text{obs}})$ (champ émis dans la direction Epi), nous pouvons l'exprimer en fonction du dipôle non-linéaire induit $\vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j)$ en suivant l'expression 2.35. Le dipôle non-linéaire induit $\vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j)$ étant orienté selon x , le champ émis le long de l'axe optique l'est aussi, de sorte que, selon la direction Epi ou Fwd,

$$\vec{E}_j(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) = A \vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j) \exp[i k (z_{\text{obs}} - z_j)] , \quad (\text{E.3})$$

$$\vec{E}_j(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) = A \vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j) \exp[-i k (z_{\text{obs}} - z_j)] , \quad (\text{E.4})$$

où A est la matrice (définie dans l'annexe B), qui ne dépend pas du point ou de l'image considérée, qui lie le champ au dipôle non-linéaire induit¹. Notons que, pour tout nombre entier relatif p , la matrice A vérifie

¹En toute rigueur, l'expression du champ rayonné par un dipôle en un point $\vec{r}'$ et observé en un point $\vec{r}$ dépend de l'inverse de la distance $\frac{1}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|}$. Nous considérons que le point d'observation est suffisamment éloigné du dipôle de manière à pouvoir écrire $\frac{1}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|} \approx \frac{1}{\|\vec{r}\|}$.

$$A \vec{u}_{2p} = A \vec{u}_{2p+1} . \quad (\text{E.5})$$

La phase des champs émis est la somme de la phase du dipôle non-linéaire induit (“phase à l’émission”) et de la “phase à la propagation” du champ (terme contenu dans la fonction exponentielle complexe).

Intéressons-nous, tout d’abord, au champ $\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd})$ rayonné en incidence normale dans la direction Fwd par un dipôle non-linéaire ponctuel induit, placé dans la cavité au point M_0 . Nous l’exprimons en formant la somme des champs émis en incidence normale, dans la direction Fwd, par tous les dipôles non-linéaires induits images $\vec{P}_j^{(3)}(x, y, z_j)$ selon

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) &= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \vec{E}_j(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) \\ \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) &= \vec{E}_0(x, y, z_0) + \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) + \vec{E}_{-2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) \right] \\ &\quad + \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p-1}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) + \vec{E}_{1-2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) \right] \\ \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) &= \vec{E}_0(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) + \vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Fwd}) + \vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Fwd}) , \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

où nous avons introduit, dans la somme, les contributions au champ total des champs émis par les images paires ($\vec{E}_{\text{tot}, 2p}$) et impaires ($\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}$) du dipôle non-linéaire induit initial $\vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0)$. Nous les exprimons par

$$\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Fwd}) = \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) + \vec{E}_{-2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) \right] , \quad (\text{E.7})$$

$$\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Fwd}) = \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p-1}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) + \vec{E}_{1-2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) \right] . \quad (\text{E.8})$$

De même, le champ $\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi})$ rayonné en incidence normale dans la direction Epi est donné par

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) = \vec{E}_0(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) + \vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Epi}) + \vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Epi}) , \quad (\text{E.9})$$

avec

$$\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Epi}) = \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p}(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) + \vec{E}_{-2p}(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) \right] , \quad (\text{E.10})$$

$$\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Epi}) = \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p-1}(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) + \vec{E}_{1-2p}(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) \right] . \quad (\text{E.11})$$

E.1.2 Contribution des images paires au champ rayonné total

Nous commençons par développer les expressions de la contribution au champ total des champs émis par les images paires ($\vec{E}_{\text{tot}, 2p}$) dans les directions Fwd et Epi :

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Fwd}) &= \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) + \vec{E}_{-2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) \right] \\ &= A \left[\sum_{p=1}^{+\infty} \vec{P}_{2p}^{(3)}(x, y, z_{2p}) \exp(-i k z_{2p}) + \vec{P}_{-2p}^{(3)}(x, y, z_{-2p}) \exp(-i k z_{-2p}) \right] \exp(i k z_{\text{obs}}) ,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Epi}) &= \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p}(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) + \vec{E}_{-2p}(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) \right] \\ &= A \left[\sum_{p=1}^{+\infty} \vec{P}_{2p}^{(3)}(x, y, z_{2p}) \exp(i k z_{2p}) + \vec{P}_{-2p}^{(3)}(x, y, z_{-2p}) \exp(i k z_{-2p}) \right] \exp(-i k z_{\text{obs}}) ,\end{aligned}$$

où nous nous sommes servis des expressions [E.2](#), [E.3](#) et [E.4](#). Nous obtenons alors

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Fwd}) &= P_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \exp[-i(k z_{2p} - \varphi_{2p})] + \exp[-i(k z_{-2p} - \varphi_{-2p})] \} \exp(i k z_{\text{obs}}) A \vec{u}_{2p}, \\ \vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Epi}) &= P_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \exp[i(k z_{2p} - \varphi_{2p})] + \exp[i(k z_{-2p} - \varphi_{-2p})] \} \exp(-i k z_{\text{obs}}) A \vec{u}_{2p}.\end{aligned}$$

D'après l'expression [4.1](#), la position des dipôles non-linéaires induits pairs est donnée par

$$z_{2p} = 2p e + z_0 . \quad (\text{E.12})$$

Par ailleurs, la phase φ_{2p} , due aux diverses réflexions sur les miroirs, est donnée, selon l'expression [E.2](#), par

$$\varphi_{2p} = -2p \varphi_{\text{réfl.}} . \quad (\text{E.13})$$

Au final, les expressions de la contribution au champ total des champs émis par les images paires valent

$$\begin{aligned}
\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Fwd}) &= A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \exp[-i 2p (ke - \varphi_{\text{réfl.}})] + \exp[i 2p (ke - \varphi_{\text{réfl.}})] \} \exp[i k (z_{\text{obs}} - z_0)] \\
&= 2A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \cos[2p (ke - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp[i k (z_{\text{obs}} - z_0)] , \\
\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Epi}) &= A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \exp[i 2p (ke - \varphi_{\text{réfl.}})] + \exp[-i 2p (ke - \varphi_{\text{réfl.}})] \} \exp[-i k (z_{\text{obs}} - z_0)] \\
&= 2A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \cos[2p (ke - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp[-i k (z_{\text{obs}} - z_0)] .
\end{aligned}$$

En posant maintenant, $ke = \frac{2\pi n}{\lambda_{\text{as}}} e = \varphi_e$, nous obtenons les expressions

$$\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Fwd}) = 2A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \cos[2p (\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp[i k (z_{\text{obs}} - z_0)] , \quad (\text{E.14})$$

$$\vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Epi}) = 2A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \cos[2p (\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp[-i k (z_{\text{obs}} - z_0)] . \quad (\text{E.15})$$

E.1.3 Contribution des images impaires au champ rayonné total

Le traitement des expressions de la contribution au champ total des champs émis par les images impaires ($\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}$) se fait de la même manière selon

$$\begin{aligned}
\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Fwd}) &= \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p-1}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) + \vec{E}_{1-2p}(x, y, z_{\text{obs}})(\text{Fwd}) \right] \\
&= A \left[\sum_{p=1}^{+\infty} \vec{P}_{2p-1}^{(3)}(x, y, z_{2p-1}) \exp(-i k z_{2p-1}) + \vec{P}_{1-2p}^{(3)}(x, y, z_{1-2p}) \exp(-i k z_{1-2p}) \right] \exp(i k z_{\text{obs}}) , \\
\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Epi}) &= \sum_{p=1}^{+\infty} \left[\vec{E}_{2p-1}(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) + \vec{E}_{1-2p}(x, y, -z_{\text{obs}})(\text{Epi}) \right] \\
&= A \left[\sum_{p=1}^{+\infty} \vec{P}_{2p-1}^{(3)}(x, y, z_{2p-1}) \exp(i k z_{2p-1}) + \vec{P}_{1-2p}^{(3)}(x, y, z_{1-2p}) \exp(i k z_{1-2p}) \right] \exp(-i k z_{\text{obs}}) .
\end{aligned}$$

Nous obtenons les expressions suivantes

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Fwd}) &= P_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^{p-\frac{1}{2}} \{ \exp[-i(kz_{2p-1} + \varphi_{2p-1})] \\ &\quad + \exp[-i(kz_{1-2p} + \varphi_{1-2p})] \} \exp(ikz_{\text{obs}}) A \vec{u}_{2p+1} , \\ \vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Epi}) &= P_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^{p-\frac{1}{2}} \{ \exp[i(kz_{2p-1} - \varphi_{2p-1})] \\ &\quad + \exp[i(kz_{1-2p} - \varphi_{1-2p})] \} \exp(-ikz_{\text{obs}}) A \vec{u}_{2p+1} .\end{aligned}$$

La position et la phase associées à la $2p-1$ -ième image du dipôle non-linéaire induit initial valent respectivement

$$z_{2p-1} = (2p-1) e - z_0 , \quad (\text{E.16})$$

$$\varphi_{2p-1} = -(2p-1) \varphi_{\text{réfl.}} . \quad (\text{E.17})$$

En procédant de la même manière qu'avec les images paires, nous obtenons

$$\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Fwd}) = 2A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^{p-\frac{1}{2}} \cos[(2p-1)(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp[ik(z_{\text{obs}} + z_0)] , \quad (\text{E.18})$$

$$\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Epi}) = 2A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \sum_{p=1}^{+\infty} R^{p-\frac{1}{2}} \cos[(2p-1)(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp[-ik(z_{\text{obs}} + z_0)] . \quad (\text{E.19})$$

Nous obtenir ces deux dernières expressions, nous avons utilisé le fait que $A \vec{u}_{2p} = A \vec{u}_{2p+1}$.

E.1.4 Expression du champ rayonné total

Les champ totaux rayonnés, dans les directions Fwd et Epi, sont les sommes des contributions du dipôle non-linéaire induit initial et de ses images paires ($\vec{E}_{\text{tot}, 2p}$) et impaires ($\vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}$). Ils s'expriment sous la forme

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) &= \vec{E}_0(x, y, z_0)(\text{Fwd}) + \vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Fwd}) + \vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Fwd}) , \\ \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) &= \vec{E}_0(x, y, z_0)(\text{Epi}) + \vec{E}_{\text{tot}, 2p}(\text{Epi}) + \vec{E}_{\text{tot}, 2p-1}(\text{Epi}) .\end{aligned}$$

Les champs émis, dans les directions Fwd et Epi, par le dipôle non-linéaire induit initial, peuvent être écrits sous la forme

$$\vec{E}_0(x, y, z_0)(\text{Fwd}) = A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp[ik(z_{\text{obs}} - z_0)] , \quad (\text{E.20})$$

$$\vec{E}_0(x, y, z_0)(\text{Epi}) = A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp[-ik(z_{\text{obs}} - z_0)] . \quad (\text{E.21})$$

Nous obtenons alors, en négligeant maintenant l'exponentielle contenant le terme z_{obs} , et en normalisant le champ par le terme $\sqrt{(1+R)/(1-R)}$, donné dans la partie 4.3.3,

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = & A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(-ik z_0) + 2 \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \cos[2p(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp(-ik z_0) \right. \\ & \left. + R^{-\frac{1}{2}} \cos[(2p-1)(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp(ik z_0) \} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) = & A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(ik z_0) + 2 \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \cos[2p(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp(ik z_0) \right. \\ & \left. + R^{-\frac{1}{2}} \cos[(2p-1)(\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}})] \exp(-ik z_0) \} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.23})$$

Les champs totaux rayonnés par la cavité, en incidence normale, dans les directions Fwd et Epi, semblent être la superposition de deux champs rayonnés contrapropagatifs, se propageant dans les directions Fwd ($\exp(-ik z_0)$) et Epi ($\exp(ik z_0)$). Ces champs semblent avoir été émis par le dipôle non-linéaire induit initial (situé en z_0).

E.2 Résonances et anti-résonances de la cavité en incidence normale

Nous nous intéressons maintenant aux cas particuliers pour lesquels nous pouvons simplifier l'expression du champ total rayonné dans la cavité par le dipôle non-linéaire induit initial. Nous considérons maintenant que $\varphi_e - \varphi_{\text{réfl.}} = \frac{m\pi}{2}$, où m est un nombre entier positif. Dans ce cas, les expressions précédentes se simplifient selon

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = & A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(-ik z_0) + 2 \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \cos(pm\pi) \exp(-ik z_0) \right. \\ & \left. + R^{-\frac{1}{2}} \cos\left[\left(p - \frac{1}{2}\right)m\pi\right] \exp(ik z_0) \} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{E.24})$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) = & A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(ik z_0) + 2 \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{ \cos(pm\pi) \exp(ik z_0) \right. \\ & \left. + R^{-\frac{1}{2}} \cos\left[\left(p - \frac{1}{2}\right)m\pi\right] \exp(-ik z_0) \} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.25})$$

Il faut alors distinguer plusieurs cas, selon la congruence modulo 4 de m .

1. Cas où m est multiple de 4 : $m \equiv 0 [4]$.

$2p-1$ est un nombre impair pour toute valeur de p et $m/2$ est un nombre pair. Les expressions mettant en jeu des cosinus valent alors 1 et le champ rayonné total dans la direction Fwd vaut alors²

²Nous utilisons ici la formule, valide pour toute valeur de a comprise entre -1 et 1, $\sum_{p=1}^{p \rightarrow \infty} a^p = \frac{a}{1-a}$.

$$\begin{aligned}
 \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) &= A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(-i k z_0) + \frac{2R}{1-R} \left[\exp(-i k z_0) + R^{-\frac{1}{2}} \exp(i k z_0) \right] \right\} \\
 &= A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left[\frac{1+R}{1-R} \exp(-i k z_0) + \frac{2\sqrt{R}}{1-R} \exp(i k z_0) \right].
 \end{aligned} \tag{E.26}$$

La cavité est alors résonante à la longueur d'onde anti-Stokes. Lorsque le coefficient de réflexion des miroirs est élevé (87% dans notre cas), nous avons³ $1+R \approx 2\sqrt{R}$ et l'expression précédente se simplifie selon

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = 2 \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \cos(k z_0) A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0). \tag{E.27}$$

De la même manière, le champ rayonné en incidence normale, dans la direction Epi, vaut

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) = 2 \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \cos(k z_0) A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0). \tag{E.28}$$

Le champ émis dans la direction Fwd semble être rayonné en espace libre par un dipôle non-linéaire induit équivalent $\vec{P}_{\text{éq}, \text{Fwd}}^{(3)}(x, y, z_0)$ situé au point M_0 dont l'expression, qui dépend du point M_0 , est donnée par

$$\vec{P}_{\text{éq}, \text{Fwd}}^{(3)}(x, y, z_0) = 2 \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \cos(k z_0) \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(i k z_0), \tag{E.29}$$

tandis que le champ émis dans la direction Epi semble être rayonné en espace libre par un dipôle non-linéaire induit équivalent $\vec{P}_{\text{éq}, \text{Epi}}^{(3)}(x, y, z_0)$ situé au point M_0 dont l'expression, qui dépend du point M_0 , est donnée par

$$\vec{P}_{\text{éq}, \text{Epi}}^{(3)}(x, y, z_0) = 2 \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \cos(k z_0) \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(-i k z_0). \tag{E.30}$$

Le champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité est stationnaire. Selon la position du point M_0 , l'émission le long de l'axe optique du champ est donc exaltée (lorsque l'amplitude du dipôle non-linéaire induit équivalent est maximale) ou inhibée (lorsque le dipôle non-linéaire induit équivalent est nul).

2. Cas où $m \equiv 1 [4]$ ou $m \equiv 3 [4]$.

L'expression du champ rayonné, en incidence normale, dans la direction Fwd, est alors donnée par

³Nous effectuons le développement de Taylor au premier ordre, autour de 1, de la fonction $f(x) = 2\sqrt{x}$ selon $f(x) \approx f(1) + \frac{df}{dx}(1)x$. Ceci donne $2\sqrt{x} \approx 1 + x$.

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(-i k z_0) + 2 \sum_{p=1}^{+\infty} R^p \{(-1)^p \exp(-i k z_0) \right. \\ \left. + R^{-\frac{1}{2}} \cos \left[\left(p \pm \frac{1}{2} \right) \pi \right] \exp(i k z_0) \} \right\} . \end{aligned} \quad (\text{E.31})$$

Nous observons que, pour toute valeur de p ,

$$\cos \left[\left(p \pm \frac{1}{2} \right) \pi \right] = 0 . \quad (\text{E.32})$$

Nous en déduisons que

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left[\exp(-i k z_0) - \frac{2R}{1+R} \exp(-i k z_0) \right] , \quad (\text{E.33})$$

ce qui peut se simplifier par

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = \left[\frac{1-R}{1+R} \right]^{3/2} A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(-i k z_0) . \quad (\text{E.34})$$

De la même manière, le champ rayonné, en incidence normale, dans la direction Epi, est donné par

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) = \left[\frac{1-R}{1+R} \right]^{3/2} A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(i k z_0) . \quad (\text{E.35})$$

La cavité est anti-résonante à la longueur d'onde anti-Stokes. Le champ émis dans la direction Fwd semble être le champ rayonné en espace libre par un dipôle non-linéaire induit équivalent $\vec{P}_{\text{éq}}^{(3)}(x, y, z_0)$ situé au point M_0 dont l'expression, qui dépend du point M_0 , est donnée par

$$\vec{P}_{\text{éq}}^{(3)}(x, y, z_0) = \left[\frac{1-R}{1+R} \right]^{3/2} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) . \quad (\text{E.36})$$

Quel que soit le point M_0 , l'émission du champ est inhibée.

3. Cas où $m \equiv 2$ [4].

$2p - 1$ est un nombre impair pour toute valeur de p et $m/2$ est un nombre impair. La première expression mettant en jeu un cosinus vaut alors 1 et la seconde 0. Le champ rayonné total dans la direction Fwd vaut alors

$$\begin{aligned}
 \vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) &= A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left\{ \exp(-i k z_0) + \frac{2R}{1-R} \left[\exp(-i k z_0) + R^{-\frac{1}{2}} \exp(i k z_0) \right] \right\} \\
 &= A \sqrt{\frac{1-R}{1+R}} \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \left[\frac{1+R}{1-R} \exp(-i k z_0) - \frac{2\sqrt{R}}{1-R} \exp(i k z_0) \right] .
 \end{aligned} \tag{E.37}$$

La cavité est alors résonante à la longueur d'onde anti-Stokes. Lorsque le coefficient de réflexion des miroirs est élevé (87% dans notre cas), $1+R \approx 2\sqrt{R}$ et l'expression précédente se simplifie selon

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Fwd}) = -2i \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \sin(k z_0) A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) . \tag{E.38}$$

De la même manière, le champ rayonné, en incidence normale, dans la direction Epi, est donné par

$$\vec{E}_{\text{tot}}(\text{Epi}) = -2i \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \sin(k z_0) A \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) . \tag{E.39}$$

Le champ émis dans la direction Fwd semble être le champ rayonné en espace libre par un dipôle non-linéaire induit équivalent $\vec{P}_{\text{équ, Fwd}}^{(3)}(x, y, z_0)$ situé au point M_0 dont l'expression, qui dépend du point M_0 , est donnée par

$$\vec{P}_{\text{équ, Fwd}}^{(3)}(x, y, z_0) = -2i \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \sin(k z_0) \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(i k z_0) , \tag{E.40}$$

tandis que le champ émis dans la direction Epi semble être rayonné en espace libre par un dipôle non-linéaire induit équivalent $\vec{P}_{\text{équ, Epi}}^{(3)}(x, y, z_0)$ situé au point M_0 dont l'expression, qui dépend du point M_0 , est donnée par

$$\vec{P}_{\text{équ, Epi}}^{(3)}(x, y, z_0) = -2i \sqrt{\frac{1+R}{1-R}} \sin(k z_0) \vec{P}_0^{(3)}(x, y, z_0) \exp(-i k z_0) . \tag{E.41}$$

Le champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité est stationnaire. Selon la position du point M_0 , l'émission le long de l'axe optique du champ est donc exaltée (lorsque l'amplitude du dipôle non-linéaire induit équivalent est maximale) ou inhibée (lorsque le dipôle non-linéaire induit équivalent est nul).

Annexe F

Interféromètre de Fabry-Perot : relations utiles

Dans cette annexe, nous dérivons les équations de base relatives à un interféromètre de Fabry-Perot. Elles sont particulièrement utiles dans les parties 5.1.6 et 5.2 de ce manuscrit.

F.1 Expression de la fonction d’Airy

Nous considérons la situation représentée sur la figure F.1. Les deux miroirs M_1 et M_2 parallèles forment un interféromètre de Fabry-Perot. Ils sont définis par leurs coefficients de réflexion et de transmission en intensité R et T et leur coefficient de déphasage à la réflexion $\varphi_{\text{réfl}}$, qui dépendent de la longueur d’onde incidente. Ils sont supposés non-absorbants de telle sorte que $R + T = 1$. Ils sont séparés d’une distance mécanique e et le milieu qui les sépare est défini par son indice de réfraction n . Soit une onde électromagnétique incidente, de longueur d’onde associée λ , qui se propage vers la structure formée des deux miroirs (de gauche vers la droite sur la figure F.1). Sa direction de propagation forme un angle θ avec la normale commune aux deux miroirs.

Nous calculons ici l’expression du champ total E_{tot} (supposé scalaire par simplicité) trans-

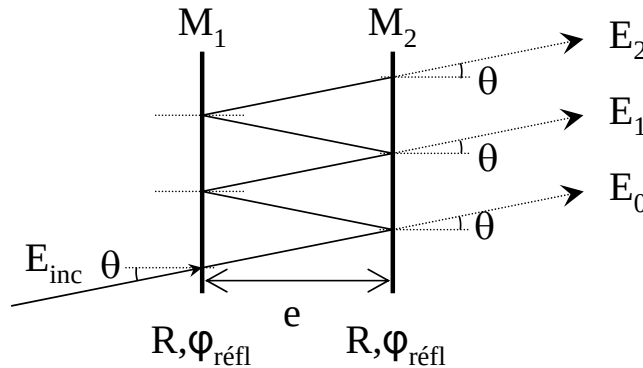


FIG. F.1 – Schéma de l’interféromètre de Fabry-Perot étudié théoriquement dans cette annexe.

mis par le miroir M_2 de la cavité. Il est la somme des champs E_m transmis à chaque réflexion de l'onde sur le miroir M_2 (l'indice m va de 0 à $+\infty$). Le champ total E_{tot} s'écrit alors

$$E_{\text{tot}} = \sum_{m=0}^{+\infty} E_m \quad (\text{F.1})$$

L'onde incidente est caractérisée par son champ E_{inc} . Nous pouvons alors exprimer chaque composante E_m du champ total en fonction de E_{inc} selon

$$E_m = T(\lambda) R^m(\lambda) E_{\text{inc}} \exp\{2m i [\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]\} , \quad (\text{F.2})$$

avec

$$\varphi_e = \frac{2\pi n e}{\lambda} \cos(\theta) . \quad (\text{F.3})$$

Le terme $2\varphi_e$ est le terme de déphasage géométrique entre les champs transmis à chaque réflexion par le miroir M_2 . Le champ total E_{tot} s'écrit donc

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= T(\lambda) E_{\text{inc}} \sum_{m=0}^{+\infty} R^m(\lambda) \exp\{2m i [\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]\} \\ E_{\text{tot}} &= \frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda) \exp\{2 i [\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]\}} E_{\text{inc}} \\ E_{\text{tot}} &= \frac{1 - R(\lambda)}{1 - R(\lambda) \exp\{2 i [\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]\}} E_{\text{inc}} . \end{aligned} \quad (\text{F.4})$$

Nous calculons maintenant l'intensité I_{tot} du champ E_{tot} donnée par

$$\begin{aligned} I_{\text{tot}} &= E_{\text{tot}}^* E_{\text{tot}} \\ I_{\text{tot}} &= \frac{[1 - R(\lambda)]^2 E_{\text{inc}} E_{\text{inc}}^*}{\{1 - R(\lambda) \exp\{2 i [\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]\}\} \{1 - R(\lambda) \exp\{-2 i [\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]\}\}} \\ I_{\text{tot}} &= \frac{[1 - R(\lambda)]^2 I_{\text{inc}}}{1 + R(\lambda)^2 - 2R(\lambda) \cos\{2[\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]\}} \\ I_{\text{tot}} &= \frac{[1 - R(\lambda)]^2 I_{\text{inc}}}{[1 - R(\lambda)]^2 + 4R(\lambda) \sin^2[\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]} \\ I_{\text{tot}} &= \frac{I_{\text{inc}}}{1 + 4R(\lambda)/[1 - R(\lambda)]^2 \sin^2[\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda)]} . \end{aligned} \quad (\text{F.5})$$

F.2 Intervalle spectral libre et épaisseur optique de l'interféromètre

L'intensité I_{tot} transmise par l'interféromètre de Fabry-Perot en fonction de la phase $\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}$ est périodique de période π . Elle est maximale lorsque $\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}} \equiv \pi[2\pi]$. Sur la figure F.2, nous traçons l'intensité I_{tot} transmise par l'interféromètre de Fabry-Perot en

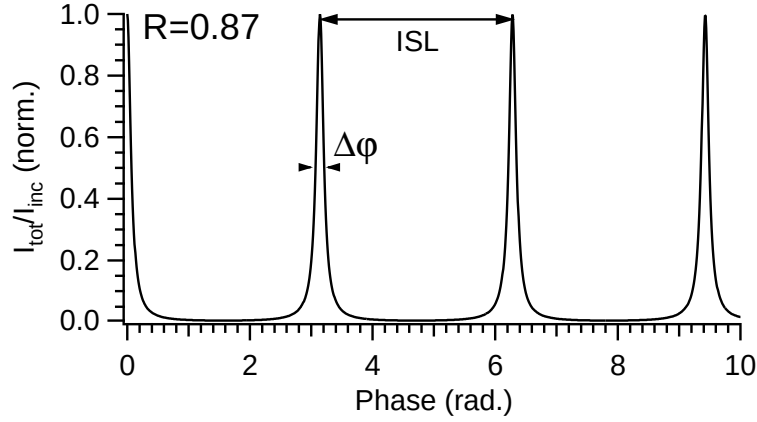


FIG. F.2 – Facteur de transmission de l'interféromètre de Fabry-Perot en fonction du facteur de phase φ . Nous supposons que l'interféromètre n'induit pas de pertes. Le coefficient de réflexion en intensité des miroirs R vaut 0.87. $\Delta\varphi$ est la largeur à mi-hauteur de pics de transmission et ISL se réfère à l'intervalle spectral libre de l'interféromètre (qui vaut π). Nous nous référons à cette fonction de transfert comme la fonction d'Airy.

fonction de la phase $\varphi_e + \varphi_{\text{réfl.}}$. Deux pics de transmission successifs sont séparés de π .

Si l'onde incidente est polychromatique, si son incidence est normale ($\theta = 0$) et si l'épaisseur mécanique e de la cavité est constante, alors deux pics de transmission successifs aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 vérifient

$$2\pi n e \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_1) - \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_2) = \pi . \quad (\text{F.6})$$

Nous pouvons alors extraire la valeur de l'épaisseur optique $n e$ de l'interféromètre en fonction des longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 , ainsi que des valeurs du déphasage à la réflexion $\varphi_{\text{réfl.}}$ aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 selon

$$n e = \left[\frac{1}{2} + \frac{\varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_2) - \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_1)}{2\pi} \right] \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} . \quad (\text{F.7})$$

Cette formule peut être généralisée au cas de N pics successifs aux longueurs d'onde $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$ selon

$$n e = \left[\frac{N-1}{2} + \frac{\varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_N) - \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_1)}{2\pi} \right] \frac{\lambda_1 \lambda_N}{\lambda_1 - \lambda_N} . \quad (\text{F.8})$$

En pratique, le relevé des positions spectrales des pics de transmission se fait avec une incertitude $\Delta\lambda$, ce qui entraîne une incertitude $\Delta(n e)$ sur l'épaisseur optique de l'interféromètre. Nous pouvons l'exprimer en fonction de $\Delta\lambda$ en suivant le calcul

$$\begin{aligned}
 \ln(ne) &= \ln \left[\frac{N-1}{2} + \frac{\varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_N) - \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_1)}{2\pi} \right] + \ln \left[\frac{\lambda_1 \lambda_N}{\lambda_1 - \lambda_N} \right] \\
 \ln(ne) &= \ln \left[\frac{N-1}{2} + \frac{\varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_N) - \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_1)}{2\pi} \right] + \ln(\lambda_1) + \ln(\lambda_N) - \ln(\lambda_1 - \lambda_N) \\
 \partial \ln(ne) &= \partial \ln(\lambda_1) + \partial \ln(\lambda_N) - \partial \ln(\lambda_1 - \lambda_N) \\
 \frac{\partial(ne)}{ne} &= \frac{\partial \lambda_1}{\lambda_1} + \frac{\partial \lambda_N}{\lambda_N} - \frac{\partial \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_N} + \frac{\partial \lambda_N}{\lambda_1 - \lambda_N} \\
 \frac{\partial(ne)}{ne} &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_N} \left(\partial \lambda_1 \frac{\lambda_N}{\lambda_1} + \partial \lambda_N \frac{\lambda_1}{\lambda_N} \right)
 \end{aligned}$$

Nous supposons que l'incertitude est la même sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_N , de sorte que $\partial \lambda_1 = \partial \lambda_N \approx \Delta \lambda$. Il vient alors

$$\frac{\Delta(ne)}{ne} \approx \frac{\Delta \lambda}{|\lambda_1 - \lambda_N|} \left(\frac{\lambda_N}{\lambda_1} + \frac{\lambda_1}{\lambda_N} \right). \quad (\text{F.9})$$

Pour une incertitude $\Delta \lambda$, sur les longueurs d'onde des pics de transmission, donnée, l'incertitude relative $\Delta(ne)/ne$ sur l'épaisseur optique de la cavité est d'autant plus faible que l'intervalle $[\lambda_1; \lambda_N]$ est étendu.

Pour obtenir l'équation F.8, nous avons supposé que l'indice de réfraction n du milieu constitutif de l'intérieur de l'interféromètre est constant sur l'intervalle spectral $[\lambda_1, \lambda_N]$. Si cet intervalle est trop important, la variation de l'indice de réfraction du milieu devient importante et il faut prendre en compte sa dispersion spectrale. Nous réécrivons la relation F.6 (maintenant pour N pics) selon

$$2\pi e \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_N)}{\lambda_N} \right] + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_1) - \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_N) = (N-1)\pi, \quad (\text{F.10})$$

ce qui nous donne accès à l'épaisseur mécanique e de l'interféromètre selon

$$e = \left[\frac{N-1}{2} + \frac{\varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_N) - \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_1)}{2\pi} \right] \frac{\lambda_1 \lambda_N}{n(\lambda_N) \lambda_1 - n(\lambda_1) \lambda_N}. \quad (\text{F.11})$$

L'épaisseur optique de la cavité ne peut alors être définie que pour une longueur d'onde spécifique.

F.3 Largeur spectrale des pics de transmission

Les pics de transmission de l'interféromètre de Fabry-Perot sont caractérisés par leur largeur à mi-hauteur $\Delta \varphi$. Sur la figure F.3, nous représentons deux pics de transmission consécutifs de l'interféromètre. La ligne hachurée coupe la fonction d'Airy pour les valeurs de la phase φ telles que $I_{\text{tot}}(\varphi)/I_{\text{inc}} = 1/2$, c'est-à-dire (d'après la relation F.5) telles que

$$\frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2(\varphi) = 1. \quad (\text{F.12})$$

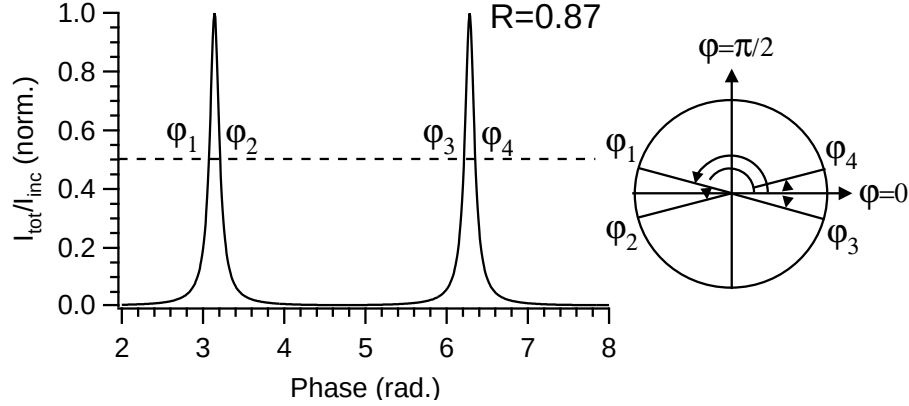


FIG. F.3 – Étude de la largeur spectrale des pics de transmission de l'interféromètre de Fabry-Perot. Les phases φ_1 , φ_2 , φ_3 et φ_4 sont associées aux positions spectrales qui définissent la largeur à mi-hauteur des pics de transmission. Elles sont tracées sur la droite sur le cercle trigonométrique.

Quatre valeurs φ_1 , φ_2 , φ_3 et φ_4 de φ vérifient cette condition.

Nous nous intéressons au deuxième des deux pics de transmission (voir la figure F.3) et nous supposons que l'épaisseur e de la cavité est fixée et que l'onde incidente est polychromatique et normale aux miroirs de l'interféromètre ($\theta = 0$). Par ailleurs, nous supposons que le coefficient de transmission des miroirs en intensité R ne varie pas autour de ce pic. Si nous suivons les notations de la figure F.3, nous pouvons écrire

$$\sin^2(\varphi_3) = \sin^2(\varphi_4) = \frac{(1-R)^2}{4R}. \quad (\text{F.13})$$

Or, ces deux valeurs de la phase φ sont comprises entre $-\pi/2$ et $\pi/2$, de telles sortes que nous pouvons écrire que

$$\begin{aligned} \varphi_3 &= -\arcsin\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right) \\ \varphi_4 &= \arcsin\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right). \end{aligned} \quad (\text{F.14})$$

Nous exprimons alors φ_3 et φ_4 selon

$$\begin{aligned} \varphi_3 &= \frac{2\pi n e}{\lambda_3} + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_3) = \frac{2\pi \nu_3 n e}{c} + \varphi_{\text{réfl.}}(\nu_3), \\ \varphi_4 &= \frac{2\pi n e}{\lambda_4} + \varphi_{\text{réfl.}}(\lambda_4) = \frac{2\pi \nu_4 n e}{c} + \varphi_{\text{réfl.}}(\nu_4), \end{aligned} \quad (\text{F.15})$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide. Nous pouvons alors exprimer $\Delta\varphi = \varphi_4 - \varphi_3$ en fonction de $\Delta\nu = \nu_4 - \nu_3$ selon

$$\Delta\varphi \approx \frac{2\pi n e}{c} \Delta\nu + \frac{\partial \varphi_{\text{réfl.}}}{\partial \nu} \Delta\nu. \quad (\text{F.16})$$

Nous avons fait l'hypothèse que la variation de $\varphi_{\text{réfl.}}$ est faible sur la largeur spectrale du pic considéré. Nous identifions cette dernière relation avec la relation F.14 et nous obtenons

$$\left(\frac{2\pi n e}{c} + \frac{\partial \varphi_{\text{réfl.}}}{\partial \nu} \right) \Delta \nu = 2 \arcsin \left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}} \right) . \quad (\text{F.17})$$

Au final, nous obtenons l'expression de la largeur spectrale $\Delta \nu$ du pic de transmission de l'interféromètre de Fabry-Perot au voisinage de la fréquence ν_3 selon

$$\Delta \nu = 2 \arcsin \left[\frac{1-R}{2\sqrt{R}} \right] / \left[\frac{2\pi n e}{c} + \frac{\partial \varphi_{\text{réfl.}}}{\partial \nu} \right] . \quad (\text{F.18})$$

F.4 Expression de la finesse et du facteur de qualité d'une cavité Fabry-Perot

Dans cette dernière partie, nous dérivons les expressions de la finesse et du facteur de qualité d'une cavité Fabry-Perot en fonction de son épaisseur optique $n e$ et du coefficient de réflexion en intensité R de ses miroirs à la longueur d'onde de travail.

Par définition, la finesse F d'une structure résonante est définie par le ratio de son intervalle spectral libre (ISL sur la figure F.2) sur la largeur à mi-hauteur de ses résonances. Dans le cas d'un interféromètre de Fabry-Perot, l'intervalle spectral libre vaut π et en utilisant la relation F.14, nous obtenons

$$F = \frac{\pi}{2 \arcsin \left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}} \right)} . \quad (\text{F.19})$$

Cette quantité dépend uniquement des paramètres des miroirs utilisés, et non pas de l'épaisseur optique de la cavité. Le facteur de qualité Q d'une structure résonante à la fréquence ν_0 de résonance est défini par le ratio de la fréquence de résonance ν_0 sur la largeur spectrale $\Delta \nu$ de cette résonance

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta \nu} . \quad (\text{F.20})$$

Pour un interféromètre de Fabry-Perot, nous pouvons exprimer $\Delta \nu$ en fonction de sa finesse F . Pour ceci, nous utilisons la relation F.18 et en négligeant le terme exprimant l'évolution du déphasage à la réflexion des miroirs en fonction de la fréquence de travail, nous obtenons

$$\Delta \nu = \frac{c}{2n e} \frac{1}{F} . \quad (\text{F.21})$$

Il vient alors

$$Q = 2 \frac{n e}{\lambda_0} F , \quad (\text{F.22})$$

où λ_0 est la longueur d'onde travail. Cette quantité dépend à la fois des paramètres des miroirs utilisés et de l'épaisseur optique de la cavité.

Bibliographie

- [1] N. Djaker-Oudjhara, “Microscopie par diffusion cohérente Raman CARS : Application à l’imagerie des milieux biologiques,” Ph.D. thesis, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III (2006).
- [2] N. Sandeau, “ 4π -microscopie : Applications à la localisation axiale de luminophores et à l’amélioration de la résolution latérale,” Ph.D. thesis, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III (2005).
- [3] A. Zumbusch, G. Holtom, and X. Xie, “Three-Dimensional Vibrational Imaging by Coherent Anti-Stokes Raman Scattering,” *Physical Review Letters* **82**(20), 4142–4145 (1999).
- [4] X. Nan, E. Potma, and X. Xie, “Nonperturbative Chemical Imaging of Organelle Transport in Living Cells with Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy,” *Biophysical Journal* **91**(2), 728–735 (2006).
- [5] H. Wang, Y. Fu, P. Zickmund, R. Shi, and J.-X. Cheng, “Coherent anti-stokes Raman scattering imaging of axonal myelin in live spinal tissues,” *Biophysical Journal* **89**(1), 581–591 (2005).
- [6] C. Raman and K. Krishnan, “A New Type of Secondary Radiation,” *Nature (London)* **121**, 501–502 (1928).
- [7] T. Maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby,” *Nature (London)* **187**, 493–494 (1960).
- [8] M. Delhaye and P. Dhamelincourt, “Raman microprobe and microscope with laser excitation,” *Journal of Raman Spectroscopy* **3**(1), 33–43 (1975).
- [9] G. Puppels, F. de Mul, C. Otto, J. Greve, M. Robert-Nicoud, D. Arndt-Jovin, and T. Jovin, “Studying single living cells and chromosomes by confocal Raman microspectroscopy,” *Nature (London)* **347**, 301–303 (1990).
- [10] P. Frenkel, A. Hill, C. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Physical Review Letters* **7**(4), 118–119 (1961).
- [11] W. Kaiser and C. Garrett, “Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$,” *Physical Review Letters* **7**(6), 229–231 (1961).
- [12] G. Eckhardt, R. Hellwarth, F. McClung, S. Schwarz, D. Weiner, and E. Woodbury, “Stimulated Raman Scattering From Organic Liquids,” *Physical Review Letters* **9**(11), 455–457 (1962).
- [13] P. Maker and R. Terhune, “Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength,” *Physical Review* **137**(3A), 801–818 (1965).

-
- [14] A. Laubereau and W. Kaiser, "Vibrational dynamics of liquids and solid investigated by picosecond light pulses," *Reviews of Modern Physics* **50**(3), 607–665 (1978).
 - [15] P. Regnier and J.-E. Taran, "On the possibility of measuring gas concentrations by stimulated anti-Stokes scattering," *Applied Physics Letters* **23**(5), 240–242 (1973).
 - [16] R. Begley, A. Harvey, and R. Byer, "Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy," *Applied Physics Letters* **25**(7), 387–390 (1974).
 - [17] J. Coffinet and F. de Martini, "Coherent excitation of polaritons in Gallium Phosphide," *Physical Review Letters* **22**(2), 60–64 (1969).
 - [18] J. Wynne, "Nonlinear Optical Spectroscopy of $\chi^{(3)}$ in LiNbO_3 ," *Physical Review Letters* **29**(10), 650–653 (1972).
 - [19] M. Levenson, C. Flytzanis, and N. Bloembergen, "Interference of Resonant and Nonresonant Three-Wave Mixing in Diamond," *Physical Review B* **6**(10), 3962–3965 (1972).
 - [20] F. Moya, S. Druet, and J. Taran, "Gas spectroscopy and temperature measurement by coherent Raman anti-stokes scattering," *Optics Communications* **13**(2), 169–174 (1975).
 - [21] M. Duncan, J. Reintjes, and T. Manuccia, "Scanning coherent anti-Stokes Raman scattering microscope," *Optics Letters* **7**(8), 350–352 (1982).
 - [22] W. Denk, J. Strickler, and W. Web, "Two-Photon Laser Scanning Fluorescence Microscopy," *Science* **248**(4951), 73–76 (1990).
 - [23] R. Gauderon, P. Lukins, and C. Sheppard, "Three-dimensional second-harmonic generation imaging with femtosecond laser pulses," *Optics Letters* **23**(15), 1209–1211 (1998).
 - [24] Y. Barad, H. Eisenberg, M. Horowitz, and Y. Silberberg, "Nonlinear scanning laser microscopy by third harmonic generation," *Applied Physics Letters* **70**(8), 922–924 (1997).
 - [25] L. Moreaux, O. Sandre, and J. Mertz, "Membrane imaging by second-harmonic generation microscopy," *Journal of the Optical Society of America B* **17**(10), 1685–1694 (2000).
 - [26] L. Moreaux, O. Sandre, S. Charpak, M. Blanchard-Desce, and J. Mertz, "Coherent Scattering in Multi-Harmonic Light Microscopy," *Biophysical Journal* **80**, 1568–1574 (2001).
 - [27] M. Müller, J. Squier, R. Wilson, and G. Brakenhoff, "3D microscopy of transparent objects using third-harmonic generation," *Journal of Microscopy* **191**(3), 266–274 (1998).
 - [28] D. Débarre, W. Supatto, and E. Beaupaire, "Structure sensitivity in third-harmonic generation microscopy," *Optics Letters* **30**(16) (2005).
 - [29] E. Potma and X. Xie, "Direct Visualization of Lipid Phase Segregation In Single Lipid Bilayers with Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy," *ChemPhysChem* **6**(1), 77–79 (2005).
 - [30] X. Nan, J.-X. Cheng, and X. Xie, "Vibrational imaging of lipid droplets in live fibroblast cells with coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Journal of Lipid Research* **44**, 2202–2208 (2003).
 - [31] C. Evans, E. Potma, M. Puoris'haag, D. Côté, C. Lin, and X. Xie, "Chemical imaging of tissue in vivo with video-rate coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**(46), 16,807–16,012 (2005).
 - [32] Y. Fu, H. Wang, R. Shi, and J.-X. Cheng, "Characterization of photodamage in coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Optics Express* **14**(9), 3942–3951 (2006).

-
- [33] H. Wang, Y. Fu, and J.-X. Cheng, "Experimental observation and theoretical analysis of Raman resonance-enhanced photodamage in coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Journal of the Optical Society of America B* **24**(3), 544–552 (2007).
- [34] G. Bjorklund, "Effects of Focusing on Third-Order Nonlinear Processes in Isotropic Media," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **11**(6), 287–296 (1975).
- [35] M. Müller, J. Squier, C. de Lange, and G. Brakenhoff, "CARS microscopy with folded BoxCARS phasematching," *Journal of Microscopy* **197**(2), 150–158 (2000).
- [36] C. Heinrich, S. Bernet, and M. Ritsch-Marte, "Wide-field coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Applied Physics Letters* **84**(5), 816–818 (2004).
- [37] C. Heinrich, C. Meusburger, S. Bernet, and M. Ritsch-Marte, "CARS microscopy in a wide-field geometry with nanosecond pulses," *Journal of Raman Spectroscopy* **37**, 675–679 (2006).
- [38] R. Schaller, J. Ziegelbauer, L. F. Lee, L. Haber, and R. Saykally, "Chemically Selective Imaging of Subcellular Structure in Human Hepatocytes with Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Near-Field Scanning Optical Microscopy (NSOM)," *The Journal of Physical Chemistry B* **106**(34), 8489–8492 (2002).
- [39] T. Ichimura, N. Hayazawa, M. Hishimoto, Y. Inouye, and S. Kawata, "Tip-enhanced Coherent Anti-Stokes Raman Scattering for nanoimaging," *Physical Review Letters* **92**(22), 220,801 (2004).
- [40] T. Ichimura, N. Hayazawa, M. Hishimoto, Y. Inouye, and S. Kawata, "Application of tip-enhanced microscopy for nonlinear Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters* **84**(10), 1768–1770 (2004).
- [41] F. Légaré, C. Evans, F. Ganikhanov, and X. Xie, "Towards CARS Endoscopy," *Optics Express* **14**(10), 4427–4432 (2006).
- [42] H. Wang, T. Huff, and J.-X. Cheng, "Coherent anti-Stokes Raman scattering imaging with a laser source delivered by a photonic crystal fiber," *Optics Letters* **31**(10), 1417–1419 (2006).
- [43] M. Hashimoto, T. Araki, and S. Kawata, "Molecular vibration imaging in the fingerprint region by use of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with a collinear configuration," *Optics Letters* **25**(24), 1768–1770 (2000).
- [44] J.-X. Cheng, Y. Jia, G. Zheng, and X. Xie, "Laser-scanning Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy and Applications to Cell Biology," *Biophysical Journal* **83**, 502–509 (2002).
- [45] J.-X. Cheng, A. Volkmer, L. Book, and X. Xie, "An Epi-Detected Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (E-CARS) Microscope with High Spectral Resolution and High Sensitivity," *The Journal of Physical Chemistry B* **105**(7), 1277–1280 (2001).
- [46] E. Potma, D. Jones, J.-X. Cheng, X. Xie, and J. Ye, "High-sensitivity coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with two tightly synchronized picosecond lasers," *Optics Letters* **27**(13), 1168–1170 (2002).
- [47] D. Jones, E. Potma, J.-X. Cheng, B. Burfeindt, Y. Pang, J. Ye, and X. Xie, "Synchronization of two passively, mode-locked, picosecond lasers within 20fs for coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Review of Scientific Instruments* **73**(8), 2843–2848 (2002).

-
- [48] F. Ganikhanov, S. Carrasco, X. Xie, M. Katz, W. Seitz, and D. Kopf, "Broadly tunable dual-wavelength light source for coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Optics Letters* **31**(May), 1292–1294 (2006).
 - [49] J. Song, G. Easley, and M. Levenson, "Background suppression in Coherent Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters* **29**(9), 567–569 (1976).
 - [50] S. Akhmanov, A. Bunkin, S. Ivanov, and N. Koroteev, "Polarization active Raman spectroscopy and coherent Raman ellipsometry," *Soviet Physics JETP* **47**(4), 667–677 (1978).
 - [51] J.-L. Oudar, R. Smith, and Y. Shen, "Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters* **34**(11), 758–760 (1979).
 - [52] J.-X. Cheng, L. Book, and X. Xie, "Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Optics Letters* **26**(17), 1341–1343 (2001).
 - [53] F. Kamga and M. Sceats, "Pulse-sequenced coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy : a method for suppression of the nonresonant background," *Optics Letters* **5**(3), 126–128 (1980).
 - [54] A. Volkmer, L. Book, and X. Xie, "Time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy : Imaging based on Raman free induction decay," *Applied Physics Letters* **80**(9), 1505–1507 (2002).
 - [55] A. Volkmer, J.-X. Cheng, and X. Xie, "Vibrational Imaging with High Sensitivity via Epidetected Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy," *Physical Review Letters* **87**(2), 023,901 (2001).
 - [56] F. Ganikhanov, C. Evans, B. Saar, and X. S. Xie, "High-sensitivity vibrational imaging with frequency modulation coherent anti-Stokes Raman scattering (FM CARS) microscopy," *Optics Letters* **31**(12), 1872–1874 (2006).
 - [57] O. Burkacky, A. Zumbusch, C. Brackmann, and A. Enejder, "Dual-pump coherent anti-Stokes-Raman scattering microscopy," *Optics Letters* **31**(24), 3656–3658 (2006).
 - [58] D. Heiman, R. Hellwarth, M. Levenson, and G. Martin, "Raman-Induced Kerr Effect," *Physical Review Letters* **36**(4), 189–192 (1976).
 - [59] G. Eesley, M. Levenson, and W. Tolles, "Optically Heterodyned Coherent Raman Spectroscopy," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **QE-14**(1), 45–49 (1978).
 - [60] C. Evans, E. Potma, and X. Xie, "Coherent anti-Stokes Raman scattering spectral interferometry : determination of the real and imaginary components of nonlinear susceptibility for vibrational microscopy," *Optics Letters* **29**(24), 2923–2925 (2004).
 - [61] E. Potma, C. Evans, and X. Xie, "Heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) imaging," *Optics Letters* **31**(January), 241–243 (2006).
 - [62] Y. Yacoby, R. Fitzgibbon, and B. Lax, "Coherent cancellation of background in four-wave mixing spectroscopy," *Journal of Applied Physics* **51**(6), 3072–3077 (1980).
 - [63] E. Andresen, S. Keiding, and E. Potma, "Picosecond anti-Stokes generation in a photonic-crystal fiber for interferometric CARS microscopy," *Optics Express* **14**(16), 7246–7251 (2006).
 - [64] D. Marks, C. Vinegoni, J. Bredfeldt, and S. Boppart, "Interferometric differentiation between resonant coherent anti-Stokes Raman scattering and nonresonant four-wave-mixing processes," *Applied Physics Letters* **85**(23), 5787–5789 (2004).

-
- [65] M. Greve, B. Bodermann, H. Telle, P. Baum, and E. Riedle, "High-contrast chemical imaging with gated heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Applied Physics B* **81**, 875–879 (2005).
- [66] M. Müller and J. Schins, "Imaging the Thermodynamic State of Lipid Membranes with Multiplex CARS Microscopy," *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 3715–3723 (2002).
- [67] J.-X. Cheng, A. Volkmer, L. Book, and X. Xie, "Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microspectroscopy and Study of Lipid Vesicles," *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 8493–8498 (2002).
- [68] T. Hellerer, A. Enejder, and A. Zumbusch, "Spectral focusing : High spectral resolution spectroscopy with broadbandwidth laser pulses," *Applied Physics Letters* **85**(1), 25–27 (2004).
- [69] K. Knutsen, J. Johnson, A. Miller, P. Petersen, and R. Saykally, "High spectral resolution multiplex CARS spectroscopy using chirped pulses," *Chemical Physics Letters* **387**, 436–441 (2004).
- [70] K. Knutsen, B. Messer, R. Onorato, and R. Saykally, "Chirped Coherent Anti-Stokes Raman Scattering for High Spectral Resolution Spectroscopy and Chemically Selective Imaging," *Journal of Physical Chemistry B* **110**(12), 5854–5864 (2006).
- [71] E. Andresen, H. Paulsen, V. Birkedal, J. Thøgersen, and S. Keiding, "Broadband multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy employing photonic-crystal fibers," *Journal of the Optical Society of America B* **22**(9), 1934–1938 (2005).
- [72] D. Oron, N. Dudovich, D. Yelin, and Y. Silberberg, "Quantum control of coherent anti-Stokes Raman processes," *Physical Review A* **65**(4), 043,408 (2002).
- [73] D. Oron, N. Dudovich, D. Yelin, and Y. Silberberg, "Narrow-Band Coherent Anti-Stokes Raman Signals from Broad-Band Pulses," *Physical Review Letters* **88**(6), 063,004 (2002).
- [74] P. Russell, "Photonic Crystal Fibers," *Science* **299**, 358–362 (2003).
- [75] J. Ranka, R. Windeler, and A. Stentz, "Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm," *Optics Letters* **25**(1), 25–27 (2000).
- [76] H. Paulsen, K. Hilligsoe, J. Thøgersen, S. Keiding, and J. Larsen, "Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with a photonic crystal fiber based light source," *Optics Letters* **28**(13), 1123–1125 (2003).
- [77] T. Kee and M. Cicerone, "Simple approach to one-laser, broadband coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Optics Letters* **29**(23), 2701–2703 (2004).
- [78] H. Kano and H. Hamaguchi, "Femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy using supercontinuum generated from a photonic crystal fiber," *Applied Physics Letters* **85**(19), 4298–4300 (2004).
- [79] H. Kano and H. Hamaguchi, "Ultrabroadband ($>2500\text{cm}^{-1}$) multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy using a supercontinuum generated from a photonic crystal fiber," *Applied Physics Letters* **86**, 121,113 (2005).
- [80] G. Petrov and V. Yakovlev, "Enhancing red-shifted white-light continuum generation in optical fibers for applications in nonlinear Raman microscopy," *Optics Express* **13**(4), 1299–1306 (2005).

-
- [81] E. Andresen, V. Birkedal, J. Thøgersen, and S. Keiding, "Tunable light source for coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy based on the soliton self-frequency shift," *Optics Letters* **31**(9), 1328–1330 (2006).
- [82] A. Ivanov, A. Podshivalov, and A. Zheltikov, "Frequency-shifted megawatt soliton output of a hollow photonic-crystal fiber for time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy," *Optics Letters* **31**(22), 3318–3320 (2006).
- [83] D. Oron, N. Dudovich, and Y. Silberberg, "Single-Pulse Phase-Contrast Nonlinear Raman Spectroscopy," *Physical Review Letters* **89**(27), 273,001 (2002).
- [84] N. Dudovich, D. Oron, and Y. Silberberg, "Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy," *Nature (London)* **418**, 512–514 (2002).
- [85] N. Dudovich, D. Oron, and Y. Silberberg, "Single-pulse coherent anti-Stokes Raman spectroscopy in the fingerprint spectral region," *Journal of Chemical Physics* **118**(20), 9208–9215 (2003).
- [86] D. Oron, N. Dudovich, and Y. Silberberg, "Femtosecond Phase-and-Polarization Control for Background-Free Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy," *Physical Review Letters* **90**(21), 213,902 (2003).
- [87] R. Porter, F. Shan, and T. Guo, "Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with spectrally tailored ultrafast pulses," *Review of Scientific Instruments* **76**(4), 043108 (pages 5) (2005).
- [88] A. Weiner, D. Leaird, G. Wiederrecht, and K. Nelson, "Femtosecond Pulse Sequences Used for Optical Manipulation of Molecular Motion," *Science* **247**(4948), 1317–1319 (1990).
- [89] A. Weiner, D. Leaird, G. Wiederrecht, and K. Nelson, "Femtosecond multiple-pulse impulsive stimulated Raman scattering spectroscopy," *Journal of the Optical Society of America B* **8**(6), 1264–1275 (1991).
- [90] B. von Vacano, W. Wohlleben, and M. Motzkus, "Actively shaped supercontinuum from a photonic crystal fiber for nonlinear coherent microspectroscopy," *Optics Letters* **31**(3), 413–415 (2006).
- [91] J. Ogilvie, E. Beaurepaire, A. Alexandrou, and M. Joffre, "Fourier-transform coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Optics Letters* **31**(4), 480–482 (2006).
- [92] M. Cui, M. Joffre, J. Skodack, and J. Ogilvie, "Interferometric Fourier transform coherent anti-stokes Raman scattering," *Optics Express* **14**(18), 8448–8458 (2006).
- [93] B. von Vacano and M. Motzkus, "Time-resolved two color single-beam CARS employing supercontinuum and femtosecond pulse shaping," *Optics Communications* **264**, 488–493 (2006).
- [94] Y. Paskover, I. Averbukh, and Y. Prior, "Single-shot two dimensional time resolved coherent anti Stokes Raman Scattering," *Optics Express* **15**(4), 1700–1705 (2007).
- [95] S.-H. Lim, A. Caster, and S. Leone, "Single-pulse phase-control interferometric coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy," *Physical Review A* **72**, 041,803(R) (2005).
- [96] S.-H. Lim, A. Caster, O. Nicolet, and S. Leone, "Chemical Imaging by Single Pulse Interferometric Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy," *Journal of Physical Chemistry B* **110**(11), 5196–5204 (2006).

-
- [97] S.-H. Lim, A. Caster, and S. Leone, “Fourier transform spectral interferometric coherent anti-Stokes Raman scattering (FTSI-CARS) spectroscopy,” *Optics Letters* **32**(10), 1332–1334 (2007).
- [98] B. von Vacano, T. Buckup, and M. Motzkus, “Highly sensitive single-beam heterodyne anti-Stokes Raman scattering,” *Optics Letters* **31**(16), 2495–2497 (2006).
- [99] G. Jones, D. Marks, C. Vinegoni, and S. Boppart, “High-spectral-resolution coherent anti-Stokes Raman scattering with interferometrically detected broadband chirped pulses,” *Optics Letters* **31**(10), 1543–1545 (2006).
- [100] T. Kee, H. Zhao, and M. Cicerone, “One-laser interferometric broadband coherent anti-Stokes Raman scattering,” *Optics Express* **14**(8), 3631–3640 (2006).
- [101] E. Potma, W. de Boeij, and D. Wiersma, “Nonlinear coherent four-wave mixing in optical microscopy,” *Journal of the Optical Society of America B* **17**(10), 1678–1684 (2000).
- [102] M. Hashimoto and T. Araki, “Three-dimensional transfer functions of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy,” *Journal of the Optical Society of America A* **18**(4), 771–776 (2001).
- [103] B. Richards and E. Wolf, “Electromagnetic diffraction in optical systems. II. Structure of the image field in an aplanetic system,” *Royal Society of London Proceedings Series A* **253**, 358–379 (1959).
- [104] J.-X. Cheng, A. Volkmer, and X. Xie, “Theoretical and experimental characterization of anti-Stokes Raman scattering microscopy,” *Journal of the Optical Society of America B* **19**(6), 1363–1375 (2002).
- [105] E. Yew and C. Sheppard, “Effects of axial field components on second harmonic generation microscopy,” *Optics Express* **14**(3), 1167–1174 (2006).
- [106] S. Carrasco, B. Saleh, M. Teich, and J. Fourka, “Second- and third-harmonic generation with vector Gaussian beams,” *Journal of the Optical society of America B* **23**(10), 2134–2141 (2006).
- [107] C. Liu, Z. Huang, F. Lu, W. Zheng, D. Hutmacher, and C. Sheppard, “Near-field effects on coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy imaging,” *Optics Express* **15**(7), 4118–4131 (2007).
- [108] P. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge University Press, 1990).
- [109] R. W. Boyd, *Nonlinear optics* (Academic Press Inc., 1992).
- [110] A. Volkmer, “Vibrational imaging and microspectrometries based on coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy,” *Applied Physics* **38**, R59–R81 (2005).
- [111] S. Popov, Y. Svirko, and N. Zheludev, *Susceptibility Tensors for Nonlinear Optics* (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995).
- [112] M. Yuratich and D. Hanna, “Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) Selection rules, depolarization ratios and rotational structure,” *Molecular Physics* **33**(3), 671–682 (1977).
- [113] C. Otto, A. Voroshilov, S. Kruglik, and J. Greve, “Vibrational bands of luminescent zinc(II)-octaethylporphyrin using a polarization-sensitive “microscopic” multiplex CARS technique,” *Journal of Raman Spectroscopy* **32**, 495–501 (2001).

-
- [114] Y. Saito, T. Ishibashi, and H. Hamaguchi, "Polarization-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) spectroscopy : a new probe of molecular symmetry through accurate determination of the Raman depolarization ratio," *Journal of Raman Spectroscopy* **31**, 725–730 (2000).
- [115] Y. Prior, "A Complete Expression for the Third-Order Susceptibility ($\chi^{(3)}$)-Perturbative and Diagrammatic Approaches," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **QE-20**(1), 37–42 (1984).
- [116] M. Levenson and N. Bloembergen, "Dispersion of the nonlinear optical susceptibility tensor in centrosymmetric media," *Physical Review A* **10**(10), 4447–4463 (1974).
- [117] H. Lotem, J. R.T. Lynch, and N. Bloembergen, "Interference between Raman resonances in four-wave difference mixing," *Physical Review A* **14**(5), 1748–1755 (1976).
- [118] S. Druet, B. Attal, T. Gustafson, and J. Taran, "Electronic resonance enhancement of coherent anti-Stokes Raman scattering," *Physical Review A* **18**, 1529–1557 (1978).
- [119] J. Fleming and C. J. Jr, "A practical analysis for coherent anti-stokes Raman scattering (CARS) spectra," *Journal of Raman Spectroscopy* **8**(5), 284–290 (1979).
- [120] Y. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley Interscience, 1984).
- [121] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, sixth ed. (Pergamon Press, 1980).
- [122] L. Gouy, "Sur une propriété nouvelle des ondes lumineuses," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)* **110**, 1251 (1890).
- [123] L. Gouy, "Sur la propagation anormale des ondes," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)* **111**, 33 (1890).
- [124] E. Abbe, "Beitrage zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung," *Archiv fur mikroskopische Anatomie* **9**, 413–468 (1873).
- [125] S. Hess and W. Webb, "Focal Volume Optics and Experimental Artifacts in Confocal Fluorescence Correlation Spectroscopy," *Biophysical Journal* **83**, 2300–2317 (2002).
- [126] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, 2006).
- [127] D. Gachet, N. Sandeau, and H. Rigneault, "Influence of the Raman depolarisation ratio on far-field radiation patterns in coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy," *Journal of the European Optical Society - Rapid Publications* **1**, 06,013 (2006).
- [128] R. Boyd, "Intuitive explanation of the phase anomaly of focused light beams," *Journal of the Optical Society of America* **70**(7), 877–880 (1980).
- [129] S. Feng and H. Winful, "Physical origin of the Gouy phase shift," *Optics Letters* **26**(8), 485–487 (2001).
- [130] D. Kleinman, "Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media," *Physical Review* **126**(12), 1977–1979 (1962).
- [131] N. Bloembergen, R. Chang, S. Jha, and C. Lee, "Optical Second-Harmonic Generation in Reflection from Media with Inversion Symmetry," *Physical Review* **174**(3), 813–822 (1968).
- [132] V. Krishnamachari and E. Potma, "Focus-engineered coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy : A numerical investigation," *Journal of the Optical Society of America A* **24**(4), 1138–1147 (2007).

-
- [133] V. V. Krishnamachari and E. O. Potma, "Imaging chemical interfaces perpendicular to the optical axis with focus-engineered coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Chemical Physics* **341**, 81–88 (2007).
- [134] N. Djaker, D. Gachet, N. Sandeau, P.-F. Lenne, and H. Rigneault, "Refractive effects in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Microscopy," *Applied Optics* **45**(27), 7005–7011 (2006).
- [135] R. Hellwarth, "Third-Order Optical Susceptibilities of Solids and Liquids," *Progress in Quantum Electronics* **5**, 1–68 (1977).
- [136] D. Gachet, F. Billard, N. Sandeau, and H. Rigneault, "Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy imaging at interfaces : evidence of interference effects," *Optics Express* **15**(16), 10,408–10,420 (2007).
- [137] H. Kano and H. Hamaguchi, "Vibrationally resonant imaging of a single living cell by supercontinuum-based multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy," *Optics Express* **13**(4), 1322–1327 (2005).
- [138] H. Kano and H. Hamaguchi, "In-vivo multi-nonlinear optical imaging of a living cell using a supercontinuum light source generated from a photonic crystal fiber," *Optics Express* **14**(7), 2798–2804 (2006).
- [139] "Source : Spectral Database for Organic Compounds, SDBS - <http://www.aist.go.jp>," .
- [140] E. Potma and X. Xie, "Detection of single lipid bilayers with coherent anti-Stokes-Raman scattering (CARS) microscopy," *Journal of Raman Spectroscopy* **34**, 642–650 (2003).
- [141] R. Chang, J. Ducuing, and N. Bloembergen, "Relative Phase Measurement Between Fundamental and Second-Harmonic Light," *Physical Review Letters* **15**, 6–8 (1965).
- [142] G. Wurpel, J. M. Schins, and M. Müller, "Chemical specificity in three-dimensional imaging with multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy," *Optics Letters* **27**(13), 1093–1095 (2002).
- [143] E. Vartiainen, "Phase retrieval approach for coherent anti-Stokes Raman scattering spectrum analysis," *Journal of the Optical Society of America B* **9**(8), 1209–1214 (1992).
- [144] E. Vartiainen, H. Rinia, M. Müller, and M. Bonn, "Direct extraction of Raman line-shapes from congested CARS spectra," *Optics Express* **14**(8), 3622–3630 (2006).
- [145] H. Rinia, M. Bonn, and M. Müller, "Quantitative Multiplex CARS Spectroscopy in Congested Spectral Regions," *Journal of Physical Chemistry B* **110**(9), 4472–4479 (2006).
- [146] C. Chen, A. de Castro, Y. Shen, and F. De Martini, "Surface Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy," *Physical Review Letters* **43**(13), 946–949 (1979).
- [147] J. Schaefer and I. Chabay, "Generation of enhanced coherent anti-Stokes Raman spectroscopy signals in liquid-filled waveguides," *Optics Letters* **4**(8), 227–229 (1979).
- [148] J.-L. Oudar and Y. Shen, "Nonlinear spectroscopy by multiresonant four-wave mixing," *Physical Review A* **22**, 1141–1158 (1980).
- [149] M. Mehendale, J. Giordmaine, E. G. A. Dogariu, W. Warren, G. Beadie, and M. Scully, "All-ultraviolet time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering," *Optics Letters* **2**(2), 256–258 (2006).
- [150] E. Fermi, "Quantum Theory of Radiation," *Reviews of Modern Physics* **4**(1), 87 (1932).

-
- [151] E. Purcell, "Spontaneous emission probabilities at radiofrequencies," *Physical Review* **69**, 681 (1946).
- [152] K. Drexhage, "Interaction of light with monomolecular dye layers," *Progress in Optics* **12**, 163–232 (1974).
- [153] H. Morawitz, "Self-Coupling of a Two-Level System by a Mirror," *Physical Review* **187**(5), 1792–1796 (1969).
- [154] R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, "Lifetime of an excited molecule near a metal mirror : Energy transfer in the Eu^{3+} /silver system," *The Journal of Chemical Physics* **60**(5), 2184–2185 (1974).
- [155] R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, "Lifetime of an emitting molecule near a reflective surface," *The Journal of Chemical Physics* **60**(7), 2744–2748 (1974).
- [156] W. Holland and D. Hall, "Waveguide mode enhancement of molecular fluorescence," *Optics Letters* **10**(8), 414–416 (1985).
- [157] W. Barnes, "Fluorescence near interfaces : the role of photonic mode density," *Journal of Modern Optics* **45**(4), 661–699 (1998).
- [158] D. Kleppner, "Inhibited Spontaneous Emission," *Physical Review Letters* **47**(4), 233–236 (1981).
- [159] A. Vaidyanathan, W. Spencer, and D. Kleppner, "Inhibited Absorption of Blackbody Radiation," *Physical Review Letters* **47**(22), 1592–1595 (1981).
- [160] P. Goy, J. Raimond, M. Gross, and S. Haroche, "Observation of Cavity-Enhanced Single-Atom Spontaneous Emission," *Physical Review Letters* **50**(24), 1903–1906 (1983).
- [161] G. Gabrielse and H. Dehmelt, "Observation of inhibited spontaneous emission," *Physical Review Letters* **55**(1), 67–70 (1985).
- [162] R. Hulet, E. Hilfer, and D. Kleppner, "Inhibited Spontaneous Emission by a Rydberg Atom," *Physical Review Letters* **55**(20), 2137–2140 (1985).
- [163] D. Meschede, H. Walther, and G. Müller, "One-Atom Maser," *Physical Review Letters* **54**(6), 551–554 (1985).
- [164] A. Kastler, "Atomes à l'intérieur d'un interféromètre Perot-Fabry," *Applied Optics* **1**(1), 17–24 (1962).
- [165] D. Heinzen, J. Childs, J. E. Thomas, and M. Feld, "Enhanced and inhibited visible spontaneous emission by atoms in a confocal resonator," *Physical Review Letters* **58**(13), 1320–1323 (1987).
- [166] F. d. Martini, G. Innocenti, G. Jacobovitz, and P. Mataloni, "Anomalous Spontaneous Emission Time in a Microscopic Optical Cavity," *Physical Review Letters* **59**(26), 2955–2958 (1987).
- [167] R. Benner, P. Barber, J. Owen, and R. Chang, "Observation of Structure Resonances in the Fluorescence Spectra from Microspheres," *Physical Review Letters* **44**(7), 475–478 (1980).
- [168] H.-M. Tzeng, K. Wall, M. Long, and R. Chang, "Laser emission from individual droplets at wavelengths corresponding to morphology-dependent resonances," *Optics Letters* **9**(11), 499–501 (1984).

-
- [169] J. Snow, S.-X. Qian, and R. Chang, "Stimulated Raman scattering from individual water and ethanol droplets at morphology-dependent resonances," *Optics Letters* **10**(1), 37–39 (1985).
- [170] S.-X. Qian, J. Snow, and R. Chang, "Coherent Raman mixing and coherent anti-Stokes Raman scattering from individual micrometer-size droplets," *Optics Letters* **10**(10), 499–501 (1985).
- [171] S.-X. Qian and R. Chang, "Multiorder Stokes Emission from Micrometer-Size Droplets," *Physical Review Letters* **56**(9), 926–929 (1986).
- [172] A. Campillo, J. Eversole, and H.-B. Lin, "Cavity quantum electrodynamic enhancement of stimulated emission in microdroplets," *Physical Review Letters* **67**(4), 437–440 (1991).
- [173] S. Spillane, T. Kippenberg, and K. Vahala, "Ultralow-threshold Raman laser using a spherical dielectric microcavity," *Nature (London)* **415**(7), 621–623 (2002).
- [174] J. Cooney and A. Gross, "Coherent anti-Stokes Raman scattering by droplets in the Mie size range," *Optics Letters* **7**(5), 218–220 (1982).
- [175] H. Chew, D.-S. Wang, and M. Kerker, "Surface enhancement of coherent anti-Stokes Raman scattering by colloidal spheres," *Journal of the Optical Society of America B* **1**(1), 56–66 (1984).
- [176] D.-S. Wang, H. Chew, and M. Kerker, "Enhanced Raman Scattering at the surface (SERS) of a spherical particle," *Applied Optics* **19**(14), 2256–2257 (1980).
- [177] T.-W. Koo, S. Chan, and A. Berlin, "Single-molecule detection of biomolecules by surface-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering," *Optics Letters* **30**(9), 1024–1026 (2005).
- [178] P. Duffieux, "Origine des appareils interférentiels à ondes multiples," *Applied Optics* **8**(2), 329–332 (1969).
- [179] C. Fabry, "Sur la localisation des franges d'interférences produites par les miroirs de Fresnel," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)* **110**, 455–457 (1890).
- [180] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics," *Physical Review Letters* **58**(20), 2059–2062 (1987).
- [181] G. Björk, S. Machida, Y. Yamamoto, and K. Igeta, "Modification of spontaneous emission rate in planar dielectric microcavity structures," *Physical Review A* **44**(1), 669–681 (1991).
- [182] S. Robert, H. Rigneault, and F. Lamarque, "Spontaneous emission properties of Pr ions located in planar dielectric microcavities," *Journal of the Optical Society of America B* **15**(6), 1773–1779 (1998).
- [183] F. Cairo, F. De Martini, and D. Murra, "QED-vacuum confinement of inelastic quantum scattering at optical frequencies : A new perspective in Raman spectroscopy," *Physical Review Letters* **70**(10), 1413–1416 (1993).
- [184] A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg, "Raman Scattering Enhancement by Optical Confinement in a Semiconductor Planar Microcavity," *Physical Review Letters* **75**(20), 3764–3767 (1995).
- [185] H. Benisty, H. D. Neve, and C. Weisbuch, "Impact of Planar Microcavity Effects on Light Extraction - Part I : Basic Concepts and Analytical Trend," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **34**(9), 1612–1631 (1998).

-
- [186] H. Benisty, H. D. Neve, and C. Weisbuch, "Impact of Planar Microcavity Effects on Light Extraction - Part II : Selected Exact Simulations and Role of Photon Recycling," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **34**(9), 1632–1643 (1998).
 - [187] Y. Dumeige, P. Vidakovic, S. Sauvage, I. Sagnes, J. Levenson, C. Sibilia, M. Centini, G. D'Aguanno, and M. Scalora, "Enhancement of second-harmonic generation in a one-dimensional semiconductor photonic band gap," *Applied Physics Letters* **78**(20), 3021–3023 (2001).
 - [188] Y. Dumeige, I. Sagnes, P. Monnier, P. Vidakovic, I. Abram, C. Mériadec, and A. Levenson, "Phase-Matched Frequency Doubling at Photonic Band Edges : Efficiency Scaling as the Fifth Power of the Length," *Physical Review Letters* **89**(4), 043,901 (2002).
 - [189] N. Bloembergen and A. Sievers, "Nonlinear Optical Properties of Periodic Laminar Structures," *Applied Physics Letters* **17**(11), 483–486 (1970).
 - [190] I. Soboleva, E. Murchikova, A. Fedyanin, and O. Aktsipetrov, "Second- and third-harmonic generation in birefringent photonic crystals and microcavities based on anisotropic porous silicon," *Applied Physics Letters* **87**(24), 241110 (pages 3) (2005).
 - [191] H. Yang, P. Xie, S. Chan, W. Lu, Z.-Q. Zhang, I. Sou, G. Wong, and K. Wong, "Simultaneous Enhancement of the Second- and Third-Harmonic Generations in One-Dimensional Semiconductor Photonic Crystals," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **42**(4), 447–452 (2006).
 - [192] C. Becker, M. Wegener, S. Wong, and G. von Freymann, "Phase-matched nondegenerate four-wave mixing in one-dimensional photonic crystals," *Applied Physics Letters* **89**, 131,122 (2006).
 - [193] H. Macleod, *Thin-film optical filters*, 2nd ed. (Adam Hilger Ltd, Bristol, 1986).
 - [194] H. Rigneault and S. Monneret, "Modal analysis of spontaneous emission in a planar microcavity," *Physical Review A* **54**(3), 2356–2368 (1996).
 - [195] H. Benisty, R. Stanley, and M. Mayer, "Method of source terms for dipole emission modification in modes of arbitrary planar structures," *Journal of the Optical Society of America A* **15**(5), 1192–1201 (1998).
 - [196] D. Bethune, "Optical harmonic generation and mixing in multilayer media : analysis using optical transfer matrix techniques," *Journal of the Optical Society of America B* **6**(5), 910–916 (1989).
 - [197] J. Dowling, M. Scully, and F. de Martini, "Radiation pattern of a classical dipole in a cavity," *Optics Communications* **82**(5,6), 415–419 (1991).
 - [198] M. Marrocco, "Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy in the Presence of Electromagnetic Confinement," *Laser Physics : Quantum Optics, Laser Physics, and Spectroscopy* **17**(7), 935–941 (2007).
 - [199] G. Björk and Y. Yamamoto, *Spontaneous Emission and Laser Oscillation in Microcavities*, pp. 189–235 (CRC Press, 1995).
 - [200] S. El-Zaiat, "Liquid refraction and dispersion measurements by multiple-beam white-light Newton's fringes," *Optics & Laser Technology* **39**, 149–154 (2005).
 - [201] M. Lebental, N. Djellali, C. Arnaud, J.-S. Lauret, J. Zyss, R. Dubertrand, C. Schmit, and E. Bogomolny, "Inferring periodic orbits from spectra of simply shaped microlasers," *Physical Review A* **76**(2), 023830 (2007).

- [202] M. Pellin and J. Yardley, “A Resonantly Enhanced Four-Wave Parametric Oscillator,” *IEEE Journal of Quantum Electronics* **QE-13**(11), 904–907 (1977).
- [203] T. Kippenberg, S. Spillane, and K. Vahala, “Kerr-Nonlinearity Optical Parametric Oscillation in an Ultrahigh-Q Toroid Microcavity,” *Physical Review Letters* **93**(8), 083904 (2004).
- [204] A. Siegman, *Lasers* (University Science Books, 1986).

Résumé

Le processus de diffusion “CARS” (Coherent anti-Stokes Raman scattering) est une technique de spectroscopie qui donne accès à une information sur les modes vibrationnels intra-moléculaires de l'échantillon étudié. L'introduction de ce processus de diffusion en microscopie a été pour la première fois proposée en 1982. Elle a été par la suite mise en oeuvre dans une configuration colinéaire en 1999. La génération du signal en microscopie CARS a dès lors été étudiée sur des exemples simples. Dans ce mémoire de thèse, nous étendons l'analyse du signal en microscopie CARS en utilisant un formalisme purement vectoriel. En particulier, nous introduisons dans cette étude le coefficient de dépolarisation Raman du mode vibrationnel étudié et analysons son influence sur les diagrammes de rayonnement en champ lointain du signal CARS. Dans une seconde partie, nous nous intéressons à la génération du signal CARS au voisinage d'interfaces transverses et axiales. D'une part, nous présentons une méthode très simple pour obtenir des spectres CARS affranchis de tout fond non-résonant (c'est-à-dire similaires à des spectres Raman purs) au voisinage d'interfaces transverses, en utilisant une excitation conventionnelle. D'autre part, nous présentons une étude expérimentale et théorique de la modification du contraste d'une interface axiale en fonction du désaccord spectral des lasers d'excitation autour d'une résonance vibrationnelle. Ces effets sont intrinsèquement liés à la nature à la fois cohérente et résonante du processus de diffusion CARS. Enfin, dans le but de d'augmenter la sensibilité de la microscopie CARS, nous proposons de générer le signal CARS au voisinage d'une structure résonante. À cet effet, nous menons des étude théorique et expérimentale de la génération du signal CARS dans une cavité Fabry-Perot. Nous démontrons des effets intéressants pour des applications en microscopie CARS, qui incluent une exaltation du signal, une augmentation de sa directivité ainsi qu'une symétrisation des signaux générés en avant et en arrière de l'objet émetteur. Cette dernière étude illustre l'influence de l'environnement électromagnétique sur la génération de lumière.

Mots clefs : optique non-linéaire, microscopie CARS, spectroscopie Raman, interfaces, cavité résonante Fabry-Perot

Abstract

Coherent anti-Stokes Raman scattering (“CARS”) is a spectroscopic technique that gives access to intra-molecular vibrational information. It was first proposed as a contrast mechanism in microscopy in 1982, and was implemented under a convenient colinear configuration in 1999. Since then, the signal generation in CARS microscopy has been studied in the literature on some simple configurations. In this PhD dissertation, we extend the CARS signal generation study in isotropic media using a full-vectorial formalism. In particular, we introduce CARS signal dependency on the Raman depolarisation ratio and study theoretically its influence on far-field radiation patterns. In another part, we investigate the CARS signal generation in the vicinity of transverse and axial interfaces. On the one hand, a very simple method to obtain background free CARS spectra (i.e. similar to pure Raman spectra) near transverse interfaces, with conventional excitation, is presented. On the other hand, we show theoretically and experimentally how the excitation detuning modifies the contrast of axial interfaces. These effects are tightly connected to the coherent and resonant nature of CARS. Finally, in order to enhance CARS microscopy sensitivity, we propose to generate the CARS signal near a resonant structure. In this purpose, we lead theoretical and experimental studies of CARS signal generation in a Fabry-Perot cavity. We show how this cavity enhances signal, increases its directivity and symmetrises Fwd-CARS and Epi-CARS signals. Such effects are interesting for CARS microscopy. This last study illustrates the electromagnetic environment influence on light emission.

Keywords : non-linear optics, CARS microscopy, Raman spectroscopy, interfaces, Fabry-Perot resonant cavity.