

Université de Limoges
ED 610 - Sciences et Ingénierie des Systèmes, Mathématiques,
Informatique (SISMI)
Institut de recherche Xlim

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Optique et photonique

Présentée et soutenue par
Sahar WEHBI

Le 15 décembre 2021

Imagerie multimodale assistée par un champ électrique pulsé

Thèse dirigée par Vincent COUDERC et co-encadrée par Sébastien VERGNOLE

JURY :

Président du jury

M. Philippe LEVEQUE, Directeur de recherche CNRS, Institut de recherche Xlim,
Université de Limoges

Rapporteurs

M. Frédéric DRUON, Directeur de recherche CNRS, Institut d'Optique Graduate
School, Université Paris Sud (Paris XI)

M. Ammar HIDEUR, Professeur, Laboratoire CORIA, Université de Rouen

Examineurs

M. Bertrand KIBLER, Chargé de recherche, Laboratoire interdisciplinaire Carnot
de Bourgogne, Université de Bourgogne

M. Vincent COUDERC, Directeur de recherche CNRS, Institut de recherche Xlim,
Université de Limoges

M. Sébastien VERGNOLE, PhD., Business Development Manager, ALPhANOV

*À mes parents Mohamad et Nemat,
À mon frère Mostapha et à ma petite sœur Loulou...*

« In science we all speak the same language, work on the same problems and try to make this world better».

Gérard MOUROU, Prix Nobel en Physique 2018.

Remerciements

Ce manuscrit représente les travaux de thèse réalisés pendant 3 ans, à l'institut de recherche Xlim (Université de Limoges) et en convention CIFRE avec le Centre Technologique Optique et Lasers ALPhANOV à Talence. Cette thèse est dirigée par M. Vincent COUDERC et co-encadrée par M. Sébastien VERGNOLE.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord aux membres du jury d'avoir accepté l'évaluation de cette thèse. Je remercie M. Philippe LEVEQUE, directeur de recherche CNRS à l'institut de recherche Xlim à l'Université de Limoges d'avoir accepté de présider le jury. Je tiens à remercier M. Frédéric DRUON et M. Ammar HIDEUR, directeur de recherche CNRS à Institut d'Optique Graduate School à l'Université Paris Sud (Paris XI) et professeur au Laboratoire CORIA à l'Université de Rouen respectivement, qui ont accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs, ainsi que je remercie M. Bertrand KBILER, chargé de recherche, au Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à l'Université de Bourgogne, d'y participer en tant qu'examineur.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse M. Vincent COUDERC pour sa confiance et son soutien tout le long de cette thèse. Merci pour tous les conseils précieux et pour toutes les compétences théoriques et expérimentales que j'ai apprises pendant ces trois années assez riches, particulièrement en optique non linéaire. Merci énormément Chef!

Je tiens à remercier M. Sébastien VERGNOLE pour son aide et ses remarques constructives. Merci pour ta compréhension et ainsi que pour nos discussions dans beaucoup de sujets intéressants.

Je souhaite également remercier M. Philippe LEPROUX pour ses conseils, ses qualités humaines ainsi de m'accueillir dans le bureau à Xlim pendant les trois ans.

J'exprime aussi ma reconnaissance à M. Anthony BERTRAND qui était mon responsable (ALPhANOV) pendant un an et demi et qui m'a fait connaître le personnel d'ALPhANOV à mon arrivée.

Je remercie M. Tigran MANSURYAN pour son aide à tous niveaux et pour ses remarques.

Un merci particulier à Mme Nathalie BUISSON, la secrétaire de l'équipe Biophotonique. Merci pour son accueil chaleureux dans ton bureau, pour sa gentillesse et pour sa disponibilité.

Ensuite, je veux saluer tout le personnel d'ALPhANOV. Particulièrement, je remercie M. Charles-Henry HAGE pour nos discussions scientifiques très riches également pour son manuscrit de thèse qui était un support bibliographique important pour mes recherches.

Maintenant, il est le temps d'adresser mes remerciements à mes collègues à Xlim pour ces trois belles années passées dans une ambiance sympathique et chaleureuse. Merci Raph (ou Dr. Raph Jauberteau) pour ton accueil sympathique dans l'équipe depuis mon premier jour, merci pour les bonbons, ça va me manquer tes passages dans le bureau pour une pause-café! Merci (Dr. Yann Leventoux) et excuse-moi si c'était à cause de moi :p Je vous souhaite tous les deux une bonne continuation Docteurs.

Egalement, merci à Maxime (À bientôt pour un shawarma poulet), à Benjamin (je vais conduire tkt grâce à ton livre :p), à Sidi (j'avais le plaisir de te connaître et de discuter avec toi).

Lynn, ça ne me semble pas du tout qu'on ne se connaît que depuis un an et demi! Je te remercie de tout mon cœur, je suis contente de t'avoir une collègue et une amie (super cute) pour toujours. Je te souhaite une vie pleine de réussite et de bonheur. Cheers!

Durant ces trois années, j'ai vécu de beaux moments mais aussi des moments difficiles, c'est grâce à mes proches et mes amis (qui étaient toujours mon support) que j'ai réussi à surmonter toutes les difficultés. Je commence par remercier Ali Dia, mon ami qui était (et qui est) toujours à côté de moi. Merci de m'écouter sans plaindre, de m'aider sans hésiter! Merci pour les beaux souvenirs au labo, les soirées et les bons restos qu'on a fait ensemble :D. Nour et Ahmad (ahla maman et papa) merci pour tous les conseils, l'encouragement, les sorties et pour tout ce que j'ai appris de vous pour toute ma vie!

Un grand merci à Amal Hijazi et à Issraa Shahine d'être toujours là depuis mon arrivée à Metz. Merci de me soutenir et de m'encourager tout le long du chemin. Votre présence est très précieuse dans ma vie. Merci à Rim Al Amine, qui est restée ma meilleure amie depuis 17 ans! Merci car je sais que t'es toujours là pour moi!

La liste est longue! Merci Ali El Dhaybi (mon collègue "Opticien") je te souhaite une bonne continuation et une belle vie avec Maya et Hassouna. Merci à Nour Tabcheh (À bientôt pour un bubble tea), à Hassan Al Housseiny "Anti-stress" et mon partenaire en rédaction, ça me fait du bien qu'on partage les moments de rédaction ensemble tout le long de cette dernière ligne droite. Merci à ma voisine Ghadir Jradi (je n'oublie pas les beaux moments à Limoges, les repas et particulièrement pendant le confinement). Merci à Zouzou et Zorba:p, à Hussein Taleb (futur docteur) et merci à toi Houssein Ghandour pour ton amitié depuis plus que 10 ans.

Pour finir, je remercie chaleureusement ma mère « la femme la plus forte que je connais » et à mon père « le super cool avec cet esprit largement cultivé » qui m'ont toujours soutenu. Merci pour leurs sacrifices, leur support et leur encouragement. Ils m'ont tout donné pour être la personne que je suis aujourd'hui. Tout ce que j'ai réalisé dans ma vie est grâce à eux! Je remercie de tout mon cœur mon frère Mostapha (mon idol) d'être toujours mon support et ma

petite sœur Soulaf « ma petite Loulou », mon trésor et mon amour éternel. C'était dur de vous quitter mais je suis toujours à vos côtés même si je suis dans l'autre bout du monde!

Enfin, une pensée à ma grand-mère qui était toujours contente pour moi mais malheureusement elle nous a quitté avant l'arrivée de ce jour. Bisous à toi Tata Sousou!

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Liste des illustrations.....	12
Liste des tableaux.....	19
Liste des acronymes.....	20
Introduction générale.....	22
Chapitre I. Les effets d'optique non linéaire.....	27
I.1. La polarisation non linéaire.....	27
I.2. Les effets non linéaires du second ordre « $\chi^{(2)}$ ».....	28
I.2.1. Le mélange à trois ondes.....	29
I.2.2. La génération de second harmonique.....	30
I.2.3. La rectification optique.....	34
I.3. Les effets non linéaires d'ordre 3 « $\chi^{(3)}$ ».....	35
I.3.1. La génération de troisième harmonique.....	35
I.3.2. L'effet Kerr.....	36
I.3.2.1. L'automodulation de phase.....	36
I.3.2.2. La modulation de phase croisée.....	37
I.3.2.3. L'autofocalisation.....	38
I.3.3. Le mélange à 4 ondes.....	38
I.4. L'instabilité de modulation.....	39
I.5. Le soliton.....	40
I.6. L'effet quadratique en cascade.....	40
I.7. La diffusion Raman spontanée/stimulée.....	41
I.8. Conclusion.....	42
Bibliographie-Chapitre I.....	43
Chapitre II. Multiplex-CARS picoseconde sans ligne à retard.....	48
II.1. Imagerie multimodale.....	49
II.1.1. Imagerie de fluorescence.....	50
II.1.2. Imagerie par génération de la seconde harmonique.....	51
II.1.3. Imagerie par effet Raman cohérent.....	51
II.1.4. Multiplex-CARS.....	55
II.1.4.1. Principe.....	55
II.1.4.2. Bande spectrale d'intérêt.....	57
II.1.4.3. Méthode d'analyse par entropie maximum.....	59
II.1.5. Electro-CARS.....	62
II.2. Etat de l'art de la génération du supercontinuum.....	64
II.2.1. Génération du supercontinuum dans les milieux massifs, les liquides, les gaz.....	64
II.2.2. Génération du supercontinuum dans les fibres optiques.....	67
II.3. Génération de supercontinuum pour la mise au point d'un système M-CARS picoseconde sans ligne à retard.....	68
II.4. Multiplex-CARS avec un cristal PPLN.....	69
II.4.1. Génération de supercontinuum dans un cristal de PPLN.....	69

II.4.2. Dispositif expérimental	70
II.4.3. Génération de supercontinuum en régime $\chi(2)$	71
II.4.3.1. Impact de la température du PPLN.....	71
II.4.3.2. Impact de la durée de l'impulsion et de la puissance crête sur le supercontinuum	72
II.4.4. Génération de supercontinuum en mixant les régimes $\chi(2)$ et $\chi(3)$	73
II.4.4.1. Impact de la polarisation du faisceau.....	73
II.4.4.2. Impact de la durée de l'impulsion et de la température du cristal pour une polarisation de 90°	74
II.4.5. Impact de la largeur spectrale de l'onde pompe sur le spectre de sortie	75
II.4.6. Evolution des spectres pour une variation continue de l'orientation de la polarisation.....	76
II.4.7. Conclusion sur les élargissements spectraux obtenus dans un cristal de PPLN	79
II.4.8. Mesures M-CARS	79
II.4.8.1. Tests sur des échantillons liquides.....	80
II.4.8.2. Image de bille de polystyrène	84
II.4.8.3. Image non linéaire d'un échantillon de papier	86
II.4.8.4. Stabilité du laser	88
II.4.9. Conclusion sur l'imagerie multimodale et M-CARS réalisée avec un cristal de PPLN.....	89
II.5. Multiplex CARS avec un cristal de grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd^{3+} : YAG)	90
II.5.1. Dispositif expérimental	90
II.5.2. Conversion de fréquence et génération de supercontinuum dans un Nd^{3+} : YAG. 90	
II.5.2.1. Etude Spatiale	91
II.5.2.2. Impact de la durée de l'impulsion sur le spectre engendré sur l'axe de propagation.....	93
II.5.2.3. Particularité de l'absorption du néodyme	94
II.5.3. Mesures M-CARS à partir d'un supercontinuum obtenu dans un Nd^{3+} : YAG	95
II.5.3.1. Echantillons liquides.....	95
II.5.3.2. Image de billes de polystyrène	98
II.5.4. Conclusion sur l'utilisation d'un supercontinuum obtenu dans un Nd^{3+} : YAG pour une imagerie M-CARS sans ligne à retard	100
II.6. Multiplex-CARS par génération d'un continuum dans une fibre multimode.....	100
II.6.1. Fibre multimode à gradient d'indice parabolique	101
II.6.2. Autonettoyage par effet Kerr dans une fibre multimode.....	101
II.6.3. Dispositif expérimental	102
II.6.4. Génération de supercontinuum dans une fibre multimode.....	103
II.6.4.1. Etude spectrale.....	103
II.6.4.2. Etude temporelle.....	104
II.6.4.3. Etude spectro-temporelle	105
II.6.5. Simulations numériques et implication de l'autonettoyage dans le processus M- CARS.	106
II.6.6. Mesures M-CARS	108

II.6.6.1. Echantillons liquides.....	109
II.6.6.2. Image d'une bille de polystyrène.....	111
II.6.7. Conclusion sur le système M-CARS par fibre multimode.....	112
II.7. Conclusion	113
Bibliographie-Chapitre II	115
Chapitre III. Génération d'impulsions électriques picosecondes	126
III.1. Effets des impulsions électriques sur le vivant.....	126
III.1.1. Effets des impulsions électriques nanosecondes.....	128
III.1.2. Effets des impulsions électriques picosecondes	129
III.2. Les techniques de détection des effets des impulsions électriques sur les cellules...	130
III.3. Fabrication du générateur à onde gelée	131
III.4. Dispositif expérimental.....	132
III.5. Résultats expérimentaux.....	133
III.5.1. Mesure du temps de recombinaison des charges	133
III.5.2. Caractérisation de la chaîne d'atténuation	134
III.5.3. Effet de l'énergie optique sur l'impulsion électrique	136
III.5.4. Effet de la tension de polarisation.....	138
III.5.5. Effet de la fréquence de répétition	140
III.5.6. Effet de la durée de l'impulsion.....	140
III.5.7. Profilage d'impulsions électriques picosecondes	141
III.5.7.1. Impulsion bipolaire : une somme cohérente de deux impulsions	141
III.5.7.1.1. Ligne de transmission centimétrique	141
III.5.7.1.2. Réduction de la ligne de transmission	143
III.5.7.1.3. Somme cohérente d'impulsions.....	143
III.5.7.2. Augmentation du nombre de commutateurs et profilage temporel d'impulsions courtes.....	144
III.5.7.3. Mise en forme temporelle : génération d'une impulsion double en régime picoseconde	146
III.6. Application des impulsions picosecondes en spectroscopie micro-onde	149
III.7. Application en Electro-CARS	151
III.7.1. Synchronisation des impulsions optiques et électriques	151
III.7.2. Dispositif expérimental final de l'électro-CARS.....	153
III.8. Conclusion	154
Bibliographie-Chapitre III.....	155
Conclusion générale	159
Publications	163
Annexes	166
Annexe 1 : Bibliographie sur les générateurs d'impulsions électriques.....	166
Annexe 2 : Générateur à onde gelée	171

Liste des illustrations

Figure I.1 : Schéma représentant la génération de seconde harmonique, (b) diagramme énergétique correspondant (la ligne pleine est le niveau fondamental et les lignes pointillées sont les niveaux virtuels).	30
Figure I.2 : Evolution du carré du sinc en fonction de la condition d'accord de phase $\Delta kL/2$	32
Figure I.3 (a) Variation des indices ordinaires et extraordinaires en fonction de la pulsation et de l'orientation du cristal, (b) schéma d'accord de phase par biréfringence.	32
Figure I.4 : Accord de phase par birefringence (a) type I et (b) type II.	33
Figure I.5 : (a) Représentation d'un cristal avec une polarisation périodique, (b) Amplitude de l'onde générée dans les conditions de l'accord de phase, du quasi-accord de phase et du désaccord de phase en fonction de la longueur parcourue dans le milieu [2].	34
Figure I.6 : Schéma représentant l'effet de rectification optique.	35
Figure I.7 : (a) Schéma représentant la génération de troisième harmonique, (b) diagramme énergétique correspondant (la ligne pleine représente le niveau fondamental et les lignes pointillées représentent les niveaux virtuels).	35
Figure I.8 : Profil temporel d'une impulsion Gaussienne (noir) et la variation de la fréquence instantanée (rouge)	37
Figure I.9 : Schémas représentant le mélange à quatre ondes.	39
Figure I.10 Représentation du diagramme énergétique de la conversion de fréquence par effet cascade mise en jeu pour un élargissement spectral dans un cristal PPLN pompé par des impulsions optiques de 30 ps. (SHG: Second Harmonic Generation, THG: Third Harmonic Generation, FWM: Four Wave Mixing, OPG: Optical Parametric Generation, SFG: Sum Frequency Generation).....	41
Figure I.11 : (a) Representation schematique des effets Raman spontané et stimulé, (b) diagramme énergétique des processus.	42
Figure II.1 : Diagramme représentant les transitions énergétiques dans un échantillon selon l'onde excitatrice.	49
Figure II.2 : (a) Diagramme de Jablonski, (b) localisation de la fluorescence pour de la microscopie à 1 photon et (c) localisation de la fluorescence pour la microscopie à 2 photons / multiphotonique.	51
Figure II.3 : Diagramme énergétique du processus CARS.	52
Figure II.4 : Représentation de l'intensité CARS totale et de la contribution des termes résonnant, non résonnant et croisé	53
Figure II.5 : Différentes configurations de la technique CARS, (a) Epi-CARS, (b) CARS en transmission et (c) CARS contra-propagatif.	54
Figure II.6 : Diagramme énergétique du processus M-CARS.....	55
Figure II.7 : (a) Montage expérimental du système d'imagerie M-CARS en régime nanoseconde à partir d'une PCF, (b) spectre M-CARS sur une large bande d'un échantillon de trachéide de sapin de Douglas, (c), (d) et (e) images obtenues à 2898 cm^{-1} , à 1600 cm^{-1} et une superposition des deux modes de vibration respectivement (le jaune représente une zone de recouvrement) [33].	57

Figure II.8 : Schéma représentatif du spectre supercontinuum utilisé en M-CARS et les longueurs d'onde Stokes et anti-Stokes mises en jeu.	58
Figure II.9 : Les bandes spectrales d'intérêt d'un échantillon biologique analysé par processus CARS.	59
Figure II.10 : Diagramme énergétique représentant l'électro-CARS (E le champs électrique appliqué).	63
Figure II.11 : Evolution de l'intensité M-CARS émise dans deux bandes spectrales d'un échantillon de paraffine en fonction de la tension électrique continue appliquée [43].....	63
Figure II.12 : (a) Etude spatiotemporelle du spectre SC généré à partir d'une PCF, et (b) Profils temporels de l'impulsion optique pour chaque composante spectral du supercontinuum [84].....	68
Figure II.13 : (a) Montage expérimental actuellement utilisé en M-CARS, et (b) Nouveau montage utilisant des cristaux non linéaires pour la génération de supercontinuum.....	69
Figure II.14 : Montage expérimental du système M-CARS en transmission sans ligne à retard : Laser accordable à 1030 nm, $\lambda/2$: lame demi-onde, BS : beam splitter, L : lentille, PPLN : Periodically Poled Lithium Niobate, M : miroir métallique, LP1000 : filtre passe-haut 1000 nm, Notch 1064 nm, objectifs de microscope x60, SP : filtre passe-bas 1000 nm, spectromètre LabRAM de chez HORIBA couplé à une caméra CCD et un analyseur de spectre Ando.	70
Figure II.15 : (a) Evolution du supercontinuum généré à partir du cristal de PPLN en fonction de sa température pour une durée d'impulsion égale à 30 ps et une puissance crête de 0.77 MW et (b) comparaison entre deux spectres obtenus à l'accord de phase ($T=41^\circ\text{C}$) et en désaccord de phase positif ($T=200^\circ\text{C}$).....	72
Figure II.16 : (a) Evolution du spectre engendré dans le PPLN en fonction de la durée de l'impulsion dans le cas d'un désaccord de phase à $T=200^\circ\text{C}$, pour une polarisation du faisceau égale à 0° , et une puissance moyenne injectée constante de 700 mW (30 kHz) et (b) Profil du spectre en fonction de la puissance crête pour une onde de 30 ps à 30 kHz et à l'accord de phase (41°).....	73
Figure II.17 : (a) Evolution du spectre généré dans un PPLN pour une température égale à 200°C (Désaccord de phase positif et focalisant) et une polarisation de 90° , en fonction de la puissance crête injectée, (b) zoom autour de la bande spectrale comprise entre 450 nm et 700 nm et (c) profil spatial de faisceau à 1030 nm pour chaque puissance crête.	74
Figure II.18 : (a) Evolution du spectre en fonction de la durée d'impulsion à $T=200^\circ\text{C}$, et (b) évolution du spectre en fonction de la température du cristal pour une durée d'impulsion égale à 3 ps.	75
Figure II.19 : Spectres générés à partir d'un cristal de PPLN avec deux laser différents DIADEM (3 ps) et SIRIUS (6 ps) ayant deux largeurs spectrales différentes $\Delta\lambda_1 = 10$ nm (courbe noire) et $\Delta\lambda_2 = 0,3$ nm (courbe rouge) (la puissance crête pour les deux sources est identique $P_{\text{crête}}=1$ MW, $T=200^\circ\text{C}$).76	76
Figure II.20 : (a) et (b) Schémas qui représentent la direction de polarisation du faisceau incident pour générer un supercontinuum (0° et 90°) et (c) comparaison entre les deux profils du supercontinuum obtenus pour deux polarisations : 0° (courbe bleue) et 90° (courbe noire).....	76
Figure II.21 : Evolution du spectre généré à partir d'un cristal de PPLN en fonction de la direction de polarisation linéaire du faisceau incident (durée d'impulsion = 3 ps, $T=200^\circ\text{C}$, $P_{\text{crête}}=3$ MW).....	77

Figure II.22 : Exemple de l'évolution du spectre de l'onde pompe après sa propagation dans le PPLN ($T = 200^{\circ}\text{C}$) en fonction de la puissance moyenne pour une polarisation de 90° ($\chi(3)$) et une durée d'impulsion de 3 ps.	77
Figure II.23 : Exemple de l'évolution de l'autocorrélation de l'impulsion de sortie à la longueur d'onde de pompe. (a) Autocorrélation de l'impulsion d'entrée. (b) Evolution de la trace d'autocorrélation en fonction de la puissance. (c) Compression temporelle pour une puissance modérée. (d), (e) et (f) traces des autocorrélations de l'impulsion de sortie en : accord de phase, désaccord positif et désaccord négatif respectivement. Orientation de la polarisation : 0° . Courbes issues du manuscrit de thèse de Raphael Jauberteau.	78
Figure II.24 : Evolution de l'autocorrélation de l'impulsion de sortie à la longueur d'onde de pompe (1030 nm) pour une durée d'entrée de 3 ps à 1030 nm, (a) régime de désaccord de phase positif ($T = 200^{\circ}$) et (b) régime d'accord de phase ($T = 41^{\circ}$), pour une polarisation de 0°	79
Figure II.25 : (a) SC générée par le cristal de PPLN, filtré par un pass-haut 1000 nm et un Notch 1064 nm et envoyé sur l'échantillon, et (b) spectre de la pompe à 1030 nm (ligne pointillée) et spectre de la pompe filtré par un Notch 1064 nm (ligne pleine).	80
Figure II.26 : (a) Spectre ps M-CARS de la paraffine obtenu en utilisant un SC généré par un PPLN en utilisant un effet non linéaire dominant d'ordre trois (ps M-CARS) (temps d'acquisition = 0,5 s), (b) spectre Raman (Chemical Book) [], et (c) spectre obtenu avec le ns M-CARS).	81
Figure II.27 : Spectre vibrationnel du méthanol, (a) obtenu en utilisant un SC généré par un PPLN en utilisant un effet non linéaire dominant d'ordre trois (ps M-CARS) (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation), (b) spectre Raman (Chemical Book), et (c) spectre obtenu avec le ns M-CARS.	83
Figure II.28 : (a) Spectres ps M-CARS du polystyrène et des éléments qui constituent l'échantillon, obtenus en utilisant un SC généré dans un PPLN (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation). Les flèches rouges pointent les raies non vibrationnelles qui se retrouvent à la fois dans le spectre final et dans la mesure de la lamelle de microscope et du liquide contenant les billes, et (b) spectre Raman du polystyrène	85
Figure II.29 : (a) Image de billes de polystyrène en lumière blanche, (b) image non linéaire non résonnante et (c) image M-CARS à 3050 cm^{-1} (temps d'acquisition égale à 0,5 s/pixel).	86
Figure II.30 : Image multimodale du papier : (a) Image en lumière blanche, (b) image non linéaire non résonnante $\chi NR(3)$, (c) image M-CARS à 2896 cm^{-1} , (d) image de SH, et (e) Image de fluorescence.	87
Figure II.31 : (a) Solution de la coumarine rajoutée à l'échantillon du papier pour faite de la fluorescence et (b) son spectre d'émission après excitation à 1030 nm.	87
Figure II.32 : Variation de l'amplitude (a) et de la largeur à mi-hauteur (b) du signal M-CARS du méthanol au cours du temps.	88
Figure II.33 : (a) Stabilité du laser et du SC associé pour une orientation de la polarisation à 90° ($\chi(3)$ dominant), (b) stabilité du laser et du SC associé pour une orientation de la polarisation à 0° ($\chi(2)$ dominant).	89
Figure II.34 : Montage expérimental du système M-CARS avec un cristal $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$	90
Figure II.35 : (a) Profil du faisceau à 1030 nm en fonction de la puissance injectée, (b) Autofocalisations observées le long du cristal, (c) Conversions non linéaires observées en sortie du cristal. (3ps, 10kHz).	91

Figure II.36 : Evolution des autofocalisations (a) et des spectres de sortie (b) en fonction de la puissance injectée dans le cristal de Nd ³⁺ :YAG (3 ps, 10 kHz).....	93
Figure II.37 : (a) Automodulation de phase obtenue sur l'axe de propagation, (b) exemple d'interférences dans le domaine spectral, (c) interférences dans le domaine spatial (P _{crête} = 0,8 MW).	93
Figure II.38 : Evolution du spectre généré par le cristal Nd ³⁺ :YAG en fonction de la durée de l'impulsion (puissance moyenne fixe à 67 mW pour 10 kHz de fréquence de répétition).....	94
Figure II.39 : (a) Spectre SC généré dans le cristal Nd ³⁺ : YAG excité par des impulsions de 300 fs avec la zone d'absorption du néodyme et (b) spectre de fluorescence du Nd ³⁺ : YAG extrait de [].	94
Figure II.40 : Spectre supercontinuum généré dans un cristal Nd ³⁺ :YAG filtré par un Notch 1064 nm et un LP1064 nm et envoyé sur l'échantillon pour réaliser des mesures M-CARS (3 ps, 41 mW, 4,1 μJ – 1.4 MW, 10 kHz).	95
Figure II.41 : (a) Spectre ps M-CARS de l'acétone obtenu en utilisant un SC généré dans le Nd ³⁺ : YAG (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation) et (b) spectre Raman spontané de l'acétone [].	96
Figure II.42 : (a) Spectre ps M-CARS de la paraffine obtenu en utilisant un SC généré dans le Nd ³⁺ : YAG (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation), (b) spectre Raman mesuré par L. Mandrille (2015) et (c) spectre obtenu par ns M-CARS.	97
Figure II.43 : (a) Spectre M-CARS de bille de polystyrène obtenu en utilisant un SC généré dans un Nd ³⁺ : YAG (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation), et (b) spectre Raman de polystyrène [94].	99
Figure II.44 : (a) Image de billes de polystyrène en lumière blanche, et (b) Image M-CARS correspondante pour la vibration proche de 1000 cm ⁻¹	99
Figure II.45 : Schéma représentant le principe de fonctionnement de système M-CARS en utilisant une fibre multimode à gradient d'indice.	101
Figure II.46 : Fibre multimode à gradient d'indice parabolique.	101
Figure II.47 : Etude de la dynamique non linéaire spatiale et spectrale dans une fibre multimode de 12 m de longueur pompée à 1064 nm par des impulsions de 900 ps pour différentes puissances crêtes d'injection [114], (a)-(d) images du faisceau obtenues en champs proche à 1064 pour chaque puissance injectée, (a')-(d') profils spatiaux correspondants, et (e) spectres correspondants à chaque puissance mesurée à la sortie de la fibre.	102
Figure II.48 : Montage expérimental du système M-CARS utilisant une fibre multimode à gradient d'indice.	103
Figure II.49 : (a) Evolution du spectre engendré dans une fibre multimode de 30 m de longueur en fonction de la durée de l'impulsion optique. (b) Evolution du spectre en fonction de la longueur de la fibre multimode pour une durée d'impulsion optique égale à 100 ps. (c) Evolution du profil de l'onde de pompe lors du processus d'autonettoyage spatial, et (d) exemples de profils des champs proches à différentes longueurs d'onde. La puissance crête dans les deux expériences est fixée à 45 kW.....	104
Figure II.50 : Evolution du profil de l'autocorrelation de l'onde pompe à la sortie de la fibre en fonction de sa longueur (Impulsion initiale : 100 ps, P _c : à 45 kW).....	105
Figure II.51 : Montage expérimental mis en place pour l'étude spectro-temporelle du supercontinuum et pour vérifier sa synchronisation avec l'onde de pompe.	105

Figure II.52 : Etude spectro-temporelle du SC généré par une fibre multimode à gradient d'indice de longueur égale à 12,5 m (Puissance crête de 45 kW ; 100 kHz ; 100 ps).....	106
Figure II.53 : Simulations numériques sur le supercontinuum réalisé dans une fibre optique multimode à gradient d'indice. (a) Evolution du profil spatial en fonction de la longueur d'onde, (b) intensité CARS pour chaque nombre d'onde en fonction du temps, et (c) intensité CARS pour chaque nombre d'onde en fonction de la position spatiale au sein du cœur de la fibre.	108
Figure II.54 : Spectres des ondes pompe et Stokes avant filtrage (courbe noire), après filtrage par un Notch1604 nm et un LP1000 (courbe rouge) et après filtrage par un Notch1064 nm, un LP1064 nm et un LP1000 (courbe bleue). La courbe bleue représente le spectre envoyé sur l'échantillon.	109
Figure II.55 : Spectre M-CARS du méthanol avec un SC généré dans une fibre multimode à gradient d'indice (temps d'acquisition = 10 s et 1 accumulation).	109
Figure II.56 : Spectre M-CARS de l'acétone obtenu en utilisant un SC généré dans une fibre multimode à gradient d'indice (temps d'acquisition = 10 s et 1 accumulation).	110
Figure II.57 : (a) Spectre M CARS du polystyrène autour de la raie à 991 cm ⁻¹ , (b) image en lumière blanche de la bille, (c) Image M-CARS à 991 cm ⁻¹ (Acquisition : 2s/pixel).	112
Figure III.1 : représentation schématique de l'électroperméabilisation cellulaire sous l'effet d'un champ électrique.....	127
Figure III.2 : (a) Cellule biologique, (b) membrane plasmique composée d'une bicouche d'un ensemble de phospholipides et (c) schéma d'un phospholipide.	127
Figure III.3 : (a) Schéma d'une cellule biologique et (b) son circuit électrique équivalent [3].....	128
Figure III.4 : (a) Profils temporels des impulsions de 10 ns et 60 ns, (b) profils spectraux correspondants et (c) images en microscopie confocale de l'absorption du PI par les cellules HL-60 vivantes avant et après 30 min d'excitation par des impulsions de 60 ns [13].....	129
Figure III.5 : Illustration du potentiel de la membrane des mitochondries. Images de fluorescence des cellules HeLa marquées par la Rhodamine-123 (Rh123) et enregistrées après 6h d'exposition au champ électrique pulsé, (a) sans impulsion électrique, (b) 1000 impulsions et (c) 5000 impulsions.	130
Figure III.6 : (a) Circuit imprimé représentant le générateur à onde gelée, (b) PCSS en silicium (diode 4 kV) et (c) diode 4 kV avant l'enlèvement de la partie en plastique.....	132
Figure III.7 : Montage expérimental réalisé pour la génération d'impulsions électriques picosecondes à profils ajustables. BS : beam splitter, $\lambda/2$: lame demi-onde, LR : ligne à retard, M : miroir, L : lentille, PCSS : photocommutateur.	133
Figure III.8 : (a) Exemple d'impulsion exponentielle décroissante montrant le temps de recombinaison pour une puissance de 4,4 mW, (b) évolution de la largeur à mi-hauteur de l'impulsion électrique générée à travers un long câble (1,5 m) en fonction de la puissance optique pour une tension de polarisation égale à 1 kV et une fréquence de répétition du laser égale à 1 kHz.....	134
Figure III.9 : Chaîne d'atténuation composée d'un atténuateur 26 dB (Barth Attenuator Model) et de 3 autres atténuateurs de 20 dB (PSPL Model 5510), connectés au générateur par un connecteur SMA-18 GHz et un câble ATEM. Un second câble identique au premier permet la jonction avec l'oscilloscope.	134
Figure III.10 : Paramètres $ S_{21} $ des composants de la chaîne totale d'atténuation qui connecte le circuit à l'oscilloscope @70GHz.....	135

Figure III.11 : Paramètre $ S_{21} $ de la chaîne totale : câbles et atténuateurs.	135
Figure III.12 : Schéma du générateur composé d'un seul PCSS.	136
Figure III.13 : Effet de l'énergie optique sur l'amplitude et la largeur à mi-hauteur d'une impulsion électrique unipolaire engendrée à travers un générateur composé d'un seul PCSS pour une tension de polarisation égale à 4 kV.....	136
Figure III.14 : (a) Profils temporels des impulsions électriques engendrées dans un générateur composé d'un seul PCSS et excité par trois énergies optiques différentes et pour une tension de polarisation égale à 4 kV, (b) spectres associés.	137
Figure III.15 : Effet de la variation de l'énergie optique sur l'efficacité de la commutation (a), et sur le temps de montée de l'impulsion électrique (b) générée dans un générateur composé d'un seul PCSS pour une tension de polarisation égale à 4 kV.	137
Figure III.16 : Effet de la tension de polarisation sur l'amplitude et la largeur à mi-hauteur d'une impulsion électrique unipolaire engendrée à travers un générateur composé d'un seul PCSS et excité par une énergie optique égale à 20 μ J.	138
Figure III.17 : Schéma du générateur composé de deux PCSSs connectés en série.....	139
Figure III.18 : Représentation de la synchronisation de deux impulsions électriques. (a) En jaune le faisceau optique de déclenchement ; en rose les deux impulsions électriques non-synchronisées générées à t_1 et t_2 respectivement et (b) les deux impulsions électriques synchronisées.	139
Figure III.19 : (a) Profil temporel de l'impulsion électrique unipolaire générée dans un générateur composé de deux PCSSs connectés en série pour une tension de polarisation égale à 6 kV, (b) son profil spectral.	140
Figure III.20 Schéma représentant le générateur à onde gelée composé d'une ligne de transmission microruban de longueur L, de deux PCSSs et d'une résistance R.	141
Figure III.21 : Profils temporels et spectraux des impulsions électriques picosecondes engendrées à travers un générateur à onde gelée composé de deux PCSSs connectés par une ligne de transmission de longueur égale à 3,8 cm, (a) profil temporel rectangulaire, (b) impulsion bipolaire équilibrée et (c) impulsion bipolaire déséquilibrée.....	142
Figure III.22 : (a) Profil temporel de l'impulsion unipolaire (72 ps) générée par une ligne de 3,8 cm avec un retard temporel et une diminution de l'amplitude appliquée à une des impulsions optiques qui assurent la commutation optoélectronique et (b) Spectre associé.	143
Figure III.23 : (a) Profil temporel de l'impulsion unipolaire générée par une ligne de 2 cm et (b) son profil spectral.	143
Figure III.24 : (a) Impulsion bipolaire obtenue en illuminant simultanément les deux semi-conducteurs, (b) profil du spectre de l'impulsion bipolaire, (c) impulsion unipolaire positive obtenue par l'illumination du premier semi-conducteur, (d) impulsion unipolaire négative générée en éclairant uniquement le PCSS2. Ligne de transmission de 2 mm de longueur.	144
Figure III.25: Montage expérimental utilisé pour générer une impulsion de forte puissance à partir d'un générateur à onde gelée composé de 4 PCSSs.	145
Figure III.26 : (a) Profil du signal de sortie engendré par quatre impulsions électriques non synchronisées (Pointillés), profil du signal de sortie engendré par l'activation et la synchronisation des deux impulsions positives (Trait plein) et (b) profil du signal de sortie engendré par quatre impulsions synchronisées en fonction de l'énergie envoyée sur les semi-conducteurs PCSS3 et PCSS 4.	146

Figure III.27 : Montage expérimental mis en place pour générer deux impulsions électriques picosecondes successives. LR1a et LR1b sont les lignes utilisées pour exciter le PCCS1 et LR2 est la ligne qui contrôle le PCSS2.....	147
Figure III.28 : Les différentes étapes pour obtenir deux impulsions électriques picosecondes successives.....	148
Figure III.29 : (a) Profil temporel et (b) profil spectral de deux impulsions électriques successives.	148
Figure III.30 : Montage expérimental mis en place pour la spectroscopie micro-onde avec une cellule TEM.....	149
Figure III.31 : (a) Résonateur/ filtre diélectrique (Fournisseur Exxelia Temex, Gamme E2000), (b) et (c) Cellule électromagnétique transverse TEM dans laquelle est inséré le résonateur.	150
Figure III.32 : Comparaison entre le paramètre $ S_{21} $ (ligne bleue) mesuré par un analyseur de spectre et le résultat obtenu par mon montage utilisant une impulsion large bande en régime temporelle (ligne rouge).....	150
Figure III.33 : Schéma représentatif du système électro-CARS.	152
Figure III.34 : (a)-(c) Etapes progressives permettant de synchroniser les impulsions électriques avec le supercontinuum ; (d) synchronisation des deux impulsions.	153
Figure III.35 : (a) lame porte-objet et lame couvre-objet entre lesquelles sont collées deux électrodes en cuivre, (b) image en lumière blanche des deux électrodes, (c) position de l'échantillon entre les objectifs du microscope Raman et (d) application des impulsions électriques à l'échantillon.	153
Figure III.36 : Montage expérimental de l'Electro-CARS composé de deux voies : l'une électrique et l'autre optique, contrôlées par le même laser pulsée à 1030 nm. La voie électrique (en rouge) est un générateur permettant de fournir des impulsions électriques picosecondes à profils contrôlables. La voie optique (en bleu) permet la mise en œuvre du processus M-CARS sans ligne à retard utilisant une fibre multimode de 12,5 m de long et permettant d'identifier les modes vibrationnels de l'échantillon sous l'effet d'un champ électrique pulsé.	154

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des processus non linéaires d'ordre 2.	29
Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des cristaux centrosymétriques et non-centrosymétriques utilisés pour la génération de supercontinua sur les dernières dix années.	66
Tableau II.2 : Comparaison des pics vibrationnels de la paraffine liquide obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (PPLN).	82
Tableau II.3 : Comparaison des pics vibrationnels du méthanol obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (PPLN).	83
Tableau II.4 : Tableau comparatif des pics vibrationnels de l'acétone obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (par Nd ³⁺ : YAG).	96
Tableau II.5 : Tableau comparatif des pics vibrationnels de la paraffine obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (par Nd ³⁺ : YAG).	98
Tableau II.6 : Tableau comparatif des pics vibrationnels de méthanol obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (par un SC généré dans un fibre multimode à gradient d'indice).	110
Tableau II.7 : Comparaison des pics vibrationnels de l'acétone obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS par fibre multimode à gradient d'indice.	111
Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des impulsions obtenues en utilisant différentes configurations pour le façonnage d'impulsions électriques par commutation optoélectronique.	149
Tableau III.2 : Tableau comparatif des résonances obtenues par les deux méthodes.	151

Liste des acronymes

BS: Beam splitter
CARS: Coherent anti-Stokes Raman Scattering
CSRS: Coherent Stokes Raman Scattering
C-CARS: Counter-propagating CARS
E-CARS: Epi-CARS (backward-propagating radiation)
F-CARS: Forward CARS
FWG: Frozen Wave Generator
FWHM: Full Width at Half of the Maximum value
FWM: Four Wave Mixing
IR: Infrared
LP: Long-Pass Filter
M-CARS: multiplex-CARS
MI: Modulation Instability
MMF: Multimode Fiber
Nd³⁺: YAG: Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet)
nsPEF: Nanosecond Pulsed Electric Field
OPO: Optical Parametric Oscillator
PCF: Photonic Crystal Fiber
PCSS: Photoconductive Semiconductor Switch
PEF: Pulsed Electric Field
PPLN: Periodically Poled Lithium Niobate
RT: Rise Time
SC: Supercontinuum
SP: Short-Pass Filter
SHG: Second Harmonic Generation
SPM: Self-Phase Modulation
SRS: Stimulated Raman Scattering
SSFS: Soliton Self Frequency Shift
UV: Ultraviolet
XPM: Cross-Phase Modulation
YAG: Yttrium Aluminium Garnet
ZWD: Zero Wavelength Dispersion

Introduction générale

Introduction générale

Depuis des décennies, les études sur l'interaction d'un champ électromagnétique avec le vivant, aux échelles macroscopique et microscopique, ne cessent d'évoluer et sont maintenant utilisées dans des applications biomédicales importantes. Cette thématique de recherche a été initiée au XVIII^{ème} siècle par Luigi Galvani, quand il a observé une contraction d'un muscle de grenouille grâce à la stimulation d'un nerf par un courant électrique [1]. Les recherches effectuées dans ce domaine font appel à de nombreuses branches des sciences : la biologie, la médecine, la chimie, la physique avec l'électromagnétisme, l'optique, la fluidique..., et sont menées dans un large cadre pluridisciplinaire. Les chercheurs exploitent toute innovation permettant de comprendre les phénomènes physiques et biologiques qui se produisent aux niveaux tissulaire, cellulaire et sub-cellulaire avec, par exemple, la déstabilisation de la membrane plasmique ou une altération de la fonctionnalité des noyaux et/ou des mitochondries. L'application d'un champ électrique pulsé avec de fortes tensions crêtes peut fortement perturber l'édifice biologique avec des conséquences irréversibles à court ou long termes. C'est le cas pour le phénomène de perméabilisation membranaire qui est actuellement très largement utilisé et qui consiste à appliquer un champ électromagnétique à des cellules pour forcer leur membrane à devenir perméable [2]. Ce phénomène permet de contrôler les échanges moléculaires et ainsi agir, de manière forte, sur le métabolisme cellulaire. Ainsi, plusieurs applications ont été développées : le transfert de gènes, l'amélioration de la pénétration des traitements médicaux, l'électrochimiothérapie [3] ... Il a également été montré que l'impact des impulsions électriques était lié, non seulement, à l'amplitude du champ pulsé, mais aussi à la durée, au contenu spectral (forme de l'impulsion) et à la fréquence de répétition du signal appliqué.

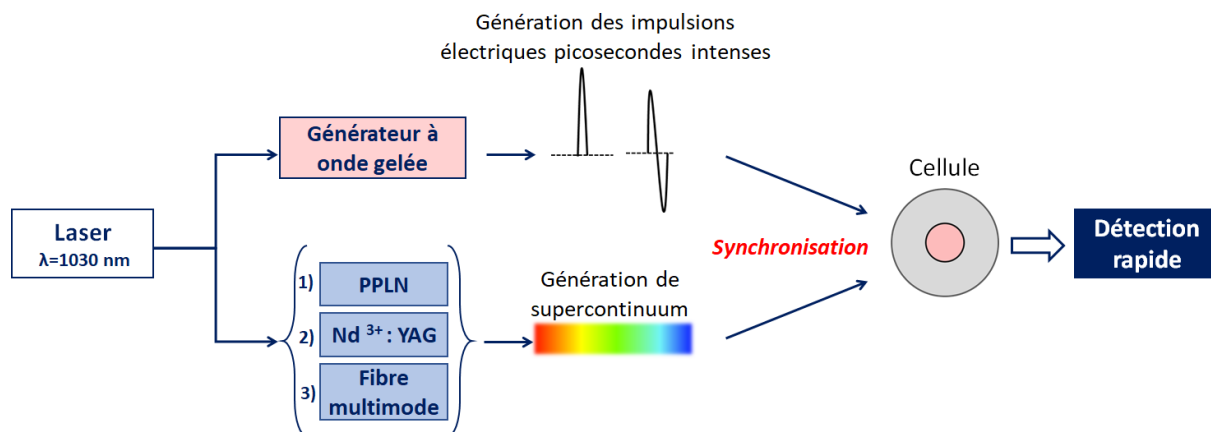
Depuis une vingtaine d'années, de nouveaux effets ont été observés et notamment lorsque des impulsions électriques nanosecondes (Nanosecond Pulsed Electric Field « nsPEF ») ont été utilisées pour stimuler des cellules biologiques [4]. Les nsPEF ont permis d'atteindre les structures intracellulaires profondes, affectant la membrane des organelles et ouvrant la voie, par la suite, à l'électromanipulation intracellulaire. Plus récemment, un intérêt est porté à l'utilisation d'impulsions électriques dans le domaine picoseconde à cause de leur spectre plus large ce qui augmente leur pénétration dans les organelles subcellulaires. Toutefois l'utilisation de ces impulsions courtes est problématique et demande le développement et la mise au point de nouvelles technologies qui vont, des générateurs aux méthodes de diagnostic. Si la génération d'impulsions nanosecondes est actuellement bien maîtrisée, avec des tensions crêtes très élevées (>100 kV), le contrôle de leur profil est beaucoup plus problématique. Cette difficulté est alors exacerbée dans le domaine picosecond avec des tensions crêtes plus difficiles à obtenir. Le transfert de l'énergie véhiculée par ces impulsions vers l'échantillon biologique est également une problématique forte et demande le développement d'adaptateurs d'impédance qui couvrent des domaines spectraux de plus en plus larges. Enfin, la mesure précise de l'impact de ces stimuli est aussi un problème majeur qui est, pour l'instant, non complètement résolue. Les différentes méthodes d'analyse sont utilisées sans synchronisation temporelle et permettent de visualiser les effets biologiques à long terme sans pouvoir mesurer les effets physiques ultrarapides qui initient les changements biologiques.

Actuellement les techniques d'analyse sont principalement basées sur la spectroscopie et sur l'imagerie de fluorescence. Celles-ci permettent d'accéder au contenu cellulaire et à l'observation des fonctions métaboliques les plus importantes avec l'utilisation de marqueurs fluorescents. L'emploi *in vivo*, de ces méthodes, nécessite la suppression de ces produits exogènes, qui peuvent être toxiques. Ainsi le développement de nouvelles techniques basées, par exemple, sur l'identification moléculaire par diffusion Raman revêt un intérêt particulier. De plus cette technique d'identification devrait pouvoir être synchronisée avec les générateurs électromagnétiques pour permettre une analyse à n'importe quelle échelle de temps.

Dans ce cadre, les méthodes d'imagerie vibrationnelle basées sur l'effet Raman stimulé, comme le « Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering - M-CARS », constituent un moyen intéressant pour détecter les effets des champs électriques pulsés sur le vivant. Cette technique a déjà partiellement été utilisée dans le passé, notamment à l'Institut Gustave Roussy pour réaliser une imagerie large champ monocoupe de cellules perméabilisées [5]. Farid El Bassri et Erwan Capitaine ont également réalisé des recherches sur l'impact d'un champ continu sur des molécules non polaires. Toutefois, dans ces travaux, aucune synchronisation de la mesure avec l'excitation n'a été réalisée. Seuls des effets de réorientation moléculaire ont été observés sur des échelles de temps long.

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne le développement d'un système de diagnostic qui combine la génération et le contrôle d'impulsions électriques picosecondes à profils ajustables avec une technique d'imagerie non linéaire multimodale utilisant un unique laser pulsé. La principale technique d'imagerie est basée sur le principe du M-CARS et nécessite la génération d'un spectre large bande dans le domaine proche infrarouge entre 1 μm et 1.8 μm tout en contrôlant la simultanéité des longueurs d'onde émises.

La génération des impulsions électriques picosecondes est réalisée par un processus de commutation optoélectronique à travers un générateur à onde gelée qui permet un façonnage du profil des impulsions électriques. Le même laser est utilisé pour développer un système de microspectroscopie M-CARS sans ligne à retard en exploitant les processus d'optique non linéaire d'ordre 2 et 3 pour engendrer un supercontinuum. Dans ce but, trois milieux non linéaires différents sont employés pour élargir le spectre optique. Le principe de ce système pompe/sonde électrique/optique est présenté sur la figure ci-dessous.



Représentation schématique du système pompe/sonde électrique/optique que j'ai développé durant ma thèse.

Le **chapitre I** est consacré à la description des principes de base de l'optique non linéaire et des effets d'ordre deux et d'ordre trois qui sont utilisés dans les expériences de commutation optoélectronique ultra-rapide et de génération de supercontinuum.

Le **chapitre II** présente le développement d'un système d'imagerie M-CARS sans ligne à retard. Je décris les processus physiques me permettant d'obtenir la génération de supercontinuum dans des milieux à non-linéarités quadratique et cubique tels que : un PPLN, un cristal de Nd^{3+} : YAG, et une fibre multimode à gradient d'indice. Une caractérisation des spectres ultra-larges est effectuée en fonction des différents paramètres d'injection et de propagation. Tous les rayonnements polychromatiques obtenus, tour à tour, dans trois matériaux non linéaires différents, ont été utilisés dans une expérience d'imagerie M-CARS réalisée sur des composés chimiques simples et sur des billes de polystyrène.

Finalement, le **chapitre III** est dédié à la génération d'impulsions électriques picosecondes qui véhiculent des tensions crêtes de l'ordre de quelques kilovolts. Une description du fonctionnement du générateur à onde gelée incorporant des photoconducteurs est présentée. Je décris aussi la manière de contrôler le profil des impulsions grâce au régime de commutation optoélectronique linéaire. J'ai alors appliqué les impulsions picosecondes à large spectre à une expérience de spectroscopie micro-onde que j'ai testée sur un filtre diélectrique. Je montre enfin la synchronisation des impulsions électriques avec le système M-CARS sans ligne à retard.

Bibliographie

[1] <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/galvanivolta/grenouilles/>

[2] Davalos, R. V., Mir, L. M., & Rubinsky, B. (2005). Tissue ablation with irreversible electroporation. *Annals of biomedical engineering*, 33(2), 223-231.

[3] Mir, L. M., Orlowski, S., Belehradec Jr, J., & Paoletti, C. (1991). Electrochemotherapy potentiation of antitumour effect of bleomycin by local electric pulses. *European Journal of Cancer and Clinical Oncology*, 27(1), 68-72.

[4] Burke, R. C., Bardet, S. M., Carr, L., Romanenko, S., Arnaud-Cormos, D., Leveque, P., & O'Connor, R. P. (2017). Nanosecond pulsed electric fields depolarize transmembrane potential via voltage-gated K⁺, Ca²⁺ and TRPM8 channels in U87 glioblastoma cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1859(10), 2040-2050.

[5] Merla, C., Liberti, M., Marracino, P., Azan, A., Apollonio, F., & Mir, L. M. (2017, March). Electromagnetic exposure systems for real time CARS imaging. In *2017 11th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP)* (pp. 412-415). IEEE.

Chapitre I : Les effets d'optique non linéaire

Chapitre I. Les effets d'optique non linéaire

L'invention des sources laser en 1960 par T. H. Maiman [1] était le premier pas dans la recherche scientifique vers l'apparition d'un nouveau domaine de l'optique appelé : Optique Non Linéaire (ONL). Celle-ci consiste à étudier les effets produits grâce à un changement des propriétés optiques d'un matériau soumis à un champ électromagnétique intense. L'évolution de ce domaine devient plus forte avec le développement des nouvelles sources laser à modes synchronisés qui permettent d'obtenir des puissances optiques suffisamment élevées pour modifier l'indice des matériaux. L'interaction lumière-matière ne dépend pas uniquement de l'intensité de l'onde mais aussi de la longueur d'onde et surtout de la nature des matériaux excités. En optique, les principaux effets non linéaires peuvent se répartir en deux catégories : les effets du 2^{ème} et du 3^{ème} ordres, les autres ordres ayant généralement un impact plus faible. Parmi eux on peut citer la rectification optique, le doublage de fréquence, la somme de fréquence à trois ondes mais aussi tous ce qui utilise l'effet Kerr optique à savoir, l'automodulation de phase, les mélanges à quatre ondes, les effets solitoniques ...

Le travail présenté dans ce manuscrit se base principalement sur les susceptibilités non linéaires du second et du troisième ordre et concerne la génération et le contrôle d'ondes intenses dans les domaines des micro-ondes et de l'infrarouge proche. Notre objectif est de réaliser un nouveau système pompe-sonde électro-optique qui se compose de la microspectroscopie M-CARS « Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering » fonctionnant avec des ondes optiques entre 1 et 1,7 μm , et d'un générateur à onde gelée générant des impulsions électriques courtes (100 ps) (soit un spectre entre 0 et 10 GHz) à forte amplitude (kV). Ce système utilise la même source laser ce qui permet une parfaite synchronisation des signaux optiques et micro-ondes. Je vais, dans un premier temps, utiliser la susceptibilité non linéaire du second ordre pour contrôler l'émission micro-onde tandis que les signaux optiques seront engendrés en utilisant la susceptibilité non linéaire d'ordre trois et notamment l'effet Kerr optique. Une combinaison atypique de conversion de fréquence sera également engendrée en utilisant, de manière complémentaire les ordres deux et trois des susceptibilités non linéaires dans un cristal non centrosymétrique.

I.1. La polarisation non linéaire

Un matériau est un ensemble d'atomes reliés entre eux par les forces d'attraction de Van der Waals qui permettent d'obtenir une cohésion atomique forte. Les particules chargées qui constituent le matériau (ions et électrons), peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électromagnétique extérieur. Dans cet édifice atomique, la masse des électrons étant la plus faible il a été imaginé de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux (approximation de Born - Oppenheimer). On considère alors que le nuage électronique à une réponse instantanée tandis que celle des noyaux reste plus lente avec un certain retard qui dépend de la nature de l'atome et de la forme des molécules. Dans le cas où un champ électrique externe est appliqué, il est possible d'obtenir une réponse $P(t)$ instantanée (la polarisation) du nuage électronique qui s'écrit sous la forme suivante [2] :

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \quad (\text{I.1})$$

Avec ε_0 : la permittivité du vide, $\chi^{(1)}$: la susceptibilité linéaire qui décrit la réponse à faible amplitude du milieu, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ les susceptibilités non linéaires respectivement du 2^{ième} et du 3^{ième} ordre. Les autres ordres plus élevés seront considérés, dans ce manuscrit comme égaux à zéro. Les quantités $\chi^{(n)}$ sont des tenseurs d'ordre $n+1$ qui caractérisent le matériau. D'une manière générale, on peut écrire la polarisation comme une contribution de deux parties linéaire et non linéaire :

$$P = P^L + P^{NL} \quad (\text{I.2})$$

Les termes d'ordre supérieur à 1 conduisent aux phénomènes non linéaires mis en œuvre dans mon travail, et dépendent non seulement de la puissance optique mais aussi du milieu excité. Les effets qui résultent de la polarisation d'ordre 2, $P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$, sont observés uniquement dans des milieux non centrosymétriques (KTP, Quartz, LiNO₃...). Cependant, les effets d'ordre 3 ($P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$) se produisent dans tous les milieux indépendamment de leur arrangement moléculaire (les verres, les cristaux, les céramiques, les liquides ...).

Cette polarisation, induite par un champ extérieur, peut faire apparaître de nouvelles composantes fréquentielles au sein des matériaux et ainsi engendrer de nouveaux rayonnements. Cela est décrit par l'équation de propagation non linéaire de l'onde dans le milieu [2] :

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} \quad (\text{I.3})$$

Cette équation est développée à partir de l'expression de la polarisation et des équations de Maxwell, où n est l'indice de réfraction du milieu tel que $n^2 = (1 + \varepsilon_0 \chi^{(1)})$, ε_0 la permittivité du vide, c la célérité de la lumière et le terme $\frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2}$ représente l'accélération des charges et intervient comme une source de nouvelles radiations.

I.2. Les effets non linéaires du second ordre « $\chi^{(2)}$ »

Dans cette partie, les effets non linéaires du second ordre qui, comme nous le rappelons encore, apparaissent dans un matériau non centrosymétrique sont proportionnels au carré du champ et sont à l'origine de différents phénomènes comme : la génération de somme et de différence de fréquence à trois ondes, la génération de second harmonique qui est le cas dégénéré de la somme de fréquence, la rectification optique que nous allons exploiter et l'effet électro-optique.

I.2.1. Le mélange à trois ondes

Pour définir les phénomènes non linéaires d'ordre 2, on considère un milieu non centrosymétrique ($\chi^{(2)} \neq 0$) excité par une lumière incidente intense ayant deux composantes fréquentielles ω_1 et ω_2 avec E_1 et E_2 les amplitudes correspondantes, tel que :

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c. \quad (I.4)$$

L'interaction du champ avec le matériau donne lieu à la génération d'une troisième onde de pulsation ω_3 .

Ainsi, $P^{(2)}(t)$ représente la polarisation non linéaire d'ordre 2 créée dans le matériau par le champ incident, et s'écrit sous la forme suivante :

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (I.5)$$

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c.)^2 \quad (I.6)$$

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + E_1^2 e^{-i(2\omega_1)t} + E_2^2 e^{-i(2\omega_2)t} + c. c. \right) + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \quad (I.7)$$

En développant l'équation (I.5), on obtient des termes illustrant les phénomènes non linéaires précédemment cités. Les termes qui dépendent des pulsations (ω_1 et ω_2) représentent l'émission d'une nouvelle radiation de pulsation ω_3 (somme de fréquence, différence de fréquence et doublage de fréquence). En revanche, celui qui ne dépend pas de la pulsation correspond à la création d'un champ électrique statique dans le milieu et n'engendre aucune radiation (la rectification optique). Le Tableau I.1 rassemble ces processus et présente également les termes de la polarisation qui sont à l'origine de leur génération.

Il faut noter que ces processus sont très largement utilisés dans de nombreuses applications comme les sources laser accordables, l'imagerie biomédicale, les lidars...

Processus non linéaires d'ordre 2	Termes correspondants
Génération de somme de fréquence	$P(\omega_1 + \omega_2) = 2E_1 E_2$
Génération de différence de fréquence	$P(\omega_1 - \omega_2) = 2E_1 E_2^*$
Génération de seconde harmonique	$P(2\omega_1) = 2E_1^2$ Ou $P(2\omega_2) = 2E_2^2$
Rectification optique	$P(0) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*)$

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des processus non linéaires d'ordre 2.

I.2.2. La génération de second harmonique

La génération de second harmonique (en anglais Second Harmonic Generation « SHG ») est un phénomène non linéaire paramétrique du second ordre découvert pour la première fois en 1961 par Franken et al. À cette époque, ils observaient un rayonnement de couleur bleu émis par un cristal de quartz, traversé par un laser à ruby de couleur rouge [3]. Cette conversion de fréquence s'effectue comme présenté dans la Figure I.1. Le faisceau d'excitation traverse le milieu χ^2 en émettant un autre faisceau de fréquence double. C'est un cas particulier de la génération de somme de fréquence, où $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. Selon le diagramme énergétique (Figure I.1 (b)), deux photons incidents de même pulsation ω sont absorbés et un photon d'une pulsation 2ω est généré.

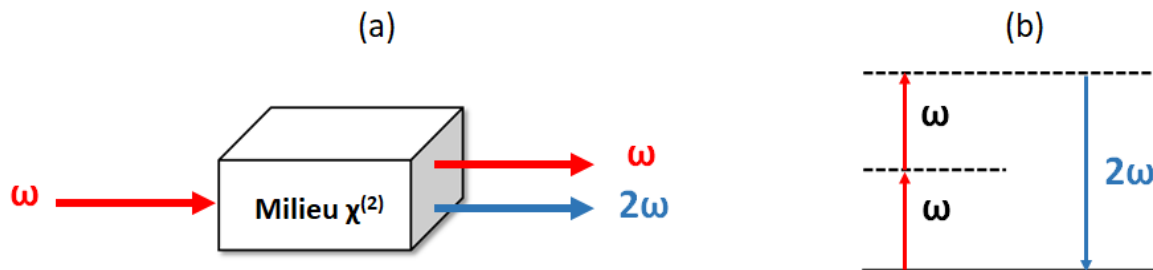


Figure I.1 : Schéma représentant la génération de seconde harmonique, (b) diagramme énergétique correspondant (la ligne pleine est le niveau fondamental et les lignes pointillées sont les niveaux virtuels).

Dans ce cas, on considère le champ électrique $E(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c$ de l'onde incidente avec ω sa pulsation et E son amplitude. D'où, la polarisation non linéaire d'ordre 2 prend la forme simplifiée suivante :

$$P^{(2)}(t) = (\epsilon_0\chi^{(2)}E^2e^{-i2\omega t} + c.c) + 2\epsilon_0\chi^{(2)}EE^* \quad (I.8)$$

Avec $\epsilon_0\chi^{(2)}E^2e^{-i2\omega t} + c.c$ représente la génération de second harmonique et $2\epsilon_0\chi^{(2)}EE^*$ représente la rectification optique.

Outre son utilisation pour développer des sources laser à la fréquence double, la génération de second harmonique montre son efficacité en imagerie biomédicale pour détecter le collagène dans les cellules. Cette technique d'imagerie est très répandue et elle sera décrite dans le chapitre 2. D'autres composants comme des absorbants saturables ou des filtres temporels ultrarapides sont aussi réalisés à partir du doublage de fréquence [4].

- **Accord et désaccord de phase :**

L'accord de phase est une condition principale pour laquelle la conversion de fréquence est optimale. D'un point de vue microscopique, cela signifie que les dipôles dans le cristal non linéaire oscillent en phase et l'interférence des ondes émises est constructive.

Pour expliquer cette condition, considérons le cas général de la génération de somme de fréquence où deux champs de deux fréquences différentes vont intervenir pour générer une

somme de fréquence [5]. La condition de l'accord de phase est alors exprimée en fonction des vecteurs d'onde, tel que :

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \rightarrow \Delta k = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 \quad (\text{I. 9})$$

Avec $k_j = \frac{n_j(\omega_j)\omega_j}{c}$ le vecteur d'onde d'une pulsation ω_j , n_j l'indice de réfraction et c la vitesse de la lumière dans le vide.

On considère que les ondes se propagent suivant z en ayant le champ électrique suivant :

$$E_j(z, t) = \mathcal{A}_j e^{i(k_j z - \omega_j t)} + c. c. \quad (\text{I. 10})$$

En remplaçant le champ électrique et la polarisation non linéaire d'ordre 2 dans l'équation (I.3), on obtient les équations couplées suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathcal{A}_3}{dz} = \rho_3 \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 e^{i\Delta k z}, \end{array} \right. \quad (\text{I. 11})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathcal{A}_1}{dz} = \rho_1 \mathcal{A}_3 \mathcal{A}_2^* e^{-i\Delta k z}, \end{array} \right. \quad (\text{I. 12})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathcal{A}_2}{dz} = \rho_1 \mathcal{A}_3 \mathcal{A}_1^* e^{-i\Delta k z}, \end{array} \right. \quad (\text{I. 13})$$

Avec $\rho_j = \frac{2id_{eff}\omega_j}{k_j c^2}$, et $d_{eff} = \frac{1}{2}\chi^{(2)}$.

Cela permet d'obtenir l'amplitude de l'onde à la pulsation ω_3 générée dans le cristal de longueur L , et par suite calculer son intensité :

$$I_3 = 2n_3 \varepsilon_0 c |\mathcal{A}_3|^2 \rightarrow I_3 \propto I_1 I_2 \left[\text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \right] \quad (\text{I. 14})$$

Avec $\text{sinc}(a) = \frac{\sin(a)}{a}$. L'intensité dépend principalement du carré du sinus cardinal qui est ici lié au $\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)$. Le sinus cardinal passe par un point maximum pour $\frac{\Delta k L}{2} = 0 \Leftrightarrow \Delta k = 0$. La Figure I.2 représente son évolution en fonction de la condition de l'accord de phase Δk .

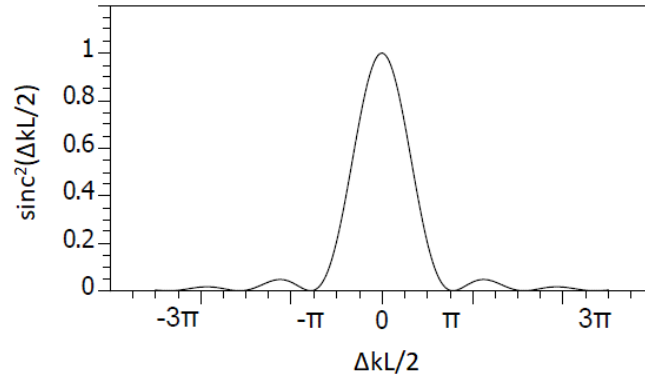


Figure I.2 : Evolution du carré du sinc en fonction de la condition d'accord de phase $\frac{\Delta kL}{2}$ [6].

À partir de cette expression, on définit la longueur de cohérence $L_c = \frac{\pi}{\Delta k}$ qui représente la distance parcourue dans le cristal pour laquelle l'intensité de l'onde générée est maximale. Au-delà de cette limite, l'onde engendrée restitue son énergie à l'onde fondamentale.

D'autre part, la condition d'accord de phase $\Delta k = 0$ se traduit par une conservation de l'énergie échangée.

$$\Delta k = 0 \Leftrightarrow k_1 + k_2 = k_3 \Leftrightarrow n_1(\omega_1)\omega_1 + n_2(\omega_2)\omega_2 = n_3(\omega_3)\omega_3 \quad (\text{I.15})$$

Pour le cas de la génération de la seconde harmonique, lorsque $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et $\omega_3 = 2\omega$, on obtient :

$$2k_1 = k_3 \Leftrightarrow 2n_1(\omega) = n_3(2\omega) \quad (\text{I.16})$$

Il est impossible de satisfaire ces conditions dans des milieux à dispersion normale qui se caractérisent par une croissance de l'indice de réfraction lorsque la fréquence augmente. D'où, l'utilisation de cristaux non linéaires biréfringents. Dans ce cas, l'accord de phase est réalisé en orientant le cristal selon un angle θ [7].

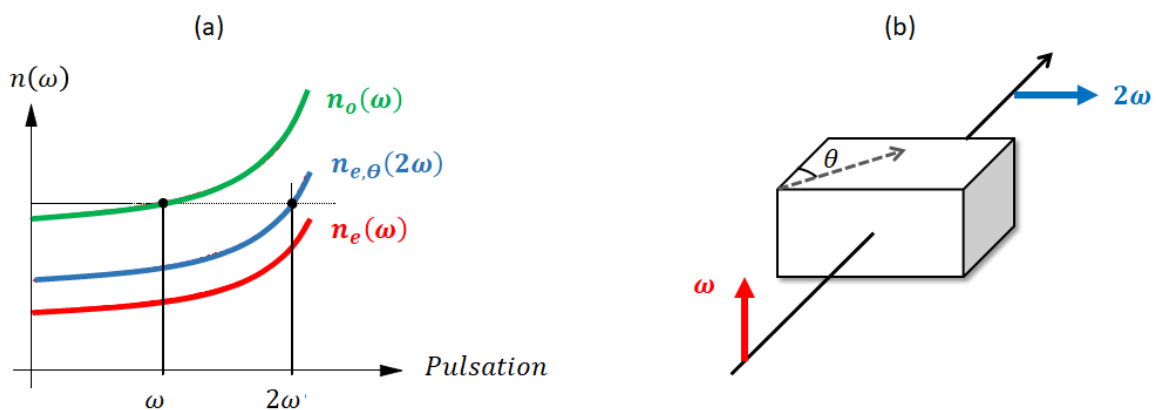


Figure I.3 (a) Variation des indices ordinaires et extraordinaires en fonction de la pulsation et de l'orientation du cristal, (b) schéma d'accord de phase par biréfringence.

Il faut noter que la température est aussi un paramètre qui contrôle la condition d'accord de phase. Il a par exemple été démontré par M. V. Hobden et J. Warner que les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire d'un cristal non linéaire « le niobate de lithium » varient avec la température [8].

Différents types de cristaux :

L'accord de phase par biréfringence peut être réalisé de différentes manières et dans différents types de cristaux. On peut par exemple mentionner les types I et II (Figure I.4).

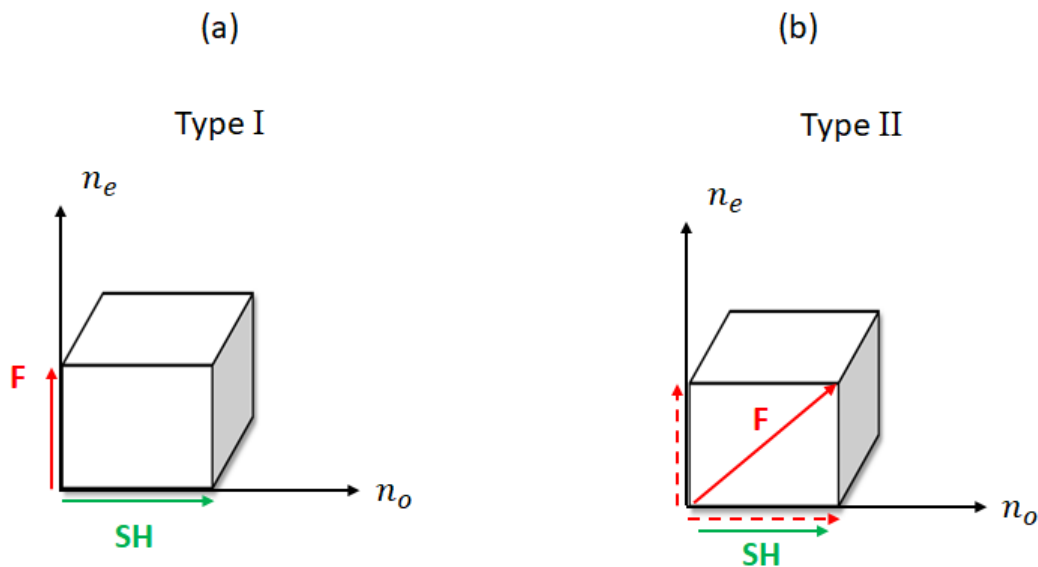


Figure I.4 : Accord de phase par biréfringence (a) type I et (b) type II.

Dans l'accord de phase de type I, l'onde incidente est linéairement polarisée suivant un axe neutre du cristal tandis que la génération de second harmonique est obtenue sur l'autre axe neutre perpendiculaire. Dans l'accord de phase de type II, l'onde incidente est orientée à 45 degrés des axes neutres. Le cristal est donc excité suivant ses deux axes neutres tandis que la génération au second harmonique apparaît suivant l'un des deux axes.

- **Quasi-accord de phase :**

Il existe une deuxième technique permettant d'obtenir une agilité des vitesses dans les matériaux et qui est appelée « Quasi-accord de phase ». Celle-ci a été proposée par Armstrong et al. en 1962 [9]. En utilisant cette méthode, il est possible de compenser le déphasage obtenu entre les ondes dans une direction particulière correspondant à une valeur très forte de la non-linéarité et qui n'est généralement pas obtenue par biréfringence. Une inversion périodique du signe de la non-linéarité est imprimée dans le matériau. La période est nommée Λ et elle est équivalente au double de la longueur de cohérence déjà mentionnée, tel que $\Lambda = 2L_C = \frac{2\pi}{\Delta k}$. La Figure I.5 (a) est une représentation d'un cristal périodiquement polarisé avec une période Λ . On peut aussi visualiser, sur la Figure I.5 (b), comment l'amplitude de l'onde générée varie en fonction de la propagation et pour différentes conditions d'accord de phase.

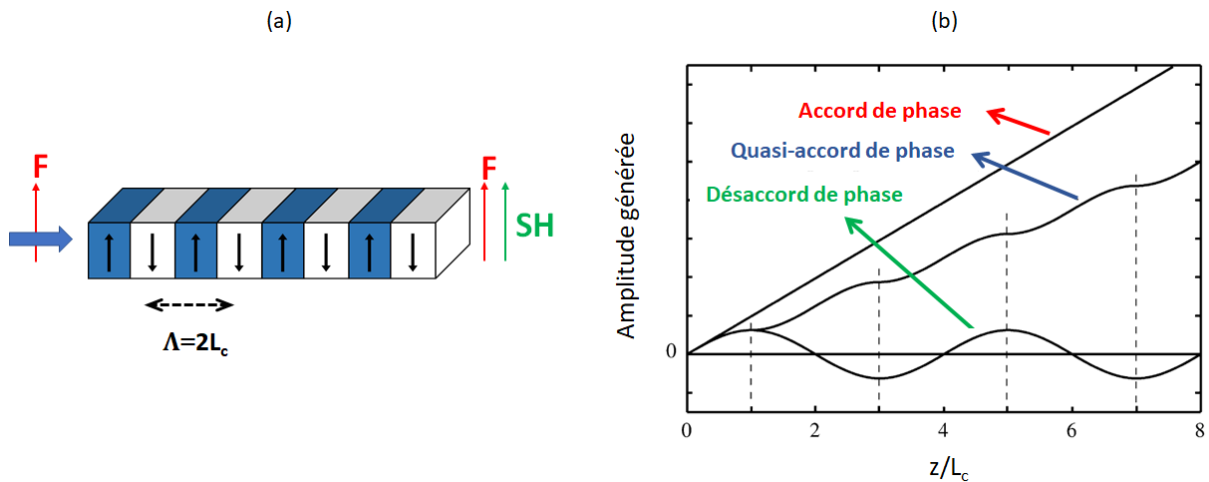


Figure I.5 : (a) Représentation d'un cristal avec une polarisation périodique, (b) Amplitude de l'onde générée dans les conditions de l'accord de phase, du quasi-accord de phase et du désaccord de phase en fonction de la longueur parcourue dans le milieu [2].

Par exemple, la polarisation périodique du Niobate de Lithium LiNbO_3 (en anglais Periodically Poled Lithium Niobate « PPLN ») permet d'exploiter le coefficient non linéaire le plus élevé du cristal ce qui n'est pas possible avec un accord de phase par biréfringence. Cette technique a été appliquée au LiNbO_3 en 1994 et reste actuellement la méthode la plus employée pour la génération de seconde harmonique [10].

Le PPLN est le cristal que je vais utiliser dans mes expériences afin d'engendrer, non pas une simple onde à l'harmonique deux, mais un continuum de longueurs d'onde allant de l'UV à l'infrarouge. Ce processus, comme nous le verrons plus tard, s'appuie sur la génération de second harmonique en régime de désaccord de phase.

Il est également important de noter qu'au-delà de la non-linéarité d'ordre deux ($r_{33}=3 \times 10^{-11}$ m/V), le cristal de PPLN possède également une forte non-linéarité d'ordre trois ($\chi^{(3)}=1.6 \times 10^{-21}$ m²/V²) [11]. Dans ces conditions, et comme je le montrerai par la suite, il est possible d'engendrer des élargissements spectraux importants en combinant les non-linéarités d'ordre 2 et 3 avec une simple orientation du vecteur polarisation de l'onde incidente.

I.2.3. La rectification optique

La rectification optique, évoquée précédemment, est la génération d'un champ électrique statique grâce à un mélange à trois ondes [12]. Elle est considérée comme l'inverse de l'effet électro-optique. Ce processus consiste à créer une onde électrique dans le matériau qui suit, non pas l'oscillation rapide du champ optique mais, la variation de son enveloppe (Figure I.6). Cet effet est largement exploité pour engendrer des impulsions électriques courtes dont le spectre peut atteindre le domaine térahertz lorsqu'une impulsion femtoseconde est utilisée comme pompe [13]. L'utilisation de lignes de transmission microrubans ou coplanaires en arsénide de gallium ou en niobate de lithium permet également de guider et de contrôler le profil de l'onde en sortie [14,15]. Il est également possible de comprendre ce phénomène d'un point de vue plus quantique avec une absorption de photons pour créer des paires électron-trou ce qui permet de diminuer la résistivité du matériau et la génération d'un photo-courant [16-19]. Je me suis

appuyée sur ce principe pour obtenir des impulsions électriques picosecondes à partir d'un générateur à onde gelée intégrant des semi-conducteurs dopés à base de silicium et activés par un laser femtoseconde. L'utilisation de la rectification optique me permettra, par la suite, d'engendrer, sans retard et sans gigue temporelle, des impulsions électriques de quelques kilovolts (Voir Chapitre III).

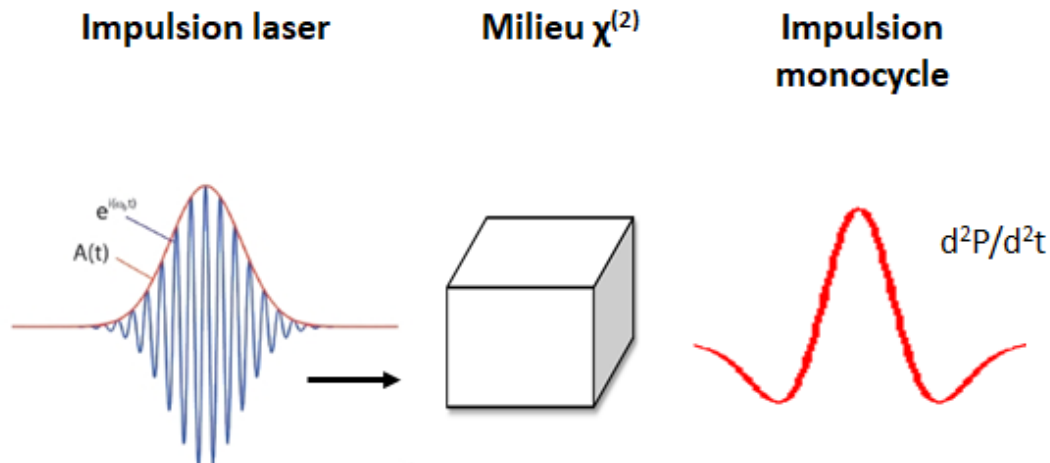


Figure I.6 : Schéma représentant l'effet de rectification optique.

I.3. Les effets non linéaires d'ordre 3 « $\chi^{(3)}$ »

Les effets non linéaires du troisième ordre peuvent être engendrés dans tous les milieux et donc dans la silice, qui est le matériau le plus utilisé pour la réalisation de fibres optiques. On peut classer ces effets en deux catégories : les effets élastiques et non élastiques. Ceux-ci peuvent engendrer des conversions de fréquence et une variation de l'indice du matériau sous l'effet de l'intensité d'une onde incidente.

I.3.1. La génération de troisième harmonique

La génération de la troisième harmonique est une conversion de fréquence qui est similaire à la génération de second harmonique mais impliquant trois photons à la même pulsation ω à la place de deux. Ainsi un photon à la pulsation 3ω est engendré. La Figure I.7 (a) et la Figure I.7 (b) représentent schématiquement ce processus.

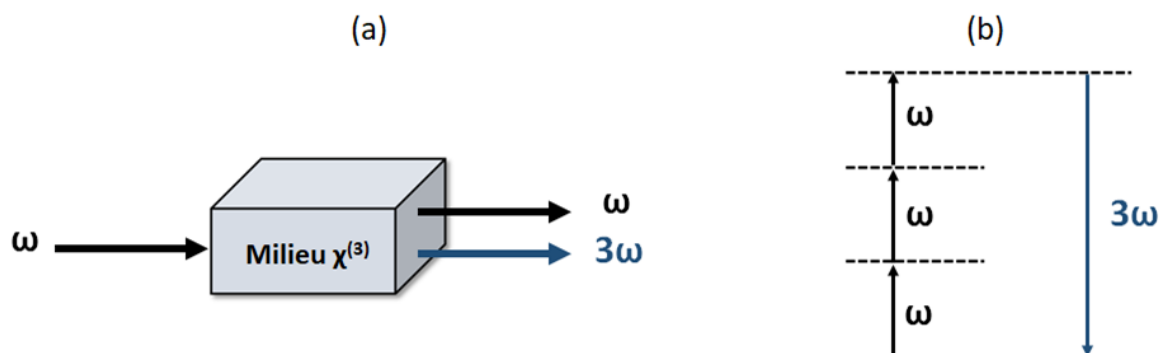


Figure I.7 : (a) Schéma représentant la génération de troisième harmonique, (b) diagramme énergétique correspondant (la ligne pleine représente le niveau fondamental et les lignes pointillées représentent les niveaux virtuels).

Dans ce cas, la polarisation non linéaire d'ordre 3 s'écrit sous la forme:

$$P^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) \quad (\text{I. 17})$$

Pour simplifier les étapes de calcul, on considère le champ électrique $E(t) = \mathcal{B} \cos(\omega t)$, ce qui donne :

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathcal{B} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathcal{B}^3 \cos(\omega t) \quad (\text{I. 18})$$

Le premier terme de cette expression désigne la création d'une nouvelle radiation à la fréquence 3ω par le processus de la génération de troisième harmonique (3ω). Quant au deuxième terme, il représente un effet appelé effet Kerr lié à la fréquence du champ incident [2].

I.3.2. L'effet Kerr

L'effet Kerr est un effet non linéaire élastique qui se produit dans des milieux soumis à une intensité optique importante. Il se manifeste par une modification de l'indice de réfraction. Différents processus utilisent ce changement d'indice et constituent ensemble la base de la génération de supercontinuum « SC » dans les milieux $\chi^{(3)}$. Je vais présenter dans cette partie ces processus qui me permettront, par la suite, d'engendrer des élargissements spectraux dans : les fibres multimodes, les cristaux quadratiques et les cristaux centrosymétriques cubiques comme le grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd^{3+} : YAG).

Je précise ici que ces processus non linéaires sont tous très connus depuis plus de 60 ans et la description partielle que j'en fais est inspirée des nombreux ouvrages disponibles dans le commerce (Ex : Robert W. Boyd, Fourth Edition).

L'indice de réfraction n s'écrit sous la forme de deux contributions linéaire et non linéaire et dépend de l'intensité du champ incident, tel que :

$$n(t) = n_0 + n_2 I(t) \quad (\text{I. 19})$$

Avec n_0 l'indice linéaire du matériau (pour une faible intensité du champ incident), n_2 son indice non linéaire et $I(t)$ l'intensité du champ incident.

I.3.2.1. L'automodulation de phase

L'effet Kerr se traduit, par exemple, par un effet d'automodulation de phase (en anglais Self-Phase Modulation « SPM ») observée pour la première fois dans les années soixante [20,21]. Lorsqu'une impulsion optique puissante traverse un milieu non linéaire ($\chi^{(3)}$), elle subit une modulation de sa phase sous l'effet de son intensité. Cette variation temporelle de la phase de l'impulsion conduit à une variation de la fréquence instantanée, ce qui implique un décalage fréquentiel vers les hautes et les basses fréquences.

La phase modulée s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\phi(t) = -(n_0 + n_2 I(t)) \omega_0 \frac{L}{c} \quad (\text{I.20})$$

Avec $\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ la pulsation de l'onde incidente, λ_0 sa longueur d'onde, L la longueur de propagation de l'impulsion dans le milieu.

On introduit le terme de fréquence instantanée qui dépend de la variation de la phase et on obtient :

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (\text{I.21})$$

$$\omega(t) = \omega_0 - n_2 \omega_0 \frac{L}{c} \frac{dI(t)}{dt} \quad (\text{I.22})$$

La Figure I.8 illustre la SPM due à la propagation d'une impulsion à profil Gaussien dans le milieu non linéaire. Elle montre un décalage fréquentiel vers les fréquences inférieures et supérieures au niveau des fronts montant et descendant respectivement. Ce décalage permet alors d'élargir le spectre de l'impulsion avec une phase spectrale maîtrisée ce qui permet potentiellement de la comprimer.

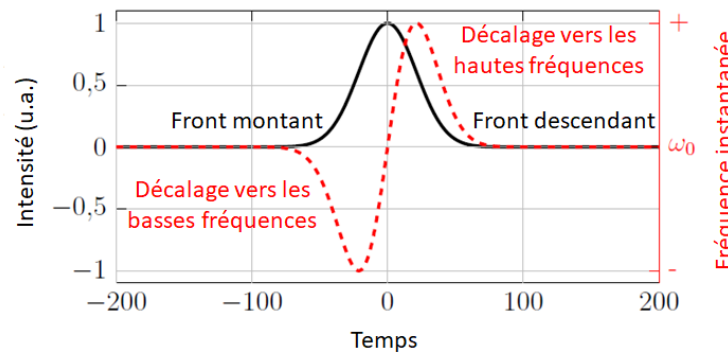


Figure I.8 : Profil temporel d'une impulsion Gaussienne (noir) et la variation de la fréquence instantanée (rouge) [22].

I.3.2.2. La modulation de phase croisée

Un second phénomène qui dépend directement de l'effet Kerr est la modulation de phase croisée (en anglais Cross-Phase Modulation « XPM »). Elle est similaire à la SPM mais elle apparaît quand deux impulsions optiques de pulsations différentes se propagent simultanément dans le même milieu non linéaire. On obtient une variation d'indice de réfraction qui est due, non seulement à l'intensité de la première onde optique I_1 , mais aussi à l'intensité de la deuxième I_2 .

I.3.2.3. L'autofocalisation

L'effet Kerr se manifeste dans le domaine temporel mais aussi dans le domaine spatial. On parle alors d'autofocalisation quand l'effet de phase spatiale est important. La répartition spatiale de l'intensité des faisceaux optiques, la plupart du temps de type Gaussien, permet une modification de la phase spatiale au centre du faisceau [23]. Dans ces conditions une lentille convergente appelée « lentille de Kerr » permet de focaliser le faisceau sur lui-même. La diffraction naturelle du faisceau peut être exactement compensée. On parle alors de soliton spatial (uniquement stable en 1 dimension pour la non-linéarité Kerr). Du fait de la non saturation de l'effet Kerr, une trop grande intensité au centre du faisceau peut donner lieu à une autofocalisation extrême qui peut conduire à un effet de filamentation [23]. Un indice non linéaire négatif ($n_2 < 0$) conduit à une défocalisation spatiale du faisceau.

I.3.3. Le mélange à 4 ondes

Le mélange à 4 ondes (en anglais Four Wave Mixing « FWM ») est un processus non linéaire d'ordre 3 lié à la susceptibilité $\chi^{(3)}$ et ainsi à la polarisation non linéaire $P^{(3)}(t)$. Il est très similaire, dans son fonctionnement, au mélange paramétrique à trois ondes décrit précédemment. Comme son nom l'indique il mélange quatre champs en respectant des conditions d'accord de phase et de conservation de l'énergie impliquée dans le processus.

On peut alors écrire :

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4 \quad (\text{I. 23})$$

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4 \quad (\text{I. 24})$$

Il est également possible d'engendrer deux ondes avec des pulsations ω_3 et ω_4 à partir de deux ondes possédant la même pulsation ω_1 . On parle alors de cas dégénéré :

$$2\vec{k}_1 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4 \quad (\text{I. 25})$$

$$2\omega_1 = \omega_3 + \omega_4 \quad (\text{I. 26})$$

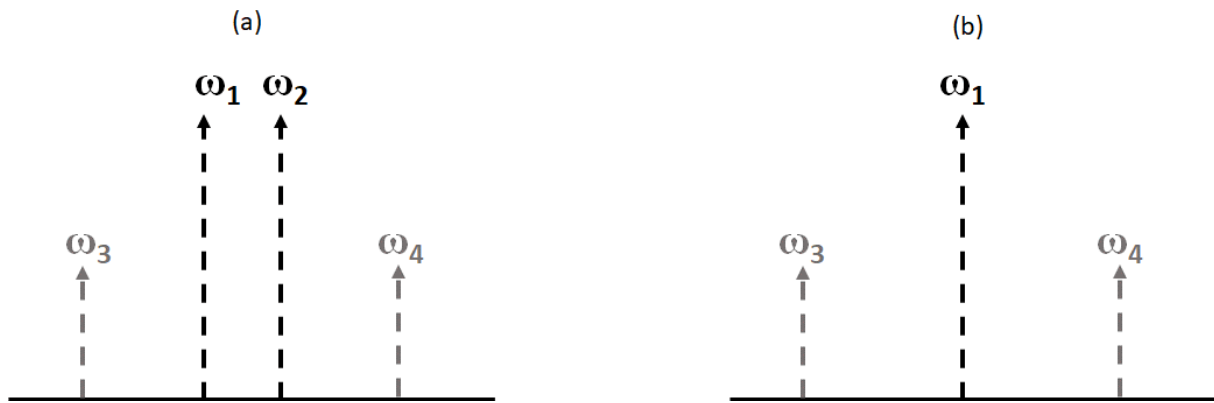


Figure I.9 : Schémas représentant le mélange à quatre ondes.

Le développement mathématique de ce processus, à partir des équations de Maxwell, est très connu et largement décrit dans de nombreux ouvrages [24] ou dans les premiers papiers sur les interactions lumière-matière [9],[25-27]. Pour ces raisons, je ne vais pas détailler le calcul menant aux expressions des équations couplées.

Il est néanmoins important de noter que de nombreux processus physiques sont basés sur ce mélange à quatre ondes, ou que l'on peut décrire ces processus en utilisant le formalisme du mélange paramétrique à quatre ondes. On peut citer :

- La diffusion cohérente Raman anti-Stokes (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering “CARS”).
- La diffusion cohérente Raman Stokes (Coherent Stokes Raman Scattering “CSRS”).
- Le Raman stimulé (Stimulated Raman Scattering “SRS”).
- L’instabilité de modulation
- La génération de troisième harmonique $\chi^{(3)}$...

I.4. L’instabilité de modulation

L’instabilité de modulation (en anglais Modulation Instability « MI ») est un phénomène universel observé dans différentes branches de la physique, à savoir : la physique des plasmas, l’hydrodynamique et particulièrement l’optique [28-30]. La recherche concernant cette notion a commencé depuis les années 60 [31,32]. Plus tard, les études ont été menées dans les fibres optiques et les cristaux (régimes de dispersion normale et anormale).

Lorsqu’une onde électromagnétique traverse un milieu non linéaire et dispersif, son amplitude change et se module sous l’effet de l’interaction avec le matériau. Elle subit des modulations dans le temps ou dans l’espace qui se manifestent par l’apparition d’un train d’impulsions en régime temporelle ou par une succession de faisceaux rapprochés dans le domaine spatial. D’un point de vue spectral, cela se traduit par la formation de raies latérales de part et d’autre de la fréquence de pompe. Ainsi, ce processus se représente comme un mélange à quatre ondes. Il faut noter que dans le cas des fibres, l’instabilité augmente d’une manière exponentielle au cours de la propagation de l’onde due à la contribution de l’automodulation de phase et de la dispersion [33,35].

I.5. Le soliton

En 1834, l'Écossais John Scott Russel élaborait, pour la première fois, le concept de l'onde solitaire défini plus tard sous le nom du Soliton [36]. Il a observé une vague qui se propageait dans un canal fluvial sur une longue distance et sans subir de déformation. Plus tard, ce genre d'onde autoconfinée et stable a été démontré dans de nombreux domaines de la physique (Hydrodynamique [36], Optique [37], Mécanique [38], Electronique [39], Plasma) et même dans le domaine de la biologie [40]. En optique, le soliton résulte d'une compensation entre des effets de phase linéaires, induits par exemple par la dispersion ou la diffraction, et les effets de phase non linéaires engendrés par l'effet Kerr, la génération de second harmonique [41], l'effet photoréfractif [42]... Plus précisément, et dans les cas particuliers du temps et des fibres optiques, une onde intense subit l'impact de la dispersion chromatique et peut modifier simultanément l'indice du milieu par effet Kerr. Ces deux effets peuvent se compenser et donner lieu à un soliton temporel qui se propage sans distorsion [37,43]. D'un point de vue spatial, l'autofocalisation induite par effet Kerr peut contrebalancer la diffraction du faisceau. Dans ce cas, le soliton est dit « spatial » et il a été observé pour la première fois par Alain Barthélémy et al. en 1985 [44]. Les solitons ont également été étudiés dans les milieux massifs, les liquides [44], les gaz [45], les plasmas.

Soliton et autodécalage fréquentiel :

Le soliton peut subir un décalage de sa fréquence centrale sous l'effet du gain Raman, on parle alors d'un autodécalage fréquentiel (en anglais Soliton Self Frequency Shift « SSFS »). Du fait de sa faible durée temporelle, le spectre du soliton peut contenir une ou plusieurs raies Stokes Raman. Dans ces conditions, une partie des hautes fréquences du spectre solitonique est absorbée en faveur d'une amplification des basses fréquences [46]. Ce mécanisme particulier a été largement utilisé dans les fibres optiques pour la génération de supercontinua dans le domaine de l'infrarouge. Il permet d'obtenir un spectre très modulé temporellement mais avec des largeurs de plusieurs centaines de nanomètres [47].

I.6. L'effet quadratique en cascade

C'est un effet de conversions successives non linéaires d'ordre 2 observé dans des cristaux non centrosymétriques doubleur de fréquence (PPLN, LBO, KTP...) et placés dans des conditions de désaccord de phase [48-50]. Il peut engendrer des variations de la phase des ondes fondamentale et harmonique et initier la création d'une onde solitonique [43,51]. Le changement de phase observé est considéré comme similaire à celui obtenu dans le cas de l'effet Kerr. Ce concept est par exemple utilisé pour trouver une solution à la propagation de solitons spatiaux quadratiques à deux dimensions.

Sous des conditions particulières de désaccord de phase, il a été montré que l'effet de cascade permettait d'élargir le spectre des ondes fondamentale et harmonique et de permettre la génération de somme de fréquence en régime large bande dans le proche UV [49,49]. D'après la Figure I.10, inspiré de cette étude, on distingue les conversions de fréquence possibles à la suite d'une interaction non linéaire dans un cristal quadratique. Cette étude me servira d'exemple pour la génération de supercontinuum dans un cristal de PPLN.

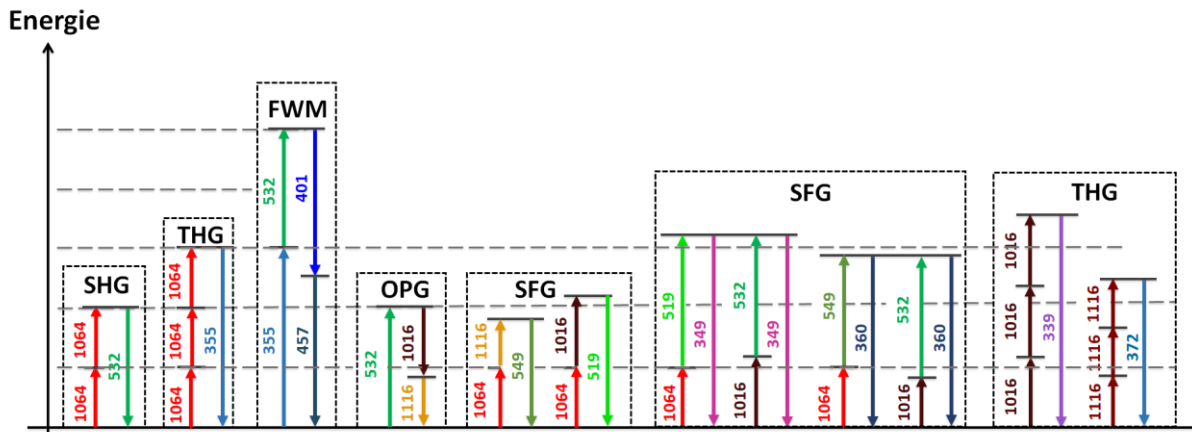


Figure I.10 Représentation du diagramme énergétique de la conversion de fréquence par effet cascade mise en jeu pour un élargissement spectral dans un cristal PPLN pompé par des impulsions optiques de 30 ps. (SHG: Second Harmonic Generation, THG: Third Harmonic Generation, FWM: Four Wave Mixing, OPG: Optical Parametric Generation, SFG: Sum Frequency Generation)

I.7. La diffusion Raman spontanée/stimulée

En 1928, Chandrashekhara Venkata Râman et Leonid Mandelstam (voir aussi les travaux de Adolf Smekal en 1923 [52]) ont découvert que lorsqu'une lumière incidente (pompe) avec une pulsation ω_p illuminait un milieu, elle se diffusait en émettant une radiation à une fréquence inférieure (onde Stokes) perdant ainsi une partie de son énergie. Celle-ci est alors transmise au milieu sous l'effet d'une vibration moléculaire. Ce processus à une dynamique parfaitement linéaire et est nommé l'effet Raman spontané [53,54]. Il constitue également la base de plusieurs méthodes de spectroscopie et d'imagerie.

Dans le cas particulier où l'onde de pompe est suffisamment forte, un second photon peut intervenir et être à son tour diffusé par la molécule en vibration. Dans ce cas, une onde de fréquence supérieure est engendrée (onde anti-Stokes) et on peut parler de Raman stimulé. Ce phénomène non linéaire a été découvert en 1962 par W. K. Ng and E. J. Woodbury [25,55] et est présent dans tous les matériaux et spécifiquement dans les fibres optiques du fait du confinement du champ sur de grandes longueurs (forte densité de puissance). Au-delà de la spectroscopie et de l'imagerie, ce processus de conversion de fréquence est très utile pour engendrer des supercontinua dans les fibres optiques [47]. Le décalage spectral engendré dans le matériau est de 13,2 THz dans la silice et est façonné par la forme du gain Raman donné par la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire résonnante. Ce gain peut induire un effet de cascade qui s'illustre par la création de multiples raies spectrales [56,57].

Le diagramme présenté dans la Figure I.11 (a) explique l'échange énergétique au sein de la diffusion Raman. Généralement, l'onde anti-Stokes est émise avec une intensité inférieure à celle de l'onde Stokes du fait de la nature de l'interaction qui la génère (non linéaire). On peut expliquer aussi cette infériorité par une probabilité moindre que le matériau à émettre à cette longueur d'onde [58,59].

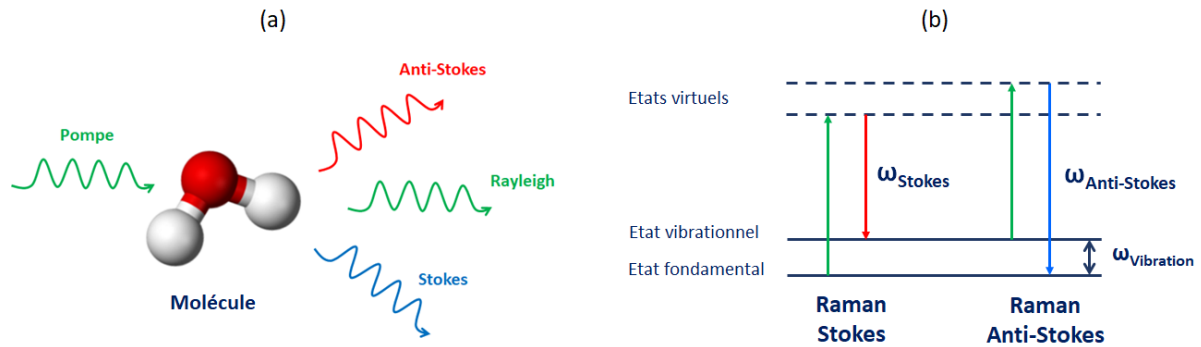


Figure I.11 : (a) Représentation schématique des effets Raman spontané et stimulé, (b) diagramme énergétique des processus.

Cette interaction lumière-matière, basée sur la mise en vibration de molécules a par la suite permis de développer les techniques de spectroscopie et de microspectroscopie Raman cohérente employées pour l'identification des modes vibrationnels notamment dans le domaine biomédical. La première mise en évidence de cette technique a été réalisée par P.D. Maker et R.W. Terhune en 1965 [26], puis développée en 1974 par R. F. Begley et al. avec l'apparition de l'acronyme CARS (en anglais Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) [60]. Cette technique a l'avantage de ne pas introduire de marqueurs au niveau de l'échantillon.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre j'ai décrit les processus non linéaires sur lesquels je vais m'appuyer tout au long de mon manuscrit. Ce sont des interactions lumière-matière qui apparaissent pour des densités de puissance fortes, qui engendrent une modification importante de l'onde incidente et permettent la réalisation de conversions de fréquence à large bande spectrale. J'ai présenté, dans un premier temps, les effets d'ordre 2, notamment la SHG, que je vais utiliser en régime de désaccord de phase afin d'engendrer un supercontinuum dans les domaines du visible et du proche infrarouge dans un cristal de PPLN. Ce spectre large sera par la suite utilisé pour réaliser une expérience d'imagerie vibrationnelle. Parmi ces effets d'ordre deux la rectification optique sera utilisée pour la génération d'ondes micro-ondes dans le domaine picoseconde pour l'excitation de différents matériaux. Une expérience de spectroscopie électronique sera aussi montrée. Dans les effets d'ordre trois, les processus basés sur l'effet Kerr serviront à expliquer les générations de supercontinua que je vais réaliser dans les fibres optiques multimodales, les cristaux quadratiques (en complément du $\chi^{(2)}$) et des cristaux cubiques comme le $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$. Enfin, la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 sera utilisée pour démontrer des imageries multiplex-CARS de nouvelle génération.

L'introduction des effets non linéaires dans le chapitre II ouvre la porte au chapitre 2 qui est consacré à la description des techniques d'imagerie et la génération du supercontinua avec lesquels j'ai mis au point des expériences de CARS large bande.

Bibliographie-Chapitre I

- [1] Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby.
- [2] Boyd, R. W. (2020). *Nonlinear optics*. Academic press.
- [3] Franken, E. P., Hill, A. E., Peters, C. W., & Weinreich, G. (1961). Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4), 118.
- [4] Stankov, K. (1989). Mode locking by a frequency-doubling crystal: generation of transform-limited ultrashort light pulses. *Optics letters*, 14(7), 359-361.
- [5] Vauthey, E. (2007). Introduction to nonlinear optical spectroscopy. *Lecture notes Notes*.
- [6] Baudoin, R. (2014). *Analyse du bruit lors de la génération de somme de fréquences dans les cristaux de niobate de lithium périodiquement polarisés (PPLN) et applications en régime de comptage de photons* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [7] Joffre, M. (2003). Optique non-linéaire. *Ecole Polytechnique*.
- [8] Hobden, M. V., & Warner, J. (1966). The temperature dependence of the refractive indices of pure lithium niobate. *Physics Letters*, 22(3), 243-244.
- [9] Armstrong, J. A., Bloembergen, N., Ducuing, J., & Pershan, P. S. (1962). Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical review*, 127(6), 1918.
- [10] Burns, W. K., McElhanon, W., & Goldberg, L. (1994). Second harmonic generation in field poled, quasi-phase-matched, bulk LiNbO₃. *IEEE Photonics Technology Letters*, 6(2), 252-254.
- [11] Wang, C., Zhang, M., Yu, M., Zhu, R., Hu, H., & Loncar, M. (2019). Monolithic lithium niobate photonic circuits for Kerr frequency comb generation and modulation. *Nature communications*, 10(1), 1-6.
- [12] Bass, M., Franken, P. A., Ward, J. F., & Weinreich, G. (1962). Optical rectification. *Physical Review Letters*, 9(11), 446.
- [13] Gordon, D. F., Ting, A., Alexeev, I., Fischer, R., Sprangle, P., Kapetenakos, C. A., & Zigler, A. (2006). Tunable, high peak power terahertz radiation from optical rectification of a short modulated laser pulse. *Optics express*, 14(15), 6813-6822.
- [14] Nahata, A., & Heinz, T. F. (1998). Generation of subpicosecond electrical pulses by optical rectification. *Optics letters*, 23(11), 867-869.
- [15] Graf, S., Sigg, H., & Bächtold, W. (2000). High-frequency electrical pulse generation using optical rectification in bulk GaAs. *Applied Physics Letters*, 76(19), 2647-2649.
- [16] Khurgin, J. B. (1994). Optical rectification and terahertz emission in semiconductors excited above the band gap. *JOSA B*, 11(12), 2492-2501.

- [17] Vergne, B. (2006). *Synthèse d'ondes électriques picosecondes de puissance par commutation optoélectronique: application aux radars à bande spectrale ultralarge* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [18] El Amari, S. (2011). *Développement et caractérisation de générateur optoélectronique d'impulsions de champ électrique nanoseconde et subnanoseconde de forte intensité: application au domaine biomédical* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [19] De Angelis, A. (2012). *Electro-optical pump-probe system suitable for the investigation of electroporated biological cells* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [20] Brewer, R. G. (1967). Frequency shifts in self-focused light. *Physical Review Letters*, 19(1), 8.
- [21] Cheung, A. C., Rank, D. M., Chiao, R. Y., & Townes, C. H. (1968). Phase modulation of Q-switched laser beams in small-scale filaments. *Physical Review Letters*, 20(15), 786.
- [22] Capitaine, E. (2017). *Nouveaux procédés de microspectroscopie Raman cohérente à bande ultralarge* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [23] Marburger, J. H. (1975). Self-focusing: theory. *Progress in quantum electronics*, 4, 35-110.
- [24] Agrawal, G. (2001). *Applications of nonlinear fiber optics*. Elsevier.
- [25] Woodbury, E. J., & Ng, W. K. (1962). Ruby laser operation in near IR. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 50(11), 2367.
- [26] Maker, P. D., & Terhune, R. W. (1965). Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Physical Review*, 137(3A), A801.
- [27] Maker, P. D., Terhune, R. W., & Savage, C. M. (1962). Optical Third Harmonic Generation. *Quantum electronics*, edited by Grivet, P., & Bloembergen, N. (Columbia University, New York, 1964), pp.1559-1578.
- [28] Taniuti, T., & Washimi, H. (1968). Self-trapping and instability of hydromagnetic waves along the magnetic field in a cold plasma. *Physical review letters*, 21(4), 209.
- [29] Whitham, G. B. (1967). Variational methods and applications to water waves. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 299(1456), 6-25.
- [30] Whitham, G. B. (1967). Non-linear dispersion of water waves. *Journal of Fluid Mechanics*, 27(2), 399-412.
- [31] Agrawal, G. P. (2000). Nonlinear fiber optics. In *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century* (pp. 195-211). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [32] Zakharov, V. E., & Ostrovsky, L. A. (2009). Modulation instability: the beginning. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 238(5), 540-548.
- [33] Tai, K., Hasegawa, A., & Tomita, A. (1986). Observation of modulational instability in optical fibers. *Physical review letters*, 56(2), 135.

- [34] Tai, K., Tomita, A., Jewell, J. L., & Hasegawa, A. (1986). Generation of subpicosecond solitonlike optical pulses at 0.3 THz repetition rate by induced modulational instability. *Applied physics letters*, 49(5), 236-238.
- [35] Millot, G., Pitois, S., Dinda, P. T., & Haelterman, M. (1997). Observation of modulational instability induced by velocity-matched cross-phase modulation in a normally dispersive bimodal fiber. *Optics letters*, 22(22), 1686-1688.
- [36] Russell, J. S. (1845). *Report on Waves: Made to the Meetings of the British Association in 1842-43*.
- [37] Mollenauer, L. F., Stolen, R. H., & Gordon, J. P. (1980). Experimental observation of picosecond pulse narrowing and solitons in optical fibers. *Physical Review Letters*, 45(13), 1095.
- [38] Dauxois, T., & Peyrard, M. (2004). *Physique des solitons*. EDP Sciences.
- [39] Hirota, R., & Suzuki, K. (1973). Theoretical and experimental studies of lattice solitons in nonlinear lumped networks. *Proceedings of the IEEE*, 61(10), 1483-1491.
- [40] Englander, S. W., Kallenbach, N. R., Heeger, A. J., Krumhansl, J. A., & Litwin, S. (1980). Nature of the open state in long polynucleotide double helices: possibility of soliton excitations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77(12), 7222-7226.
- [41] Karamzin, Y. N., & Sukhorukov, A. P. (1974). Nonlinear interaction of diffracted light beams in a medium with quadratic nonlinearity: mutual focusing of beams and limitation on the efficiency of optical frequency converters. *ZhETF Pisma Redaktsiiu*, 20, 734.
- [42] Segev, M., Crosignani, B., Yariv, A., & Fischer, B. (1992). Spatial solitons in photorefractive media. *Physical Review Letters*, 68(7), 923.
- [43] Hasegawa, A., & Tappert, F. (1973). Transmission of stationary nonlinear optical pulses in dispersive dielectric fibers. I. Anomalous dispersion. *Applied Physics Letters*, 23(3), 142-144.
- [44] Barthelemy, A., Maneuf, S., & Froehly, C. (1985). Propagation soliton et auto-confinement de faisceaux laser par non linearité optique de Kerr. *Optics communications*, 55(3), 201-206.
- [45] Bergé, L., & Couairon, A. (2001). Gas-induced solitons. *Physical Review Letters*, 86(6), 1003.
- [46] Gordon, J. P. (1986). Theory of the soliton self-frequency shift. *Optics letters*, 11(10), 662-664.
- [47] Ranka, J. K., Windeler, R. S., & Stentz, A. J. (2000). Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm. *Optics letters*, 25(1), 25-27.
- [48] DeSalvo, R., Hagan, D. J., Sheik-Bahae, M., Stegeman, G., Van Stryland, E. W., & Vanherzeele, H. (1992). Self-focusing and self-defocusing by cascaded second-order effects in KTP. *Optics letters*, 17(1), 28-30.

- [49] Krupa, K., Labruyère, A., Tonello, A., Shalaby, B. M., Couderc, V., Baronio, F., & Aceves, A. B. (2015). Polychromatic filament in quadratic media: spatial and spectral shaping of light in crystals. *Optica*, 2(12), 1058-1064.
- [50] Chou, M. H., Brener, I., Fejer, M. M., Chaban, E. E., & Christman, S. B. (1999). 1.5- μm -band wavelength conversion based on cascaded second-order nonlinearity in LiNbO₃ waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*, 11(6), 653-655.
- [51] Stegeman, G. I., Hagan, D. J., & Torner, L. (1996). χ (2) cascading phenomena and their applications to all-optical signal processing, mode-locking, pulse compression and solitons. *Optical and Quantum electronics*, 28(12), 1691-1740.
- [52] Smekal, A. (1923). Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43), 873-875.
- [53] Raman, C. V. (1928). A new radiation. *Indian Journal of physics*, 2, 387-398.
- [54] Raman, C. V., & Krishnan, K. S. (1928). The negative absorption of radiation. *Nature*, 122(3062), 12-13.
- [55] Eckhardt, G., Hellwarth, R. W., McClung, F. J., Schwarz, S. E., Weiner, D., & Woodbury, E. J. (1962). Stimulated Raman scattering from organic liquids. *Physical Review Letters*, 9(11), 455.
- [56] Benoît, A., Husakou, A., Beaudou, B., Debord, B., Gérôme, F., & Benabid, F. (2020). Raman-Kerr comb generation based on parametric wave mixing in strongly driven Raman molecular gas medium. *Physical Review Research*, 2(2), 023025.
- [57] Louot, C. (2018). *Sources de supercontinuum pour la microspectroscopie Raman cohérente large-bande* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [58] Glerean, F., Marcantoni, S., Sparapassi, G., Blason, A., Esposito, M., Benatti, F., & Fausti, D. (2019). Quantum model for impulsive stimulated Raman scattering. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 52(14), 145502.
- [59] Courtois, J. Y. (1996). Optique non linéaire. In *Collection de la Société Française d'Optique* (Vol. 4, pp. 87-172). EDP Sciences.
- [60] Begley, R. F., Harvey, A. B., & Byer, R. L. (1974). Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 25(7), 387-390.

Chapitre II: Multiplex-CARS picoseconde sans ligne à retard

Chapitre II. Multiplex-CARS picoseconde sans ligne à retard

Les techniques d'imagerie optique non linéaire ont très largement amélioré notre capacité à identifier la structure de la matière, en particulier les échantillons biologiques aux échelles moléculaire, cellulaire et tissulaire. Parmi toutes les méthodes existantes nous pouvons citer la génération de second ou de troisième harmonique, la spectroscopie de fluorescence par absorption monophotonique et multiphotonique, et les méthodes d'identification moléculaire basées sur le Raman stimulé. Parmi celles-ci, la microspectroscopie M-CARS (ou Multiplex-CARS) « Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering » est une des méthodes vibrationnelles largement mises en œuvre dans le domaine biomédicale. Elle est sélective en terme d'identification moléculaire, non destructive et permet de sonder simultanément tous les modes de vibration. Dans ces conditions, le développement d'un système d'imagerie combinant plusieurs modalités et permettant la collection d'un maximum d'informations moléculaires est un défi technologique et instrumental.

Dans ce chapitre nous allons nous concentrer sur un nouveau système M-CARS qui peut être combiné avec d'autres méthodes d'imagerie comme la fluorescence, obtenue de manière linéaire ou non linéaire, mais aussi avec les signatures de mécanismes paramétriques comme la génération d'harmoniques et la somme de fréquences. Il est également important de considérer d'autres méthodes d'excitation de la matière comme l'électrostimulation par des micro-ondes allant du domaine MHz au GHz. Pour mettre en place un système M-CARS, il est nécessaire d'avoir une onde pompe monochromatique et une onde Stokes à large bande spectrale pouvant couvrir la totalité de la bande d'intérêt entre 0 et 4000 cm^{-1} . Les systèmes existants utilisent, à l'heure actuelle, des sources laser dans le domaine de l'infrarouge, dont le faisceau initial est divisé en deux voies. La première représente l'onde Stokes polychromatique, généralement obtenue à partir de l'excitation d'une fibre non linéaire à cristaux photoniques PCF « Photonic Crystal Fiber », et la seconde sert de pompe pour le processus de mélange à quatre ondes sur lequel repose le concept du CARS. Une ligne à retard est alors utilisée pour rattraper la différence de chemin optique introduite par la fibre et ainsi pouvoir synchroniser les ondes pompe et Stokes. L'utilisation de milieux non linéaires plus courts comme les cristaux à non-linéarités cubique et/ou quadratique est peu répandue du fait de la nécessité d'augmenter significativement la puissance de la source de pompe pour obtenir un rayonnement à large bande spectrale. Les systèmes basés sur des oscillateurs paramétriques optiques (en anglais optical parametric oscillator « OPO ») sont plus répandus mais nécessitent systématiquement la mise en place d'un processus d'identification séquentiel c'est à dire un balayage des différentes longueurs d'onde qui constituent le spectre vibrationnel de 0 à 4000 cm^{-1} .

Ce chapitre est destiné à la caractérisation de nouvelles sources de supercontinuum utilisables en système M-CARS sans ligne à retard. Celles-ci sont basées sur différents processus non linéaires obtenus dans plusieurs milieux cristallins ou vitreux. Tout d'abord, je vais décrire différentes techniques d'imagerie non linéaire et je présenterai succinctement un état de l'art de la génération de supercontinuum. Dans un second temps, je décrirai le mécanisme d'un élargissement spectral dans un cristal quadratique de type PPLN que je vais utiliser pour réaliser un système M-CARS sans ligne à retard. J'utiliserai ensuite, et sur le même principe d'imagerie, un cristal à maille cubique présentant uniquement une non-linéarité du troisième ordre (le Nd^{3+}

: YAG) qui apportera aussi une particularité non linéaire nouvelle, basée sur un transfert d'énergie du domaine visible vers l'infrarouge. Je terminerai ce chapitre avec l'étude de propagations non linéaires complexes dans les fibres multimodales que j'appliquerai à l'imagerie M-CARS sans ligne à retard et qui est basé sur une dynamique de reconstitution de l'onde de pompe après une génération de l'onde Stokes large bande. Pour chacune des trois méthodes je mesurerai des spectres et des images M-CARS en réutilisant l'onde de pompe résiduelle.

II.1. Imagerie multimodale

La réponse d'un milieu soumis à un champ électromagnétique se traduit par un phénomène d'absorption ou de diffusion de l'onde excitatrice. Des transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles ont lieu, à l'échelle microscopique, et dépendent de l'énergie de l'onde excitatrice (c-à-d de sa longueur d'onde) (Figure II.1). L'analyse du spectre de diffusion ou d'absorption, finalement obtenu, permet d'identifier l'échantillon et de découvrir sa structure moléculaire. Ces techniques sont largement utilisées pour analyser des échantillons biologiques, notamment lorsqu'elles sont couplées à un microscope pour obtenir des images de cellules ou de tissus. Grâce à un système de balayage micrométrique, il est possible d'exciter l'échantillon biologique en tout point et d'enregistrer le spectre pour chaque pixel. Cela permet de reconstruire l'image de l'objet pour n'importe quelle longueur d'onde. Ces méthodes d'imagerie (linéaire et/ou non linéaire) sont basées sur l'émission de : la fluorescence, la génération d'harmoniques, le Raman spontané et stimulé, les mélanges paramétriques à quatre ondes, et constituent un véritable outil pour l'étude des milieux biologiques. Il faut souligner ici que chacune de ces méthodes a des avantages et des inconvénients mais elles sont généralement complémentaires. Le couplage de ces différentes méthodes dans un seul dispositif, utilisant la même source d'excitation, permet de construire une image multimodale représentant la composition de l'échantillon étudié. Notre objectif dans ce travail est donc de développer un système à partir duquel il sera possible d'obtenir une image multimodale mélangeant « le M-CARS, la SHG et la fluorescence » grâce à un système laser pulsé à bande spectrale ajustable.

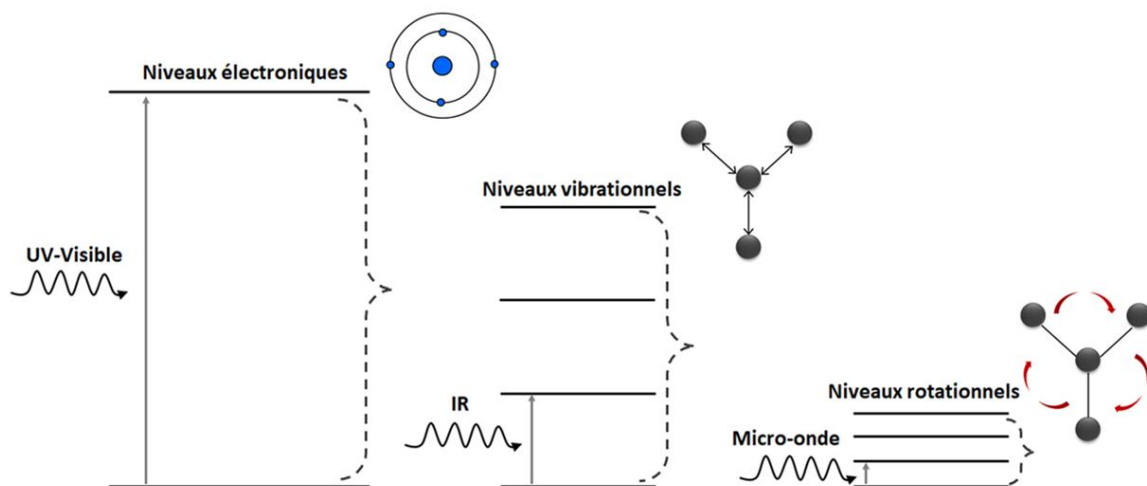


Figure II.1 : Diagramme représentant les transitions énergétiques dans un échantillon selon l'onde excitatrice.

II.1.1. Imagerie de fluorescence

La microscopie de fluorescence, a été largement utilisée pour développer des recherches en imagerie et pour réaliser des diagnostics biologiques de tissus ou de cellules [1]. C'est en 1852, que G. G. Stokes expliquait le phénomène de la fluorescence avec le constat que la longueur d'onde d'émission est plus haute que la longueur d'onde excitatrice [2]. Dès les années 1950, le développement de la microscopie confocale permet d'obtenir des images de cellules vivantes et cela malgré sa limitation en termes de résolution spatiale et de profondeur d'analyse. Des progrès plus récents avec des techniques de microscopie de fluorescence ont permis une évaluation plus précise des structures biologiques [3].

La microscopie de fluorescence est une des techniques les plus répandues pour l'imagerie des échantillons biologiques. Elle consiste à exciter les niveaux électroniques par une lumière dans la gamme UV-VIS et de détecter le signal de fluorescence émis [2]. L'émission de fluorescence peut être endogène ou exogène. Dans cette dernière, il est nécessaire d'introduire, au sein des échantillons biologiques, des molécules particulières « fluorophores » (Rhodamine B, DAPI...) grâce auxquelles l'image de l'échantillon peut être reconstruite. Ce processus s'effectue selon le diagramme de Jablonski présenté dans la Figure II.2. On parle de microscopie monophotonique (ou fluorescence à un photon) lorsqu'un photon, d'une énergie égale ou supérieure à celle de l'état électronique excité, est absorbé. La molécule subit alors une excitation puis une désexcitation vers l'état fondamental en émettant un signal à une longueur d'onde différente de celle de l'onde initiale.

La microscopie biphotonique, mise en place en 1990 [4], est un processus d'absorption non linéaire utilisant des laser impulsionnels (domaines : nanoseconde, picoseconde et femtoseconde) dans la gamme infrarouge. Ce processus a lieu quand deux photons ayant une somme d'énergie égale à celle de l'état électronique excité, sont absorbés. Le signal de fluorescence est émis au point de focalisation contrairement au signal généré par la fluorescence à un photon, comme illustré dans la Figure II.2 (b) et (c). Les laser infrarouges ultracourts permettent de sonder les échantillons avec des puissances crêtes élevées et des puissances moyennes faibles. Ce type d'excitation évite l'endommagement du milieu notamment les milieux biologiques comme les cellules et les bactéries. En outre, elle assure aussi une bonne pénétration dans l'échantillon. C'est pourquoi, cette technique est largement exploitée en imagerie biologique. L'imagerie à trois photons (voir plus) repose sur les mêmes principes [5].

Diagramme de Jablonski (a)

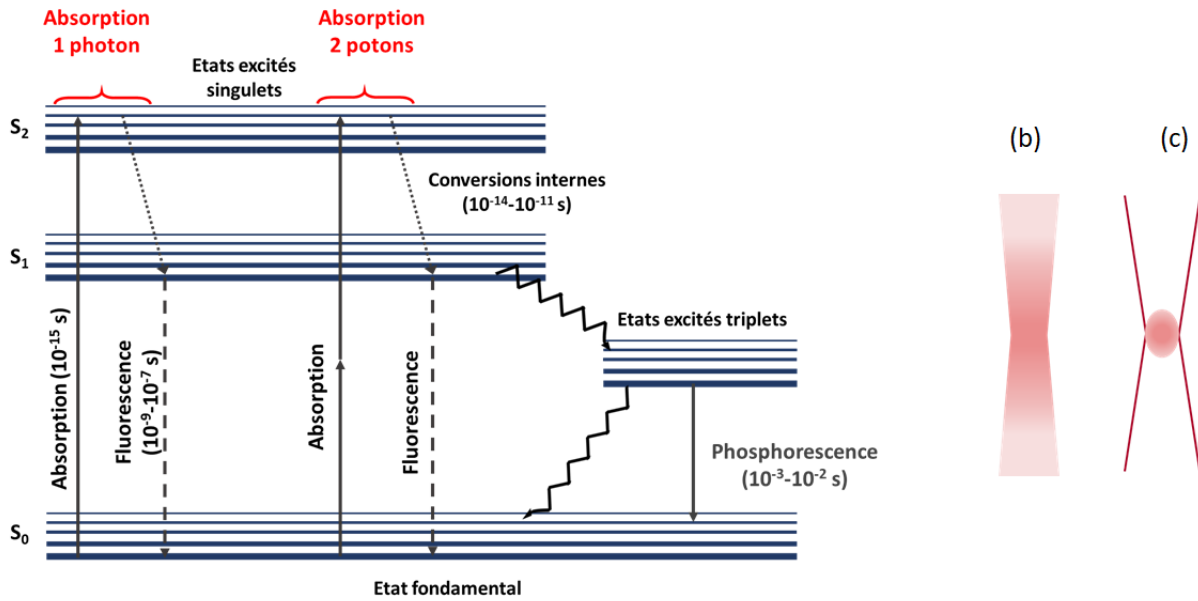


Figure II.2 : (a) Diagramme de Jablonski, (b) localisation de la fluorescence pour de la microscopie à 1 photon et (c) localisation de la fluorescence pour la microscopie à 2 photons / multiphotonique.

II.1.2. Imagerie par génération de la seconde harmonique

La microscopie à génération de seconde harmonique [6] est largement utilisée pour imager des tissus et des cellules vivantes. C'est une technique non linéaire qui consiste, comme évoqué précédemment, à détecter un signal à la fréquence double de celle de la pompe d'excitation [7]. Il est indispensable, dans ce cas, d'étudier des milieux non centrosymétriques et de satisfaire la condition de l'accord de phase pour obtenir un signal fort et cohérent. En biologie, elle permet d'identifier des structures comme les collagènes, positionnés au sein des tissus mais aussi, la cellulose et les myosines.

II.1.3. Imagerie par effet Raman cohérent

La diffusion Raman Anti-Stokes cohérente « CARS » est un processus non linéaire observé par Maker et Terhune en 1965 [8]. Elle combine l'effet Raman et le mélange à 4 ondes, et permet de détecter les liaisons interatomiques d'un milieu par spectroscopie. Dans ce cas, trois ondes électromagnétiques Pompe, Stokes et Sonde de pulsations ω_{pompe} , ω_{Stokes} et ω_{sonde} (égale à ω_{pompe}) interagissent avec le milieu pour engendrer une onde anti-Stokes ayant une pulsation $\omega_{Anti-Stokes} = 2\omega_{pompe} - \omega_{Stokes}$. La somme cohérente des ondes pompe et Stokes va donner naissance à un terme de battement $\Omega = \omega_{pompe} - \omega_{Stokes}$. Si ce terme correspond à la fréquence de vibration de la molécule ($\Omega = \omega_{pompe} - \omega_{Stokes} = \omega_{vibration}$), elle résonne d'une manière cohérente à une amplitude maximale. Par conséquent, une fois l'onde diffusée et collectée, on peut analyser son spectre en fonction du décalage Raman et en déduire les modes vibrationnelles sur une large bande spectrale allant de 0 à 4000 cm^{-1} .

Le décalage Raman (en nombre d'onde) s'écrit tel que :

$$\Delta(cm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda_{pompe}(nm)} - \frac{10^7}{\lambda_{Stokes}(nm)} \quad (II.1)$$

La Figure II.3 montre le diagramme énergétique selon lequel a lieu le processus CARS. Ainsi, le CARS ne s'établit que pour une synchronisation et une superposition des ondes pompe et Stokes. Cet aspect résonnant et cohérent du processus CARS le caractérise par une forte efficacité de conversion.

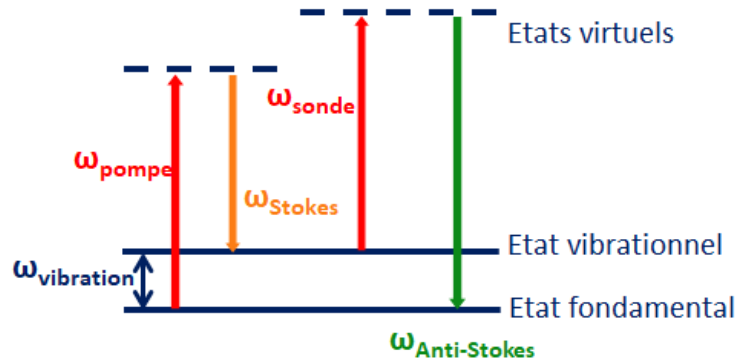


Figure II.3 : Diagramme énergétique du processus CARS.

La polarisation associée à l'onde anti-Stokes dépend de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 (résonante) et des champs excitateurs [9] :

$$P^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes}) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E_{Pompe} E_{Pompe} E_{Stokes}^* \quad (II.2)$$

Ainsi, l'intensité de l'onde anti-Stokes générée s'exprime en fonction de la norme au carré de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 :

$$I_{CARS} \propto |\chi^{(3)}|^2 I_{Pompe}^2 I_{Stokes} L^2 \text{sinc}\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2 \quad (II.3)$$

Avec L la taille longitudinale de l'échantillon.

Si la condition d'accord de phase permet de générer un signal d'une forte intensité, cette condition est souvent non strictement obtenue mais elle est compensée par la faible épaisseur de l'échantillon. D'autre part et contrairement au Raman spontané, le signal CARS émis n'est pas lié seulement à une réponse résonnante vibrationnelle mais aussi à une réponse non résonnante électronique. Cette contribution provient du mélange à 4 ondes électronique et dépend de la partie réelle de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre. En conséquence, la susceptibilité $\chi^{(3)}$ se décompose en deux termes :

- Un terme résonnant $\chi_R^{(3)}$ qui contient l'information Raman lié au modes vibrationnels.
- Un terme non résonnant $\chi_{NR}^{(3)}$ lié à une réponse électronique et non vibrationnelle.

La norme au carré de $\chi^{(3)}$ total s'écrit sous la forme suivante :

$$|\chi^{(3)}|^2 = |\chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}|^2 = |\chi_R^{(3)}|^2 + |\chi_{NR}^{(3)}|^2 + 2\chi_{NR}^{(3)}\mathcal{R}[\chi_R^{(3)}] \quad (\text{II.4})$$

L'intensité CARS s'exprime alors de la manière suivante :

$$I_{CARS} \propto |\chi_R^{(3)}|^2 + |\chi_{NR}^{(3)}|^2 + 2\chi_{NR}^{(3)}\mathcal{R}[\chi_R^{(3)}] \quad (\text{II.5})$$

L'intensité CARS dépend alors de la susceptibilité résonante $\chi_R^{(3)}$, non résonante $\chi_{NR}^{(3)}$ (sans dépendance spectrale) et d'une contribution croisée de $\chi_{NR}^{(3)}$ et de la partie réelle de $\chi_R^{(3)}$ « $\mathcal{R}[\chi_R^{(3)}]$ ». La Figure II.4 présente l'allure de l'intensité CARS totale ainsi que la contribution de chaque terme.

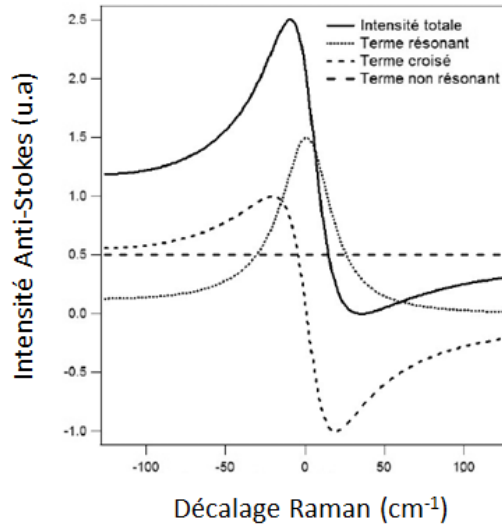


Figure II.4 : Représentation de l'intensité CARS totale et de la contribution des termes résonnant, non résonnant et croisé [10].

En opposition au Raman spontané dont l'intensité est uniquement liée à la partie imaginaire de la susceptibilité, le profil de l'intensité CARS est différent parce qu'il est modifié par la contribution de la partie non résonante. Son profil spectral est alors distordu montrant un maximum décalé vers les bas nombres d'onde et un minimum décalé vers les hauts nombres d'onde.

Cet aspect non résonnant nommé « Bruit de fond non résonnant » constitue une limitation pour la microspectroscopie CARS notamment dans la zone d'empreinte digitale où de nombreuses vibrations se superposent avec le signal parasite ce qui empêche souvent l'identification de raies de faibles intensités. Malgré cela, le CARS présente des avantages importants par rapport au Raman spontané. D'après une étude élaborée en 1974 par R.F. Begley et al., l'avantage du processus CARS s'illustre par une augmentation du signal émis proche d'un facteur 10^5 . Ainsi une discrimination moléculaire dans l'espace, le spectre et sans recours à des marqueurs est

possible [11]. La première mise en place du processus CARS a été réalisée, en microscopie, en 1982 par Ducan et al. [12]. En 1999, Zumbusch et al. ont proposé d'utiliser des sources laser dans le proche infrarouge (NIR) pour réduire le signal non résonnant et obtenir, par la suite, une image avec un faible rapport signal/bruit [13]. À l'aide d'impulsions femtosecondes émises à partir d'un laser Ti:saphir, ils ont réussi à enregistrer une première image d'un échantillon biologique. L'utilisation d'une source de pompe infrarouge proche de $1 \mu\text{m}$ permet l'émission du signal CARS dans une zone s'étendant de 750 nm à $1 \mu\text{m}$, où la fluorescence naturelle des échantillons est moins importante évitant ainsi une superposition avec des émissions parasites [14,15]. On peut également noter que le rayonnement infrarouge est moins énergétique et a moins la capacité à faire monter les particules électroniques vers des niveaux énergétiques hauts ce qui permet de minimiser l'impact du bruit de fond non résonnant et de la fluorescence. Ces caractéristiques placent le CARS comme une technique d'imagerie sans marquage très attrayante. En outre, le CARS a été utilisé pour l'analyse des lipides dans les cellules en regardant les signatures des vibrations CH_2 notamment pour identifier les cellules cancéreuses [13,16,17].

Dans le but de s'affranchir du problème du fond non résonnant, plusieurs configurations de spectroscopie CARS ont été proposées. On peut par exemple citer l'épi-détection (E-CARS) [18] qui consiste à mesurer le signal qui revient vers la source, la détection résolue en polarisation [19], la détection résolue en temps [20], le CARS par interférométrie non linéaire [21]. Au-delà de la volonté de suppression de la partie du signal issue de la conversion non résonnante, on peut également citer, le C-CARS (les faisceaux d'excitation sont contraprogratifs) et l'électro-CARS (CARS couplé à un champ électrique d'excitation). Le forward-CARS « F-CARS » consiste à détecter le signal en transmission et représente le schéma le plus répandu actuellement. C'est d'ailleurs ce processus que je vais utiliser durant ma thèse. Des exemples de ces configurations sont illustrées sur la Figure II.5.

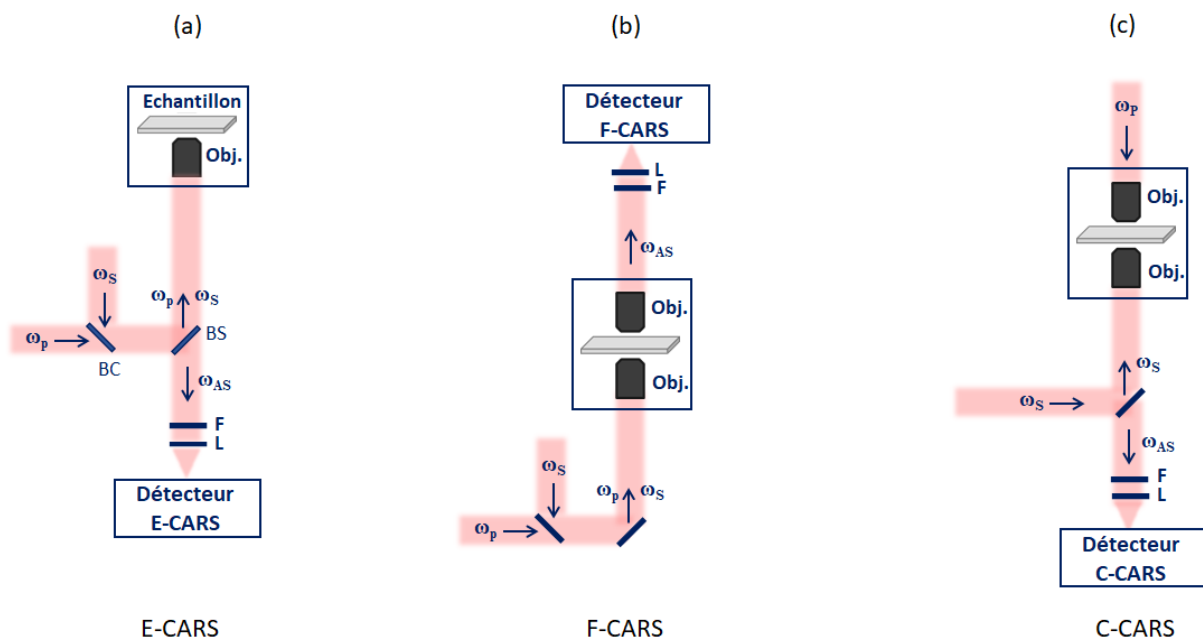


Figure II.5 : Différentes configurations de la technique CARS, (a) Epi-CARS, (b) CARS en transmission et (c) CARS contra-propagatif.

II.1.4. Multiplex-CARS

II.1.4.1. Principe

En microspectroscopie CARS, deux ondes pompe et Stokes monochromatiques sont employées pour détecter un seul mode de vibration. Il est néanmoins possible d'améliorer ce mécanisme afin d'exciter simultanément plusieurs modes vibrationnels ce qui permettrait d'apporter un nombre important d'informations sur la constitution chimique d'objets biologiques étudiés. Dans ce contexte, un nouveau système de microspectroscopie appelé « M-CARS » a été développé par Müller en 2002 [22]. Cette technique est en plein essor depuis une dizaine d'années. Elle est similaire au processus CARS mais en remplaçant l'onde Stokes monochromatique par une onde polychromatique qui, en interagissant avec l'onde pompe, peut exciter divers modes de vibration [23,24]. La mise en place de l'onde Stokes polychromatique est réalisée par l'élargissement spectral, par exemple, dans une fibre PCF de quelques mètres de longueur [25]. Le spectre s'étale alors sur la totalité de la fenêtre de transparence de la silice (soit 350 nm - 2400 nm) avec une gamme utile couvrant les nombres d'onde entre 0 et 4000 cm^{-1} , c'est à dire entre 1100 nm et ~ 1850 nm pour une pompe à 1064 nm.

Il est important de noter que l'onde de pompe initiale, qui aboutit à cet élargissement spectral, est fortement dépeuplée et déformée par les effets non linéaires ce qui empêche de l'utiliser comme onde de pompe, dans le processus M-CARS. Pour résoudre ce problème, l'onde initiale est scindée en deux parties. La première est couplée dans la fibre non linéaire pour la génération de l'onde Stokes large bande, tandis que la seconde est envoyée dans une ligne à retard avant de la recombinaison avec l'onde Stokes. Une synchronisation temporelle et une superposition spatiale sont alors réalisées par l'intermédiaire d'un combineur dichroïque. Le diagramme énergétique présenté dans la Figure II.6 explique les transitions énergétiques du processus M-CARS.

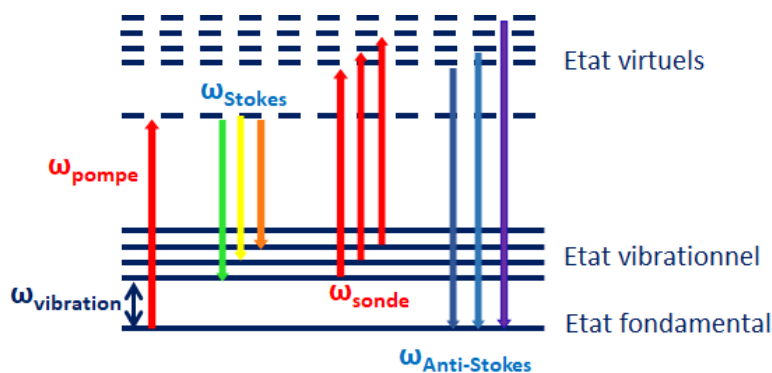


Figure II.6 : Diagramme énergétique du processus M-CARS.

À ce jour, les recherches sur les techniques M-CARS sont toujours en cours avec le développement de nouvelles sources de supercontinuum et pour améliorer les résolutions spectrale/spatiale ainsi que le temps d'acquisition du signal. Le côté quantification des molécules à partir du signal obtenu est également très étudié mais dépend fortement des structures des deux ondes à l'origine de l'intensité CARS.

L'un des défis lié au M-CARS est de réaliser une source de supercontinuum avec des impulsions suffisamment courtes pour ne pas détériorer les échantillons tout en maintenant une synchronisation avec l'onde de pompe. La structure spectro-temporelle de l'onde doit aussi rester homogène ce qui est très difficile car celle-ci est directement liée aux effets non linéaires induits dans le composant à l'origine de l'étalement spectral. L'utilisation d'impulsions femtosecondes/picosecondes avec une fibre microstructurée peut être une solution mais engendre une séparation dans le temps des longueurs d'onde vis-à-vis de l'onde de pompe à cause de la différence de vitesse de groupe [26,27]. De plus, le spectre relativement large de l'impulsion initiale détériore la résolution spectrale du système M-CARS et limite ainsi la détection des raies vibrationnelles.

Dans le but de pallier ces effets de désynchronisation et d'améliorer la résolution spectrale, Okuno et al. ont réussi à développer un système de spectroscopie M-CARS en régime sub-nanoseconde à l'aide d'un laser Nd :YAG à 1064 nm, délivrant des impulsions d'une durée de 1 ns avec une fréquence de répétition de 6,6 kHz. Les premières expériences ont été réalisées dans le domaine du spectre visible. Le faisceau laser est, dans un premier temps, doublé en fréquence (532 nm) par un cristal de LBO [28]. Une partie est utilisée comme onde de pompe et la seconde pour générer l'onde Stokes polychromatique dans une PCF. Le fait d'exciter la fibre en régime de dispersion normal engendre alors un spectre modulé formé de raies Stokes Raman. Néanmoins, les spectres d'échantillons liquides comme le benzène, le toluène et la pyridine ont été obtenus. On peut noter aussi que l'emploi d'une pompe dans le domaine visible (532 nm) favorise le bruit de fond non résonant ainsi que l'émission de fluorescence. Pour améliorer cela, le même système d'imagerie M-CARS a été réalisé dans le proche infrarouge. Il consiste à utiliser une onde fondamentale nanoseconde à 1064 nm qui est monomode longitudinalement et spatialement. Ainsi une excellente résolution spectrale, fixée par l'onde de pompe est obtenue. La structure transverse Gaussienne assure, quant à elle, la résolution spatiale avec la focalisation par un objectif de très grande ouverture numérique. Grâce à ces caractéristiques techniques il a été possible de réaliser une image spectrale de billes de polystyrène ainsi que l'image 2D de cellules BY2 autour de la vibration CH pour un temps d'exposition de 300 ms par pixel [29]. Les résolutions spectrale et spatiale sont respectivement de l'ordre de 1 cm^{-1} et de $1 \mu\text{m}$ ($4.6 \mu\text{m}$ en longitudinal).

En se basant sur ce principe, plusieurs montages M-CARS ont été proposés pour l'imagerie cellulaire avec une amélioration supplémentaire du temps d'acquisition et de l'analyse numérique grâce à la Méthode d'Entropie Maximum MEM [30-32].

Parmi ces études, je peux citer les travaux de thèse d'Erwan Capitaine (2017) qui concernaient la génération de supercontinuum dans différentes fibres optiques microstructurées en utilisant deux durées d'impulsions différentes (1 ns et 60 ps) [33]. Le montage expérimental est présenté dans la Figure II.7 (a), avec un exemple Figure II.7 (b) du spectre M-CARS obtenu sur une large bande pour un échantillon végétal de sapin de Douglas. Les Figure II.7 (c), (d), (e) montrent les images reconstruites sur les modes de vibration à 2989 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} .

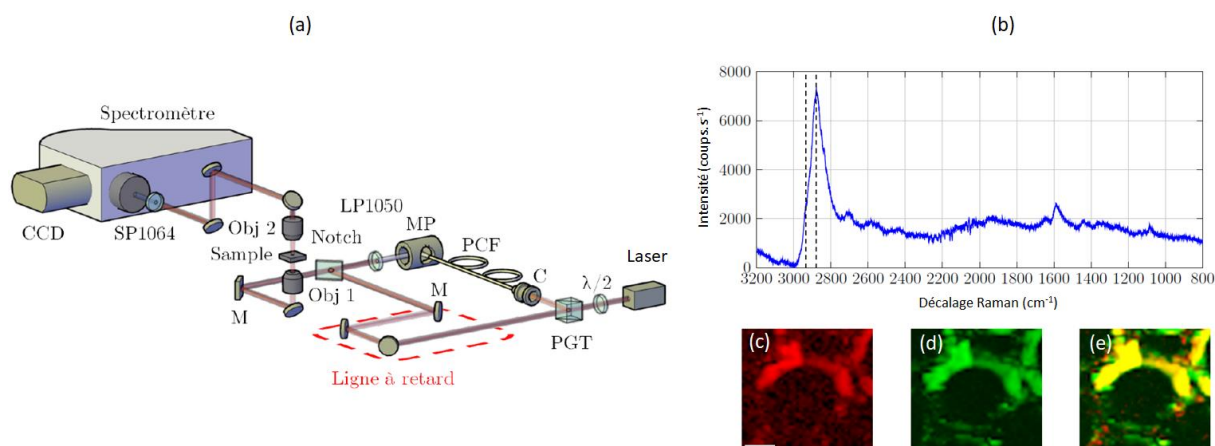


Figure II.7 : (a) Montage expérimental du système d'imagerie M-CARS en régime nanoseconde à partir d'une PCF, (b) spectre M-CARS sur une large bande d'un échantillon de trachéide de sapin de Douglas, (c), (d) et (e) images obtenues à 2898 cm^{-1} , à 1600 cm^{-1} et une superposition des deux modes de vibration respectivement (le jaune représente une zone de recouvrement) [33].

Une autre étude, réalisée en 2019 par T. Guerrenne-Del Bern, a montré l'efficacité de ce même système pour imager les sous-phases de la mitose des cellules HEK293 selon deux modes de vibration différents CH_2 et CH_3 pour une résolution spectrale $< 1\text{ cm}^{-1}$, couplé à une image de fluorescence et une image en lumière blanche [34].

II.1.4.2. Bande spectrale d'intérêt

Lors du processus M-CARS les signaux anti-Stokes sont émis avec des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de la pompe (à 1064 nm ou 1030 nm). On les exprime, comme évoqué précédemment, en nombre d'onde ce qui retranscrit le décalage Raman sur une large bande ($0 - 4000\text{ cm}^{-1}$). Le signal obtenu est la reproduction de l'onde Stokes polychromatique dont chaque point représente un battement avec la longueur d'onde de pompe et cela pour deux contributions différentes i. e. l'une résonnante l'autre non résonnante. Pour bien expliquer ce processus je présente, sur la Figure II.8, un exemple de spectre supercontinuum qui peut être utilisé dans une expérience M-CARS. On distingue la pompe, l'onde Stokes et la zone d'émission anti-Stokes.

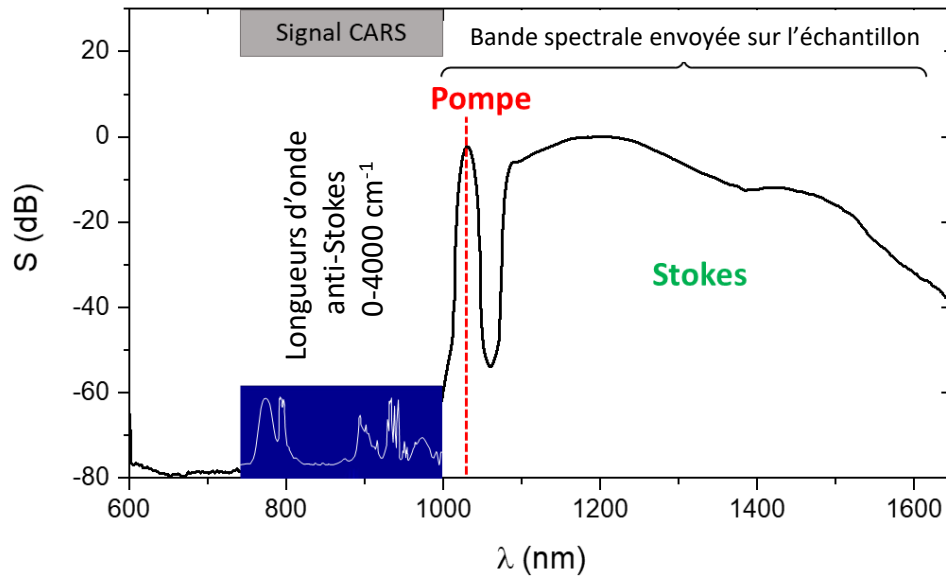


Figure II.8 : Schéma représentatif du spectre supercontinuum utilisé en M-CARS et les longueurs d'onde Stokes et anti-Stokes mises en jeu.

En conséquence, un spectre M-CARS est émis à partir de l'échantillon étudié et exprimé en fonction du décalage Raman. Pour analyser ce spectre et identifier les modes vibrationnels, on peut le diviser en quatre zones d'intérêt (Figure II.9) : une zone d'empreinte digitale, une zone des liaisons doubles, une zone des liaisons triples et une zone comportant les liaisons CH et OH. L'interprétation du spectre est réalisée par identification des raies vibrationnelles en se référant aux bases de données de la littérature actuelle.

Dans la Figure II.9, je présente un exemple qualitatif d'un spectre obtenu sur une large bande couvrant les différents types de liaisons :

- Les liaisons CH et OH : 2500-3800 cm^{-1} .
- Les liaisons triples : 1800-2500 cm^{-1} .
- Les liaisons doubles : 1500-1800 cm^{-1} .
- La zone d'empreinte digitale : 1500-400 cm^{-1} .

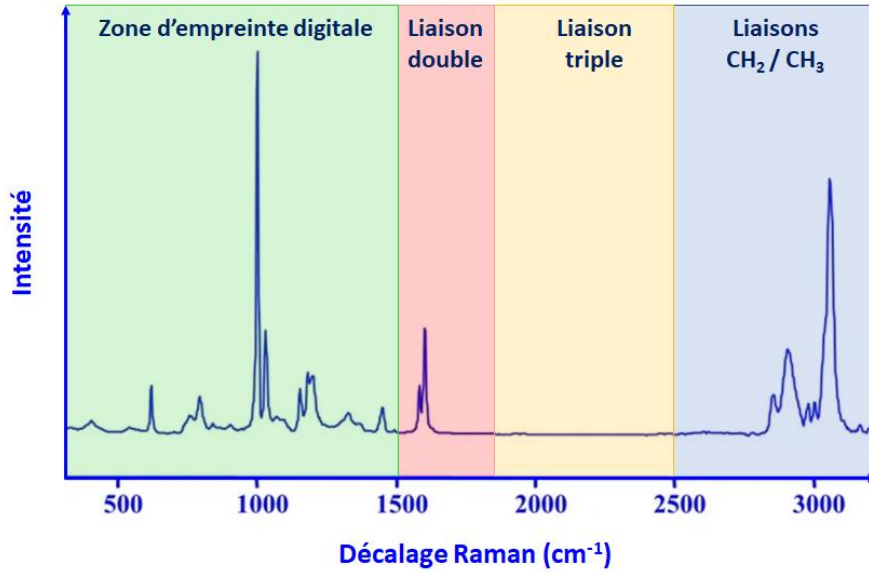


Figure II.9 : Les bandes spectrales d'intérêt d'un échantillon biologique analysé par processus CARS.

II.1.4.3. Méthode d'analyse par entropie maximum

Le signal CARS émis par l'échantillon est composé d'une partie résonnante et d'une partie non résonnante, alors que l'information vibrationnelle n'est liée qu'à la partie imaginaire de la susceptibilité résonnante. Cela nécessite de séparer, par un processus de traitement de données, les deux composantes. Pour cela, on peut utiliser l'analyse numérique appelé 'MEM' (Méthode d'Entropie Maximum) permettant d'isoler la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire résonnante $\Im m[\chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})]$. À partir de cette méthode, Vartiainen et al. ont pu corriger le signal émis et extraire l'information vibrationnelle similaire à celle obtenu par le Raman spontané [28]. Dans notre cas, on peut également utiliser cette méthode, adaptée par Erwan Capitaine et Hideaki Kano et qui a montré toute sa validité dans le traitement numérique des signaux M-CARS [33,35].

L'intensité du signal CARS dépend directement du carré de la norme de la polarisation non linéaire d'ordre 3 et donc du carré de la norme de la susceptibilité $\chi^{(3)}$, comme exprimé dans l'équation (II.6). On définit maintenant le signal CARS de la manière suivante :

$$S(\omega_{Anti-Stokes}) = |\chi^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})|^2 \quad (II.6)$$

De plus, la susceptibilité est composée de deux parties, une partie non résonnante et une résonnante :

$$\chi^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes}) = \chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes}) \quad (II.7)$$

D'autre part, comme la susceptibilité $\chi^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})$ est une composante imaginaire, elle peut être exprimée sous la forme d'une amplitude et d'une phase liées à la fréquence anti-

Stokes. Cela permet d'écrire $\chi^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})$ en fonction de $\sqrt{S(\omega_{Anti-Stokes})}$ et de la phase $\theta(\omega_{Anti-Stokes})$, tel que :

$$\begin{aligned}\chi^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes}) &= |\chi^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})| e^{i\theta(\omega_{Anti-Stokes})} \\ \Rightarrow \chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes}) &= \sqrt{S(\omega_{Anti-Stokes})} e^{i\theta(\omega_{Anti-Stokes})}\end{aligned}\quad (II.8)$$

Etant donné que l'information vibrationnelle recherchée est liée à la partie imaginaire de $\chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})$, alors :

$$\Im[\chi^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})] = \Im[\chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})] \quad (II.9)$$

La susceptibilité $\chi_{NR}^{(3)}$ étant strictement réelle (on néglige les effets de l'absorption non linéaire), on obtient :

$$\begin{aligned}\Im[\chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})] &= \Im[\sqrt{S(\omega_{Anti-Stokes})} e^{i\theta(\omega_{Anti-Stokes})}] \\ &= \sqrt{S(\omega_{Anti-Stokes})} \sin(\theta(\omega_{Anti-Stokes}))\end{aligned}\quad (II.10)$$

En conséquence, la détermination de $\sqrt{S(\omega_{Anti-Stokes})}$ et de la phase $\theta(\omega_{Anti-Stokes})$ permet de déduire $\Im[\chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})]$ et d'identifier l'information vibrationnelle du signal détecté. Pour déterminer ces paramètres, il est indispensable d'appliquer la méthode d'entropie maximale. Selon Vartiainen, le signal CARS est corrigé par la fonction suivante [36] :

$$\begin{aligned}S^{ME}(\omega_{Anti-Stokes}) &= \left| \frac{\beta}{1 + \sum_{k=1}^M a_k e^{i2\pi k \omega_{Anti-Stokes}}} \right|^2 \\ &= \left| \frac{\beta}{A_M(\omega_{Anti-Stokes})} \right|^2\end{aligned}\quad (II.11)$$

Avec β , a_k sont les coefficients « ME » du modèle d'entropie maximum et $A_M(\omega_{Anti-Stokes})$ est un polynôme de degré M. Les coefficients ME sont déterminés en résolvant l'équation suivante à partir d'une matrice de Toeplitz :

$$\begin{pmatrix} C_0 & C_1^* & \dots & C_M^* \\ C_1 & C_0 & \dots & C_{M-1}^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_M & C_{M-1} & \dots & C_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\beta|^2 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (II.12)$$

Les coefficients C_m sont calculés par la transformée de Fourier discrète du signal CARS $S(\omega_{Anti-Stokes})$ et les (*) désignent les termes conjugués :

$$C_m = L^{-1} \sum_{L-1}^{j=0} S(\omega_{Anti-Stokes_j}) e^{i2\pi\omega_{Anti-Stokes_j}} \quad (\text{II.13})$$

Avec L le nombre de décalages Raman.

La méthode MEM permet d'obtenir, à partir de l'équation SME, les coefficients β et a_k . On introduit maintenant A_M avec sa phase ψ :

$$A_M(\omega_{Anti-Stokes}) = |A_M(\omega_{Anti-Stokes})| e^{i\psi(\omega_{Anti-Stokes})} \quad (\text{II.14})$$

Pour obtenir la partie imaginaire de la susceptibilité résonante, on remplace le signal CARS brut par le nouveau signal ajusté qui dépend de $|A_M(\omega_{Anti-Stokes})|$ tel que :

$$\begin{aligned} \chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes}) &= \sqrt{S^{ME}(\omega_{Anti-Stokes})} e^{i\theta(\omega_{Anti-Stokes})} \\ &= \left| \frac{\beta}{A_M(\omega_{Anti-Stokes})} \right| e^{i\theta(\omega_{Anti-Stokes})} \\ &= \frac{|\beta|}{A_M^*(\omega_{Anti-Stokes})} e^{i(\theta(\omega_{Anti-Stokes}) - \psi(\omega_{Anti-Stokes}))} \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

On définit l'erreur de phase telle que : $\varphi(\omega_{Anti-Stokes}) = (\theta(\omega_{Anti-Stokes}) - \psi(\omega_{Anti-Stokes}))$, représentant une différence entre la phase réelle $\theta(\omega_{Anti-Stokes})$ et la phase obtenue par la méthode MEM $\psi(\omega_{Anti-Stokes})$. Le but étant de déduire la phase réelle à partir de $\psi(\omega_{Anti-Stokes})$. Il faut noter ici que $\psi(\omega_{Anti-Stokes})$ et $\theta(\omega_{Anti-Stokes})$ admettent des caractéristiques spectrales similaires et l'erreur de phase $\varphi(\omega_{Anti-Stokes})$ désigne un fond qui varie lentement. En conséquence grâce à la méthode, il est possible de modéliser le signal CARS brut et d'en extraire $\psi(\omega_{Anti-Stokes})$. Dans ce cas le signal est composé de $\theta(\omega_{Anti-Stokes})$ et d'un signal de base. Sa soustraction du signal réel aboutit à une estimation de la partie imaginaire de la susceptibilité résonante. On peut écrire alors :

$$\begin{aligned} \Im[\chi_R^{(3)}(\omega_{Anti-Stokes})] - f(\omega_{Anti-Stokes}) \\ \approx \sqrt{S^{ME}(\omega_{Anti-Stokes})} \sin(\psi(\omega_{Anti-Stokes})) \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

$f(\omega_{Anti-Stokes})$ est une fonction de correction de la ligne de base.

Pour traiter les mesures que j'ai réalisé en M-CARS, le code adapté par Erwan Capitaine et par Hidaki Kano et basé sur le code développé par E.M Vartianien, peut être appliqué aux spectres

brutes obtenus par nos méthodes en utilisant le logiciel MATLAB. Toutefois, je me limiterai dans la suite du chapitre à comparer les spectres bruts.

II.1.5. Electro-CARS

L'électro-CARS consiste à coupler un générateur électrique continu ou pulsé au processus CARS ou M-CARS pour exciter des échantillons et analyser les effets induits sur le spectre vibrationnel ; en d'autres termes regarder l'impact des ondes électriques sur les molécules. Ce genre d'expérience a, par exemple, été testé à l'Institut Gustave Roussy en collaboration avec l'ONERA pour interpréter l'effet d'une onde pulsée électrique sur des cellules [37] et plus particulièrement sur les membranes pour étudier l'électroperméabilisation membranaire [38]. On peut également citer les travaux de Farid El Bassri et ceux d'Erwan Capitaine qui ont développés un système M-CARS assisté par des champs statiques en régimes continu et pulsé sans toutefois avoir une synchronisation avec l'analyse CARS réalisée en régime nanoseconde [33,39]. Dans le même cadre, le couplage de sondes optique et électrique a été employé pour identifier les propriétés des champs électriques et de décharges magnétiques lors de l'émission d'un plasma à pression atmosphériques [40] ainsi que pour étudier l'orientation des molécules des cristaux liquides [41].

En biologie, comme nous allons le voir dans le chapitre III, l'application du champ électrique pulsé aux cellules provoque des effets sur les membranes mais aussi sur les organites intracellulaires et sur les lipides constitués de liaisons CH. On peut aussi noter que le CARS a permis de caractériser le comportement de l'eau dans des cellules exposées à un champ électrique pulsé [37]. Grâce au système utilisé (en régime ns ou ps), il est alors possible de détecter les modifications induites sur les molécules en relevant la réponse vibrationnelle modifiée par le champ électrique à une échelle temporelle courte. La grande difficulté de ce système pompe-sonde électrique-optique est la double réponse qui est reliée, d'une part aux effets physiques qui apparaissent et disparaissent très rapidement à une échelle qui varie de quelques dizaines de femtosecondes (Ex : Variation de l'absorption) à quelques nanosecondes (Modification de la fluorescence de molécules). D'autre part, la réponse biologique qui est très lente s'étale de quelques millisecondes à plusieurs minutes ou heures. Il est important de noter que la réponse biologique lente dépend directement des réponses rapides électronique et moléculaire et que la compréhension des phénomènes ne peut se faire qu'en mesurant et confrontant les deux contributions. Dans ces conditions, une synchronisation entre les champs est requise. Celle-ci est d'autant plus difficile à obtenir que leur durée est courte.

L'objectif de ce manuscrit est de développer un système innovant simplifié permettant d'exciter des échantillons biologiques par des impulsions électriques picosecondes synchronisées avec les ondes optiques de même durée. Dans le cas des travaux réalisés à l'Institut Gustave Roussy mais aussi à XLIM avec les thèses de Farid El Bassri et de Erwan Capitaine, aucune synchronisation n'avait été mise en place. Ils ont alors considéré que le champ électrique extérieur E appliqué à l'échantillon pouvait modifier le mélange à quatre ondes qui est à l'origine du processus CARS (Figure II.10).

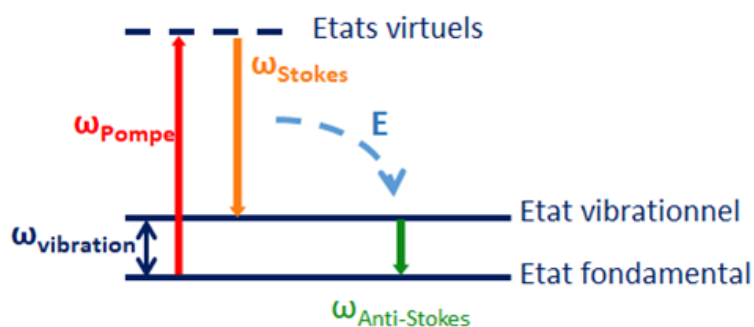


Figure II.10 : Diagramme énergétique représentant l'électro-CARS (E le champs électrique appliqué).

À l'aide du système M-CARS, ils ont montré que la stimulation d'un échantillon de paraffine liquide par un champ électrique pouvait changer la polarisabilité des molécules et ainsi modifier leur orientation. Ils ont noté que l'intensité du signal CARS transmis dépendait non seulement de l'amplitude du champ électrique appliqué mais aussi de la polarisation des faisceaux pompe et Stokes [42]. Sur la Figure II.11, je présente un exemple de résultat obtenu par Erwan Capitaine qui montre l'évolution de l'intensité du signal CARS en fonction du champ électrique appliqué.

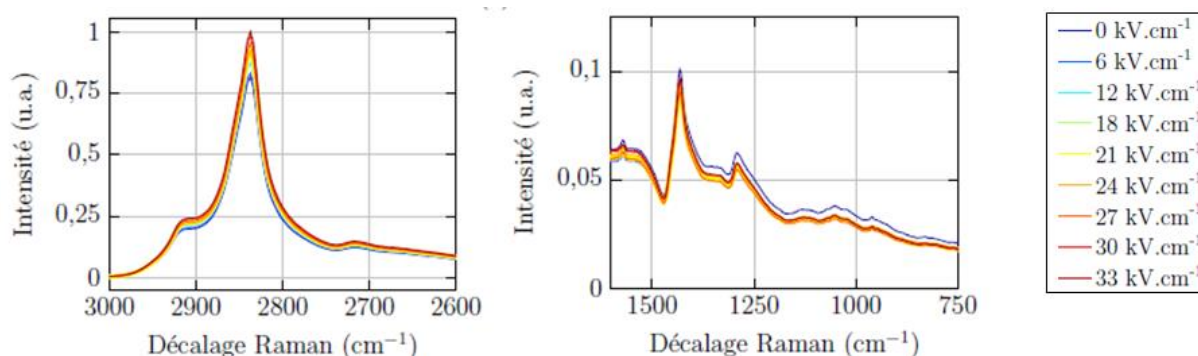


Figure II.11 : Evolution de l'intensité M-CARS émise dans deux bandes spectrales d'un échantillon de paraffine en fonction de la tension électrique continue appliquée [42].

Bien que la génération de la seconde harmonique ne se produise que dans des milieux non-centrosymétriques et sous condition d'un accord de phase, ils ont observé un doublage de fréquence à 532 nm lors de la stimulation électrique. Cela signifie une contribution de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ qui se crée par le champ électrique et qui se rajoute à la susceptibilité $\chi^{(3)}$ [42].

D'autre part, il a été possible de détecter l'impact d'un champ électrique pulsé (durée d'impulsion égale à 4,2 ns pour une fréquence de récurrence de ~ 30 kHz) par M-CARS. C'est le travail de Farid El Bassri qui a mis en évidence un décalage du signal M-CARS correspondant au mode d'élongation symétrique de la liaison CH d'un échantillon de DMSO. Ce décalage variait aussi en fonction de l'amplitude de l'impulsion [39]. La difficulté d'analyse, dans ce cas, réside dans la mesure du temps de réponse de l'échantillon afin de séparer les effets purement électroniques des phénomènes, moléculaires et thermiques.

Par conséquent, ces résultats constituent le point de départ de mon travail qui a consisté à synchroniser les champs électrique et optique tout en faisant évoluer la dynamique de

génération des ondes électriques vers le régime picoseconde. J'ai également étudié différentes manières d'engendrer la composante Stokes du processus M-CARS et proposé un nouveau schéma expérimental simplifié sans ligne à retard.

II.2. Etat de l'art de la génération du supercontinuum

La mise en place des systèmes M-CARS nécessite le développement de sources supercontinuum engendrant des spectres ultra-larges qui couvrent la gamme des longueurs d'onde Stokes utilisables en CARS (par exemple de 1.1 μm à 1.8 μm pour une onde de pompe à 1064 nm). Depuis sa première démonstration par Alfano et Shapiro en 1970 [43], l'élargissement spectral est devenu un des défis scientifiques dans le domaine de l'optique. Le but étant l'optimisation des caractéristiques spatiales et spectro-temporelles du rayonnement large bande, et cela au regard des applications visées. Ainsi, de multiples expériences ont été élaborées mettant en jeu différents régimes de pompage, de nombreux matériaux et guides, et de nombreux effets physiques liés aux susceptibilités linéaires et non linéaires.

Dans cette partie, je vais présenter un état de l'art succinct de la génération du supercontinuum dans les milieux massifs, les liquides, les gaz et les fibres optiques. Mon but dans cette partie n'est pas de faire une bibliographie exhaustive sur la génération de supercontinuum mais de donner les principales règles physiques pouvant donner lieu à ces faisceaux polychromatiques. La majeure partie des références que je vais citer sont mentionnées dans le livre d'Alfano sur la génération de supercontinuum [44], dans l'article de John Dudley de 2006 [25], qui fait référence dans le domaine, ainsi que dans la revue publiée par A. Dubietis en 2017 [45].

II.2.1. Génération du supercontinuum dans les milieux massifs, les liquides, les gaz

- *Les milieux massifs*

Le premier élargissement spectral effectué par Alfano et Shapiro, a été obtenu en excitant un verre de borosilicate (BK7) avec un faisceau laser impulsionnel picoseconde, doublé en fréquence, de longueur d'onde égale à 530 nm. Le spectre s'étalait de 400 nm à 700 nm. Différents élargissements spectraux, en régime picoseconde, succèdent à cette démonstration dans des cristaux non linéaires et dans des verres. À cette époque, ils expliquaient ce phénomène par un mélange d'effets non linéaires dans les domaines spatial et temporel, notamment avec l'automodulation de phase et la formation de filaments dans le milieu [46]. Plus tard, Yu et al., ont montré la génération d'un spectre large allant de 700 nm à 1600 en injectant des impulsions picosecondes dans le domaine infrarouge (à 1060 nm) dans un cristal de bromure de potassium KBr [47]. D'autres cristaux comme le GaAs, le AgBr, le ZnSe, et le CdS, ont été employés pour la génération d'un spectre supercontinuum entre 3 μm et 14 μm et en utilisant des impulsions intenses émises par un laser à CO₂ à 9,3 μm [48]. Une autre expérience réalisée en 1994 a montré l'étalement d'un spectre entre 460 nm à 700 nm grâce à l'excitation d'un cristal de type Al₂O₃ par une onde au SH issue d'un laser Ti : Saphir à 400 nm [49,50]. Des années plus tard, Salimina et al., ont focalisé leurs travaux sur la génération d'un spectre large dans la silice et ont obtenu un spectre qui s'étendait de 390 nm à 1000 nm [51]. En 2005, ils ont réussi à injecter, dans la silice, des impulsions d'une durée de 45 fs à 1,5 μm ce qui a conduit à un élargissement spectral de 450 nm à 1700 nm [52]. Dans tous ces travaux, la matière était excitée en régime

normal de dispersion. Ainsi les effets physiques à l'origine de ces élargissements étaient l'effet Kerr optique et l'effet Raman. La génération de continuum était principalement basée sur l'automodulation de phase, la génération paramétrique par mélange à quatre ondes (Ex : troisième harmonique obtenu en régimes d'accord de phase colinéaire ou non colinéaire) et sur le Raman stimulé [44].

Durant ces dernières années, un grand nombre de cristaux intégrant soit une nouvelle formulation chimique soit une structuration spatiale de leur indice linéaire est apparu, ce qui a fortement élargi la base des matériaux dédiés à la génération de supercontinuum. De plus, des régimes non linéaires mélangeant les susceptibilités $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ ont été étudiés. Les milieux non-centrosymétriques offrent une particularité supplémentaire avec une contribution forte des effets quadratiques (citons par exemple : le niobate de lithium à inversion périodique des domaines ferroélectriques (PPLN) et le β -borate de baryum (BBO)). Ainsi, il a été démontré des élargissements notables dans l'infrarouge, le visible et l'UV avec différentes conditions d'accord de phase [53-59].

En 2018, des démonstrations numériques et expérimentales sur la production d'un spectre large qui s'étendait de 1,1 μm à 2,7 μm ont été publiées. Elles étaient basées sur un cristal de phosphate de titanyl et de potassium périodiquement modifié (PP-KTiPO₄). Cet élargissement est accompagné d'une autocompression temporelle importante favorisant la mise en place d'un supercontinuum. La conception appropriée du réseau a permis d'obtenir une forte non-linéarité Kerr négative, ce qui a conduit à un élargissement spectral drastique dans le régime normal de dispersion, où la pompe a été initialement lancée [60]. Il est aussi possible d'engendrer un supercontinuum infrarouge en pompant à la limite du spectre visible (700-800 nm) dans les guides d'onde à inversion périodique des domaines ferroélectriques [61].

Les cristaux à structure centrosymétrique sont également largement utilisés pour la génération de supercontinuum en exploitant uniquement la non-linéarité cubique. Dans ces conditions, le spectre est élargi grâce à l'automodulation de phase et à des conversions paramétriques à quatre ondes. M. Lio et al. ont utilisé des verres fluorés, en tellure et en lanthane pour engendrer des spectres de 0,2 μm à 8 μm , du visible à 6 μm et de 0,4 μm à 2,8 μm [62-64]. D'autre part, le cristal d'Yttrium Aluminium Garnet (YAG) a montré qu'il était un excellent candidat pour la génération de supercontinuum grâce au phénomène de filamentation qui permet l'émission d'ondes coniques dans les domaines visible et infrarouge [65]. En 2017, un spectre couvrant la bande 500 nm - 950 nm est engendré grâce à l'injection d'impulsions de 3 ps à 1030 nm dans un cristal de YAG [66]. En 2018, Cheng et al. ont démontré expérimentalement qu'il était possible d'exciter le YAG en régime anormal avec une longueur d'onde de 2,05 μm . Ils ont obtenu un spectre ultra-large allant de 500 nm à 3,5 μm [67].

Dans le Tableau II.1, j'ai rassemblé quelques exemples des cristaux utilisés pour la génération de SC sous différentes conditions.

Année	Cristal	Longueur d'onde de pompage λ_p	Bande spectrale	Référence
2012	LN	1300 nm	850 nm-2,5 μm	[68]
2015	PPLN	1064 nm	300 nm-1350	[59]
2017	YAG	1030 nm	500 nm-950 nm	[28]
2018	YAG/Yb-doped YAG/ Nd-doped YAG	800 nm	450 nm-1050 nm	[65]
2018	KTiPO ₄	1,52 μm	1,7 μm -2,7 μm	[60]
2018	YAG	2,05 μm	500 nm-3,5 μm	[67]
2019	Silicium	3,52 μm -3,7 μm	2,7 μm -5,7 μm	[69]
2021	YAG	1,2 μm -2 μm	0,2-1,6 μm	[70]

Tableau II.1 Tableau récapitulatif des cristaux centrosymétriques et non-centrosymétriques utilisés pour la génération de supercontinua sur les dernières dix années.

- ***Les milieux liquides***

Les liquides constituent également un milieu pour l'élargissement spectral. En 1972, Alfano et Shapiro ont observé un élargissement spectral dans les liquides comme le tétrachlorométhane (CCl₄), l'azote liquide (N) et l'argon liquide (Ar) grâce à l'effet de l'automodulation de phase [71]. Ils ont utilisé des impulsions doublées en fréquence à 530 nm, délivrée par un laser à 1060 nm, pour pomper les milieux liquides. À travers l'azote, ils ont obtenu un spectre d'une bande comprise entre 470 nm et 600 nm. Dans la même année, Werncke et al. ont montré un élargissement spectral qui s'étalait entre 320 nm et 910 nm à partir d'un échantillon d'eau traversé par des impulsions picosecondes à une longueur d'onde de 694 nm [72]. D'autres études ont été faites plus tard en utilisant des impulsions optiques d'une durée égale à 500 fs pour pomper de l'eau, de l'eau lourde « oxyde de deutérium » (D₂O), de CCl₄, du benzène et du disulfure de carbone (CS₂) [73].

- ***Les milieux gazeux***

La génération de supercontinuum peut aussi avoir lieu dans des milieux gazeux. Cela a été démontré par Corkum et al. en 1986 [74]. Les milieux gazeux peuvent être l'argon, le dioxyde de carbone et le xénon. Plus tard, en 2000, Kasparian et al. ont obtenu un élargissement spectral dans l'air sous une pression atmosphérique augmentée. Ils ont utilisé des impulsions femtosecondes à 800 nm avec des puissances crêtes de l'ordre du TW permettant ainsi d'engendrer un spectre avec une bande spectrale allant de 300 nm à 4500 nm [75].

II.2.2. Génération du supercontinuum dans les fibres optiques

L'élargissement spectral dans les fibres optiques est directement lié à l'effet Kerr et au régime de dispersion dans lequel se propage la lumière. Dans le cas du régime normal de dispersion ($\lambda_{\text{pompe}} < \lambda_{\text{ZDW}}$), c'est l'automodulation de phase et la diffusion Raman stimulée qui contribuent à l'élargissement spectral sous forme de raies discrètes. Le spectre est alors principalement développé vers les hautes longueurs d'onde. Dans le régime de dispersion anormal ($\lambda_{\text{pompe}} > \lambda_{\text{ZDW}}$), l'automodulation de phase et l'instabilité de modulation favorisent l'apparition des effets solitoniques. Le gain Raman permet alors une alimentation de l'extension du spectre. Le développement de ces impulsions très courtes favorise la création d'ondes dispersives pouvant alimenter le spectre dans le régime dispersif normal (domaines visible ou infrarouge en fonction de la position du ZDW). Enfin, la génération de mélanges paramétriques à quatre ondes est particulièrement importante et permet également une alimentation du spectre dans les domaines visible (anti-Stokes) et infrarouge (Stokes). Ceux-ci sont généralement obtenus par un accord de phase avec pompage prêt du ZDW de la fibre. Dans ces conditions, le choix de la longueur d'onde d'excitation, de la structure de la fibre, et de la nature du milieu, permettent d'ajuster et de contrôler le profil du spectre. Le domaine temporel de pompe est également un paramètre très important, et cela dans des structures qui peuvent comporter un ou plusieurs centaines de modes spatiaux. Il faut noter que la génération de supercontinuum peut être bien plus complexe à interpréter que les simples explications que j'ai données dans ce paragraphe. Pour plus de détails je recommande la lecture des deux ouvrages suivants Alfano [44] et Dudley [25].

La 1^{ère} observation de la génération de supercontinuum dans les fibres standards date de l'année 1976, quand Lin et Stolen ont obtenu un spectre qui s'étalait sur une bande comprise entre 440 nm et 630 nm dans une fibre de 19,5 m de longueur et pompée avec des impulsions de 10 ns, avec une longueur d'onde égale 440 nm [76]. Plus tard, Baldeck et Alfano ont proposé les fibres multimodes pour la génération d'un supercontinuum. Ils ont utilisé une fibre de 15 m avec des impulsions de 25 ps à une longueur d'onde de 532 nm [77]. Cela a abouti à un spectre qui s'étendait de 460 nm à 700 nm grâce à l'effet Raman stimulé. Plus récemment, en 2016, il a été démontré que le pompage d'une fibre multimode à gradient d'indice à 1064 nm pouvait engendrer un élargissement de spectre allant de 350 nm à 1650 nm pour des puissances crêtes comprises entre 11 kW et 45,2 kW tout en préservant une structure quasi-gaussienne du faisceau en sortie [78].

Depuis leur invention en 1996, les fibres microstructurées (PCF) interviennent d'une manière remarquable et importante dans la génération du supercontinuum [79]. Les principaux avantages des PCFs résident d'une part, dans leur fort confinement de la lumière, favorisant l'aspect non linéaire et d'autre part, dans la modification de la position du ZDW permettant un pompage optimal en fonction du profil de spectre recherché. Ranka et al. ont démontré, pour la première fois, un élargissement spectral à travers une PCF de 75 cm de longueur en utilisant l'automodulation de phase et la diffusion Raman [80]. Cette fibre a été excitée par des impulsions de 100 fs à 790 nm, donnant naissance à un spectre allant de 390 nm à 1600 nm. Plus tard, d'autres groupes ont démontré des supercontinua couvrant la totalité de la bande spectrale de la silice en pompant avec des impulsions picosecondes et nanosecondes [81]. Les

travaux dans ce domaine sont toujours en cours d'évolution et les chercheurs visent à optimiser les conditions d'injection et le profil spectral [25,82,83].

Après cette bibliographie succincte, je vais maintenant présenter mon travail de recherche qui a consisté à réaliser des continua entre 1 μm et 2 μm dans le but de les utiliser dans un système M-CARS.

II.3. Génération de supercontinuum pour la mise au point d'un système M-CARS picoseconde sans ligne à retard

Actuellement, le multiplex-CARS est principalement mis en œuvre à travers l'utilisation de fibres optiques microstructurées. De plus, les durées d'impulsions sont longues (> 50 ps) afin de minimiser les effets chromatiques de la fibre optique sur les deux ondes utilisées dans cette méthode d'imagerie. En effet, l'onde pompe utilisée, dans un premier temps, pour générer l'onde Stokes, est généralement déplétée et déformée temporellement à cause de la diffusion Raman stimulée. Ainsi son utilisation pour assurer, dans un second temps, la conversion par mélange à quatre ondes CARS est compromise. Les ondes pompe et Stokes sont alors séparées avant la génération de supercontinuum pour préserver cette première et pour permettre une synchronisation des impulsions au niveau de l'échantillon après avoir fait propager l'onde pompe dans une ligne à retard compensant la propagation dans la fibre. On peut, par exemple, remarquer sur la Figure II.12 que l'onde qui est à l'origine du supercontinuum est fortement déformée et vidée de son énergie en son centre. L'énergie est transférée depuis la pompe vers les longueurs d'onde Stokes (dans le proche infrarouge) [84]. Ces résultats sont obtenus par le pompage d'une PCF (d'une longueur de 7 m) par des impulsions de 950 ps à 1064 nm et avec une puissance de 11,6 kW. En conséquence, la déformation et la déplétion du profil de l'impulsion limite son emploi direct en M-CARS par manque d'énergie indispensable au processus CARS. J'ai donc cherché à réaliser une source supercontinuum dans un matériau non linéaire différent d'une fibre optique monomode et en utilisant des impulsions beaucoup plus courtes que la nanoseconde. Pour cela, trois types de supercontinua, pouvant engendrer un signal M-CARS sans avoir recours à une séparation des ondes pompe et Stokes, sont mis au point. Le montage M-CARS qui doit être mis en place est présenté dans la Figure II.13 (b).

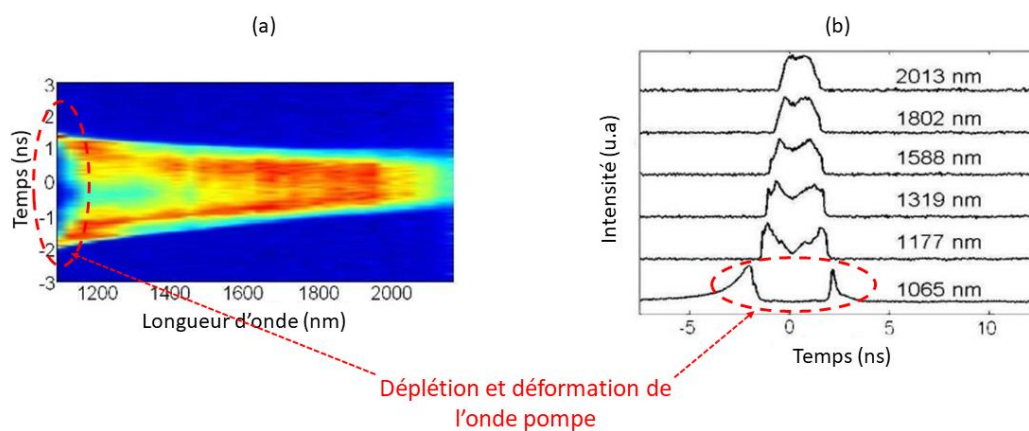


Figure II.12 : (a) Etude spatiotemporelle du spectre SC généré à partir d'une PCF, et (b) Profils temporels de l'impulsion optique pour chaque composante spectrale du supercontinuum [84].

Dans ce but, j'ai utilisé un cristal quadratique (PPLN), un cristal à structure cubique dopé (Nd^{3+} : YAG) et une fibre multimode à gradient d'indice (50/125 GRIN). Dans ce cas, les ondes pompe et Stokes sont directement synchronisées à la sortie du milieu, ce qui simplifie fortement le système d'imagerie M-CARS (Figure II.13 (b))

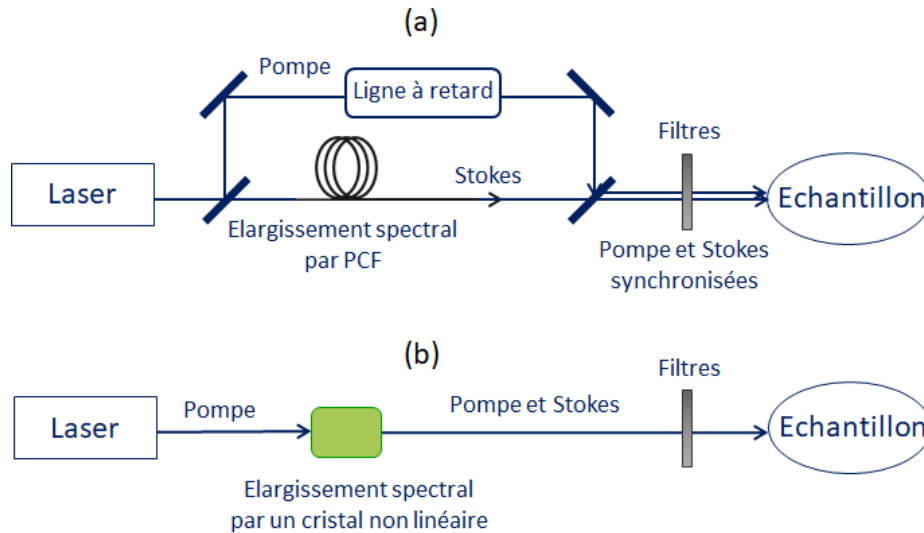


Figure II.13 : (a) Montage expérimental actuellement utilisé en M-CARS, et (b) Nouveau montage utilisant des cristaux non linéaires pour la génération de supercontinuum.

II.4. Multiplex-CARS avec un cristal PPLN

II.4.1. Génération de supercontinuum dans un cristal de PPLN

La première méthode que je présente est basée sur la génération d'un spectre ultra-large à partir d'un cristal non centrosymétrique en configuration de quasi-accord de phase « le PPLN » grâce à un mélange des non-linéarités d'ordre 2 et 3. Je montre tout d'abord, les mécanismes de l'élargissement spectral et son évolution en fonction de plusieurs paramètres initiaux comme la polarisation, la puissance ... Enfin, je montre une validation de la méthode à travers des mesures sur des échantillons comme la paraffine, le méthanol ainsi que la réalisation d'images de billes de polystyrène et de papier.

II.4.2. Dispositif expérimental

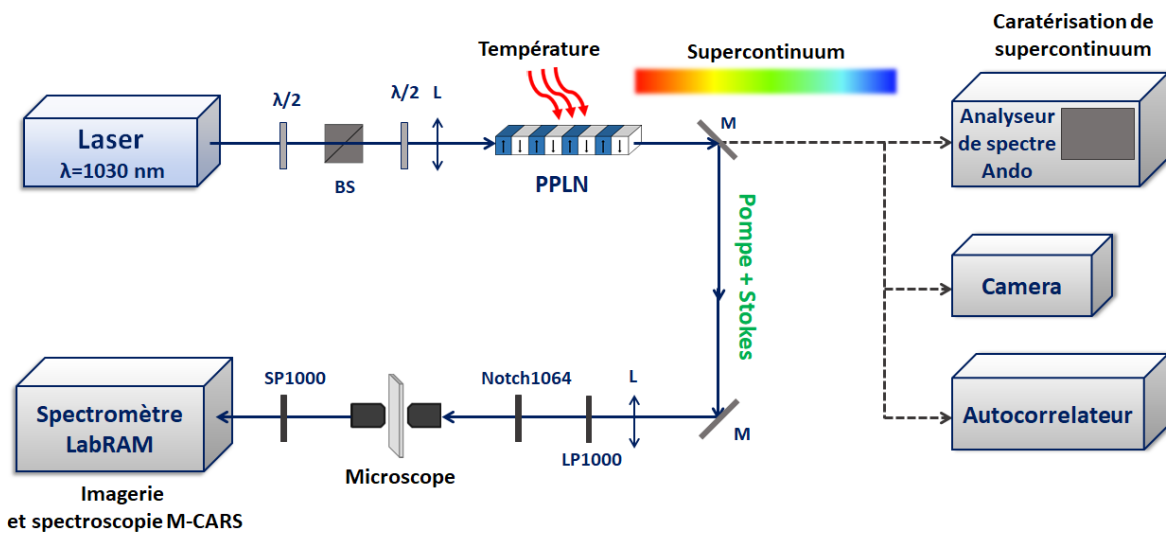


Figure II.14 : Montage expérimental du système M-CARS en transmission sans ligne à retard : Laser accordable à 1030 nm, $\lambda/2$: lame demi-onde, BS : beam splitter, L : lentille, PPLN : Periodically Poled Lithium Niobate, M : miroir métallique, LP1000 : filtre passe-haut 1000 nm, Notch 1064 nm, objectifs de microscope x60, SP : filtre passe-bas 1000 nm, spectromètre LabRAM de chez HORIBA couplé à une caméra CCD et un analyseur de spectre Ando.

La Figure II.14 représente le montage expérimental mis en place pour la génération de supercontinuum et pour réaliser les mesures M-CARS. Le cristal PPLN, d'une longueur de 20 mm, est excité par un laser à 1030 nm (Spark laser, Diadem), accordable en durée d'impulsion (de 250 fs ($\Delta\lambda \sim 10$ nm) jusqu'à 100 ps ($\Delta\lambda \sim 10$ nm)) et en fréquence de répétition (jusqu'à 2 MHz). Il est important ici de noter que l'accordabilité de la durée de l'impulsion est obtenue par une ligne dispersive qui va engendrer une dérive de la phase spectrale. Les impulsions picosecondes ne sont donc pas du type « Fourier transform » c'est-à-dire qu'elles ont un spectre plus large que le spectre nécessaire pour obtenir une impulsion picoseconde. Cette condition d'excitation est très différente de celle utilisée dans les expériences de Krupa et al. [59] qui avaient des impulsions strictement « Fourier transform - $\Delta t \cdot \Delta \nu \sim 0.44$ ». Deux lames $\lambda/2$ et un cube polariseur sont placés avant le cristal pour contrôler l'énergie et la polarisation du faisceau optique. Il est ensuite focalisé dans le cristal avec un diamètre à mi-hauteur d'environ 100 μm , ce qui implique que le faisceau laser se propage avec un terme de diffraction notable au sein du PPLN. À la sortie de celui-ci, le supercontinuum est divisé en deux voies. La première est utilisée pour analyser le spectre supercontinuum. La deuxième voie est utilisée pour réaliser une expérience M-CARS. Le faisceau traverse un filtre passe-haut LP1000 nm pour supprimer la partie visible du supercontinuum qui se superpose avec l'onde anti-Stokes. Le filtre Notch 1064 nm, légèrement incliné, sert à réduire la largeur spectrale de l'onde pompe pour obtenir une bonne résolution spectrale. Le faisceau est focalisé au niveau de l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope x60 (Olympus LUMFLN60XW) puis collecté par un autre objectif x60 (Nikon S Plan Fluor ELWD 60x). Le signal émis est filtré par un filtre passe-bas SP1000 nm et analysé par un spectromètre LabRAM de chez HORIBA.

II.4.3. Génération de supercontinuum en régime $\chi^{(2)}$

La structure périodique du PPLN (type quasi-accord de phase) est employée pour obtenir une efficacité maximum de la génération de la seconde harmonique dans le cas où $\Delta k = 0$. Pourtant, des études ont démontré qu'il était possible d'élargir le spectre grâce à une excitation optique infrarouge en régime de désaccord de phase. C'est un processus non linéaire complexe dû à un couplage entre les ondes fondamentale et harmonique qui entraîne des déformations dans les domaines spatial, spectral et temporel [59]. Dans mon travail, j'ai étudié l'évolution du profil spectral pour qu'il soit applicable à un système M-CARS sans ligne à retard. Dans un premier temps, le PPLN est pompé par un faisceau optique avec une polarisation à 0° (c'est-à-dire une polarisation permettant d'obtenir la génération paramétrique à trois ondes), pour une durée d'impulsion égale à 30 ps et une fréquence de répétition de 30 kHz. La puissance moyenne est égale à 700 mW ce qui équivaut à une puissance crête de 0,77 MW.

II.4.3.1. Impact de la température du PPLN

Dans un premier temps, la température du PPLN est modifiée progressivement et l'évolution du spectre est enregistrée comme montré sur la Figure II.15 (a). Pour une température de 41°C , c'est-à-dire à l'accord de phase, on observe la génération de second harmonique à 515 nm mais aussi un élargissement de l'onde pompe à 1030 nm. Celui-ci augmente avec la puissance initiale est peut atteindre, comme montré sur la Figure II.15, plus de 250 nm de large (@-60 dB) pour 0.77 MW de puissance crête. De manière symétrique, le spectre de l'onde harmonique est également élargi pouvant s'étendre entre 460 nm et 590 nm (@-60 dB). Cet effet d'élargissement spectral, engendré par la non linéarité d'ordre deux, est initié par le spectre non monochromatique de l'impulsion et par la puissance de pompe qui est suffisamment forte pour entretenir un effet de cascade entre les ondes fondamentale et harmonique. En d'autres termes, on peut considérer que le spectre large de l'onde initiale ne se propage pas totalement à l'accord de phase ce qui permet d'obtenir un effet de conversion en aller et retour (cascading) entre les spectres visible et infrarouge [59]. Cet effet est très connu et a largement été utilisé dans le passé pour décrire des propagations solitoniques [85] et peut se comprendre de la manière suivante : pour une onde fondamentale ne se propageant pas à l'accord de phase, la génération de second harmonique est obtenue strictement à la fréquence double (1030 nm \rightarrow 515 nm). Par contre, le chemin inverse n'est pas identique et une onde à la fréquence double peut être transformée en une onde proche de l'onde fondamentale avec un décalage qui dépend de l'accord de phase (effet Oscillateur Paramétrique Optique [86]). Ainsi un grossissement du spectre peut être obtenu par «cascading » [59].

Au-dessous de 41°C , c'est-à-dire pour un régime de désaccord de phase favorisant un processus de défocalisation des ondes (désaccord de phase négatif), le spectre est très peu impacté. En revanche, au-dessus de 41°C , c'est à dire pour un désaccord de phase favorisant l'autofocalisation spatiale et temporelle (désaccord de phase positif) [85], le spectre continue à s'étendre avec une augmentation progressive de sa modulation. La Figure II.15 (b) illustre le spectre obtenu pour une température de PPLN égale à 200°C et qui couvre une bande allant de 400 nm à 1500 nm. Sur la Figure II.15 (b) est présentée également une comparaison des deux spectres obtenus dans les mêmes conditions mais à deux températures différentes 41°C (accord de phase) et 200°C (désaccord de phase positif). Nous constatons aussi que l'impact du

désaccord de phase conduit à la génération de nouvelles longueurs d'onde sur une large bande autour de 515 nm. De plus, la largeur de l'onde pompe diminue de 150 nm par rapport au cas de l'élargissement à l'accord de phase ($T = 41^\circ\text{C}$). Cela permet également de confirmer l'implication principale de la non linéarité d'ordre 2 qui évolue avec la température.

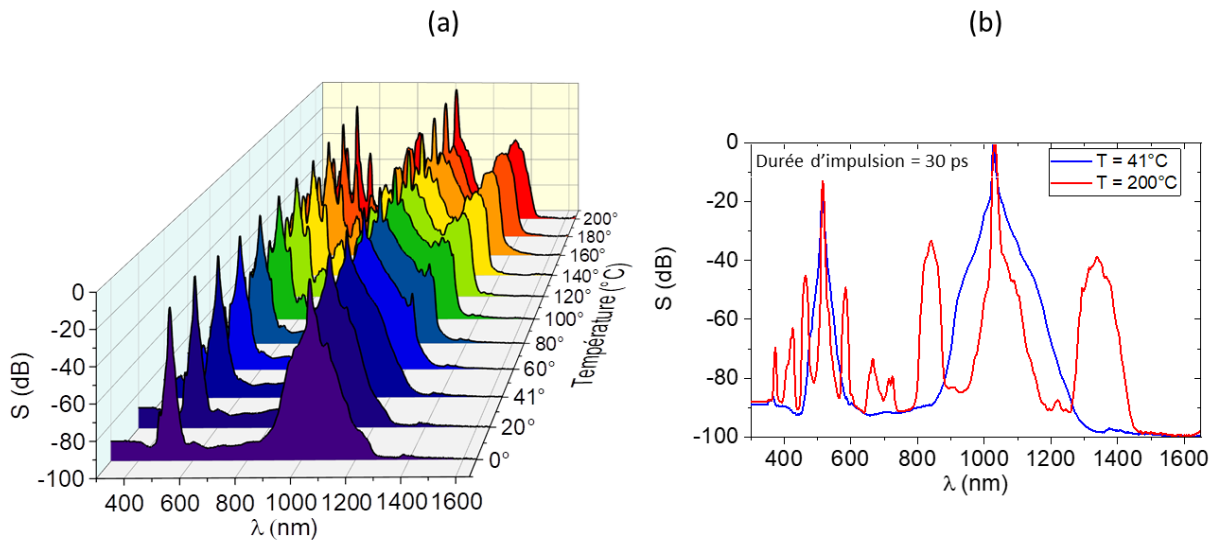


Figure II.15 : (a) Evolution du supercontinuum généré à partir du cristal de PPLN en fonction de sa température pour une durée d'impulsion égale à 30 ps et une puissance crête de 0.77 MW et (b) comparaison entre deux spectres obtenus à l'accord de phase ($T = 41^\circ\text{C}$) et en désaccord de phase positif ($T = 200^\circ\text{C}$).

II.4.3.2. Impact de la durée de l'impulsion et de la puissance crête sur le supercontinuum

Dans un second temps, la température est fixée à 200°C et la durée d'impulsion est modifiée entre 250 fs et 100 ps en tenant fixe la puissance moyenne et la fréquence de récurrence (0.7 W ; 30 KHz) (Figure II.16 (a)). Pour une durée égale à 100 ps, nous observons, dans un premier temps, un faible élargissement autour de l'onde pompe (1030 nm) et de la second harmonique (515). Des raies paramétriques discrètes à 581 nm et 468 nm sont obtenues dans le domaine visible tandis que leurs répliques autour de l'onde pompe sont observées à 862 nm et 1291 nm. En diminuant la durée de l'impulsion, le spectre visible évolue et de nouvelles fréquences s'ajoutent à partir de 30 ps autour de : 430 nm, 390 nm, et de 686 nm, 720 nm. Dans l'infrarouge, cela se traduit par un élargissement des raies latérales déjà obtenues. On remarque aussi la génération d'un spectre large autour de la fréquence moitié de l'onde pompe autour de 2060 nm. Il faut souligner aussi que l'aspect discret de la cascade de fréquence (principalement dans la gamme du visible) diminue progressivement en-dessous de 5 ps, obtenue avec la non linéarité d'ordre 3 et notamment l'automodulation de phase.

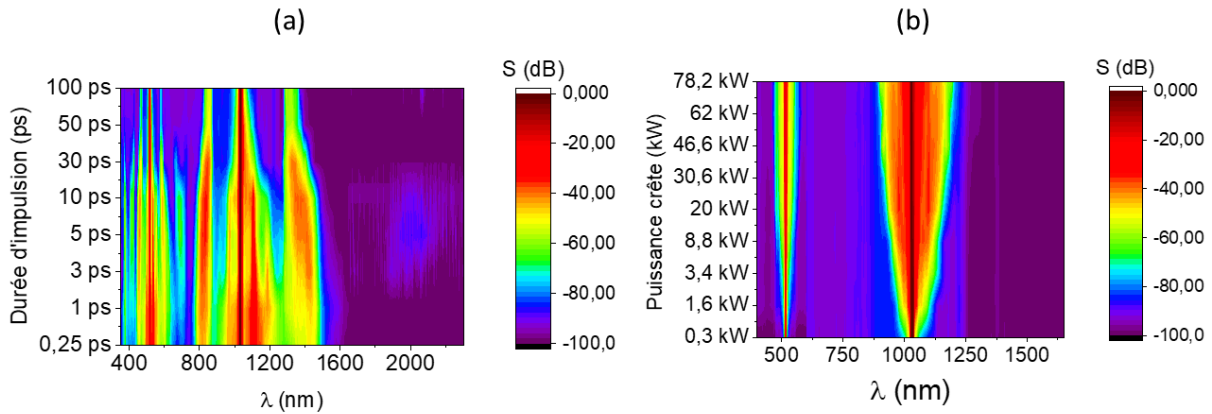


Figure II.16 : (a) Evolution du spectre engendré dans le PPLN en fonction de la durée de l'impulsion dans le cas d'un désaccord de phase à $T = 200^{\circ}\text{C}$, pour une polarisation du faisceau égale à 0° , et une puissance moyenne injectée constante de 700 mW (30 kHz) et (b) Profil du spectre en fonction de la puissance crête pour une onde de 30 ps à 30 kHz et à l'accord de phase (41°).

L'évolution du spectre dans le cas de l'accord de phase à 41°C est étudiée en fonction de la puissance crête et pour une impulsion de 30 ps (30kHz) (Figure II.16 (b)). On distingue clairement la génération de supercontinuum qui augmente avec la puissance, sans toutefois dépasser des largeurs de plus de 300 nm et de 130 nm dans l'infrarouge et le visible respectivement. À partir de ces mesures, je peux constater que la génération de supercontinuum par la non-linéarité $\chi^{(2)}$ est limitée et ne couvrira pas la zone nécessaire dans l'infrarouge pour une expérience M-CARS nécessitant un spectre de 700 nm de large, entre 1100 nm et 1800 nm. L'augmentation de la puissance se traduit par l'implication de l'automodulation de phase, tandis que le désaccord de phase structure spectralement l'élargissement avec l'apparition de bandes latérales discrètes plus ou moins larges.

II.4.4. Génération de supercontinuum en mixant les régimes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$

II.4.4.1. Impact de la polarisation du faisceau

Dans cette partie, nous démontrons la possibilité de générer un spectre large à partir d'un mélange des susceptibilités $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ dans un PPLN. Dans ce cas, la rotation de la polarisation du faisceau laser incident entraîne une modulation du spectre en contrôlant la réduction de l'effet de la non-linéarité d'ordre 2. Pour ce faire, la température du cristal est fixée à 200°C et la durée d'impulsion à 3 ps puis, grâce à la lame $\lambda/2$, la polarisation du faisceau d'entrée est tournée de 90° par rapport à l'étude présentée dans la partie précédente (Figure II.15). Dans ces conditions, l'effet non linéaire qui prédomine est l'effet Kerr, malgré un résidu non linéaire d'ordre 2 encore notable qui engendre l'onde au second harmonique. Sur la Figure II.17, sont présentés les résultats obtenus sur l'élargissement du spectre en fonction de la puissance crête. Nous observons sur la Figure II.17 (a) une modulation et un élargissement du spectre à partir d'une puissance crête égale 0,41 MW (Puissance moyenne = 37,5 mW) pour couvrir une bande allant de 400 nm à 1650 nm. Le premier élargissement spectral s'établit au niveau de l'onde fondamentale (1030 nm) puis autour de la longueur d'onde harmonique (515 nm). Cet effet est principalement engendré par l'automodulation de phase qui donne un élargissement symétrique (en fréquence) autour de l'onde de pompe. La génération d'une nouvelle longueur d'onde à 550

nm est attribuée à la conversion Raman à cause du mode de vibration $A_1(LO_4)$ du PPLN [87,88].

Au-delà de l'aspect spectral, le profil de l'onde de pompe autour de 1030 nm est caractérisé pour chaque puissance. Celui-ci subit une autofocalisation induite par l'effet cumulé du phénomène Kerr et de l'effet de cascade qui est saturable et qui se traduit par une stabilité spatiale similaire à ce que l'on voit dans les quasi-solitons spatiaux [85]. Cela permet d'envisager l'utilisation de ce type de spectre dans une expérience M-CARS (Figure II.17 (c)).

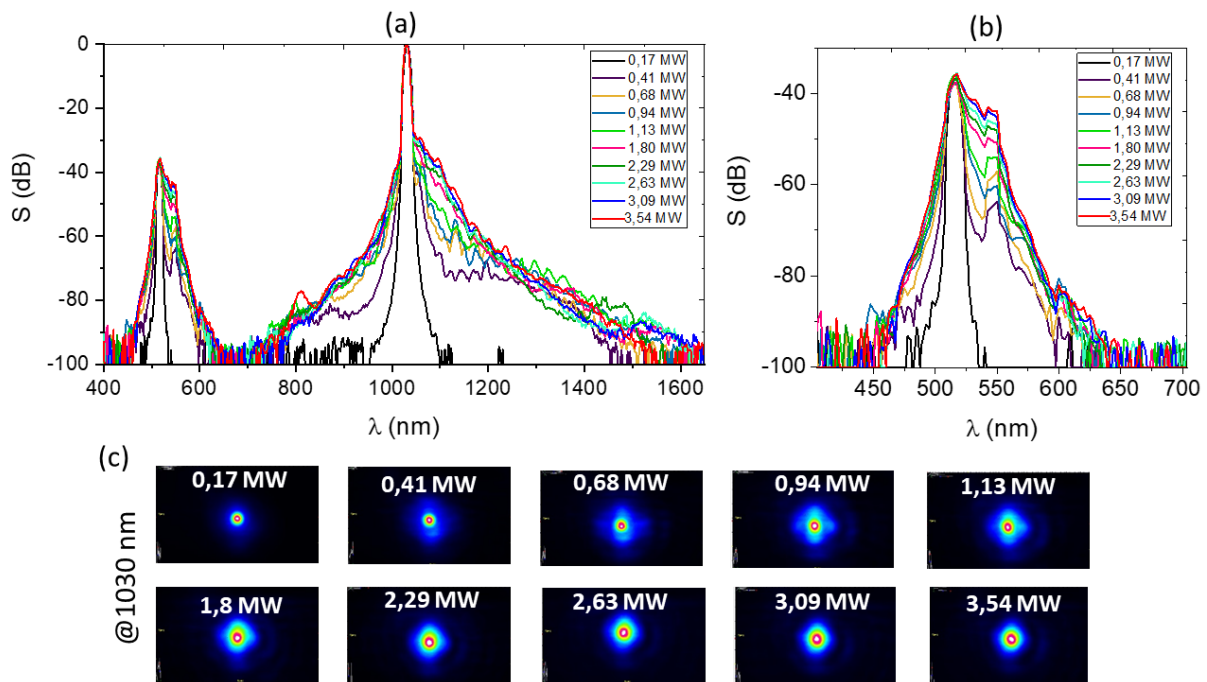


Figure II.17 : (a) Evolution du spectre généré dans un PPLN pour une température égale à 200°C (Désaccord de phase positif et focalisant) et une polarisation de 90°, en fonction de la puissance crête injectée, (b) zoom autour de la bande spectrale comprise entre 450 nm et 700 nm et (c) profil spatial de faisceau à 1030 nm pour chaque puissance crête.

II.4.4.2. Impact de la durée de l'impulsion et de la température du cristal pour une polarisation de 90 °

Le profil spectral de l'onde de sortie dépend non seulement de la puissance crête de l'onde de pompe mais aussi de la durée de l'impulsion optique à cause de la dispersion chromatique et de la différence de vitesse de groupe rencontrées lors de la propagation. J'ai donc étudié l'impact de la durée de l'impulsion sur le spectre dans le cas d'une polarisation du faisceau de 90°, c'est à dire avec une diminution des effets d'ordre 2. Les résultats sont présentés sur la Figure II.18 (a). Le cristal PPLN est excité par des impulsions optiques entre 250 fs et 100 ps avec une puissance optique moyenne constante de 278,1 mW (Puissance crête = 3MW). La température du PPLN est fixée à 200°C (désaccord de phase positif). Nous voyons que le spectre s'élargit d'une manière significative à partir de 30 ps dû à l'augmentation en puissance crête responsable des effets non linéaires (supérieur à 300 kW). Le spectre est généré sur une bande entre 400 nm et 1650 nm présentant un minimum à 700 nm. Son amplitude maximum correspond à une bande entre 800 nm et 1650 nm avec une forme triangulaire pour des durées de l'impulsion très courtes

250 fs et 3 ps. Dans ces conditions, les puissances crêtes sont importantes et supérieures à 3 MW.

D'autre part, et comme nous pouvons le remarquer, la variation du spectre en fonction de la température du cristal PPLN (entre 0°C et 200°C) dans le cas d'une polarisation de 90°, est très faible confirmant la domination des effets d'ordre trois (Figure II.18 (b)).

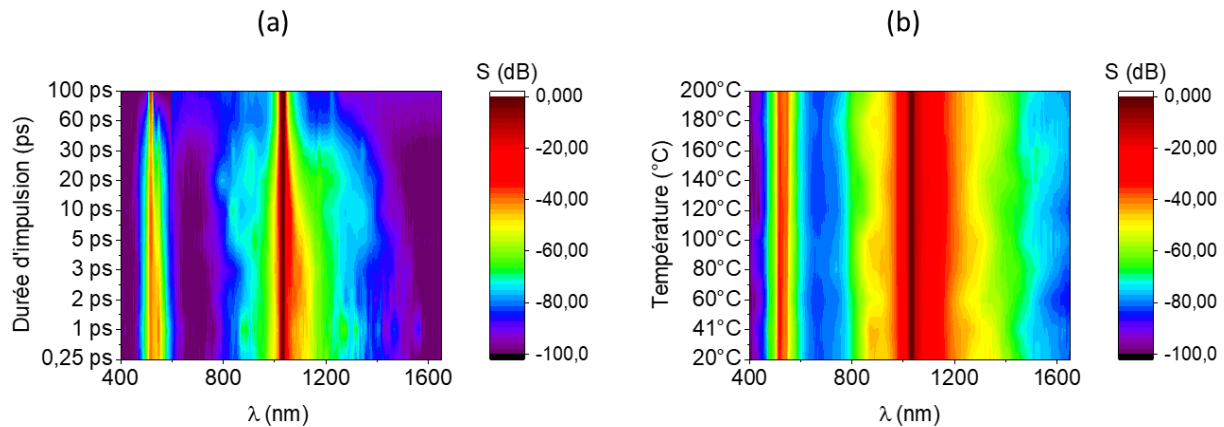


Figure II.18 : (a) Evolution du spectre en fonction de la durée d'impulsion à $T = 200^{\circ}\text{C}$, et (b) évolution du spectre en fonction de la température du cristal pour une durée d'impulsion égale à 3 ps.

II.4.5. Impact de la largeur spectrale de l'onde pompe sur le spectre de sortie

Dans les mesures précédentes, j'ai utilisé un laser « Diadem » (longueur d'onde de 1030 nm) qui présente une largeur spectrale $\Delta\lambda_1 = 10$ nm. Le spectre obtenu, lors de la propagation dans le cristal de PPLN, et pour une orientation de la polarisation fixée à 90°, s'étale sur une large bande de 400 nm à 1650 nm avec une puissance crête de 3 MW. J'ai alors comparé ces résultats avec ceux obtenus par un laser similaire mais possédant une impulsion de type « Fourier Transform ». La source était un laser « Sirius » de chez Spark Laser ayant une largeur spectrale $\Delta\lambda_2 = 0,3$ nm pour une impulsion de 6 ps et une longueur d'onde de 1064 nm. Deux mesures ont été réalisées en utilisant les mêmes conditions de puissance crête (1 MW). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure II.19 et montrent un élargissement plus important pour une impulsion avec un spectre large. Cet effet n'est pas complètement surprenant et a été largement étudié dans les fibres optiques [89,90]. Ici nous l'utilisons dans un cristal de PPLN avec une forte implication de l'effet Kerr. Je considère également que la variation de la durée d'impulsion (entre 6 ps et 3 ps) est négligeable et que la différence est principalement due à la largeur spectrale.

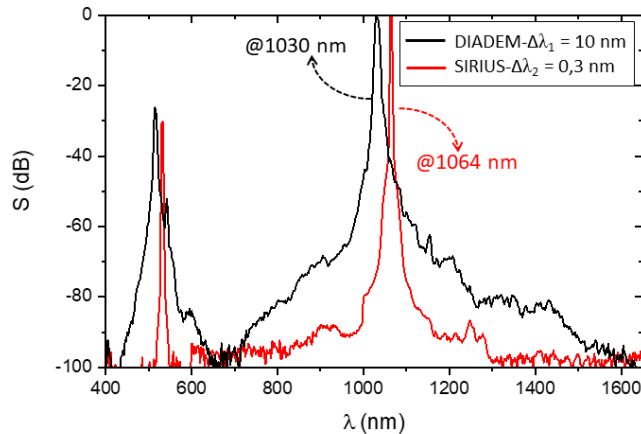


Figure II.19 : Spectres générés à partir d'un cristal de PPLN avec deux laser différents DIADEM (3 ps) et SIRIUS (6 ps) ayant deux largeurs spectrales différentes $\Delta\lambda_1 = 10$ nm (courbe noire) et $\Delta\lambda_2 = 0,3$ nm (courbe rouge) (la puissance crête pour les deux sources est identique $P_{\text{crête}}=1$ MW, $T = 200$ °C).

II.4.6. Evolution des spectres pour une variation continue de l'orientation de la polarisation

Sur la Figure II.20, j'ai tracé les courbes d'évolution des spectres pour les deux polarisations extrêmes i.e. pour 0° (dominé par les effets $\chi^{(2)}$) et 90° (dominé par les effets $\chi^{(3)}$). Dans les deux cas, les effets des susceptibilités non linéaires sont mélangés. Pour 0° , un spectre modulé, avec des maxima localisés. Pour 90° , le spectre se modifie avec une augmentation de sa largeur. Ainsi, ce spectre peut être utilisé comme une source large bande pour des mesures M-CARS. Le spectre le plus localisé (effet $\chi^{(2)}$) peut être utilisé pour sonder une bande spectrale restreinte qui demande plus d'énergie (entre 0 et 3000 cm^{-1}).

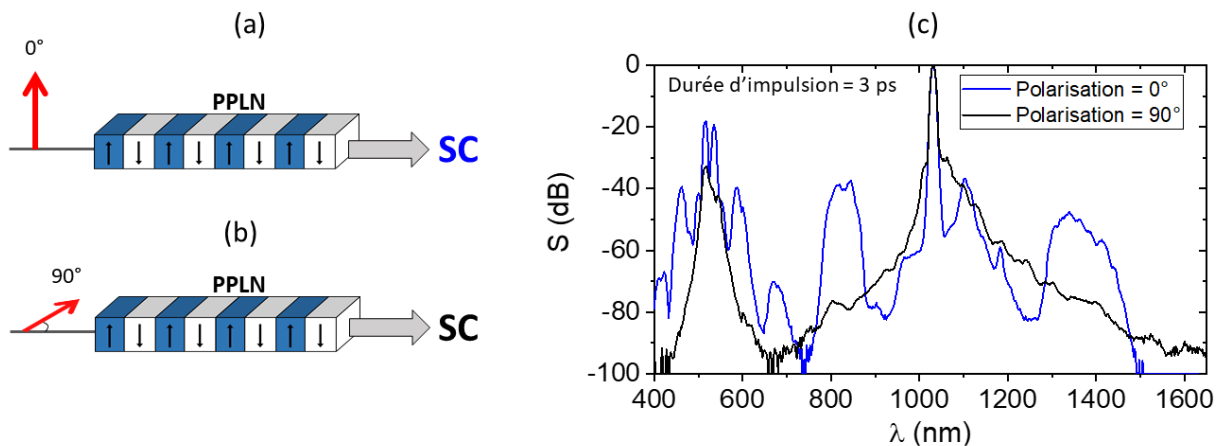


Figure II.20 : (a) et (b) Schémas qui représentent la direction de polarisation du faisceau incident pour générer un supercontinuum (0° et 90°) et (c) comparaison entre les deux profils du supercontinuum obtenus pour deux polarisations : 0° (courbe bleue) et 90° (courbe noire).

Pour bien expliquer cette variation, nous montrons sur la Figure II.21 l'évolution du spectre en fonction de différentes polarisations intermédiaires entre 0° et 90° pour une puissance optique moyenne fixe à $278,1$ mW, soit ~ 3 MW de puissance crête. Le spectre change de forme progressivement avec une évolution importante des niveaux entre 1000 nm et 1600 nm. Cette modification du spectre est obtenue grâce à un mélange d'effets cubique et quadratique.

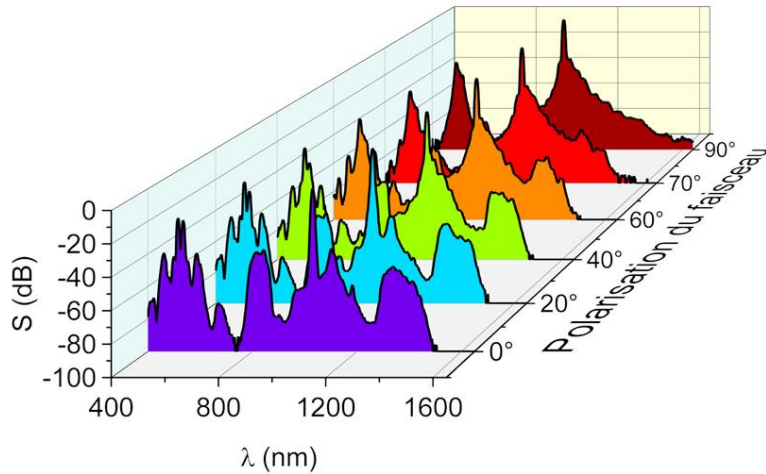


Figure II.21 : Evolution du spectre généré à partir d'un cristal de PPLN en fonction de la direction de polarisation linéaire du faisceau incident (durée d'impulsion = 3 ps, $T^\circ = 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{Crête}} = 3 \text{ MW}$).

II.4.2.3 Structuration spectrale et temporelle de l'onde pompe

Une étude sur l'évolution de l'onde pompe est également réalisée lorsque sa puissance initiale est augmentée progressivement. Son profil spectral structuré est présenté sur la Figure II.22 en fonction de la puissance moyenne.

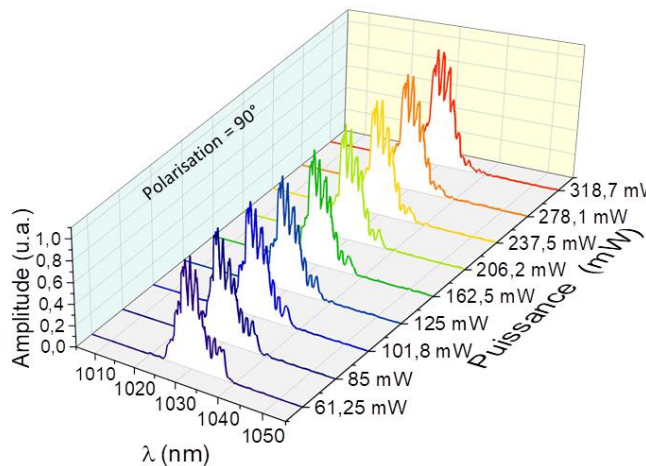


Figure II.22 : Exemple de l'évolution du spectre de l'onde pompe après sa propagation dans le PPLN ($T = 200^\circ\text{C}$) en fonction de la puissance moyenne pour une polarisation de 90° ($\chi^{(3)}$) et une durée d'impulsion de 3 ps.

Comme on peut le voir sur la Figure II.22, les conversions non linéaires ont fortement modulé l'onde de pompe autour de sa fréquence centrale. Ces profils vont fortement moduler le signal CARS et induire un bruit significatif qui va couvrir une partie de la zone spectrale utile.

En raison de la nature non linéaire du processus et de l'impulsion Gaussienne initiale utilisée pour l'excitation, il paraît évident que le domaine temporel devrait également subir des distorsions importantes. En utilisant un autocorrélateur d'intensité (EKSPLA AC1064), basé sur le processus de seconde harmonique, Raphael Jauberteau a obtenu l'évolution du profil temporel à partir d'une impulsion de 30 ps (autocorrélation 41 ps (Figure II.23 (a))) en partant,

dans ce cas, d'une impulsion à 1064 nm à la place de 1030 nm (notre cas). Le profil temporel du faisceau pompe en sortie du PPLN est obtenu à l'accord de phase et en désaccord de phase et pour une orientation de 0° . Pour une puissance modérée (0.6 MW/cm^2) une compression temporelle est mesurée. La trace d'autocorrélation est réduite de 41 ps à 24 ps (voir Figure II.23 (b)). Cette compression temporelle est également observée pour les désadaptations de phase positives et négatives i. e. pour les régimes de focalisation et de défocalisation. Le profil de sortie du faisceau a tendance à subir une distorsion temporelle, transformant le profil d'autocorrélation Gaussien en un profil quasi-triangulaire. Dans un deuxième temps, et en augmentant la puissance, une structuration temporelle est obtenue. Les traces des autocorrélations sont constituées de plusieurs impulsions séparées dans le temps. J'ai réalisé les mêmes mesures pour des impulsions de 3 ps et les résultats obtenus sont similaires avec une brisure de l'impulsion pour des puissances supérieures à 1.5 MW (Figure II.24).

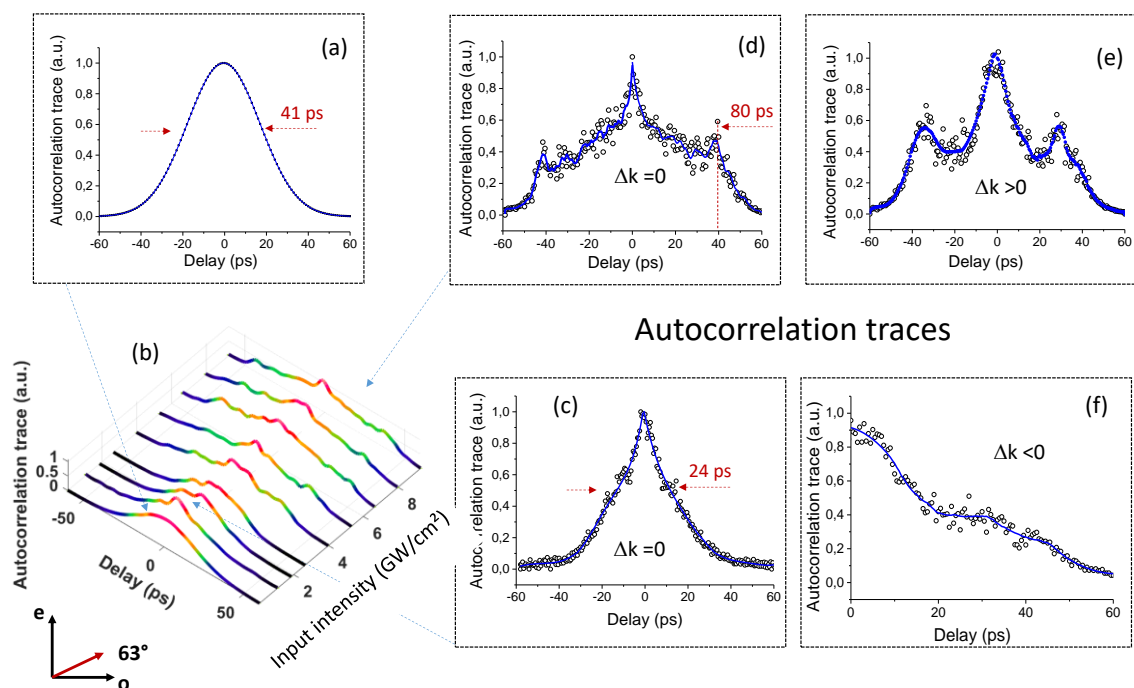


Figure II.23 : Exemple de l'évolution de l'autocorrélation de l'impulsion de sortie à la longueur d'onde de pompe. (a) Autocorrélation de l'impulsion d'entrée. (b) Evolution de la trace d'autocorrélation en fonction de la puissance. (c) Compression temporelle pour une puissance modérée. (d), (e) et (f) traces des autocorrélations de l'impulsion de sortie en : accord de phase, désaccord positif et désaccord négatif respectivement. Orientation de la polarisation : 0° . Courbes issues du manuscrit de thèse de Raphael Jauberteau.

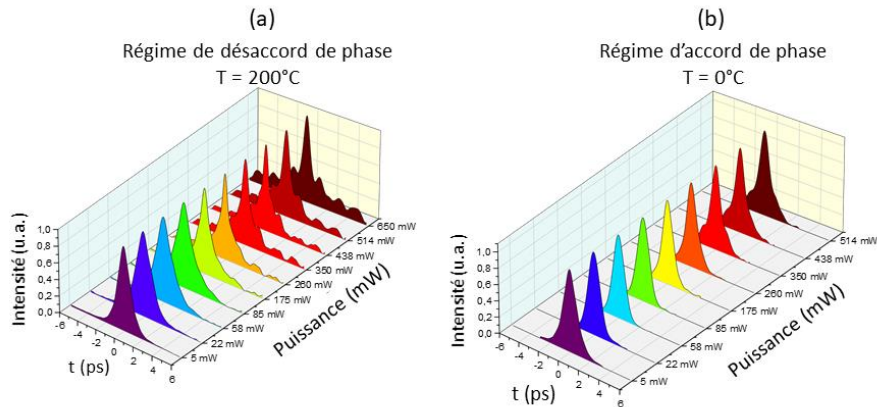


Figure II.24 : Evolution de l'autocorrélation de l'impulsion de sortie à la longueur d'onde de pompe (1030 nm) pour une durée d'entrée de 3 ps à 1030 nm, (a) régime de désaccord de phase positif ($T = 200^\circ$) et (b) régime d'accord de phase ($T = 41^\circ$), pour une polarisation de 0° .

Il est important de noter que les conversions par cascade $\chi^{(2)}$ en régime de forte puissance peuvent induire des instabilités spatiotemporelles déjà identifiées par Trillo et al. dès 1995 [91]. Ils ont montré que les modes propres de l'interaction à deux ondes dans un milieu quadratique dispersif étaient instables par rapport aux perturbations périodiques. Ce mécanisme représente un type d'instabilité modulationnelle qui implique la génération spontanée de bandes latérales autour des ondes fondamentale et deuxième harmonique.

II.4.7. Conclusion sur les élargissements spectraux obtenus dans un cristal de PPLN

Il est possible d'obtenir un élargissement spectral suffisamment large dans un cristal de PPLN pour réaliser une expérience de M-CARS. L'utilisation unique d'une non-linéarité d'ordre 2 n'est pas pour autant suffisamment efficace pour couvrir en totalité le spectre utile entre 0 et 4000 cm^{-1} , mais peut être une aide importante pour profiler une onde polychromatique en ajoutant de l'énergie sur certaines longueurs d'onde pouvant engendrer un signal CARS dans la zone d'empreinte digitale ou dans la zone CH. De plus, les effets de cascade induits par la non-linéarité d'ordre 2 introduisent des instabilités temporelles qui modulent fortement le spectre ce qui n'est pas favorable à l'identification de raies vibrationnelles dans une expérience M-CARS. Toutefois, l'utilisation de la non-linéarité Kerr a pour effet d'améliorer la couverture spectrale et de réduire la modulation spectro-temporelle de l'onde pompe. C'est dans ces conditions que je vais tester le montage M-CARS, c'est-à-dire en générant un spectre avec une dominance des effets d'ordre 3.

II.4.8. Mesures M-CARS

Après l'étude de la génération du spectre ultra-large dans un cristal de PPLN par un mélange des non-linéarités d'ordre 2 et d'ordre 3, je vais tester, dans cette partie, le fonctionnement d'un système M-CARS sans ligne à retard. Des impulsions courtes sont utilisées afin de ne pas fragiliser les échantillons biologiques.

En premier lieu, le faisceau incident avec des impulsions de 3 ps et une fréquence de répétition de 30 kHz, est injecté dans le cristal PPLN. Les ondes pompe et Stokes sont alors indissociables

dans le cristal qui est placé en configuration de désaccord de phase avec une température de 100°C. Celle-ci permet de faire un compromis entre les paramètres utiles pour obtenir un spectre large et énergétique sur la gamme 0 - 4000 cm⁻¹. La polarisation du faisceau incident est fixé, dans un premier temps, à 90°. La courte longueur de cristal (20 mm) permet de limiter la dispersion et de garder les deux ondes pompe et Stokes synchronisées temporellement. Le spectre généré est filtré par un filtre pass-haut à 1000 nm (LP1000) qui va éliminer la partie du spectre visible qui correspond à un signal parasite pour l'expérience M-CARS. Un Notch 1064 nm est placé également sur le trajet du faisceau pour réduire la largeur spectrale de l'onde pompe ce qui permet d'améliorer la résolution spectrale. Le faisceau est focalisé au niveau de l'échantillon par l'intermédiaire d'un objectif de microscope 60x. Le signal M-CARS émis entre 729 nm et 997 nm est collecté par un autre objectif de microscope 60x et filtré par un passe-bas à 1000 nm (SP1000) avant sa transmission vers un spectromètre pour l'analyse.

Nous observons sur la Figure II.25 (a) le spectre envoyé vers l'échantillon et analysé par un spectromètre de type Ando, ainsi que sur la Figure II.25 (b) montrant l'effet du filtre Notch 1064 nm sur la pompe à 1030 nm.

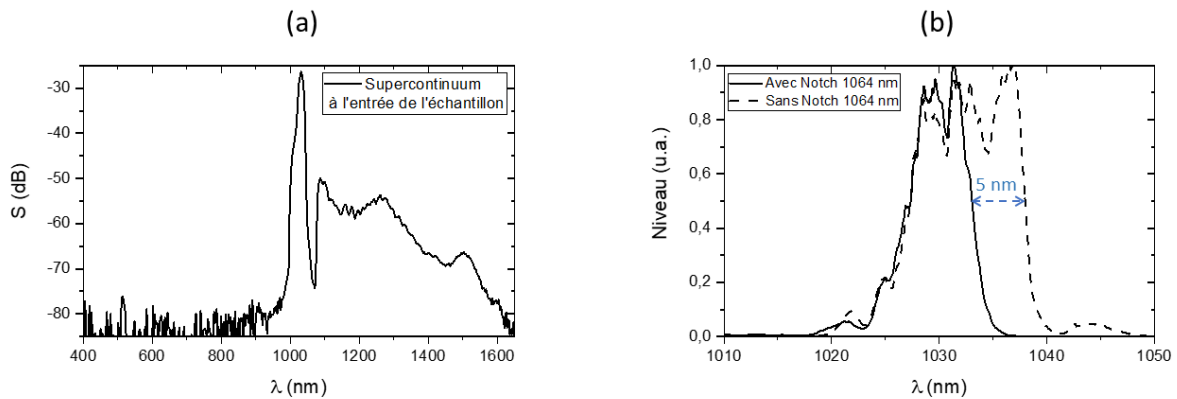


Figure II.25 : (a) SC générée par le cristal de PPLN, filtré par un pass-haut 1000 nm et un Notch 1064 nm et envoyé sur l'échantillon, et (b) spectre de la pompe à 1030 nm (ligne pointillée) et spectre de la pompe filtré par un Notch 1064 nm (ligne pleine).

II.4.8.1. Tests sur des échantillons liquides

Afin de tester notre montage, des échantillons liquides comme la paraffine et le méthanol ont été utilisés. Ces échantillons possèdent des vibrations moléculaires dans la zone CH mais aussi dans la zone d'empreinte digitale. Les spectres M-CARS sont engendrés sur une large bande de décalage Raman entre -3100 cm⁻¹ et -800 cm⁻¹. Ceux-ci sont alors comparés à des spectres obtenus par mesure Raman (d'après la littérature) ou avec d'autres systèmes M-CARS déjà éprouvés (ns M-CARS). Les spectres sont présentés en fonction du nombre d'onde ce qui permet de décorréler les mesures de la longueur d'onde de pompe utilisée.

$$\Delta(\text{cm}^{-1}) = \left| \frac{10^7}{\lambda_{\text{pompe}}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{\text{Stokes}}(\text{nm})} \right| \quad (\text{II.17})$$

J'ai tout d'abord enregistré des spectres en utilisant un montage M-CARS largement testé dans notre laboratoire et construit à partir d'une PCF « ns M-CARS » et d'une ligne à retard (le montage est présentée sur la Figure II.7 (a)). Celui-ci est couplé au même spectromètre LabRAM utilisé dans notre montage M-CARS en régime picoseconde sans ligne à retard (ps M-CARS). Cela permet de tester l'échantillon étudié et d'obtenir une mesure de référence.

1. Echantillon de paraffine liquide

Le premier spectre enregistré est celui de la paraffine liquide, un composant organique de type « n-alcane » qui est décrit par la formule C_nH_{2n+2} . Nous remarquons la signature de différents modes de vibration dans la zone d'élongation symétrique et asymétrique de CH_3 et CH_2 , alors qu'une signature plus faible apparaît dans la zone d'empreinte digitale.

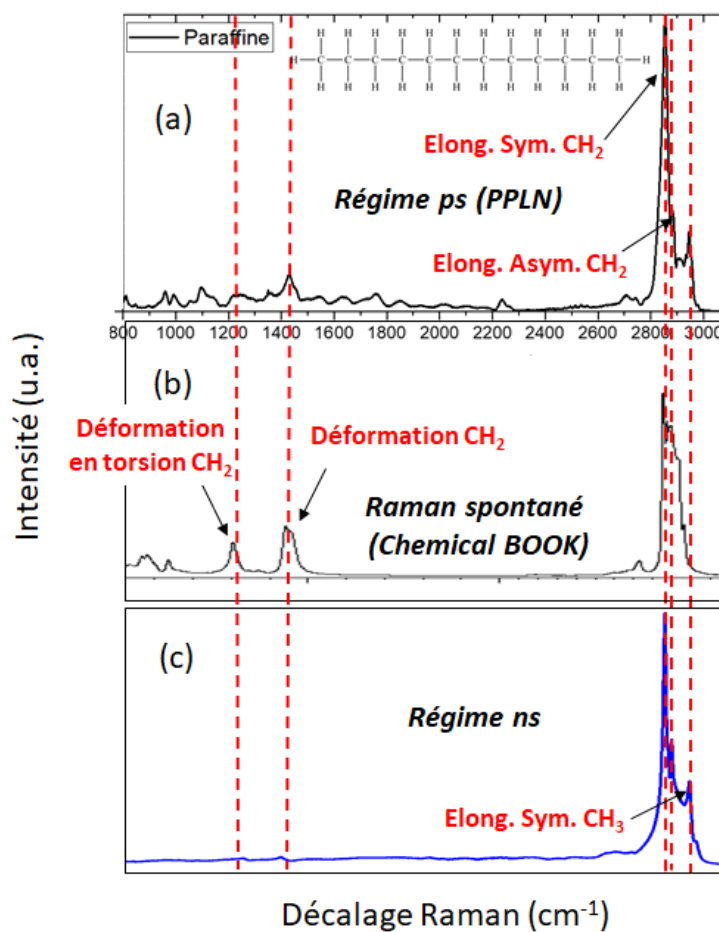


Figure II.26 : (a) Spectre ps M-CARS de la paraffine obtenu en utilisant un SC généré par un PPLN en utilisant un effet non linéaire dominant d'ordre trois (ps M-CARS) (temps d'acquisition = 0,5 s), (b) spectre Raman (Chemical Book) [92], et (c) spectre obtenu avec le ns M-CARS).

Pour analyser les résultats obtenus par cette méthode, je les ai comparés avec ceux obtenus par le Raman spontané et par une méthode M-CARS en régime nanoseconde utilisée depuis 2007 par plusieurs laboratoires (Ex : H Kano Tsukuba – Tokyo [32-35]) (Figure II.26). Le Tableau II.2 représente une comparaison entre les pics vibrationnels de la paraffine obtenus par 3 techniques différentes. Les pics Raman sont extraits d'un site de référence « Chemical book »

[92] et les pics ns M-CARS sont mesurés par le montage ns M-CARS mis en place dans notre laboratoire.

Pics Raman (cm ⁻¹)	Pics ns M-CARS (cm ⁻¹)	Pics ps M-CARS (cm ⁻¹)	Vibrations
2964	2957	2945	Elongation asymétrique CH ₃
2877	2931	2886	Elongation asymétrique CH ₂
2855	2867	2854	Elongation symétrique CH ₂
1443	1434	1430	Déformation CH ₂
1306	1296	1350	Déformation en torsion CH ₂

Tableau II.2 : Comparaison des pics vibrationnels de la paraffine liquide obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (PPLN).

Le nouveau montage que j'ai réalisé montre clairement sa capacité à identifier les raies vibrationnelles les plus intenses obtenues dans la zone CH avec les trois composantes : élongation asymétrique CH₃, élongation asymétrique CH₂ et élongation symétrique CH₂. La position exacte de ces vibrations évolue légèrement en fonction de la nature du composé testé et de sa pureté, mais aussi à cause de la calibration des spectromètres et de la position de la référence de l'onde de pompe. Dans notre cas, la déformation du spectre de la pompe nécessite de déterminer son profil et de spécifier la position de son maximum pour obtenir une localisation précise. On peut aussi noter que la position des raies obtenues par CARS est légèrement décalée par rapport à la position obtenue par le Raman spontané, du fait de l'interférence entre le fond non résonnant et les raies vibrationnelles [10]. Le filtrage spectral de l'onde pompe, que j'ai réalisé précédemment, a pour conséquence de fixer la résolution du montage. Ainsi, la résolution spectrale est estimée à ~ 40 cm⁻¹. Celle-ci est 10 fois plus importante que celle obtenue avec un montage M-CARS utilisant une impulsion nanoseconde monomode longitudinalement mais peut, tout de même, être améliorée en modifiant le filtrage de l'onde de pompe. Cette modification impactera aussi la puissance de la pompe et donc l'efficacité du processus CARS.

Quant à la zone d'empreinte digitale, on peut identifier la vibration de déformation CH₂ (~1440 cm⁻¹) tandis que la déformation en torsion CH₂ (1306 cm⁻¹) ne semble pas apparaître à cause du bruit. On remarque également que ces deux raies sont de faible intensité dans le cas de l'utilisation du ns M-CARS.

2. *Echantillon de méthanol*

Le deuxième spectre enregistré est celui du méthanol, composant organique ayant la formule CH₃OH. Le méthanol admet 4 modes de vibration principaux qui se répartissent dans la zone d’empreinte digitale et dans la zone de vibrations CH (voir Figure II.27).

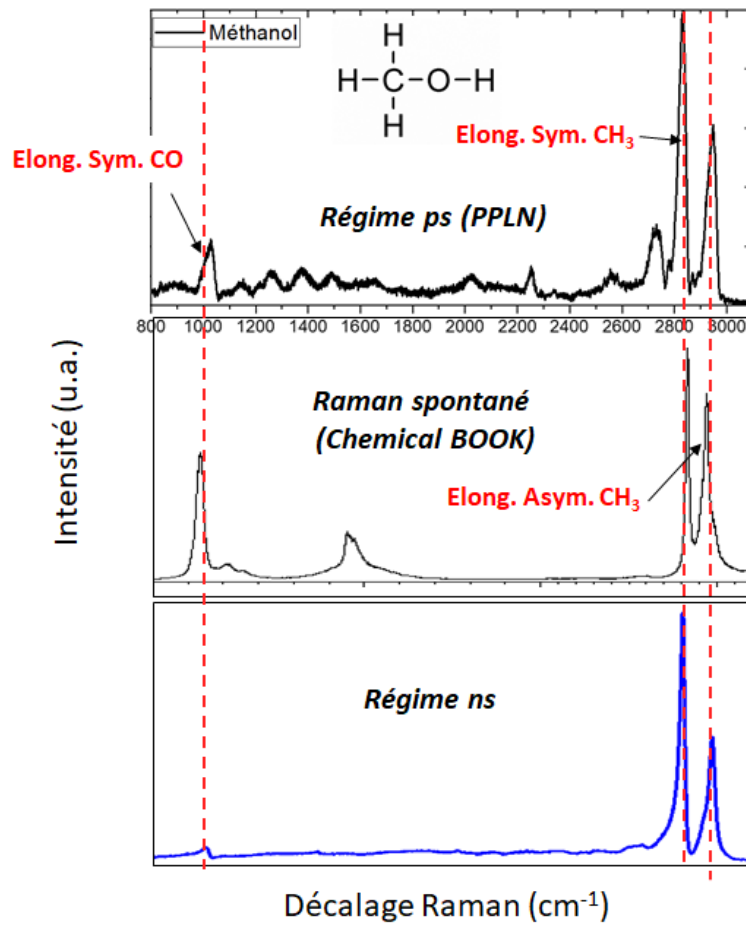


Figure II.27 : Spectre vibrationnel du méthanol, (a) obtenu en utilisant un SC généré par un PPLN en utilisant un effet non linéaire dominant d’ordre trois (ps M-CARS) (temps d’acquisition = 0,5 s et 1 accumulation), (b) spectre Raman (Chemical Book), et (c) spectre obtenu avec le ns M-CARS.

Les résultats obtenus sont comparés avec les spectres Raman et ns M-CARS sur le Tableau II.3.

Pics Raman (cm ⁻¹)	Pics ns M-CARS (cm ⁻¹)	Pics ps M-CARS (cm ⁻¹)	Vibrations
2945	2950	2947	Elongation asymétrique CH ₃
2835	2839	2833	Elongation symétrique CH ₃
1453	1452	1492	Déformation CH ₃
1037	1024	1027	Elongation CO

Tableau II.3 Comparaison des pics vibrationnels du méthanol obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (PPLN).

Dans cette mesure M-CARS du méthanol, les trois principales raies qui apparaissent dans la zone CH et dans la zone d’empreinte digitale correspondent à l’elongation asymétrique CH_3 , à l’elongation symétrique CH_3 et à l’elongation CO. Alors que la raie de la déformation CH_3 n’est pas identifiable à cause du bruit de fond non résonnant qui donne naissance à des pics parasites. Ils résultent des instabilités spectro-temporelles engendrées sur le supercontinuum et l’onde de pompe.

II.4.8.2. Image de bille de polystyrène

Au-delà de la mesure du spectre, des images multi-spectrales autour des modes vibrationnels identifiés peuvent être réalisées. Pour cela, je vais utiliser des billes de polystyrène qui ont un diamètre de 20 μm . Dans un premier temps, le spectre du polystyrène est mesuré pour une puissance optique injectée égale à 1,5 mW, pour éviter la brûlure de la bille. Ce spectre brut (Figure II.28) montre deux modes vibrationnels essentiels autour de 997 cm^{-1} et 3048 cm^{-1} mais aussi de nombreux artefacts sur toute la largeur de bande. Je remarque aussi un léger décalage par rapport aux pics obtenus par une mesure de Raman spontané (Figure II.28). Pour distinguer les pics non vibrationnels et vibrationnels, j’ai réalisé une série de mesures de spectres sur la lamelle et sur le liquide contenant les billes. La mesure du spectre sans échantillon montre des raies spectrales qui dépendent principalement du fond non résonnant et qui se retrouvent sur le spectre mesuré dans la lamelle ainsi que sur le spectre final. Ces raies non vibrationnelles sont identifiées et entourées de rouge sur la Figure II.28. Dans ces conditions, on retrouve aussi les raies qui caractérisent le polystyrène à 1003 cm^{-1} et 3054 cm^{-1} . En sélectionnant une de ces raies, il est alors possible de réaliser une image des billes au nombre d’onde que l’on souhaite. De manière plus précise, les vibrations CH du polystyrène apparaissent dans deux bandes, à environ 2900 cm^{-1} (elongation CH) et 3054 cm^{-1} (Elongation aromatique CH). Le mode de respiration en expansion/contraction (Ring breathing mode) du cycle du carbone aromatique apparaît vers 1003 cm^{-1} .

Il est également important de noter qu’une image de la bille peut être réalisée en utilisant l’une des raies non vibrationnelles. Cela représente une nouvelle image par le biais de la partie réelle de la susceptibilité non linéaire non résonnante (Figure II.29 (b)).

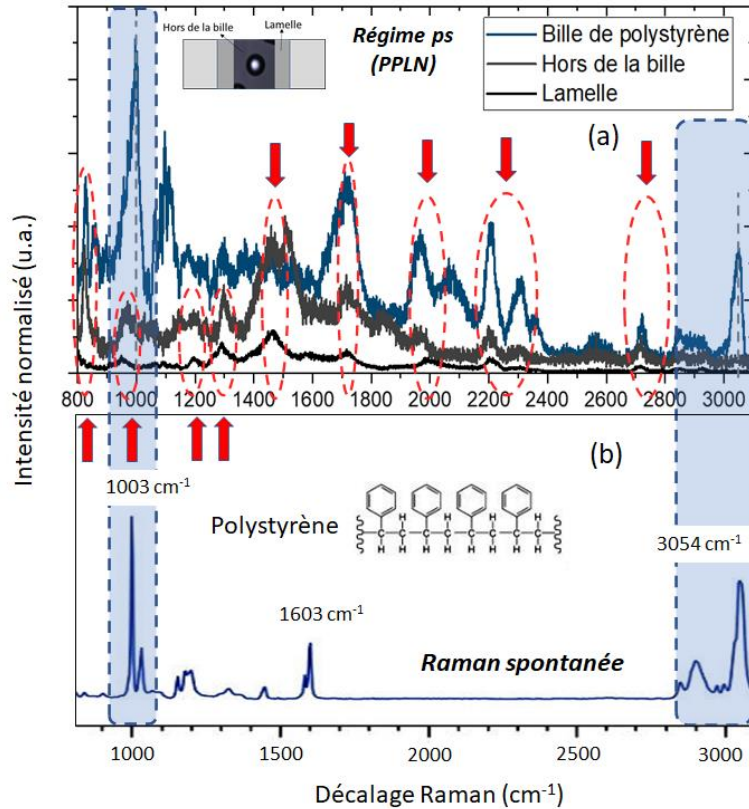


Figure II.28 : (a) Spectres ps M-CARS du polystyrène et des éléments qui constituent l'échantillon, obtenus en utilisant un SC généré dans un PPLN (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation). Les flèches rouges pointent les raies non vibrationnelles qui se retrouvent à la fois dans le spectre final et dans la mesure de la lamelle de microscope et du liquide contenant les billes, et (b) spectre Raman du polystyrène [93].

Dans ces conditions et malgré les signaux parasites, il est possible d'enregistrer l'image des billes de polystyrène grâce à une caméra CCD couplée au spectromètre. La Figure II.29 ((a) (b) et (c)) représente respectivement l'image des billes de polystyrène en lumière blanche en régime non linéaire non résonnant et en régime M-CARS. La cartographie est réalisée avec un temps d'acquisition de 0,5 s/pixel pour une seule accumulation. Nous constatons sur l'image CARS une instabilité périodique verticale. Celle-ci serait imputable à la source laser utilisée qui serait temporellement instable. Il est possible de traiter ce bruit par un modèle numérique qui permet de l'éliminer. Toutefois nous allons, par la suite, vérifier cette affirmation avec l'étude de la stabilité de la source laser infrarouge.

Images M-CARS de billes de polystyrène par PPLN

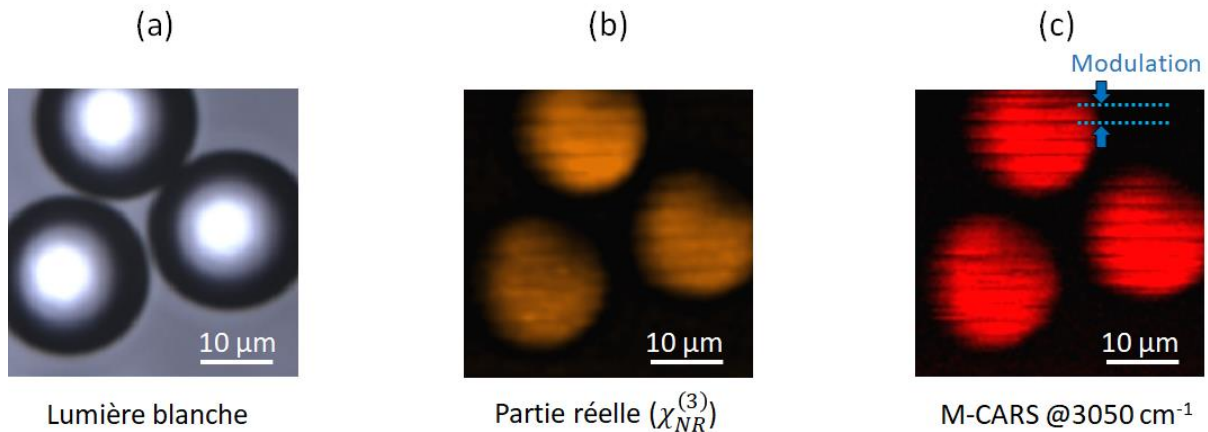


Figure II.29 : (a) Image de billes de polystyrène en lumière blanche, (b) image non linéaire non résonnante et (c) image M-CARS à 3050 cm^{-1} (temps d'acquisition égale à 0,5 s/pixel).

II.4.8.3. Image non linéaire d'un échantillon de papier

Le système laser que je propose offre une possibilité d'obtenir une image multi-spectrale ainsi qu'une image multimodale intégrant cinq processus différents : le M-CARS, la SHG, une image d'indice non linéaire non résonnante, la fluorescence et une image en lumière blanche. Pour obtenir une image par la SHG, il suffit de filtrer (enlever) l'onde Stokes et de conserver la pompe à 1030 nm. Quant à la fluorescence, on peut filtrer une partie du supercontinuum allant du visible à l'infrarouge.

Pour ce faire, j'ai utilisé un échantillon de papier simple contenant de la cellulose détectable par la SHG. Pour éviter la contribution SHG de la lame et de la lamelle (aux interfaces), l'échantillon est placé au niveau d'un trou fait dans la lame de silice. Le faisceau est focalisée sur l'échantillon et une série de mesures 2D est réalisée. La Figure II.30 (a) représente une image en lumière blanche, les Figure II.30 (b) et Figure II.30 (c) M-CARS sont des mesures M-CARS acquises autour d'un signal non résonnant $\chi_{NR}^{(3)}$ et autour du mode d'élongation CH proche de à 2896 cm^{-1} pour un temps d'acquisition égale à 0,5 s/pixel respectivement. Pour identifier ce mode de vibration, je me suis basée sur des mesures établies par spectroscopie Raman [94].

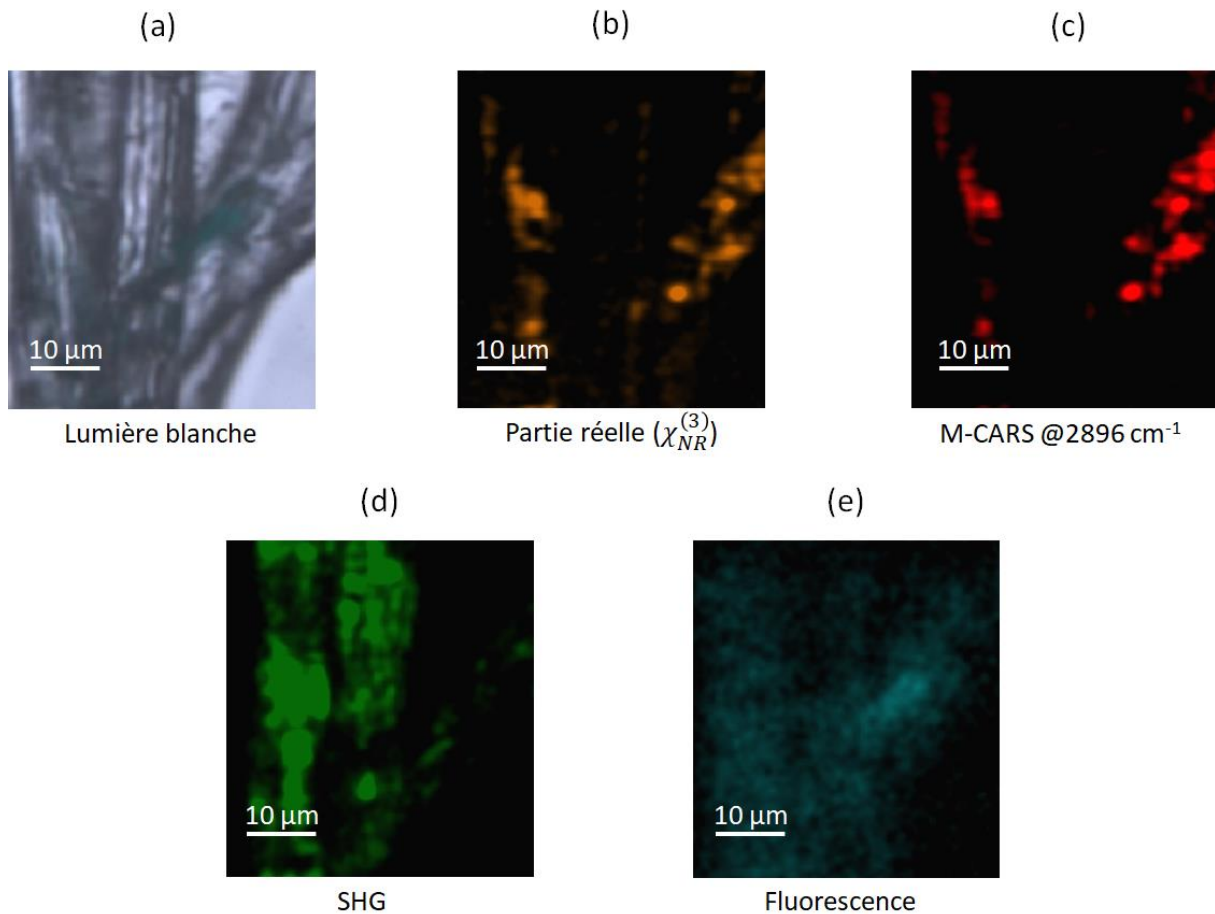


Figure II.30 : Image multimodale du papier : (a) Image en lumière blanche , (b) image non linéaire non résonnante $\chi_{NR}^{(3)}$, (c) image M-CARS à 2896 cm^{-1} , (d) image de SH, et (e) Image de fluorescence.

Le filtrage de l'onde de pompe permet l'excitation de l'échantillon à 1030 nm pour mettre en évidence la présence de fibres de cellulose grâce à la SHG (Figure II.30 (d)). Cette image est obtenue avec un temps d'acquisition de 0,3 s/pixel à 515 nm. Pour établir l'image de fluorescence, j'ai rajouté, à l'échantillon de papier, de la coumarine, une solution fluorescente sous l'effet d'une excitation à 1030 nm et qui émet à 530 nm (Figure II.31). À partir du signal détecté, une cartographie du papier est réalisée avec un temps d'acquisition égale à 0,4 s/pixel, comme il est montré sur la Figure II.30 (e).

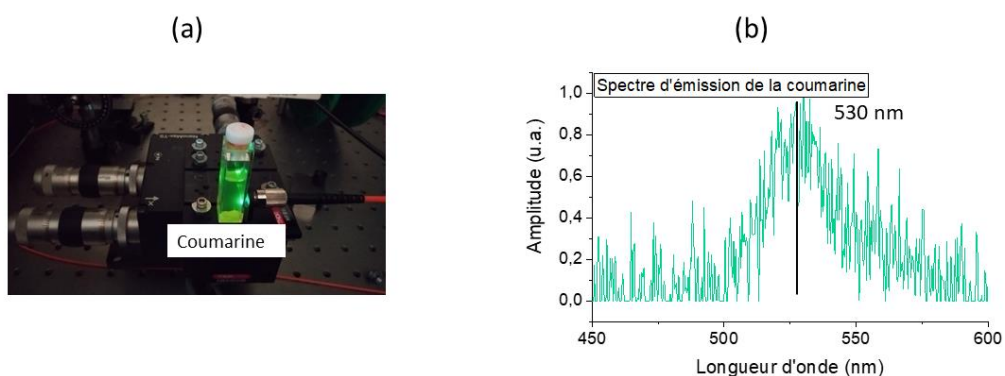


Figure II.31 : (a) Solution de la coumarine rajoutée à l'échantillon du papier pour faire de la fluorescence et (b) son spectre d'émission après excitation à 1030 nm.

II.4.8.4. Stabilité du laser

Une des conditions fondamentales lors de la prise d'images en régime non linéaire est la stabilité en puissance crête de la source laser initiale. J'ai remarqué, en réalisant les mesure M-CARS avec le PPLN, une instabilité de l'amplitude du signal M-CARS émis à partir de l'échantillon étudié. Pour déterminer l'origine de cette instabilité, j'ai utilisé une option dans le logiciel de gestion du spectromètre LabRAM permettant d'enregistrer la variation de l'amplitude du signal ainsi que sa largeur à mi-hauteur en fonction du temps. La Figure II.32 présente la variation du signal M-CARS du méthanol à 2833 cm^{-1} mesurée pendant 10 minutes et montrant une période d'extrême modulation de l'ordre de 2 min. À cette échelle de temps, les variations peuvent atteindre 80% de fluctuation et sont imputables à une rétroaction thermique dans la source laser qui se déclenche périodiquement.

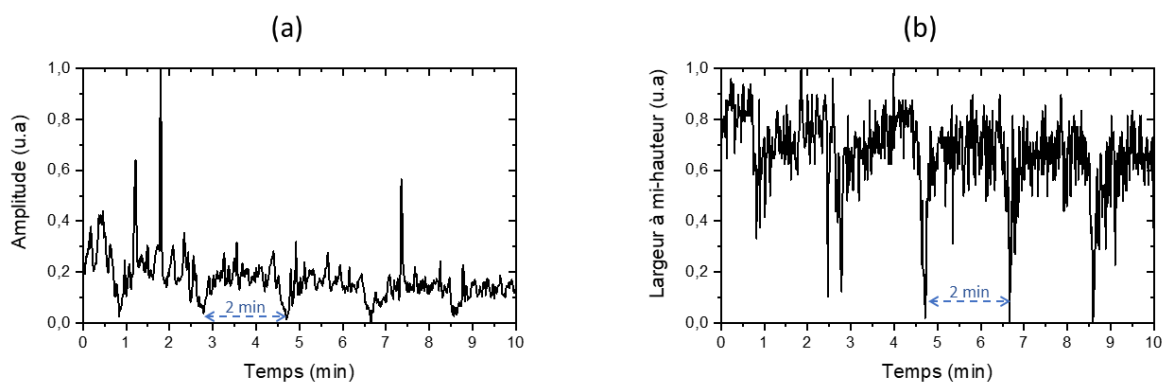


Figure II.32 : Variation de l'amplitude (a) et de la largeur à mi-hauteur (b) du signal M-CARS du méthanol au cours du temps.

À partir de ces mesures, on constate que l'instabilité est clairement due à la source laser. Celles-ci sont exacerbées par les conversions non linéaires permettant de créer le supercontinuum et le signal CARS. Dans le but d'analyser l'impact de l'instabilité du laser sur le spectre supercontinuum (en régime $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$), les faisceaux pompe et Stokes sont envoyés vers deux photodiodes couplées à un oscilloscope. Grâce au mode enveloppe, j'ai enregistré la variation des signaux pendant 40 s pour une durée d'impulsion de 3 ps à une fréquence de 30 kHz. Les résultats (Figure II.33) montrent une modulation du supercontinuum de 29,1% en régime $\chi^{(3)}$ (polarisation de 90°), ainsi qu'une modulation de l'ordre de 28,1% en régime $\chi^{(2)}$ (Courbes bleues). Les courbes noires montrent une modulation moyenne du laser de 10%.

En conclusion, on peut dire que la source laser était instable temporellement ce qui a fortement perturbé la génération de supercontinuum et les mesures M-CARS que j'ai réalisées. Toutefois, l'utilisation d'une source de meilleure qualité devrait permettre de limiter ces variations et d'améliorer significativement mes résultats. N'ayant pas la possibilité de changer cette source, les investigations suivantes sont réalisées malgré ces fluctuations.

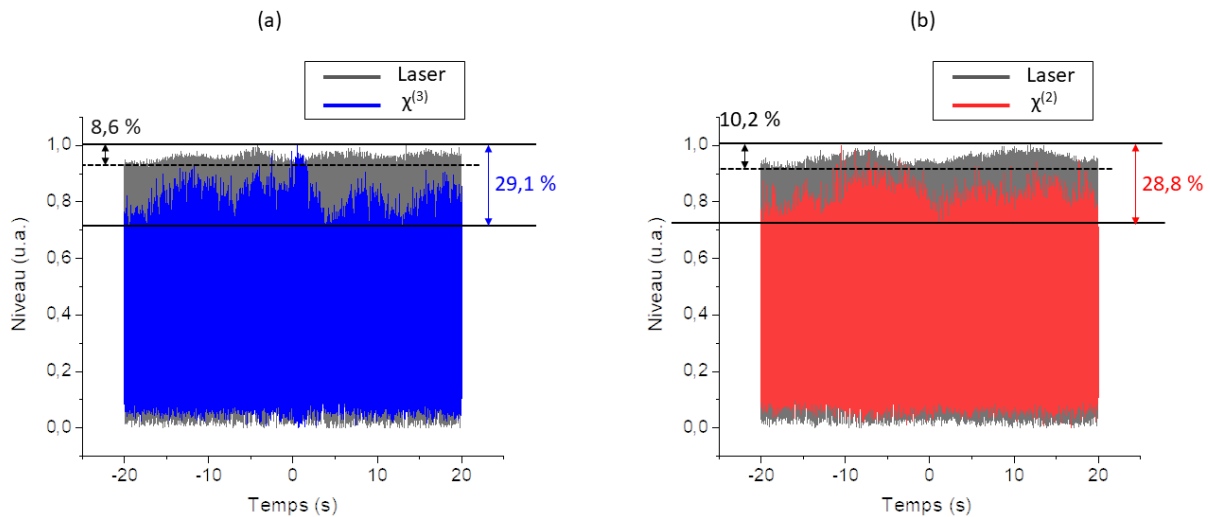


Figure II.33 : (a) Stabilité du laser et du SC associé pour une orientation de la polarisation à 90° ($\chi^{(3)}$ dominant), (b) stabilité du laser et du SC associé pour une orientation de la polarisation à 0° ($\chi^{(2)}$ dominant).

II.4.9. Conclusion sur l'imagerie multimodale et M-CARS réalisée avec un cristal de PPLN

Grâce au supercontinuum engendré dans un cristal de PPLN, j'ai réalisé des mesures de spectres M-CARS ainsi que des images d'objets impliquant cinq méthodes différentes dont une en régime linéaire. J'ai obtenu les signatures de la paraffine et du méthanol avec l'identification des principales raies CARS dans la zone CH et la zone d'empreinte digitale, ce qui m'a permis de valider l'utilisation, sans ligne à retard, d'un système M-CARS picoseconde. J'ai comparé les spectres avec ceux obtenus par effet Raman spontané et par un système M-CARS nanoseconde. La méthode de génération de supercontinuum par effet $\chi^{(2)}$ introduit, en plus des variations de la source laser, des instabilités spectrales et temporelles complexifiant l'identification des raies vibrationnelles les plus faibles. Il est toutefois possible d'améliorer la détection des raies à faible amplitude par un traitement numérique spécifique de type MEM que je n'ai pas mis en œuvre dans mes travaux, souhaitant comparer uniquement les données brutes obtenues. J'ai également observé un décalage spectral de mes données par rapport au mesures Raman ce qui est dû à la méthode CARS qui intègre deux composantes non linéaires cohérentes qui interfèrent, et à la modulation spectrale de l'onde de pompe. L'observation de raies non linéaires, non liées à une vibration Raman, me permet néanmoins d'obtenir la mesure de la partie réelle de la non-linéarité d'ordre trois non résonnante. J'ai étendu ces mesures à des images de billes de polystyrène et à des fibres de celluloses avec l'imagerie de fluorescence par absorption à deux photons et la génération de second harmonique.

La génération de second harmonique et la fluorescence par absorption multiphotonique ont été obtenues avec l'onde de pompe à 1030 nm mais peuvent aussi être engendrées grâce à des longueurs d'onde plus hautes ou plus basses grâce à la conversion non linéaire $\chi^{(2)}$ discrètes ce qui permet de s'adapter à l'absorption du milieu sous test.

II.5. Multiplex CARS avec un cristal de grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd³⁺ : YAG)

Dans la partie précédente, j'ai démontré que la génération d'un spectre large était possible en excitant un cristal de PPLN de deux manières différentes i. e. avec deux orientations orthogonales de la polarisation du faisceau. Dans ces conditions, les ordres 2 et 3 des susceptibilités non linéaires étaient mélangés avec tour à tour la prédominance d'une des deux composantes. Dans le but de supprimer les effets d'ordre 2, j'ai utilisé un cristal à maille cubique intégrant un dopage avec un ion terre-rare, pour éventuellement permettre une auto-amplification de son continuum infrarouge. Ce cristal est un YAG dopé à 1.1 % avec du Néodyme « Nd³⁺ : YAG ». Dans ces conditions, le supercontinuum sera basé uniquement sur la non-linéarité d'ordre 3. Ce cristal possède un seuil d'endommagement élevé proche de $102 \pm 15 \text{ J/cm}^2$ pour une excitation en régime nanoseconde [95]. Cette forte densité de puissance lui permet d'être un excellent candidat pour la génération de supercontinuum.

II.5.1. Dispositif expérimental

Dans ce but, nous gardons le même montage expérimental utilisé précédemment mais en remplaçant le PPLN par un cristal Nd³⁺:YAG (Figure II.34). Le diamètre du faisceau Gaussien à 1030 nm, focalisé dans le YAG, est de l'ordre de 100 μm à mi-hauteur.

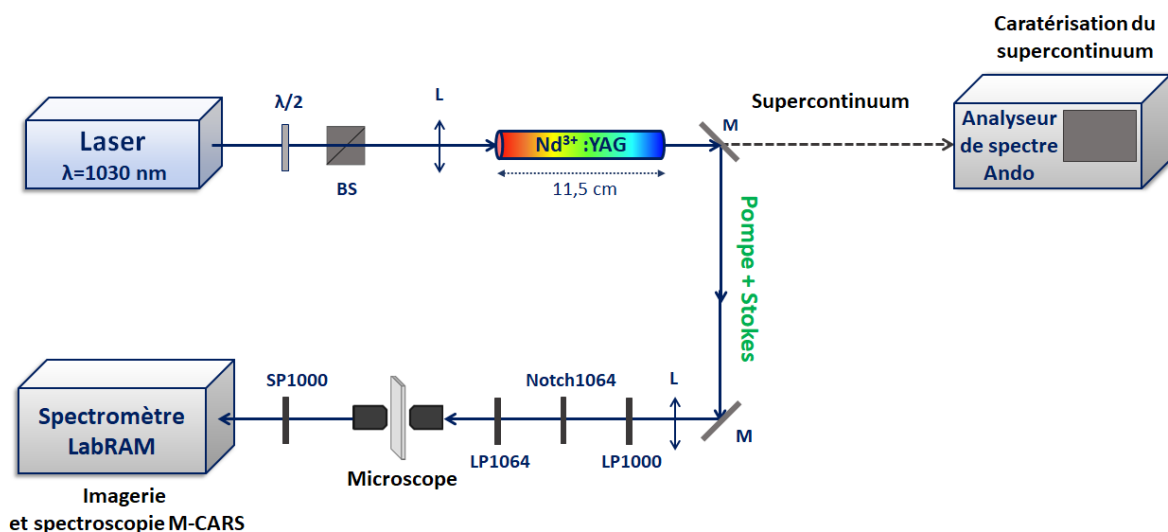


Figure II.34 : Montage expérimental du système M-CARS avec un cristal Nd³⁺:YAG.

II.5.2. Conversion de fréquence et génération de supercontinuum dans un Nd³⁺ : YAG

L'utilisation de cristaux massifs pour engendrer un supercontinuum a déjà été largement rapporté dans la littérature. De nombreuses structures cristallines comme le Saphire ou le YAG ont été utilisées pour obtenir des conversions dans les domaines visible et infrarouge et en utilisant des impulsions femtosecondes et picosecondes [65,67], [96-101]. Des schémas de montage avec une ou plusieurs longueurs d'onde de pompe ont également été testés [102].

L'excitation d'un milieu massif en régime normal de dispersion avec des impulsions courtes donne lieu très rapidement à une autofocalisation et à l'apparition de filaments multicolores.

Ceux-ci, représentent une propagation non linéaire avec un élargissement spectral à grande échelle. Ils sont alors spatialement et temporellement cohérents et ont déjà été utilisés dans des expériences de spectroscopiques résolues en temps [103-105]. Dans cette partie, le but est d'engendrer un spectre large et cohérent que je vais appliquer à l'imagerie M-CARS basé sur l'utilisation d'une onde pompe et une onde Stokes large bande.

II.5.2.1. Etude Spatiale

Dans un premier temps le $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ est pompé par des impulsions d'une durée de 3 ps avec une fréquence de 10 kHz à 1030 nm. À cause de l'effet Kerr, qui induit une autofocalisation spatiale, j'ai dans un premier temps étudié l'évolution du profil du faisceau à la sortie du cristal à l'aide d'une caméra CCD pour chaque puissance moyenne injectée. Dans cette expérience 1 mW de puissance moyenne représente 34 kW crête. Dans ces conditions, l'effet Kerr conduit à une autofocalisation du faisceau du fait de son indice non linéaire positif et à la génération de plasma qui introduit un effet défocalisant, ce qui stabilise le diamètre du faisceau. Dans ces conditions, on peut parler de la génération de soliton spatial de type Townes [106]. Cela n'est obtenu que pour une puissance de pompe particulière ce qui implique une propagation instable vis-à-vis d'une évolution de la puissance. De nombreuses stratégies ont été développées pour stabiliser ce soliton et observer certaines caractéristiques de sa propagation en fonction de divers paramètres optiques [107].

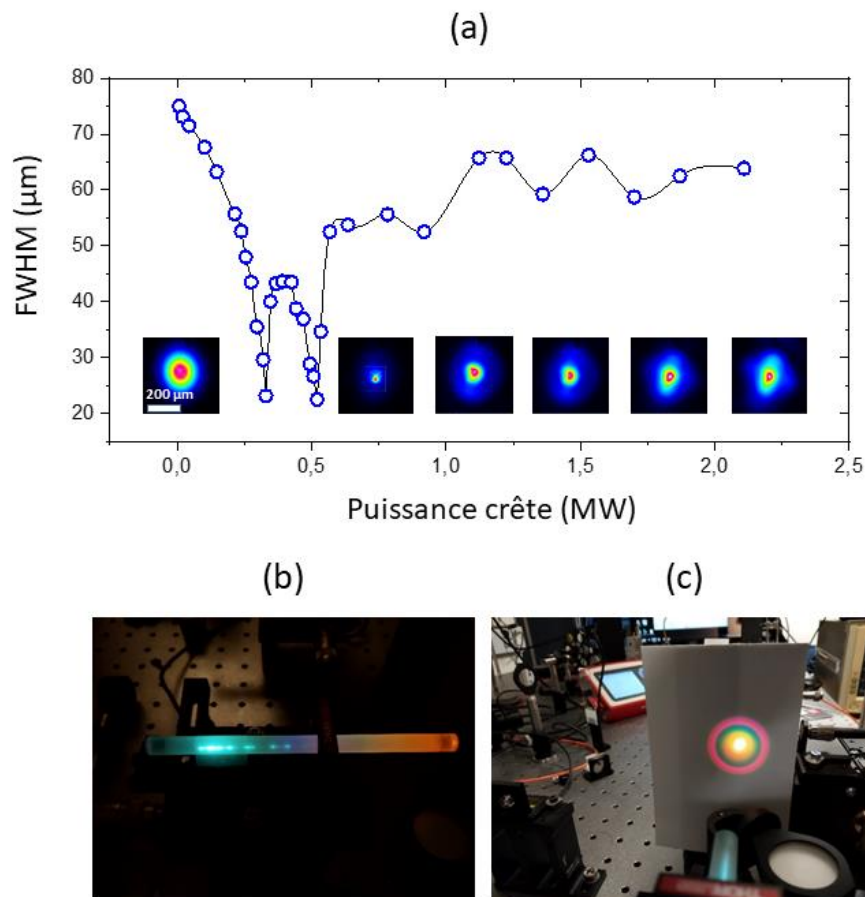


Figure II.35 : (a) Profil du faisceau à 1030 nm en fonction de la puissance injectée, (b) Autofocalisations observées le long du cristal, (c) Conversions non linéaires observées en sortie du cristal. (3ps, 10kHz).

La Figure II.35 montre les résultats obtenus sur l'évolution du profil du faisceau en sortie du cristal en fonction de la puissance injectée. Dans tous les cas, le faisceau ne semble pas déformé et montre, pour toutes les puissances, un profil de type Gaussien. Seule une oscillation spatiale de son diamètre est visible.

Ce comportement oscillant peut-être décrit de la manière suivante. Pour une puissance égale à la puissance critique, une autofocalisation est observée dans le cristal de YAG. Celle-ci est obtenue pour une localisation spatiale en fin de cristal une fois que la phase spatiale cumulée est suffisamment forte pour produire l'autofocalisation. L'augmentation de la densité de puissance se traduit alors par la génération d'un plasma et par une conversion de fréquence par automodulation de phase. Cette conversion est obtenue, dans un premier temps, sur l'axe de propagation puis dans un second temps en régime non colinéaire (génération d'une onde conique) (Figure II.35 (c)). À cet instant, le faisceau à la longueur d'onde fondamentale atteint, en fin de cristal, une taille d'environ 23 μm à mi-hauteur. Pour une puissance d'entrée supérieure, cette autofocalisation est observée plus tôt dans le cristal. Ainsi, la conversion de fréquence, qui est la plus efficace au point de focalisation, fait perdre de l'énergie au faisceau autopiégé qui ne peut plus stabiliser son diamètre et diverge. La propagation dans la seconde partie du cristal permet une réaugmentation de la phase spatiale non linéaire et une seconde autofocalisation est observée avec un diamètre de faisceau aussi petit que 23 μm . En continuant à augmenter la puissance d'entrée, ce cycle se reproduit plusieurs fois (environ 6 fois pour une puissance de 2.5 MW) (Figure II.35 (b)).

Cet enchaînement d'autofocalisations entrecoupés par des propagations en régime divergent est montré par des prises d'images du Nd^{3+} : YAG (Figure II.36 (a)).

L'interaction non linéaire conduit à la génération d'un spectre ultra-large qui évolue en fonction de la puissance optique injectée. L'évolution du spectre sur l'axe de propagation en fonction de la puissance injectée (3 ps ; 10 kHz) est montrée sur la Figure II.36 (b). On remarque que l'élargissement spectral se déclenche pour une puissance de 0.27 MW et atteint une bande comprise entre 300 nm et 2400 nm pour une puissance crête de 2.1 MW.

Il est à noter que l'émission de lumière, obtenue sur l'axe de propagation pour différentes autofocalisations reste cohérente et peut donner, lorsque qu'il y a peu d'évènements, des franges stables dans le spectre et sur le profil spatial du faisceau de sortie (Figure II.37)). Le même comportement est obtenu sur les ondes coniques. Ces longueurs d'onde sont cohérentes entre elles et interfèrent. De manière remarquable des interférences entre les ondes coniques et la lumière se propageant sur l'axe sont également observées. Le processus de conversion est alors basé (sur l'axe) sur l'automodulation de phase tandis qu'en régime non colinéaire c'est un mélange dégénéré à quatre ondes de type triplage de fréquence qui est identifié.

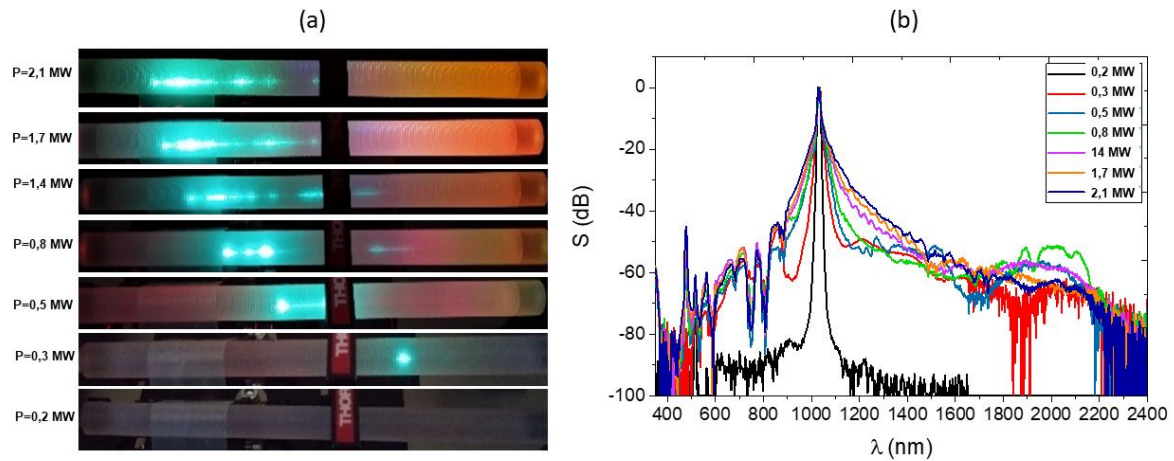


Figure II.36 : Evolution des autofocalisations (a) et des spectres de sortie (b) en fonction de la puissance injectée dans le cristal de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (3 ps, 10 kHz).

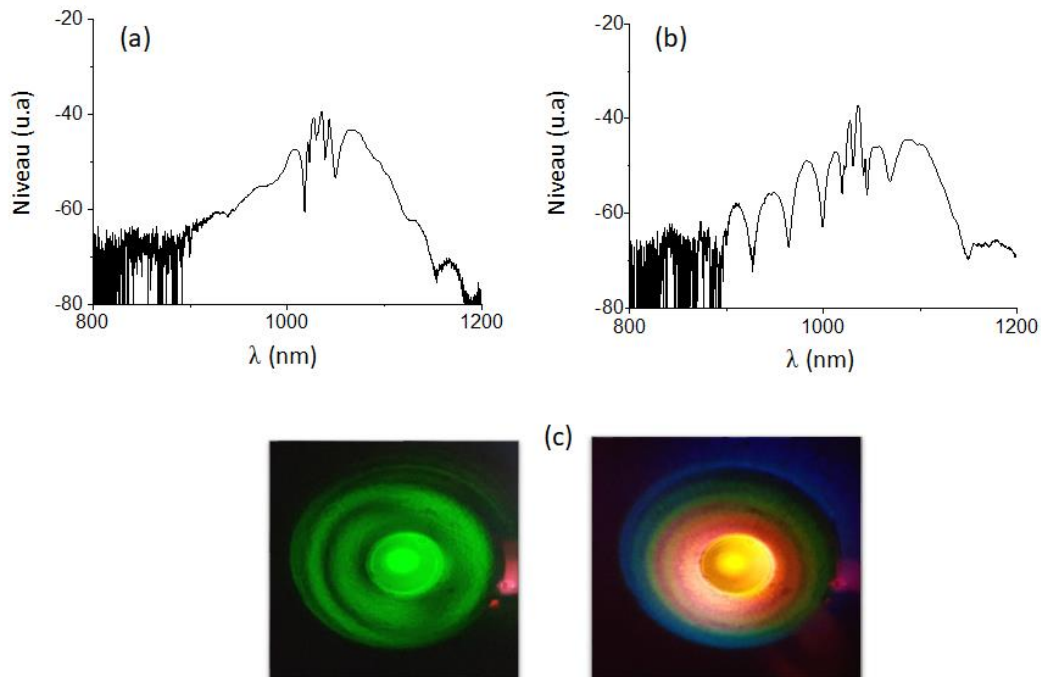


Figure II.37 : (a) Automodulation de phase obtenue sur l'axe de propagation, (b) exemple d'interférences dans le domaine spectral, (c) interférences dans le domaine spatial ($P_{\text{crête}} = 0,8 \text{ MW}$).

II.5.2.2. Impact de la durée de l'impulsion sur le spectre engendré sur l'axe de propagation

Dans une deuxième expérience, l'élargissement du spectre en fonction de la durée de l'impulsion est étudié. Dans ce cas, le $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ est pompé par une puissance moyenne de 67 mW en variant la durée de l'impulsion entre 300 fs et 50 ps, avec une fréquence de répétition égale à 10 kHz. Je remarque sur la Figure II.38 que le spectre s'étale progressivement mais avec une forte évolution à partir de 20 ps pour couvrir une bande spectrale allant jusqu'à 2400 nm

pour une durée de 300 fs. De plus, une faible évolution du spectre est enregistrée pour des durées comprises entre 25 et ps et 300 fs.

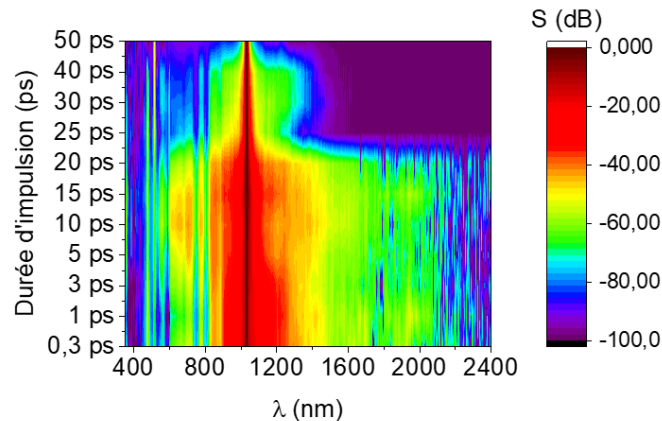


Figure II.38 : Evolution du spectre généré par le cristal $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ en fonction de la durée de l'impulsion (puissance moyenne fixe à 67 mW pour 10 kHz de fréquence de répétition).

II.5.2.3. Particularité de l'absorption du néodyme

En comparant le spectre large obtenu dans le $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ avec celui obtenu avec le PPLN et une orientation à 90° de la polarisation de l'onde pompe, nous remarquons que les évolutions sont très similaires, avec une quasi-symétrie autour de l'onde initiale et avec une décroissance exponentielle. Toutefois, dans le cas du $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ une absorption d'une partie des longueurs d'onde du proche infrarouge est observée. Celle-ci est engendrée par le néodyme sur une largeur de plus de 300 nm. Un exemple de spectre SC est montré sur la Figure II.39 (a). Il a été obtenu pour une durée de 300 fs et pour une puissance moyenne de 67 mW (fréquence de répétition de 10 KHz). Les absorptions qui apparaissent entre 600 et 900 nm sont dues au dopage en néodyme [108]. La raie principale d'émission du $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ est centrée 1064 nm (Figure II.39 (b)) sans oublier les émissions à 946 nm, 1330 nm et 1444 nm. Malgré la faible conversion on observe, sur la partie droite de l'élargissement spectral proche de 1064 nm, une augmentation du niveau spectral (entourés en cercles rouges).

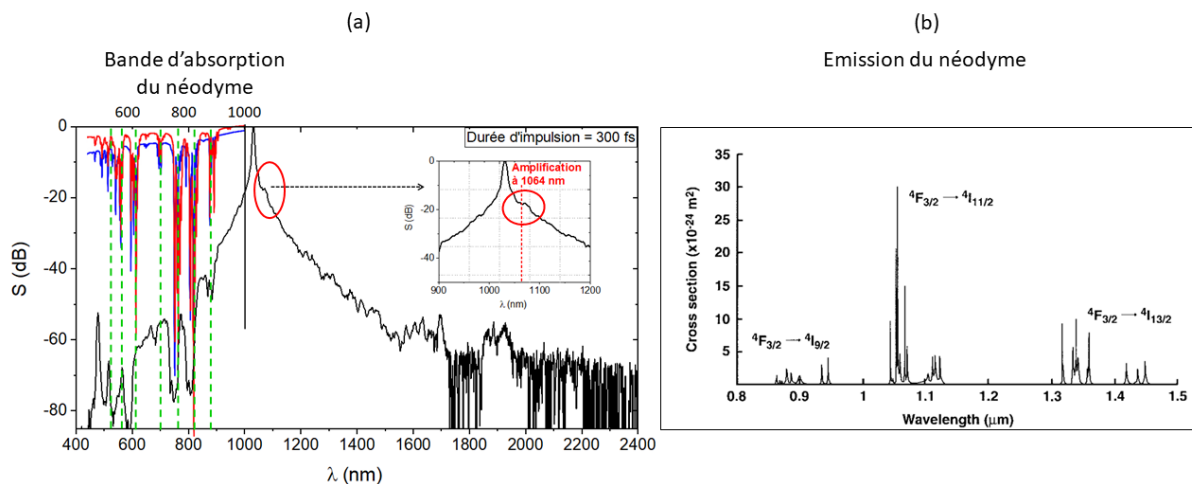


Figure II.39 : (a) Spectre SC généré dans le cristal $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ excité par des impulsions de 300 fs avec la zone d'absorption du néodyme et (b) spectre de fluorescence du $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ extrait de [109].

Cette configuration de génération de spectre revêt donc un caractère particulier. En effet si la géométrie de pompage est très courante avec un élargissement spectral connu, l'absorption de la partie visible du spectre par un dopant permet, de manière atypique, d'utiliser la partie du spectre inutile dans un système CARS, en la renvoyant dans le domaine utile au-delà de l'onde de pompe à 1030 nm. Cette amplification permettra alors d'augmenter le signal de l'onde Stokes comprise entre 1030 nm et 1700 nm. Bien évidemment, dans notre cas, cette particularité est faiblement exploitée mais pourrait être exacerbée par la mise au point d'un cristal de YAG céramique plus fortement dopé (Dopage > 5-10%) en ions et surtout mélangeant différents dopants comme l'ytterbium, l'erbium et le néodyme. Un brevet sur ce système de génération de spectre auto-amplifié est à l'étude.

II.5.3. Mesures M-CARS à partir d'un supercontinuum obtenu dans un Nd³⁺ : YAG

Le SC (pompe et Stokes) généré dans le cristal Nd³⁺ : YAG est utilisé pour réaliser des mesures en spectroscopie et imagerie M-CARS. Ce spectre paraît plus homogène et plus cohérent par rapport à celui obtenu par PPLN. Pour augmenter la résolution spectrale et contourner les limites déjà observées qui sont dues à la déformation de l'onde de pompe, j'ai utilisé, comme précédemment un filtre Notch 1064 nm, un filtre passe-haut LP1064 nm légèrement incliné qui va permettre de rétrécir la largeur spectrale de l'onde pompe. Le spectre est généré en pompant le cristal Nd³⁺ : YAG par des impulsions d'une durée égale à 3 ps avec une puissance moyenne égale à 41 mW (4,1 μ J – 1.4 MW) et avec une fréquence de répétition égale à 10 kHz (Figure II.40).

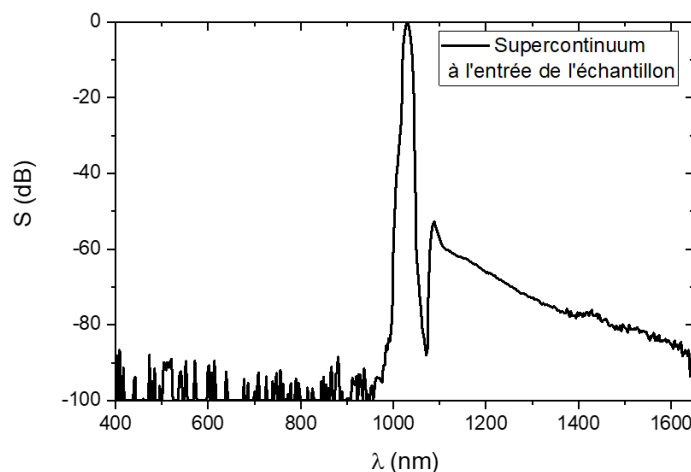


Figure II.40 : Spectre supercontinuum généré dans un cristal Nd³⁺ :YAG filtré par un Notch 1064 nm et un LP1064 nm et envoyé sur l'échantillon pour réaliser des mesures M-CARS (3 ps, 41 mW, 4,1 μ J – 1.4 MW, 10 kHz).

II.5.3.1. Echantillons liquides

Deux spectres M-CARS sont mesurés sur de l'acétone et de la paraffine liquide.

1. Echantillon de l'acétone

Le premier échantillon d'acétone « C₃H₆O » est présenté sur la Figure II.41. Des signatures qui correspondent à : l'élongation asymétrique CH₃ à 2913 cm⁻¹, la liaison double CO à 1687 cm⁻¹ et la déformation des liaisons CH₃ à 1435 cm⁻¹, sont observées.

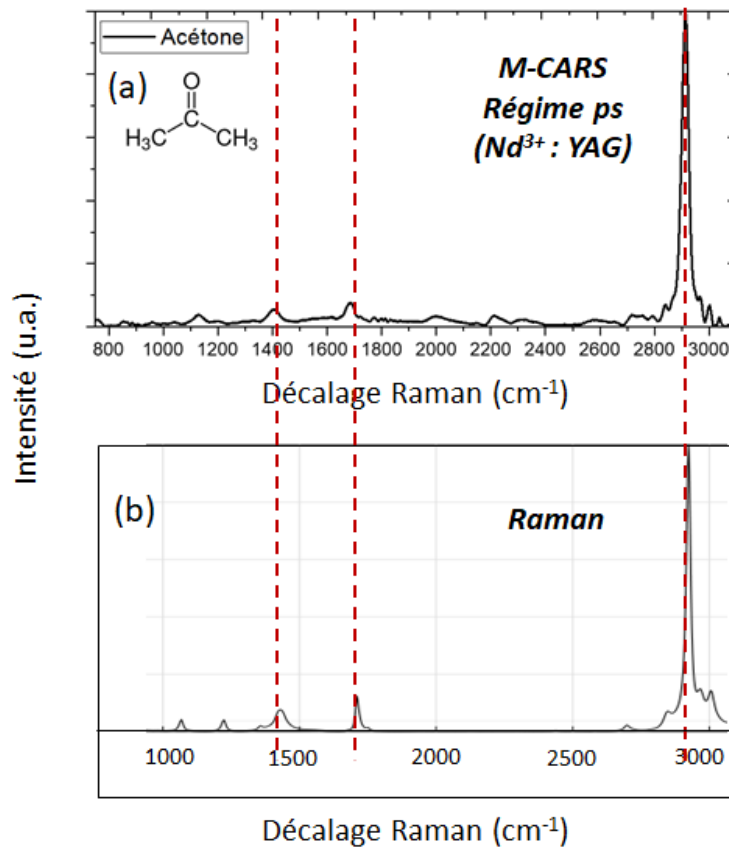


Figure II.41 : (a) Spectre ps M-CARS de l'acétone obtenu en utilisant un SC généré dans le Nd³⁺ : YAG (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation) et (b) spectre Raman spontané de l'acétone [110].

Le Tableau II.4 récapitule les principaux pics mesurés par les trois méthodes, à savoir : la méthode ps M-CARS (Nd³⁺ : YAG), le ns M-CARS et le Raman [110]. Comme on peut le constater seuls les principaux pics sont observés. C'est également le cas pour le ns M-CARS dont la sensibilité est très faible dans la zone d'empreinte digitale. Seule la mesure Raman permet réellement de sortir les raies du bruit.

Pics Raman (cm ⁻¹)	Pics ns M-CARS (cm ⁻¹)	Pics ps M-CARS (cm ⁻¹)	Vibrations
2921	2927	2913	Elongation asymétrique CH ₃
1708	1705	1687	Liaison double CO
1435	-	1420	CH ₃ déformation

Tableau II.4 : Tableau comparatif des pics vibrationnels de l'acétone obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (par Nd³⁺ : YAG).

2. Echantillon de la paraffine liquide

Le deuxième spectre que j'ai mesuré est celui de la paraffine, illustré sur la Figure II.42. De fortes signatures sont obtenues dans la zone CH avec l'élongation asymétrique CH₃, l'élongation asymétrique CH₂ et l'élongation symétrique CH₂. Dans la zone d'empreinte digitale seule la raie de déformation CH₂ à 1443 cm⁻¹ semble être identifiée.

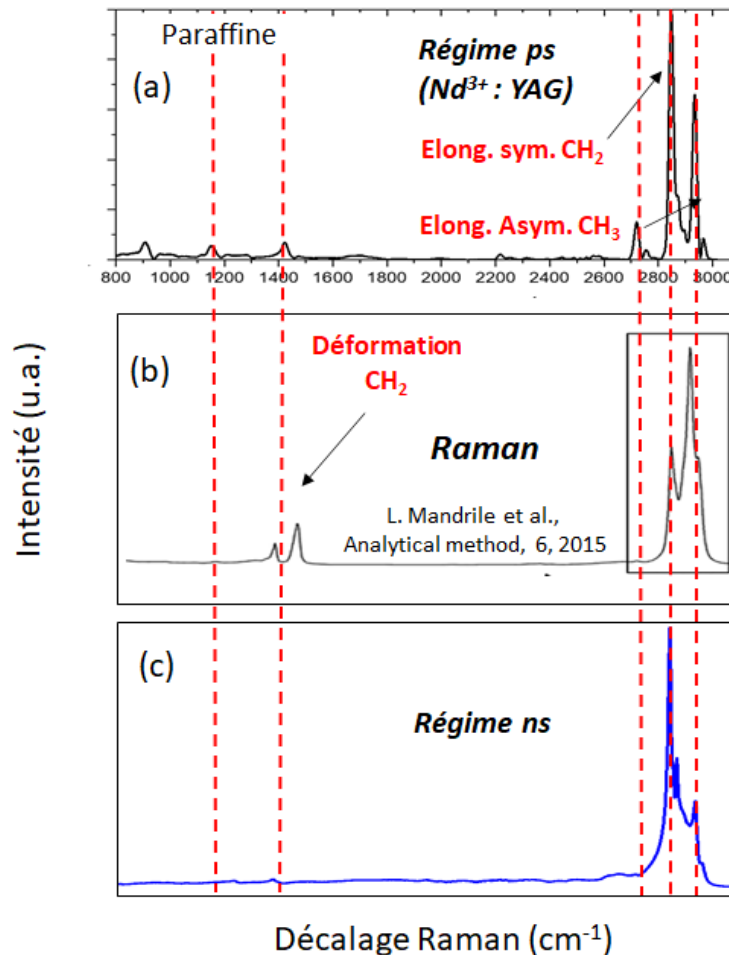


Figure II.42 : (a) Spectre ps M-CARS de la paraffine obtenu en utilisant un SC généré dans le Nd³⁺: YAG (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation), (b) spectre Raman mesuré par L. Mandrile (2015) et (c) spectre obtenu par ns M-CARS.

Sur le Tableau II.5, je présente une comparaison entre les pics obtenus avec un M-CARS en régime nanoseconde, un M-CARS en régime picoseconde et une mesure de type Raman spontané.

Il est aussi important de savoir que la bibliographie réalisée permet d'avoir accès à un grand nombre de mesures qui ne sont pas toutes identiques malgré des références de produits chimiques similaires. Cela s'explique par le type d'échantillon utilisé, sa pureté et les conditions d'expérimentation avec la calibration des spectroscopes.

Pics Raman (cm ⁻¹)	Pics ns M-CARS (cm ⁻¹)	Pics ps M-CARS (cm ⁻¹)	Vibrations
2964	2957	2964	Elongation asymétrique CH ₃
2877	2931	2934	Elongation asymétrique CH ₂
2855	2867	2848	Elongation symétrique CH ₂
1443	2845	1421	Déformation CH ₂
1306	-	-	Torsion CH ₂

Tableau II.5 : Tableau comparatif des pics vibrationnels de la paraffine obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (par Nd³⁺ : YAG).

II.5.3.2. Image de billes de polystyrène

Il est intéressant maintenant d'étudier le spectre émis par des billes de polystyrène de 20 µm de diamètre. Le spectre est représenté sur la Figure II.43, obtenu pour un temps d'acquisition égale à 0,5 s. Nous observons sur le spectre que le filtrage supplémentaire de la pompe a réussi à supprimer une grande partie des pics parasites. Plusieurs signatures proches de 1000 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ sont identifiées. On peut également remarquer que les vibrations dans la zone CH sont faibles mais que les raies dans la zone d'empreinte digitale correspondent aux spectres montrés dans la littérature. Le filtrage supplémentaire de l'onde de pompe a fortement amélioré les résultats.

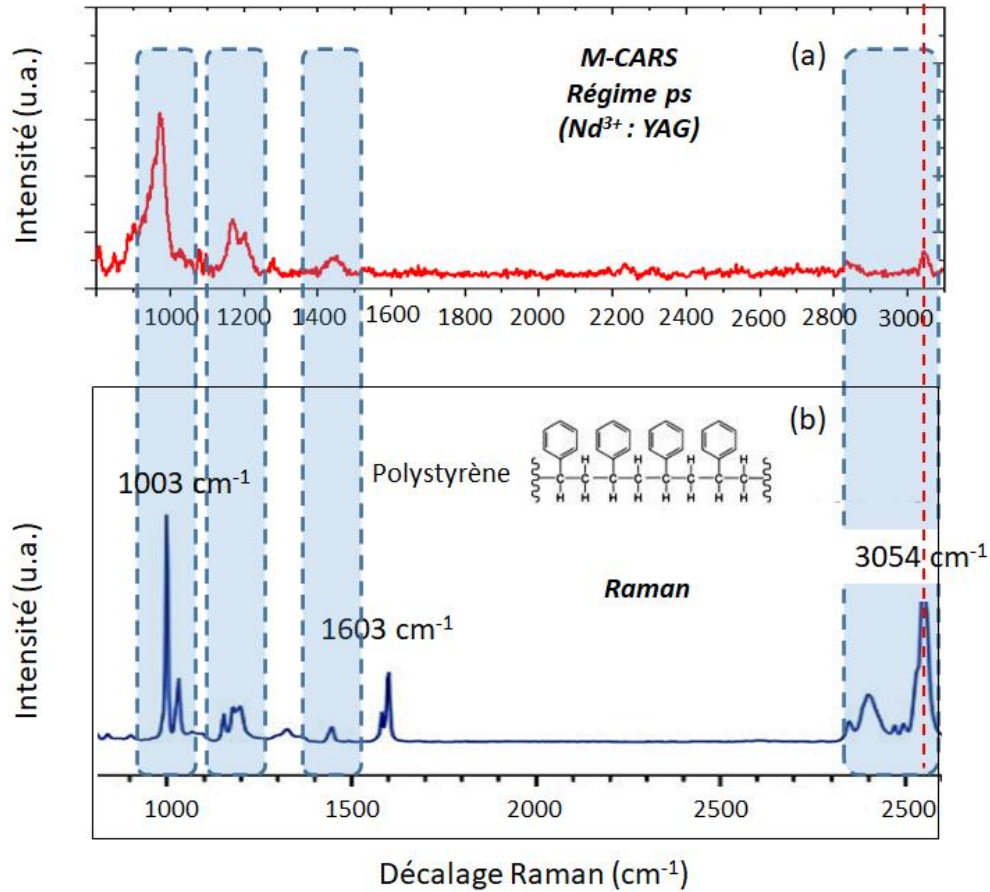


Figure II.43 : (a) Spectre M-CARS de bille de polystyrène obtenu en utilisant un SC généré dans un Nd³⁺: YAG (temps d'acquisition = 0,5 s et 1 accumulation), et (b) spectre Raman de polystyrène [93].

J'ai réalisé l'image de bille de polystyrène dans la zone d'empreinte digitale autour de 1000 cm⁻¹ (Figure II.44 (b)).

Image M-CARS de billes de polystyrène par Nd³⁺:YAG

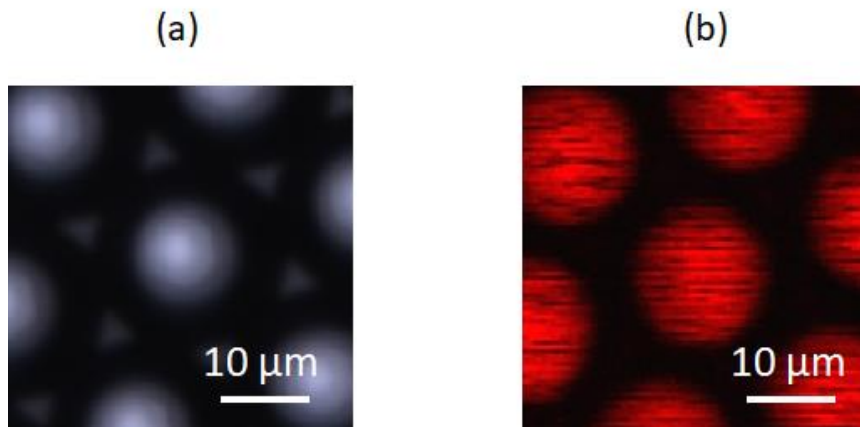


Figure II.44 : (a) Image de billes de polystyrène en lumière blanche, et (b) Image M-CARS correspondante pour la vibration proche de 1000 cm⁻¹.

II.5.4. Conclusion sur l'utilisation d'un supercontinuum obtenu dans un Nd³⁺ : YAG pour une imagerie M-CARS sans ligne à retard

Dans cette partie, un étalement spectral est réalisé dans un cristal cubique centrosymétrique de type YAG dopé au néodyme. L'utilisation d'impulsions courtes permet d'atteindre facilement le régime d'autofocalisation spatial qui est stabilisé par un effet de défocalisation induit par un plasma local. J'ai noté, dans un premier temps, la génération d'un soliton de Townes pouvant ainsi être stabilisé par la somme cohérente de plusieurs autofocalisations successives. Dans un second temps, au moins six autofocalisations sont observées et apparaissent tour à tour dans le cristal pour une puissance crête proche de 2 MW. Ces phénomènes extrêmes sont alors interrompus par la perte d'énergie du faisceau central sous l'action de multiples conversions de fréquence. La première est obtenue sur l'axe de propagation et est imputable à l'automodulation de phase qui élargit significativement le spectre du faisceau initial. La seconde est une conversion par mélange à quatre ondes non colinéaire donnant lieu à des émissions coniques autour du faisceau central. Celles-ci semblent être liées à la génération de troisième harmonique réalisée à partir du spectre d'automodulation de phase se propageant sur l'axe. J'ai remarqué également que ces émissions sont cohérentes entre elles et cohérentes avec celles obtenues tous au long de la propagation dans le cristal. Dans ces conditions, le continuum de lumière possède une cohérence temporelle plus importante que celui obtenu avec le cristal de PPLN. J'ai également observé que le dopage de ce cristal pouvait être bénéfique à la génération de spectre large dans le domaine infrarouge. En effet, le spectre d'absorption du néodyme est étalé entre 600 nm et 900 nm et peut bénéficier de l'énergie convertie par le régime d'autofocalisation. Cette énergie absorbée est alors restituée dans le domaine infrarouge au niveau des zones d'amplification (946 nm, 1064 nm, 1061 nm, 1332 nm, 1444 nm). Même si ce mécanisme a été, dans ce cas, très limité à cause du faible dopage, ce concept de génération de spectre par auto-réamplification est en cours de brevetage. Une augmentation du dopage et du nombre de dopants pourrait fortement améliorer le concept.

Grâce au spectre infrarouge ainsi généré et à un filtrage de l'onde de pompe et du supercontinuum, des signatures de composés chimiques comme la paraffine et l'acétone sont obtenus par M-CARS. Une image de billes de polystyrène est aussi réalisée. Les spectres sont moins bruités que ceux obtenus avec un cristal de PPLN mélangeant les non-linéarités cubique et quadratique. La résolution spectrale de ce système dépend directement du filtrage du faisceau avant son envoi dans le microscope. Dans ce cas, elle était proche de 40 cm⁻¹.

Il est important de noter que, de manière générale, les mesures M-CARS sont bien plus bruitées que les mesures par Raman spontané du fait du bruit non résonnant. Dans ces conditions, il est normal de visualiser principalement les raies de plus fortes énergies. J'ai néanmoins cherché à obtenir des signatures les plus propres possible sans faire un traitement numérique qui, dans tous les cas, pourra être rajouté spécifiquement sur toutes les données.

II.6. Multiplex-CARS par génération d'un continuum dans une fibre multimode

Nous proposons ici une troisième méthode pour réaliser un système M-CARS sans ligne à retard et cela à partir de la génération d'un SC dans une fibre multimode à gradient d'indice. Malgré

l'aspect de speckle qui apparaît lorsqu'un faisceau Gaussien traverse une fibre multimode, nous allons exploiter le principe de l'autonettoyage par effet Kerr qui conduit à remodeler le faisceau en régime de forte puissance crête. L'augmentation de la puissance permet d'une part de concentrer l'énergie sur le seul mode fondamental mais aussi de réaliser un élargissement spectral sur une bande comprise entre 1 μm et 1.8 μm . De plus, l'échange énergétique entre les modes permet de réamplifier le mode fondamental après réalisation de l'extension spectrale. Dans ces conditions, il est possible d'utiliser le résidu du faisceau initial comme onde de pompe dans le processus CARS sans utiliser une ligne à retard. La Figure II.45 illustre le principe de fonctionnement de la méthode.

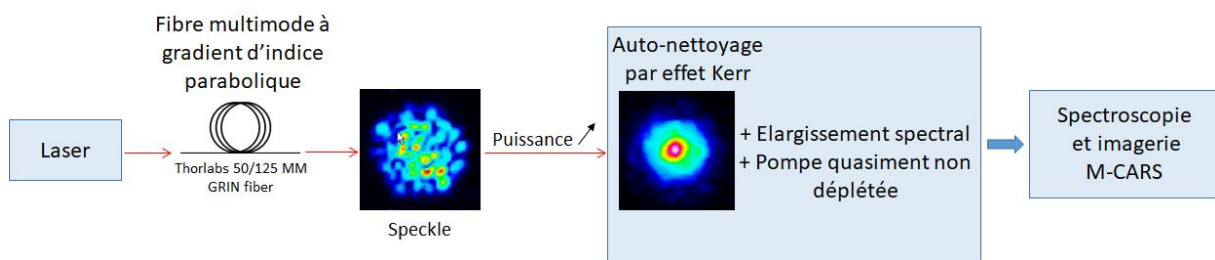


Figure II.45 : Schéma représentant le principe de fonctionnement de système M-CARS en utilisant une fibre multimode à gradient d'indice.

II.6.1. Fibre multimode à gradient d'indice parabolique

Contrairement aux fibres monomodes, les fibres multimodes se caractérisent par un cœur large (50 - 600 μm) permettant le transfert d'une puissance beaucoup plus élevée. Pourtant, la propagation du mode fondamental et des modes d'ordres supérieurs (Figure II.46) impose la formation d'un speckle en sortie de fibre. Ainsi le faisceau de sortie est fortement modulé avec une divergence forte qui interdit toute utilisation dans de nombreuses applications nécessitant un faisceau laser à la limite de diffraction. Toutefois, la puissance crête de la lumière, combinée à l'effet linéaire d'auto-imagerie, permet une évolution sans précédent du profil spatial du faisceau et sa propagation sur un nombre de modes restreint améliorant ainsi sa brillance. Le couplage des effets non linéaires de type Kerr et la diffusion Raman stimulée conduisent à un élargissement spectral allant du visible au moyen infrarouge couvrant ainsi plus de 2000 nm.

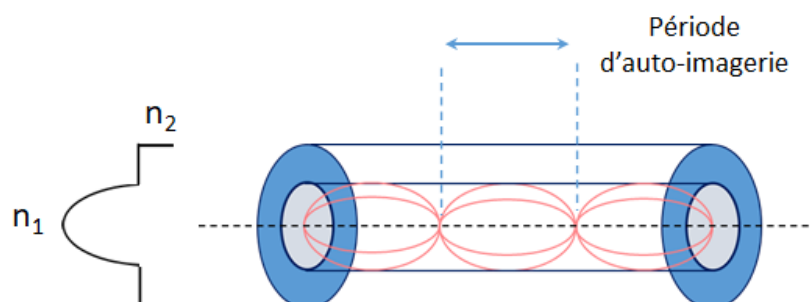


Figure II.46 : Fibre multimode à gradient d'indice parabolique.

II.6.2. Autonettoyage par effet Kerr dans une fibre multimode

Ces dernières années, les fibres optiques multimodes ont reçu un intérêt important grâce à la possibilité de générer des sources de lumière cohérentes pour l'imagerie non linéaire et les

applications LIDAR. Dans ce cadre, un effet non linéaire appelé autonettoyage Kerr a été démontré dans les fibres multimodes à gradient d'indice en utilisant des impulsions laser d'une durée allant de la femtoseconde à la nanoseconde [111-114]. Cet effet est basé sur des processus de mélanges à quatre ondes, qui sont accordés en phase au moyen d'un réseau d'indice périodique créé dans le cœur de la fibre, par l'action combinée de l'effet Kerr et de l'effet d'auto-imagerie spatiale [115]. Un effet de phase non linéaire non réciproque, qui accompagne ce phénomène, force la lumière à se propager sur le mode fondamental en interdisant tout transfert d'énergie vers les modes d'ordre supérieur. En conséquence, une émission quasi-monomode, avec un faible bruit de fond, peut être obtenue à la sortie d'une fibre multimode à gradient d'indice (Figure II.47). La configuration qui fournit une telle émission est très robuste vis-à-vis de la manipulation et de la flexibilité des fibres [114]. Dans le domaine temporel, au contraire, la compression d'impulsion cohérente observée prouve la nature spatio-temporelle de cet effet qui, agissant avec le remodelage spatial, contribue à améliorer la puissance crête de sortie du faisceau initial [116]. Le phénomène d'autonettoyage non linéaire se produit spontanément dans ces fibres et a déjà été exploité pour la génération de supercontinuum [117,118], pour la génération de deuxième harmonique [119-121], et plus récemment pour l'imagerie de fluorescence multiphotonique [122]. Son mécanisme physique a également été discuté dans le cadre d'une approche thermodynamique [123-126].

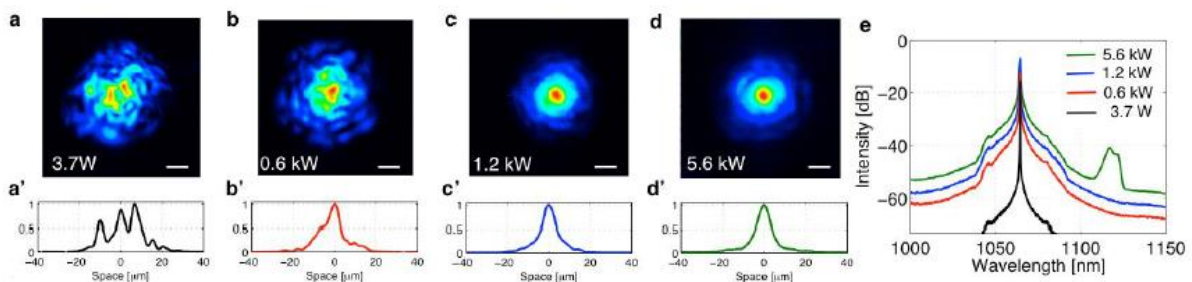


Figure II.47 : Etude de la dynamique non linéaire spatiale et spectrale dans une fibre multimode de 12 m de longueur pompée à 1064 nm par des impulsions de 900 ps pour différentes puissances crêtes d'injection [113], (a)-(d) images du faisceau obtenues en champs proche à 1064 nm pour chaque puissance injectée, (a')-(d') profils spatiaux correspondants, et (e) spectres correspondants à chaque puissance mesurée à la sortie de la fibre.

II.6.3. Dispositif expérimental

Je reprends ici le même montage utilisé dans les parties précédentes en remplaçant les cristaux par une fibre multimode à gradient d'indice de chez Thorlabs : 50/125 μm . Une lentille de 5 cm de focale est mise en place pour injecter dans la fibre. Le faisceau de sortie est ensuite filtré et envoyé sur l'échantillon en passant par différents filtres permettant une mise en forme spectrale pour réaliser une expérience M-CARS (Figure II.48).

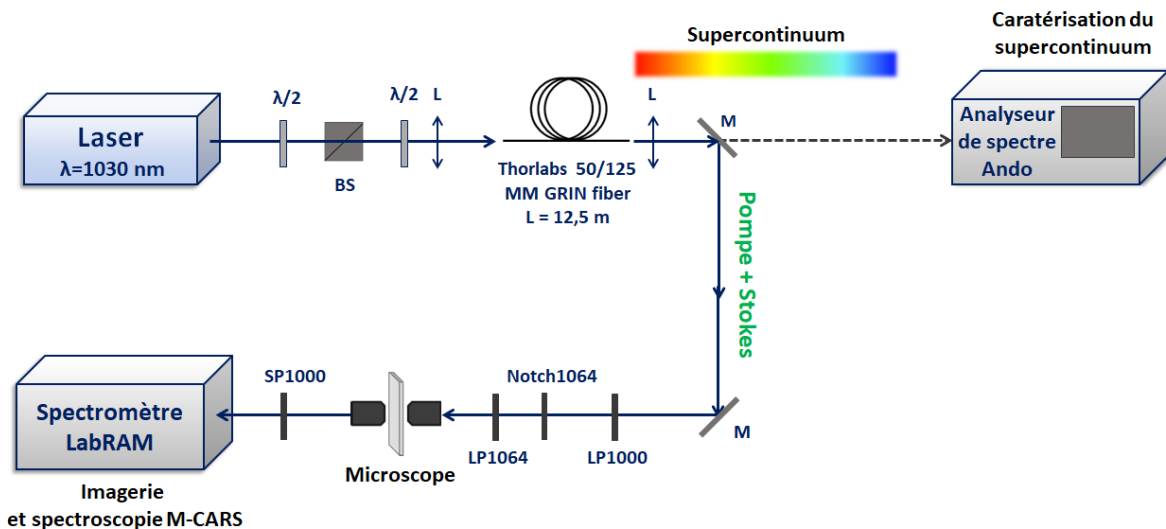


Figure II.48 : Montage expérimental du système M-CARS utilisant une fibre multimode à gradient d'indice.

II.6.4. Génération de supercontinuum dans une fibre multimode

II.6.4.1. Etude spectrale

Dans un premier temps, une fibre multimode à gradient d'indice de 30 m de longueur est mise en place pour étudier l'élargissement spectral en fonction de la durée de l'impulsion optique. Une puissance crête fixe de 45 kW à 1030 nm avec une fréquence de répétition égale à 100 kHz est envoyée dans la fibre. La durée de l'impulsion est variée de 250 fs à 100 ps. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure II.49. On observe que pour des impulsions courtes, l'élargissement spectral est limité avec quelques 200 nm de bande. Cet effet non linéaire limité est dû à la différence de vitesse de groupe entre les modes qui élargit fortement la durée d'impulsion diminuant ainsi la puissance crête. Pour une impulsion de 30 ps, l'élargissement est plus significatif et atteint 250 nm coté anti-Stokes et plus de 1400 nm coté Stokes (Figure II.49 (a)). Pour une durée de 100 ps, le spectre atteint son maximum avec une bande spectrale comprise entre 450 nm et 2500 nm.

Dans un second temps, j'ai réalisé une mesure du spectre pour différentes longueurs de la fibre variant entre 0,5 m et 30 m et en utilisant des impulsions de 100 ps. La Figure II.49 (b) montre les spectres mesurés à la sortie de chaque longueur de fibre avec une puissance crête initiale constante égale à 45 kW. Plus la longueur de fibre diminue plus l'étalement spectral est limité. Dans ces conditions, j'ai pu déterminer la longueur de fibre minimale (12.5 m) me permettant d'obtenir un élargissement coté Stokes suffisamment important pour réaliser une expérience M-CARS entre 0 et 4000 cm^{-1} . De plus, l'évolution des profils spatiaux reste proche d'un faisceau Gaussien sans forte distorsion (Figure II.49 (d)). Dans ces conditions, des travaux déjà publiés sur une imagerie non linéaire à partir de fibres optiques multimodes à gradient d'indice ont montrés des résolutions spatiales de 0.36 μm , 0.42 μm et 0.54 μm , respectivement dans les domaines visible, onde de pompe (1064 nm) et infrarouge, et cela avec un objectif de microscope x60 [121].

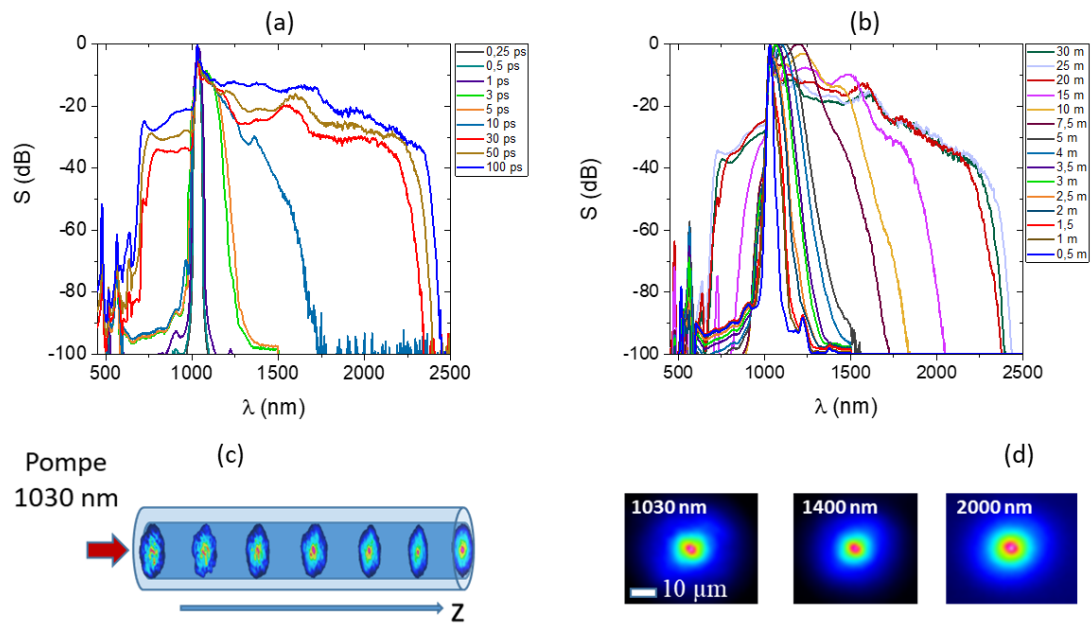


Figure II.49 : (a) Evolution du spectre engendré dans une fibre multimode de 30 m de longueur en fonction de la durée de l'impulsion optique. (b) Evolution du spectre en fonction de la longueur de la fibre multimode pour une durée d'impulsion optique égale à 100 ps. (c) Evolution du profil de l'onde de pompe lors du processus d'autonettoyage spatial, et (d) exemples de profils des champs proches à différentes longueurs d'onde. La puissance crête dans les deux expériences est fixée à 45 kW.

II.6.4.2. Etude temporelle

Pour compléter la caractérisation du SC généré dans la fibre multimode, j'ai étudié l'évolution du profil temporel de l'onde de pompe à 1030 nm en fonction de la longueur de la fibre. La puissance optique crête est conservée à 45 kW et la durée d'impulsion à 100 ps. Le profil temporel est enregistré à l'aide d'un autocorrélateur en intensité basé sur la génération de second harmonique (femtochrome FR-103WS). Les résultats sont illustrés sur la Figure II.50. On remarque que pour des longueurs courtes, l'impulsion conserve son profil alors qu'au-delà de 2,5 m une déplétion de la partie centrale de l'impulsion pompe est observée ce qui donne, sur la mesure d'autocorrélation, un pic central et deux bandes latérales. Cette déplétion diminue de plus en plus jusqu'à disparaître. Pour 12.5 m de longueur de fibre, l'onde pompe semble formée de deux impulsions séparées d'environ 250 ps reliées par une bande d'énergie résiduelle.

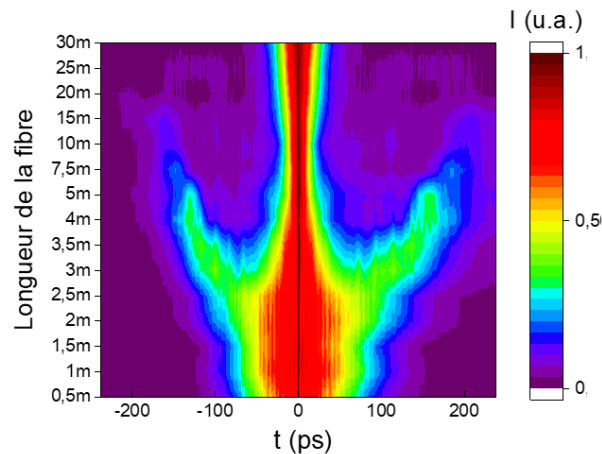


Figure II.50 : Evolution du profil de l'autocorrelation de l'onde pompe à la sortie de la fibre en fonction de sa longueur (Impulsion initiale : 100 ps, P_c : à 45 kW).

II.6.4.3. Etude spectro-temporelle

Les études présentées précédemment montrent des caractéristiques d'un spectre ultra-large avec des impulsions en régime picoseconde (100 ps) toujours en conservant un profil spatial auto-organisé sans speckle grâce à l'autonettoyage par effet Kerr. Cela rend ce type de spectre, obtenu par une fibre multimode à gradient d'indice, exploitable pour un montage M-CARS. Il est indispensable maintenant de réaliser une étude spectro-temporelle pour analyser le lien entre le profil temporel de l'impulsion de pompe et le spectre émis. Cela va permettre d'étudier la synchronisation entre la pompe et les autres composantes spectrales et savoir, par la suite, s'il est possible d'utiliser ce spectre sans diviser le faisceau initial en deux voies pour placer une ligne à retard sur le trajet de la pompe.

La Figure II.51 représente le montage expérimental mis en place pour faire l'étude spectro-temporelle. En premier lieu, le faisceau est divisé en deux voies, la première est envoyée vers une photodiode pour déclencher l'oscilloscope et sert à la synchronisation des mesures. La seconde est injectée dans une fibre de 12,5 m. À la sortie, le SC est envoyé sur un réseau de diffraction pour séparer spatialement les composantes spectrales et les mesurer avec un analyseur de spectre et une photodiode large bande rapide (45 GHz) branchée à un oscilloscope (Tektronix @70 GHz). Les impulsions sont traitées pour obtenir l'étude spectro-temporelle présenté sur la Figure II.52.

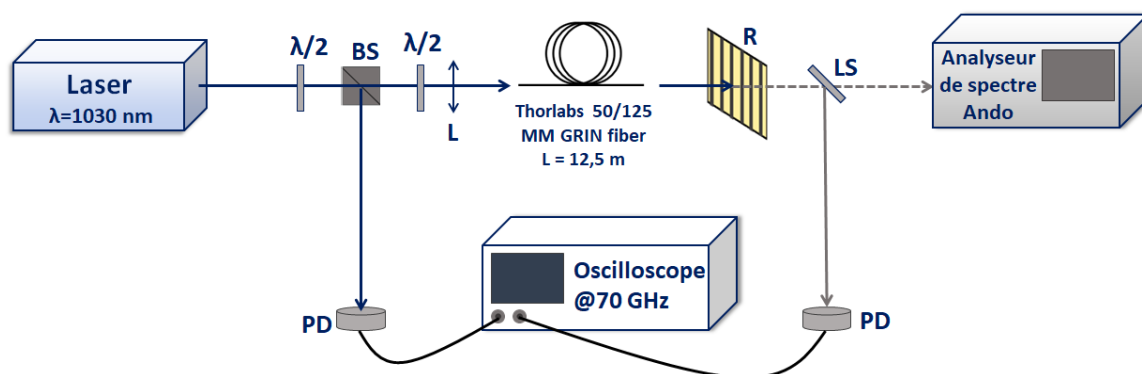


Figure II.51 : Montage expérimental mis en place pour l'étude spectro-temporelle du supercontinuum et pour vérifier sa synchronisation avec l'onde de pompe.

Sur la Figure II.52, je remarque que la pompe à 1030 nm est déplétée et déformée et qu'une seule partie reste synchronisée avec l'onde Stokes large bande en particulier les longueurs d'onde entre 1150 nm 1600 nm (bande spectrale d'intérêt en M-CARS). Cela m'autorise à utiliser la longueur d'onde de pompe résiduelle sans placer une ligne à retard.

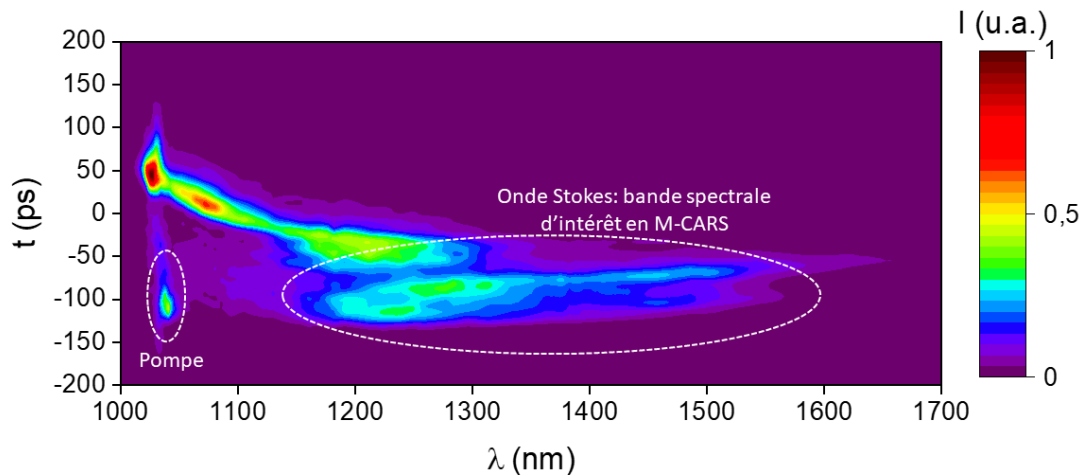


Figure II.52 : Etude spectro-temporelle du SC généré par une fibre multimode à gradient d'indice de longueur égale à 12,5 m (Puissance crête de 45 kW ; 100 kHz ; 100 ps).

II.6.5. Simulations numériques et implication de l'autonettoyage dans le processus M-CARS.

Dans notre configuration, le processus d'autonettoyage spatial joue un rôle crucial sur l'onde de pompe puis sur la conversion de fréquence, conduisant à une amélioration de la brillance du supercontinuum principalement engendré sur le mode fondamental. Bien qu'un épuisement drastique de la pompe se produise lors de la mise en place du supercontinuum, le fonctionnement en continu de l'autonettoyage permet de régénérer celle-ci, avec la puissance résiduelle des modes d'ordres élevés. L'autonettoyage spatial permet ainsi de maintenir l'énergie à la longueur d'onde de pompe sur le mode fondamental favorisant les interactions M-CARS sur toute la gamme spectrale de l'onde Stokes. Cependant, il est à noter que la pompe reste légèrement multimode, pouvant ainsi diminuer la résolution spatiale de la mesure M-CARS. Ceci est contrebalancé par l'onde Stokes, portée par le mode fondamental, qui détermine finalement la résolution spatiale de l'imagerie non linéaire. Pour approfondir notre compréhension du processus d'alimentation de la pompe lors de sa propagation dans la fibre multimode, je présente, dans cette partie un travail complémentaire de simulations numériques effectué par Alessandro Tonello. La simulation fait référence à la propagation scalaire de faisceaux optiques dans une fibre multimode GRIN. Le modèle inclut la diffraction, la dispersion, la contribution du guide d'onde, les effets Kerr et Raman. Le désordre, qui conduit à la formation du speckle le long de la propagation, est simulé en appliquant tous les 10 mm des déformations aléatoires de la forme du cœur de la fibre. Plus précisément, la forme légèrement elliptique du cœur est orientée de manière aléatoire entre 0 et 2π .

Dans les simulations, on a utilisé un diamètre de faisceau d'entrée de 20 μm à mi-hauteur, une intensité crête d'entrée de 40 GW/cm^2 et une durée d'impulsion de 16 ps. Cette étude permet de visualiser les chevauchements temporel et spatial des ondes pompe et Stokes, ainsi que de voir

le potentiel de conversion du processus M-CARS. Sur la Figure II.53 (a), on peut voir les profils de faisceau à différentes longueurs d'onde pour une position donnée dans la fibre. Le M-CARS sera actif lorsque les ondes pompe et Stokes seront superposées temporellement (et spatialement). Il est donc logique d'étudier le signal CARS généré par l'intensité $I_{\text{Pump}} \times I_{\text{Stokes}}$ en fonction des variables spatiales et temporelles. Le premier résultat est montré en fonction du décalage Raman et du domaine temporel (Figure II.53 (b)). Pour obtenir ce résultat, le spectre initial est filtré au niveau de la pompe et aux longueurs d'onde Stokes par des filtres Gaussiens de bande passante de 300 GHz. Plus la valeur de $I_{\text{Pump}} \times I_{\text{Stokes}}$ est élevée, plus il sera facile de détecter la résonance vibrationnelle M-CARS. Il est également possible d'étudier la dépendance spatiale, sur la position transversale du faisceau. Pour explorer une telle dépendance, il est utile de calculer la moyenne temporelle $\langle I_{\text{Pump}} \times I_{\text{Stokes}} \rangle_t$. La moyenne est indiquée par les caractères $\langle \rangle$ tandis que l'indice t indique que la moyenne est réalisée dans le domaine temporel. Ceci correspondrait à l'intégration opérée par des photomultiplicateurs. La Figure II.53 (c) montre la dépendance du produit $\langle I_{\text{Pump}} \times I_{\text{Stokes}} \rangle_t$ en fonction du décalage Raman et de la position spatiale x. Comme on peut le voir, le signal CARS est principalement détecté dans l'axe car le supercontinuum a une intensité plus élevée pour les modes d'ordres faibles (en raison du processus d'autonettoyage). On voit également que le signal CARS est significatif dans les régions d'empreinte digitale (de 400 cm^{-1} à 1800 cm^{-1}) et CH (de 2700 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), tandis que le minimum est obtenu pour la région silencieuse (de 1800 cm^{-1} à 2700 cm^{-1}). Cette particularité est donnée par les caractéristiques de la fibre. Cependant, cet écart peut être limité en augmentant la puissance crête ou en orientant l'état de polarisation linéaire initial. L'utilisation d'une fibre de diamètre différent pourrait également permettre de placer la conversion de fréquence obtenue vers 4000 cm^{-1} par des ondes géométriques paramétriques plus près de la zone CH à 3000 cm^{-1} .

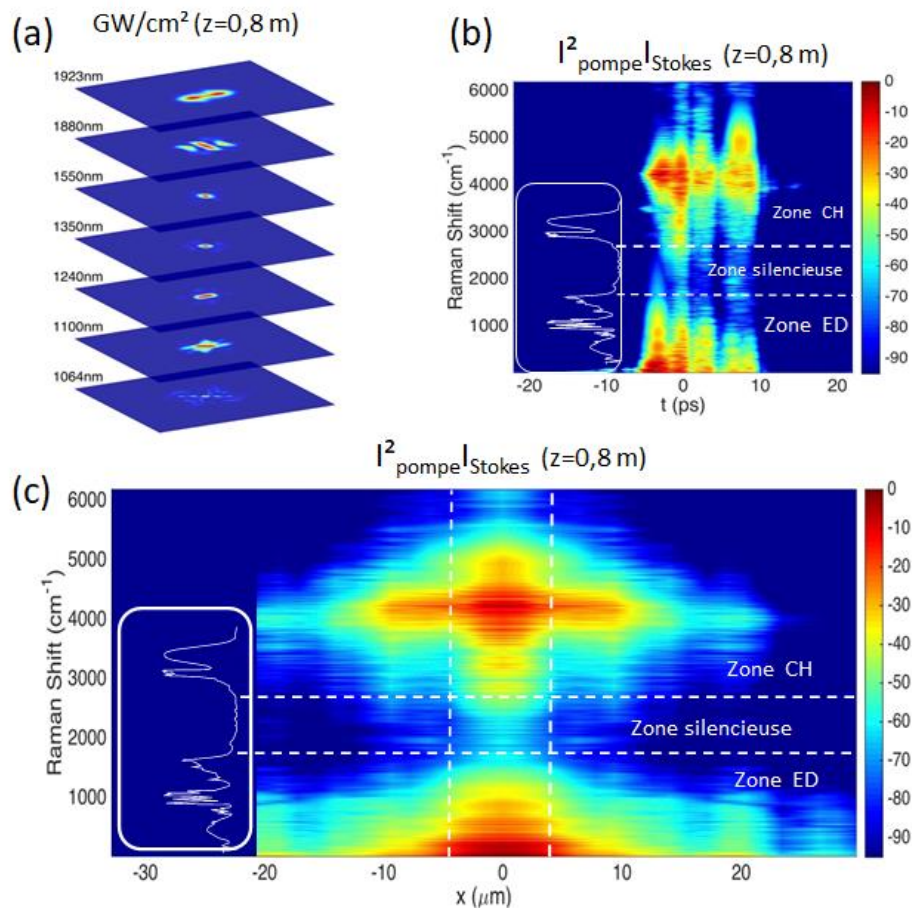


Figure II.53 : Simulations numériques sur le supercontinuum réalisé dans une fibre optique multimode à gradient d'indice. (a) Evolution du profil spatial en fonction de la longueur d'onde, (b) intensité CARS pour chaque nombre d'onde en fonction du temps, et (c) intensité CARS pour chaque nombre d'onde en fonction de la position spatiale au sein du cœur de la fibre.

II.6.6. Mesures M-CARS

En se basant sur l'étude spectro-temporelle, j'ai développé un système M-CARS sans ligne à retard. J'ai utilisé comme précédemment des échantillons liquides et des billes de polystyrène.

Le spectre à la sortie de la fibre est collimaté puis il est directement envoyé et focalisé sur l'échantillon. Un filtre Notch 1064 nm et un filtre passe-haut LP1064 nm légèrement inclinés sont placés sur le trajet du SC pour affiner la pompe et augmenter la résolution spectrale. Les spectres des ondes pompe et Stokes sont présentés sur la Figure II.54.

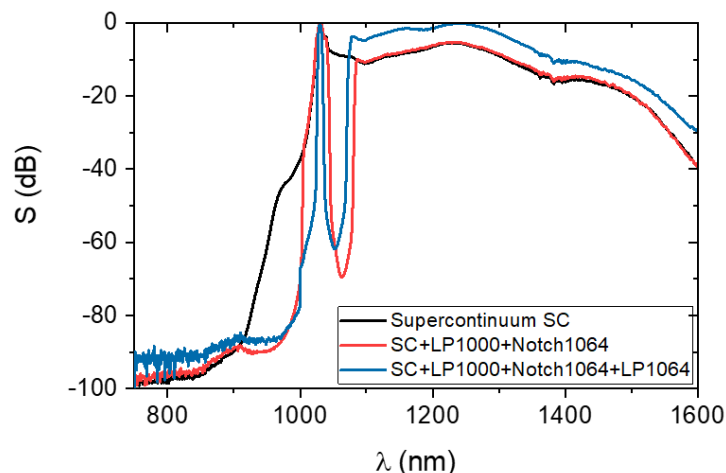


Figure II.54 : Spectres des ondes pompe et Stokes avant filtrage (courbe noire), après filtrage par un Notch1604 nm et un LP1000 (courbe rouge) et après filtrage par un Notch1064 nm, un LP1064 nm et un LP1000 (courbe bleue). La courbe bleue représente le spectre envoyé sur l'échantillon.

II.6.6.1. Echantillons liquides

Dans un premier temps, le spectre du méthanol est mesuré. À cause de la faible intensité de l'onde pompe, l'intensité CARS est enregistrée pour un temps d'acquisition de 10 s.

1. Echantillon de méthanol

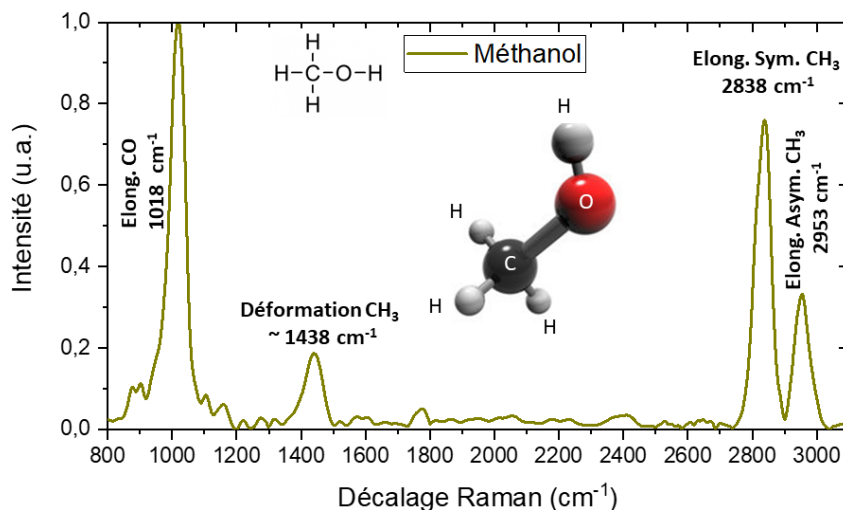


Figure II.55 : Spectre M-CARS du méthanol avec un SC généré dans une fibre multimode à gradient d'indice (temps d'acquisition = 10 s et 1 accumulation).

La résolution spectrale a été estimée à 40 cm^{-1} et dépend directement du filtrage spectral de l'onde de pompe. Un excellent accord est observé entre les spectres mesurés avec notre configuration et ceux rapportés dans la littérature. Les principales signatures vibrationnelles ont été identifiées. Pour le méthanol, le spectre est composé des raies à 2953 cm^{-1} , 2838 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} et 1018 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux modes : d'élongation asymétrique CH_3 , d'élongation symétrique CH_3 , de la déformation CH_3 et de l'élongation CO [126] (Voir

Tableau II.6). Les écarts mesurés entre le spectre obtenu et ceux que l'on a pris comme référence sont minimes et en dessous de la résolution de 40 cm^{-1} estimée de notre montage. On mesure un écart de 8 cm^{-1} pour la raie d'élongation asymétrique et jusqu'à 19 cm^{-1} pour la raie d'élongation CO.

Pics Raman (cm^{-1})	Pics ns CARS (cm^{-1})	Pics ps CARS (cm^{-1})	Vibrations
2945	2950	2953	Elongation asymétrique CH_3
2835	2839	2838	Elongation symétrique CH_3
1453	1452	1438	Déformation CH_3
1037	1024	1018	Elongation CO

Tableau II.6 : Tableau comparatif des pics vibrationnels de méthanol obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS (par un SC généré dans un fibre multimode à gradient d'indice).

2. Echantillon de l'acétone

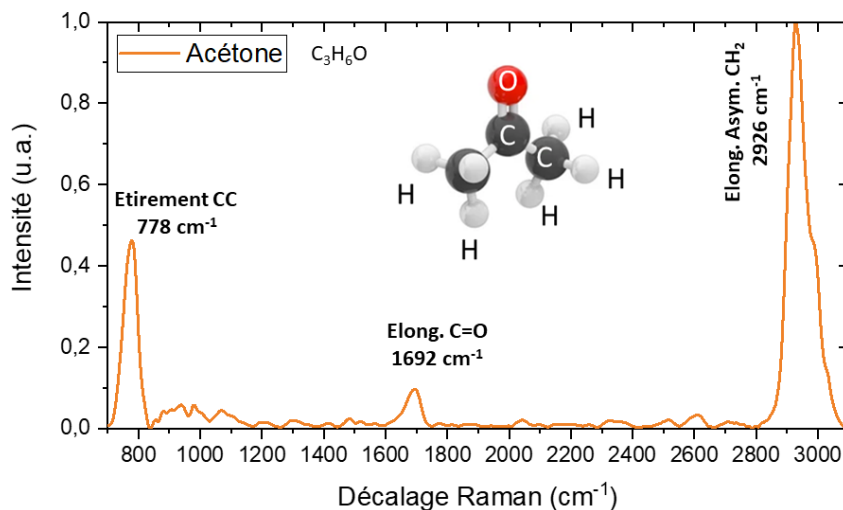


Figure II.56 : Spectre M-CARS de l'acétone obtenu en utilisant un SC généré dans une fibre multimode à gradient d'indice (temps d'acquisition = 10 s et 1 accumulation).

Le spectre de l'acétone est enregistré pour le même temps d'acquisition de 10 s (Figure II.56) et montre trois signatures qui correspondent à l'élongation symétrique CH_2 à 2926 cm^{-1} , l'élongation CO à 1692 cm^{-1} et l'élongation CC à 778 cm^{-1} [127]. Le Tableau II.7 représente une comparaison des pics obtenus par notre méthode ps M-CARS, la spectroscopie Raman et le ns M-CARS.

Pics Raman (cm ⁻¹)	Pics ns CARS (cm ⁻¹)	Pics ps CARS (cm ⁻¹)	Vibrations
2921	2927	2926	Elongation symétrique CH ₃
1708	1705	1692	Liaison double CO
787	785	778	Elongation CC

Tableau II.7 : Comparaison des pics vibrationnels de l'acétone obtenus par spectroscopie Raman, ns M-CARS et ps M-CARS par fibre multimode à gradient d'indice.

II.6.6.2. Image d'une bille de polystyrène

Enfin, j'ai analysé des billes de polystyrène (Figure II.57), qui ont un diamètre de 20 µm et de grandes fissures de 0,5 µm (Image au microscope en lumière blanche : Figure II.57 (b)). L'échantillon se compose de deux billes scannées au pas de 0,5 µm. Le spectre M-CARS de chaque pixel est enregistré avec le spectromètre LabRAM (traces bleues sur la Figure II.57(a)). Les spectres obtenus sont filtrés afin de ne sélectionner que la signature vibrationnelle autour de 991 cm⁻¹ qui correspond au mode de respiration de la structure en anneau (Ring breathing mode). Le niveau d'intensité de cette signature vibrationnelle est utilisé pour construire l'image M-CARS (Figure II.57 (b) (c)). Dans ce cas, une image M-CARS est obtenue avec une résolution spatiale estimée à 1 µm c'est-à-dire à la limite d'observation des rainures de la bille.

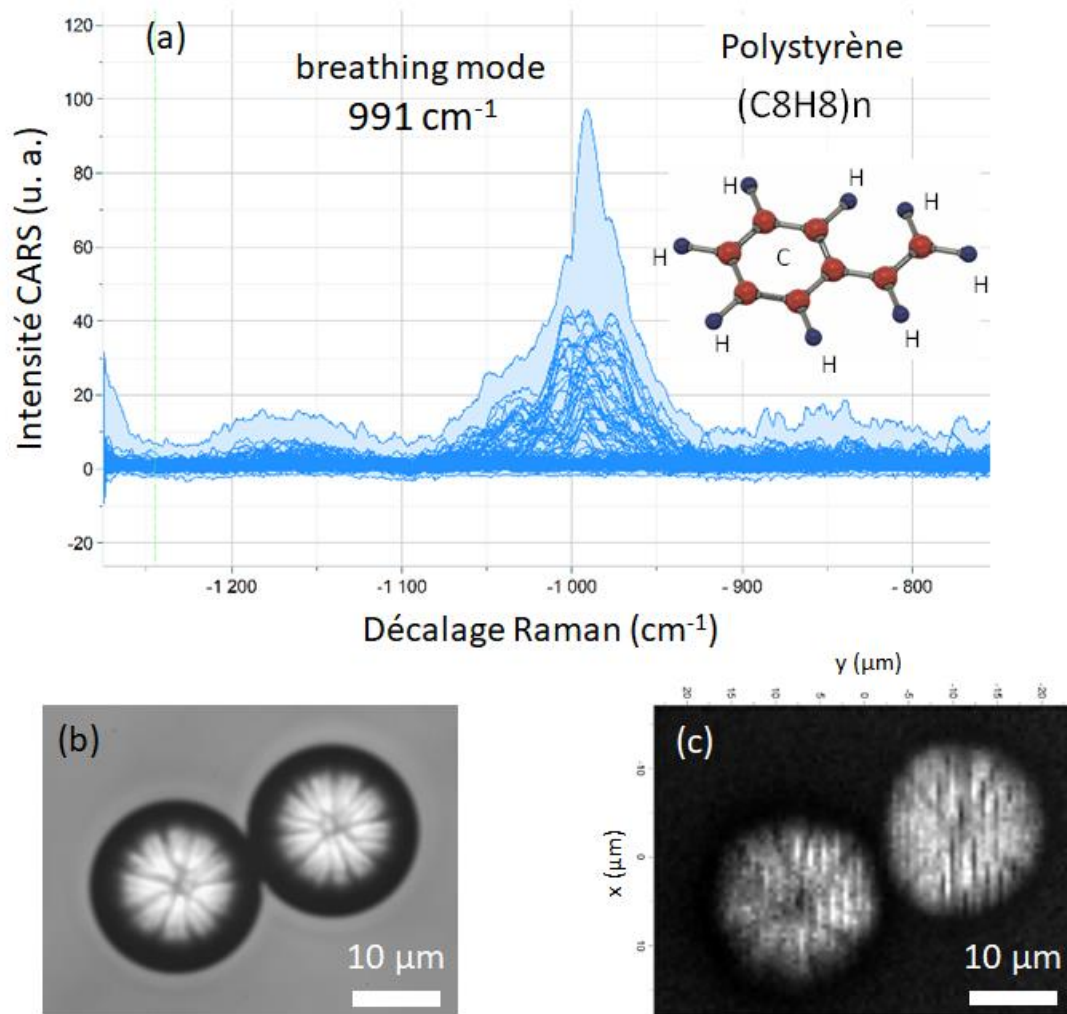


Figure II.57 : (a) Spectre M-CARS du polystyrène autour de la raie à 991 cm^{-1} , (b) image en lumière blanche de la bille, (c) Image M-CARS à 991 cm^{-1} (Acquisition : 2s/pixel).

II.6.7. Conclusion sur le système M-CARS par fibre multimode

J'ai utilisé la dynamique complexe d'autonettoyage spatio-temporelle dans des fibres multimodes pour démontrer un système M-CARS direct et auto-référencé en utilisant un élargissement spectral allant de 1000 nm à 1800 nm. L'alimentation continue, à la longueur d'onde de pompe, du mode transverse fondamental de la fibre par l'énergie véhiculée sur les modes d'ordres élevés a permis d'obtenir un supercontinuum infrarouge tout en conservant simultanément un faisceau pompe. L'imagerie directe et la mesure de la signature M-CARS de plusieurs composés ont été démontrées. La résolution spatiale a été déterminée par la superposition mutuelle de la pompe et des ondes Stokes monomodes et a été estimée à $1\text{ }\mu\text{m}$. La résolution spectrale peut être ajustée en utilisant des filtres placés à l'extrémité de la fibre et elle était dans notre cas proche de $\sim 40\text{ cm}^{-1}$.

Il est important de noter que la vitesse d'acquisition de l'image dépend directement du niveau du signal CARS et que la dynamique la plus favorable correspond à une impulsion par pixel. Cela représente, à 100 kHz, l'obtention d'une image de 250 000 pixels en 2.5 secondes. L'augmentation de la fréquence de récurrence à 1 MHz est également possible et permet de décroître le temps d'acquisition à un temps moyen de 250 ms par image. Pour obtenir cette

réurrence il faut absolument améliorer la puissance de l'onde pompe ce qui est tout à fait possible en plaçant un morceau de fibre amplificatrice de quelques dizaines de cm de longueur en fin de fibre multimodale. Une démonstration de cette amplification a été réalisée avec succès par Tigran Mansuryan.

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai montré qu'un système M-CARS sans ligne à retard, combiné avec d'autres modalités d'imagerie (SHG, fluorescence non linéaire, imagerie non linéaire non résonnante et image en lumière blanche), pouvait être mis en place en utilisant une source laser picoseconde et en remplaçant une PCF par des cristaux à non-linéarités cubique et quadratique ou une fibre multimode à gradient d'indice. J'ai mis en lumière la particularité de chaque méthode employée pour générer un SC. En raison de leur courte longueur, les cristaux permettent d'obtenir des ondes pompe et Stokes synchronisées en sortie.

Le spectre généré dans un cristal de PPLN peut être ajusté en contrôlant les conditions d'accord de phase qui dépendent de la température et de la polarisation du faisceau initial. Un spectre SC formé par une cascade d'effets non linéaires quadratiques ou par une propagation utilisant principalement la non-linéarité d'ordre 3 est obtenu. Des conditions intermédiaires mélangeant $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ peuvent être utilisées pour favoriser l'amplitude du SC pour certaines longueurs d'onde.

Toutefois, les effets quadratiques introduisent des instabilités spectrales et temporelles qui limitent l'utilisation du spectre dans une expérience de M-CARS. Le bruit issu de ces instabilités affaiblit la dynamique d'identification des raies de faible amplitude dans la zone d'empreinte digitale.

L'emploi des cristaux cubiques comme le $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ permet d'obtenir un spectre SC différent de celui généré dans le PPLN. Le régime d'auto-focalisation qui est à l'origine de cet élargissement spectral permet de garder un profil spatial nettoyé tout en générant un spectre couvrant largement la zone utile entre 0 et 4000 cm^{-1} . Deux types de conversions, cohérentes entre elles, ont pu être caractérisées. Seule celle obtenue sur l'axe de propagation est utilisable dans le montage de M-CARS. La génération spectrale par onde conique est alors non exploitable dans notre cas du fait de la non-colinéarité avec l'onde de pompe. Le dopage du cristal à structure cubique peut néanmoins permettre d'amplifier le spectre Stokes grâce à la puissance engendrée sur le continuum coté anti-Stokes. De plus, faire coïncider la longueur d'onde de la pompe avec une raie d'amplification laser alimentée par le spectre large bande engendré dans le cristal peut permettre d'amplifier l'onde pompe et favoriser la génération d'un signal M-CARS. Cette observation ouvre la voie à de nouveaux cristaux céramiques structurés longitudinalement. Un brevet d'invention est à l'étude sur ce principe. J'ai également montré des mesures de raies vibrationnelles sur des éléments chimiques simples et une image M-CARS de billes de polystyrène.

Dans le cas d'une fibre multimode à gradient d'indice, l'autonettoyage spatial par effet Kerr permet une amélioration de la brillance de l'onde pompe mais aussi sa reconstitution après la génération du spectre large engendré sur le mode fondamental. L'utilisation directe du rayonnement complexe de sortie permet la mise en place d'un système M-CARS sans ligne à

retard. Des mesures M-CARS ont été obtenus sur des échantillons chimiques avec la formation d'une image de billes de polystyrène. On peut noter que la résolution spatiale est directement dépendante de la qualité des faisceaux obtenus après la génération du supercontinuum et qu'une démonstration publiée récemment permet de montrer qu'elle peut atteindre la limite de diffraction dans le visible avec une résolution de 0.32 μm . La résolution spectrale est, quant à elle, fixée par le filtrage spectral avant couplage dans le microscope, mais a la faiblesse de limiter la puissance de l'onde pompe. Dans ces conditions, une amplification monochromatique de la pompe, par l'ajout d'un bout de fibre dopée peut améliorer la dynamique non linéaire M-CARS (démonstration réalisée par Tigran Mansuryan non explicité dans cette thèse). Un brevet est en cours de dépôt sur une méthode M-CARS par fibre multimodale à amplification retardée.

Il est important de noter que le processus M-CARS permet une identification rapide des raies vibrationnelles les plus intenses et donc la formation d'images, mais ne permet pas d'obtenir une sensibilité extrême pour les raies de très faible amplitude à cause de la présence du fond non résonnant. Dans l'ensemble de ces expériences, j'ai comparé systématiquement les spectres bruts sans utiliser ou développer un traitement de données pour améliorer mes mesures. J'ai considéré qu'il existait déjà de nombreux programmes qui seront par la suite utilisés sur les méthodes M-CARS les plus performantes (Ex : méthode MEM).

Le système M-CARS sans ligne à retard a été démontré avec trois méthodes différentes. La prochaine tâche concerne la mise au point d'un générateur d'impulsions électriques synchrones avec le système M-CARS. Ce sujet est abordé dans le chapitre suivant.

Bibliographie-Chapitre II

- [1] Hoffman, R. M. (2005). The multiple uses of fluorescent proteins to visualize cancer in vivo. *Nature Reviews Cancer*, 5(10), 796-806.
- [2] Stokes, G. G. (1852). XXX. On the change of refrangibility of light. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (142), 463-562.
- [3] Huang, B., Bates, M., & Zhuang, X. (2009). Super-resolution fluorescence microscopy. *Annual review of biochemistry*, 78, 993-1016.
- [4] Denk, W., Strickler, J. H., & Webb, W. W. (1990). Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 248(4951), 73-76.
- [5] Hernández, F. E., Belfield, K. D., Cohanoschi, I., Balu, M., & Schafer, K. J. (2004). Three- and four-photon absorption of a multiphoton absorbing fluorescent probe. *Applied optics*, 43(28), 5394-5398.
- [6] Franken, E. P., Hill, A. E., Peters, C. W., & Weinreich, G. (1961). Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4), 118.
- [7] Fine, S., & Hansen, W. P. (1971). Optical second harmonic generation in biological systems. *Applied optics*, 10(10), 2350-2353
- [8] Maker, P. D., & Terhune, R. W. (1965). Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Physical Review*, 137(3A), A801.
- [9] Müller, M., & Zumbusch, A. (2007). Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy. *ChemPhysChem*, 8(15), 2156-2170.
- [10] Simon, G. (2020). Spectroscopies vibrationnelles: Théorie, aspects pratiques et applications.
- [11] Begley, R. F., Harvey, A. B., & Byer, R. L. (1974). Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 25(7), 387-390.
- [12] Duncan, M. D., Reintjes, J., & Manuccia, T. J. (1982). Scanning coherent anti-Stokes Raman microscope. *Optics letters*, 7(8), 350-352.
- [13] Zumbusch, A., Holtom, G. R., & Xie, X. S. (1999). Three-dimensional vibrational imaging by coherent anti-Stokes Raman scattering. *Physical review letters*, 82(20), 4142.
- [14] Rodriguez, L. G., Lockett, S. J., & Holtom, G. R. (2006). Coherent anti-stokes Raman scattering microscopy: A biological review. *Cytometry Part A: The Journal of the International Society for Analytical Cytology*, 69(8), 779-791.
- [15] Brustlein, S., Ferrand, P., Walther, N., Basselet, S., Rigneault, H., Billaudeau, C., & Marguet, D. D. (2011). Optical parametric oscillator-based light source for coherent Raman scattering microscopy: practical overview. *Journal of biomedical optics*, 16(2), 021106.

- [16] Cheng, J. X., Jia, Y. K., Zheng, G., & Xie, X. S. (2002). Laser-scanning coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy and applications to cell biology. *Biophysical journal*, 83(1), 502-509.
- [17] Mitra, R., Chao, O., Urasaki, Y., Goodman, O. B., & Le, T. T. (2012). Detection of lipid-rich prostate circulating tumour cells with coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy. *BMC cancer*, 12(1), 1-9.
- [18] Cheng, J. X., Volkmer, A., Book, L. D., & Xie, X. S. (2001). 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.
- [19] Cheng, J. X., Book, L. D., & Xie, X. S. (2001). Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy. *Optics letters*, 26(17), 1341-1343.
- [20] Volkmer, A., Book, L. D., & Xie, X. S. (2002). Time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: Imaging based on Raman free induction decay. *Applied Physics Letters*, 80(9), 1505-1507.
- [21] Evans, C. L., Potma, E. O., & Xie, X. S. (2004). Coherent anti-Stokes Raman scattering spectral interferometry: determination of the real and imaginary components of nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ for vibrational microscopy. *Optics letters*, 29(24), 2923-2925.
- [22] Müller, M., & Schins, J. M. (2002). Imaging the thermodynamic state of lipid membranes with multiplex CARS microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(14), 3715-3723.
- [23] Okuno, M., Kano, H., Leproux, P., Couderc, V., Day, J. P., Bonn, M., & Hamaguchi, H. O. (2010). Quantitative CARS molecular fingerprinting of single living cells with the use of the maximum entropy method. *Angewandte Chemie*, 122(38), 6925-6929.
- [24] Bito, K., Okuno, M., Kano, H., Tokuhara, S., Naito, S., Masukawa, Y., ... & Hamaguchi, H. O. (2012). Protein secondary structure imaging with ultrabroadband multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microspectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(4), 1452-1457.
- [25] Dudley, J. M., Genty, G., & Coen, S. (2006). Supercontinuum generation in photonic crystal fiber. *Reviews of modern physics*, 78(4), 1135.
- [26] Paulsen, H. N., Hilligse, K. M., Thøgersen, J., Keiding, S. R., & Larsen, J. J. (2003). Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with a photonic crystal fiber based light source. *Optics Letters*, 28(13), 1123-1125.
- [27] Kano, H., & Hamaguchi, H. O. (2005). 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(12), 121113.
- [28] Okuno, M., Kano, H., Leproux, P., Couderc, V., & Hamaguchi, H. O. (2007). Ultrabroadband ($> 2000 \text{ cm}^{-1}$) multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy using a subnanosecond supercontinuum light source. *Optics letters*, 32(20), 3050-3052.

- [29] Okuno, M., Kano, H., Leproux, P., Couderc, V., & Hamaguchi, H. O. (2008). Ultrabroadband multiplex CARS microspectroscopy and imaging using a subnanosecond supercontinuum light source in the deep near infrared. *Optics letters*, 33(9), 923-925.
- [30] Okuno, M., Kano, H., Leproux, P., Couderc, V., Day, J. P., Bonn, M., & Hamaguchi, H. O. (2010). Quantitative CARS molecular fingerprinting of single living cells with the use of the maximum entropy method. *Angewandte Chemie*, 122(38), 6925-6929.
- [31] Leproux, P., Couderc, V., De Angelis, A., Okuno, M., Kano, H., & Hamaguchi, H. O. (2011). New opportunities offered by compact sub-nanosecond supercontinuum sources in ultra-broadband multiplex CARS microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(10), 1871-1874.
- [32] Okuno, M., Kano, H., Leproux, P., Couderc, V., & Hamaguchi, H. O. (2012). Quantitative coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy using a nanosecond supercontinuum light source. *Optical fiber technology*, 18(5), 388-393.
- [33] Capitaine, E. (2017). *Nouveaux procédés de microspectroscopie Raman cohérente à bande ultralarge* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [34] Guerenne-Del Ben, T., Rajaofara, Z., Couderc, V., Sol, V., Kano, H., Leproux, P., & Petit, J. M. (2019). Multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering highlights state of chromatin condensation in CH region. *Scientific reports*, 9(1), 1-10.
- [35] Bito, K., Okuno, M., Kano, H., Leproux, P., Couderc, V., & Hamaguchi, H. O. (2013). Three-pulse multiplex coherent anti-Stokes/Stokes Raman scattering (CARS/CSRS) microspectroscopy using a white-light laser source. *Chemical Physics*, 419, 156-162.
- [36] Vartiainen, E. M. (1992). Phase retrieval approach for coherent anti-Stokes Raman scattering spectrum analysis. *JOSA B*, 9(8), 1209-1214.
- [37] Azan, A., Scherman, M., Silve, A., Breton, M., Leray, I., Dorval, N., ... & Mir, L. M. (2015, May). Interfacial water probing by CARS spectroscopy on biological samples exposed to intense pulsed electric fields. In *2015 1st URSI Atlantic Radio Science Conference (URSI AT-RASC)* (pp. 1-1). IEEE.
- [38] Azan, A., Untereiner, V., Gobinet, C., Sockalingum, G. D., Breton, M., Piot, O., & Mir, L. M. (2017). Demonstration of the protein involvement in cell electropermeabilization using confocal Raman microspectroscopy. *Scientific reports*, 7(1), 1-10.
- [39] El Bassri, F. (2014). *Sources laser déclenchées nanosecondes: Applications à la spectroscopie Raman cohérente sous champ électrique* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [40] Lefebvre, M., Péalat, M., Taran, J. P., Bacal, M., Berlemont, P., Skinner, D. A., ... & Hutcheon, R. J. (1992). Coherent anti-Stokes Raman scattering study of the dynamics of a multipolar plasma generator. *Journal de Physique II*, 2(3), 295-314.
- [41] Kachynski, A. V., Kuzmin, A. N., Prasad, P. N., & Smalyukh, I. I. (2008). Realignment-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering and three-dimensional imaging in anisotropic fluids. *Optics Express*, 16(14), 10617-10632.

- [42] Capitaine, E., Moussa, N. O., Louot, C., Lefort, C., Pagnoux, D., Duclère, J. R., ... & Leproux, P. (2016). Coherent anti-Stokes Raman scattering under electric field stimulation. *Physical Review B*, 94(24), 245136.
- [43] Alfano, R. R., & Shapiro, S. L. (1970). Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass. *Physical Review Letters*, 24(11), 584.
- [44] Alfano, R. R. (2016). *The supercontinuum laser source: the ultimate white light*. Springer.
- [45] Dubietis, A., Tamošauskas, G., Šuminas, R., Jukna, V., & Couairon, A. (2017). Ultrafast supercontinuum generation in bulk condensed media. *Lithuanian Journal of Physics*, 57(3).
- [46] Alfano, R. R., & Shapiro, S. L. (1970). Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses. *Physical Review Letters*, 24(11), 592.
- [47] Yu, W., Alfano, R. R., Sam, C. L., & Seymour, R. J. (1975). Spectral broadening of picosecond 1.06 μ pulse in KBr. *Optics Communications*, 14(3), 344-347.
- [48] Corkum, P. B., Ho, P. P., Alfano, R. R., & Manassah, J. T. (1985). Generation of infrared supercontinuum covering 3–14 μm in dielectrics and semiconductors. *Optics letters*, 10(12), 624-626.
- [49] Reed, M. K., Steiner-Shepard, M. K., & Negus, D. K. (1994). Widely tunable femtosecond optical parametric amplifier at 250 kHz with a Ti: sapphire regenerative amplifier. *Optics letters*, 19(22), 1855-1857.
- [50] Reed, M. K., Steiner-Shepard, M. K., Armas, M. S., & Negus, D. K. (1995). Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers. *JOSA B*, 12(11), 2229-2236.
- [51] Nguyen, N. T., Saliminia, A., Liu, W., Chin, S. L., & Vallée, R. (2003). Optical breakdown versus filamentation in fused silica by use of femtosecond infrared laser pulses. *Optics letters*, 28(17), 1591-1593.
- [52] Saliminia, A., Chin, S. L., & Vallée, R. (2005). Ultra-broad and coherent white light generation in silica glass by focused femtosecond pulses at.
- [53] Phillips, C. R., Langrock, C., Pelc, J. S., Fejer, M. M., Hartl, I., & Fermann, M. E. (2011). Supercontinuum generation in quasi-phasematched waveguides. *Optics Express*, 19(20), 18754-18773.
- [54] Conforti, M., Baronio, F., & De Angelis, C. (2010). Nonlinear envelope equation for broadband optical pulses in quadratic media. *Physical Review A*, 81(5), 053841.
- [55] Conforti, M., Baronio, F., & De Angelis, C. (2010). Nonlinear envelope equation for broadband optical pulses in quadratic media. *Physical Review A*, 81(5), 053841.
- [56] Conforti, M., Baronio, F., De Angelis, C., Marangoni, M., & Cerullo, G. (2011). Theory and experiments on multistep parametric processes in nonlinear optics. *JOSA B*, 28(4), 892-895.
- [57] Conforti, M., Baronio, F., & De Angelis, C. (2011). Modeling of ultrabroadband and single-cycle phenomena in anisotropic quadratic crystals. *JOSA B*, 28(5), 1231-1237.

- [58] Levenius, M., Pasiskevicius, V., Laurell, F., & Gallo, K. (2011). Ultra-broadband optical parametric generation in periodically poled stoichiometric LiTaO₃. *Optics express*, 19(5), 4121-4128.
- [59] Krupa, K., Labruyère, A., Tonello, A., Shalaby, B. M., Couderc, V., Baronio, F., & Aceves, A. B. (2015). Polychromatic filament in quadratic media: spatial and spectral shaping of light in crystals. *Optica*, 2(12), 1058-1064.
- [60] Viotti, A. L., Lindberg, R., Zukauskas, A., Budriunas, R., Kucinskas, D., Stanislauskas, T., ... & Pasiskevicius, V. (2018). Supercontinuum generation and soliton self-compression in χ (2)-structured KTiOPO₄. *Optica*, 5(6), 711-717.
- [61] Phillips, C. R., Langrock, C., Pelc, J. S., Fejer, M. M., Jiang, J., Fermann, M. E., & Hartl, I. (2011). Supercontinuum generation in quasi-phase-matched LiNbO₃ waveguide pumped by a Tm-doped fiber laser system. *Optics letters*, 36(19), 3912-3914.
- [62] Liao, M., Gao, W., Cheng, T., Xue, X., Duan, Z., Deng, D., ... & Ohishi, Y. (2013). Five-octave-spanning supercontinuum generation in fluoride glass. *Applied Physics Express*, 6(3), 032503.
- [63] Liao, M., Gao, W., Cheng, T., Duan, Z., Xue, X., Kawashima, H., ... & Ohishi, Y. (2013). Ultrabroad supercontinuum generation through filamentation in tellurite glass. *Laser Physics Letters*, 10(3), 036002.
- [64] Yang, Y., Liao, M., Li, X., Bi, W., Ohishi, Y., Cheng, T., ... & Gao, W. (2017). Filamentation and supercontinuum generation in lanthanum glass. *Journal of Applied Physics*, 121(2), 023107.
- [65] Kudarauskas, D., Tamošauskas, G., Vengris, M., & Dubietis, A. (2018). Filament-induced luminescence and supercontinuum generation in undoped, Yb-doped, and Nd-doped YAG crystals. *Applied Physics Letters*, 112(4), 041103.
- [66] Indra, L., Batysta, F., Hříbek, P., Novák, J., Hubka, Z., Green, J. T., ... & Rus, B. (2017). Picosecond pulse generated supercontinuum as a stable seed for OPCPA. *Optics letters*, 42(4), 843-846.
- [67] Cheng, S., Chatterjee, G., Tellkamp, F., Ruehl, A., & Miller, R. D. (2018). Multi-octave supercontinuum generation in YAG pumped by mid-infrared, multi-picosecond pulses. *Optics letters*, 43(18), 4329-4332.
- [68] Zhou, B. B., Chong, A., Wise, F. W., & Bache, M. (2012). Ultrafast and octave-spanning optical nonlinearities from strongly phase-mismatched quadratic interactions. *Physical review letters*, 109(4), 043902.
- [69] Marcinkevičiūtė, A., Jukna, V., Šuminas, R., Garejev, N., Tamošauskas, G., & Dubietis, A. (2019). Femtosecond filamentation and supercontinuum generation in bulk silicon. *Optics letters*, 44(6), 1343-1346.
- [70] Tripepi, M., Barrette, A., Ferdinandus, M., Eshel, B., Averett, K. L., Chowdhury, E. A., & Liebig, C. M. (2021). Supercontinuum generation in single-crystal YAG fibers pumped around the zero-dispersion wavelength. *Applied Optics*, 60(25), G126-G131.

- [71] Alfano, R. R., Hope, L. L., & Shapiro, S. L. (1972). Electronic mechanism for production of self-phase modulation. *Physical Review A*, 6(1), 433.
- [72] Werncke, W., Lau, A., Pfeiffer, M., Lenz, K., Weigmann, H. J., & Thuy, C. D. (1972). An anomalous frequency broadening in water. *Optics Communications*, 4(6), 413-415.
- [73] He, G. S., Xu, G. C., Cui, Y., & Prasad, P. N. (1993). Difference of spectral superbroadening behavior in Kerr-type and non-Kerr-type liquids pumped with ultrashort laser pulses. *Applied optics*, 32(24), 4507-4512.
- [74] Corkum, P. B., Rolland, C., & Srinivasan-Rao, T. (1986). Supercontinuum generation in gases. *Physical review letters*, 57(18), 2268.
- [75] Kasparian, J., Sauerbrey, R., Mondelain, D., Niedermeier, S., Yu, J., Wolf, J. P., ... & Woeste, L. (2000). Infrared extension of the supercontinuum generated by femtosecond terawatt laser pulses propagating in the atmosphere. *Optics letters*, 25(18), 1397-1399.
- [76] Lin, C., & Stolen, R. H. (1976). New nanosecond continuum for excited-state spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 28(4), 216-218.
- [77] Baldeck, P., & Alfano, R. (1987). Intensity effects on the stimulated four photon spectra generated by picosecond pulses in optical fibers. *Journal of lightwave technology*, 5(12), 1712-1715.
- [78] Louot, C. (2018). *Sources de supercontinuum pour la microspectroscopie Raman cohérente large-bande* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [79] Knight, J. C., Birks, T. A., Russell, P. S. J., & Atkin, D. M. (1996). All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding. *Optics letters*, 21(19), 1547-1549.
- [80] Ranka, J. K., Windeler, R. S., & Stentz, A. J. (2000). Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm. *Optics letters*, 25(1), 25-27.
- [81] Wadsworth, W. J., Joly, N. Y., Biancalana, F., Knight, J. C., Birks, T. A., & Russell, P. S. J. (2004, May). Compact supercontinuum generation and four-wave mixing in PCF with 10ns laser pulses. In *Conference on Laser and Electro-Optics* (p. CThC3). Optical Society of America.
- [82] Tombelaine, V. (2007). Etude de rayonnements à large bande spectrale induits dans les fibres optiques microstructurées air-silice.
- [83] Boucon, A. (2008). *Instabilité Modulationnelle et Génération de Supercontinuum en Régime d'Excitation Quasi-continue dans les Fibres Optiques Hautement Non Linéaires et Microstructurées* (Doctoral dissertation, Université de Franche-Comté).
- [84] De Angelis, A., Labruyère, A., Couderc, V., Leproux, P., Tonello, A., Segawa, H., ... & Hamaguchi, H. O. (2012). Time-frequency resolved analysis of a nanosecond supercontinuum source dedicated to multiplex CARS application. *Optics express*, 20(28), 29705-29716.

- [85] Buryak, A. V., Di Trapani, P., Skryabin, D. V., & Trillo, S. (2002). Optical solitons due to quadratic nonlinearities: from basic physics to futuristic applications. *Physics Reports*, 370(2), 63-235.
- [86] Giallorenzi, T. G., & Tang, C. L. (1968). Quantum theory of spontaneous parametric scattering of intense light. *Physical Review*, 166(2), 225.
- [87] Hammoum, R. (2008). *Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN)* (Doctoral dissertation, Université de Metz).
- [88] Mateos, L., Bausá, L. E., & Ramírez, M. O. (2014). Micro-spectroscopic characterization of ferroelectric domain structures in Yb³⁺: LiNbO₃ prepared by electron beam writing. *Optical Materials Express*, 4(5), 1077-1087.
- [89] Liu, W. H., Wang, Y. S., Liu, H. J., Duan, Z. L., Zhao, W., Li, Y. F., ... & Xu, Z. Y. (2006). Effect of initial chirp on supercontinuum generation by femtosecond pulse in photonic crystal fibers.
- [90] Veljković, M., Mančić, A., Milović, D., & Maluckov, A. (2019). Numerical study of high intensity events in the supercontinuum generation in the presence of input chirp. *Optik*, 196, 163180.
- [91] Trillo, S., & Ferro, P. (1995). Modulational instability in second-harmonic generation. *Optics letters*, 20(5), 438-440.
- [92] https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_75-05-8_Raman.htm
- [93] Khan, E., Srivastava, K., Shukla, A., Pandey, J., Prajapati, P., & Tandon, P. (2016). Study of pharmaceutical cocrystal using experimental and computational techniques: An overview. In *Proceedings of International Conference on Perspectives in Vibrational Spectroscopy* (Vol. 2016).
- [94] Alves, A. P. P., de Oliveira, L. P., Castro, A. A., Neumann, R., de Oliveira, L. F., Edwards, H. G., & Sant'Ana, A. C. (2016). The structure of different cellulosic fibres characterized by Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 86, 324-330.
- [95] Panahibakhsh, S., Jelvani, S., Jaber, M., Mollabashi, M., & Maleki, M. H. (2014, April). Increasing the laser damage threshold of the Nd: YAG crystal by the color center annihilation. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 497, No. 1, p. 012012). IOP Publishing.
- [96] Silva, F., Austin, D. R., Thai, A., Baudisch, M., Hemmer, M., Faccio, D., ... & Biegert, J. (2012). Multi-octave supercontinuum generation from mid-infrared filamentation in a bulk crystal. *Nature communications*, 3(1), 1-5.
- [97] Gražulevičiūtė, I., Skeivyte, M., Keblyte, E., Galinis, J., Tamošauskas, G., & Dubietis, A. (2015). Supercontinuum generation in YAG and sapphire with picosecond laser pulses. *Lithuanian Journal of Physics*, 55(2).
- [98] Fattahi, H., Wang, H., Alismail, A., Arisholm, G., Pervak, V., Azzeer, A. M., & Krausz, F. (2016). Near-PHz-bandwidth, phase-stable continua generated from a Yb: YAG thin-disk amplifier. *Optics express*, 24(21), 24337-24346.

- [99] Garejev, N., Tamošauskas, G., & Dubietis, A. (2017). Comparative study of multioctave supercontinuum generation in fused silica, YAG, and LiF in the range of anomalous group velocity dispersion. *JOSA B*, 34(1), 88-94.
- [100] Rezvani, S. A., Suzuki, M., Malevich, P., Livache, C., de Montgolfier, J. V., Nomura, Y., ... & Fuji, T. (2018). Millijoule femtosecond pulses at 1937 nm from a diode-pumped ring cavity Tm: YAP regenerative amplifier. *Optics express*, 26(22), 29460-29470.
- [101] Choudhuri, A., Chatterjee, G., Zheng, J., Hartl, I., Ruehl, A., & Miller, R. D. (2018). A spatio-spectral polarization analysis of 1 μm -pumped bulk supercontinuum in a cubic crystal (YAG). *Applied Physics B*, 124(6), 1-6.
- [102] Vengris, M., Garejev, N., Tamošauskas, G., Čepėnas, A., Rimkus, L., Varanavičius, A., ... & Dubietis, A. (2019). Supercontinuum generation by co-filamentation of two color femtosecond laser pulses. *Scientific reports*, 9(1), 1-9.
- [103] Megerle, U., Pugliesi, I., Schrieber, C., Sailer, C. F., & Riedle, E. (2009). Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground. *Applied Physics B*, 96(2), 215-231.
- [104] Dobryakov, A. L., Kovalenko, S. A., Weigel, A., Pérez-Lustres, J. L., Lange, J., Müller, A., & Ernsting, N. P. (2010). Femtosecond pump/supercontinuum-probe spectroscopy: Optimized setup and signal analysis for single-shot spectral referencing. *Review of Scientific Instruments*, 81(11), 113106.
- [105] Auböck, G., Consani, C., Monni, R., Cannizzo, A., Van Mourik, F., & Chergui, M. (2012). Femtosecond pump/supercontinuum-probe setup with 20 kHz repetition rate. *Review of Scientific Instruments*, 83(9), 093105.
- [106] Chiao, R. Y., Garmire, E., & Townes, C. H. (1964). Self-trapping of optical beams. *Physical review letters*, 13(15), 479.
- [107] Reyna, A. S., Jorge, K. C., & de Araújo, C. B. (2014). Two-dimensional solitons in a quintic-septimal medium. *Physical Review A*, 90(6), 063835.
- [108] Šulc, J., Němec, M., Jelínková, H., Nejezchleb, K., & Škoda, V. (2019, March). Temperature influence on microchip laser based on Nd: YAG crystal. In *Solid State Laser XXVIII: Technology and Devices* (Vol. 10896, p. 108961W). International Society for Optics and Photonics.
- [109] Barnes, N. P., & Walsh, B. M. (1999). Amplified spontaneous emission-application to Nd: YAG laser. *IEEE journal of quantum electronics*, 35(1), 101-109.
- [110] <https://publicspectra.com/Raman/Acetone>
- [111] Liu, Z., Wright, L. G., Christodoulides, D. N., & Wise, F. W. (2016). Kerr self-cleaning of femtosecond-pulsed beams in graded-index multimode fiber. *Optics letters*, 41(16), 3675-3678.
- [112] Renninger, W. H., & Wise, F. W. (2013). Optical solitons in graded-index multimode fibres. *Nature communications*, 4(1), 1-6.

- [113] Krupa, K., Tonello, A., Shalaby, B. M., Fabert, M., Barthélémy, A., Millot, G., ... & Couderc, V. (2017). Spatial beam self-cleaning in multimode fibres. *Nature Photonics*, 11(4), 237-241.
- [114] Krupa, K., Tonello, A., Barthélémy, A., Mansuryan, T., Couderc, V., Millot, G., ... & Wabnitz, S. (2019). Multimode nonlinear fiber optics, a spatiotemporal avenue. *APL Photonics*, 4(11), 110901.
- [115] Hansson, T., Tonello, A., Mansuryan, T., Mangini, F., Zitelli, M., Ferraro, M., ... & Couderc, V. (2020). Nonlinear beam self-imaging and self-focusing dynamics in a GRIN multimode optical fiber: theory and experiments. *Optics Express*, 28(16), 24005-24021.
- [116] Krupa, K., Tonello, A., Couderc, V., Barthélémy, A., Millot, G., Modotto, D., & Wabnitz, S. (2018). Spatiotemporal light-beam compression from nonlinear mode coupling. *Physical Review A*, 97(4), 043836.
- [117] Lopez-Galmiche, G., Eznaveh, Z. S., Eftekhar, M. A., Lopez, J. A., Wright, L. G., Wise, F., ... & Correa, R. A. (2016). Visible supercontinuum generation in a graded index multimode fiber pumped at 1064 nm. *Optics letters*, 41(11), 2553-2556.
- [118] Krupa, K., Louot, C., Couderc, V., Fabert, M., Guénard, R., Shalaby, B. M., ... & Wabnitz, S. (2016). Spatiotemporal characterization of supercontinuum extending from the visible to the mid-infrared in a multimode graded-index optical fiber. *Optics letters*, 41(24), 5785-5788.
- [119] Ceoldo, D., Krupa, K., Tonello, A., Couderc, V., Modotto, D., Minoni, U., ... & Wabnitz, S. (2017). Second harmonic generation in multimode graded-index fibers: spatial beam cleaning and multiple harmonic sideband generation. *Optics letters*, 42(5), 971-974.
- [120] Eftekhar, M. A., Sanjabi-Eznaveh, Z., Antonio-Lopez, J. E., Wise, F. W., Christodoulides, D. N., & Amezcua-Correa, R. (2017). Instant and efficient second-harmonic generation and downconversion in unprepared graded-index multimode fibers. *Optics letters*, 42(17), 3478-3481.
- [121] Ould-Moussa, N., Mansuryan, T., Hage, C. H., Fabert, M., Krupa, K., Tonello, A., ... & Couderc, V. (2020). Spatiotemporal beam self-cleaning for high-resolution nonlinear fluorescence imaging with multimode fibres.
- [122] Wu, F. O., Hassan, A. U., & Christodoulides, D. N. (2019). Thermodynamic theory of highly multimoded nonlinear optical systems. *Nature Photonics*, 13(11), 776-782.
- [123] Fusaro, A., Garnier, J., Krupa, K., Millot, G., & Picozzi, A. (2019). Dramatic acceleration of wave condensation mediated by disorder in multimode fibers. *Physical review letters*, 122(12), 123902.
- [124] Aschieri, P., Garnier, J., Michel, C., Doya, V., & Picozzi, A. (2011). Condensation and thermalization of classical optical waves in a waveguide. *Physical Review A*, 83(3), 033838.
- [125] Podivilov, E. V., Kharenko, D. S., Gonta, V. A., Krupa, K., Sidelnikov, O. S., Turitsyn, S., ... & Wabnitz, S. (2019). Hydrodynamic 2D turbulence and spatial beam condensation in multimode optical fibers. *Physical review letters*, 122(10), 103902.

[126] Emin, A., Hushur, A., & Mamtimin, T. (2020). Raman study of mixed solutions of methanol and ethanol. *AIP Advances*, 10(6), 065330.

[127] Dillon, R. T., & Dickinson, R. G. (1929). Raman spectra from acetone. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 15(9), 699.

Chapitre III: Génération d'impulsions électriques picosecondes

Chapitre III. Génération d'impulsions électriques picosecondes

En bioélectromagnétisme, l'un des intérêts forts du moment concerne l'étude des effets d'un champ électrique pulsé sur des éléments biologiques. L'électrostimulation des cellules permet, par exemple, de perméabiliser leur membrane ainsi qu'à divers éléments chimiques et/ou biologiques, de pénétrer plus facilement en leur sein. Cette stimulation électrique favorise également la modification de l'activité métabolique [1,2]. Néanmoins, il est difficile de distinguer l'impact des effets physiques induits au niveau moléculaire, à une échelle temporelle courte. Seuls les effets biologiques, qui apparaissent plus tard sur une échelle de temps longue, sont observés. Cette difficulté est par exemple imputable au manque d'instruments pouvant identifier les effets ultrarapides comme l'orientation moléculaire les modifications structurales électroniques ou les ionisations à relaxation quasi instantané. Il est également très difficile d'obtenir la signature d'impulsions électriques ultracourtes dans les domaines nanoseconde et picoseconde sur le vivant. Dans ce contexte, les techniques d'imagerie en temps réel peuvent minimiser les limitations de la détection. Le développement d'un système électro-CARS ultrarapide et synchrone pourrait permettre d'observer une électrostimulation des cellules et d'enregistrer les effets physiques qui participent à l'électroperméabilisation et ainsi de mieux comprendre et d'améliorer son utilisation.

Dans ce cadre, je me suis intéressée au développement d'un générateur à onde gelée qui fonctionne en régime de commutation optoélectronique linéaire. Il est activé par la même source optique accordable utilisée en M-CARS et peut engendrer des impulsions électriques aussi courtes que 100 ps sans gigue temporelle vis-à-vis de l'excitation. Des tensions crêtes supérieures au kilovolt sont visées. À partir de ce générateur, nous sommes capables de contrôler la forme et les caractéristiques de l'impulsion électrique en variant les paramètres d'activation des photoconducteurs qui assurent la commutation d'impulsion.

Ce chapitre est consacré à la mise au point d'un générateur optoélectronique et au profilage d'impulsions électriques picosecondes. Dans un premier temps, j'exposerai les effets des impulsions électriques ultra-courtes sur les échantillons biologiques ainsi que les méthodes de détection utilisées. Dans un second temps, j'évoquerai les générateurs électriques employés pour l'électrostimulation, en particulier je décrirai le fonctionnement du générateur à onde gelée. Ensuite, je montrerai la caractérisation du générateur et les différentes formes d'impulsions électriques qu'il peut engendrer. Je validerai l'utilisation d'un tel système sur une application de spectroscopie micro-onde. Finalement, je démontrerai la compatibilité d'un tel générateur avec le system M-CARS que j'ai développé précédemment.

III.1. Effets des impulsions électriques sur le vivant

Les impulsions électriques à forte tension crête appliquées à des cellules vivantes induisent différents effets biologiques qui dépendent de la durée d'impulsion, de sa forme et de la fréquence de répétition. Il est par exemple possible de perméabiliser la membrane cellulaire ou la membrane nucléaire grâce à un phénomène connu sous le nom d'électroperméabilisation. Cependant, on peut distinguer deux types de perméabilisation : réversible et irréversible. On parle d'effet réversible dans le cas où la membrane reprend son état initial après un certain

temps de désorganisation, ce qui permet une transfection transitoire bloquant les éléments transférés à l'intérieur de la cellule. En revanche, l'effet irréversible conduit à la mort de la cellule. L'efficacité de ce processus a été démontré en électrochimiothérapie pour le traitement du cancer [3]. La Figure III.1 représente un exemple d'électroporation cellulaire. Figure III.1

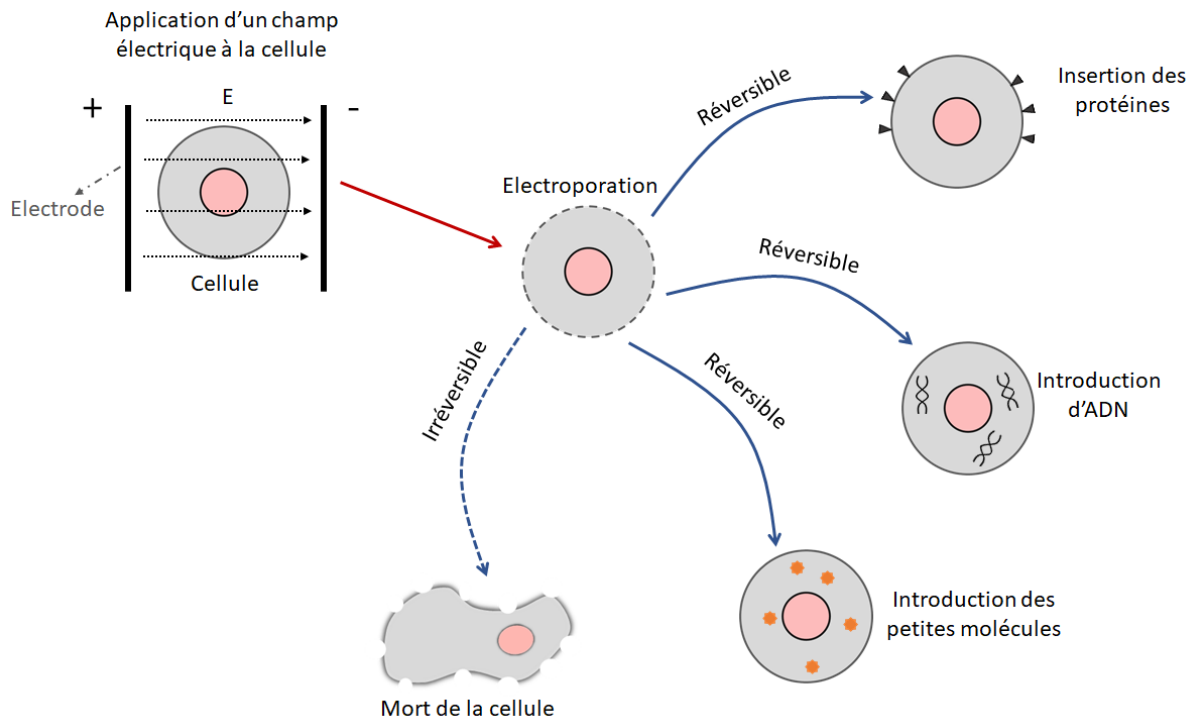


Figure III.1 : représentation schématique de l'électroporation cellulaire sous l'effet d'un champ électrique.

Une cellule, est composée d'une membrane plasmique qui entoure un cytoplasme contenant les organelles. La membrane plasmique est une bicouche lipidique à travers laquelle se diffusent des molécules. Cette bicouche est constituée d'un ensemble de phospholipides ayant une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Une impulsion électrique peut stimuler la membrane permettant une augmentation de l'échange intra/extracellulaire.

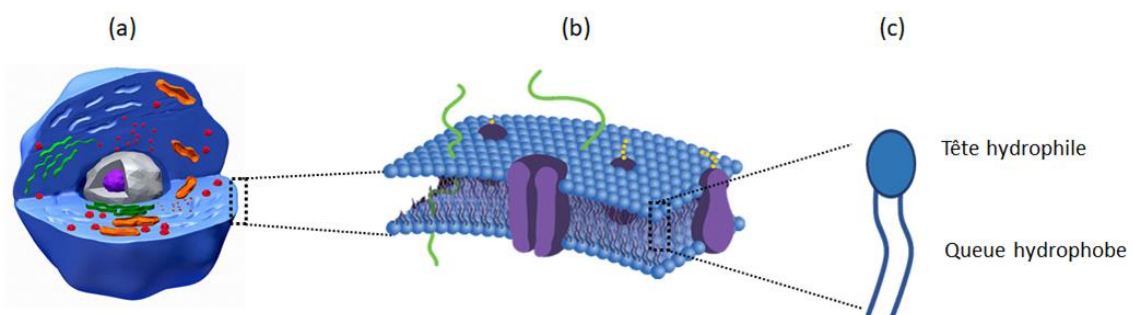


Figure III.2 : (a) Cellule biologique, (b) membrane plasmique composée d'une bicouche d'un ensemble de phospholipides et (c) schéma d'un phospholipide.

D'un point de vue électrique, la membrane plasmique est caractérisée par sa faible conductivité, au contraire du cytoplasme qui est un bon conducteur. C'est pourquoi un modèle électrique a été proposé en considérant le cytoplasme comme un milieu conducteur contenant les structures intracellulaires entourées par un isolant [4]. La Figure III.3 représente le circuit électrique équivalent d'une cellule.

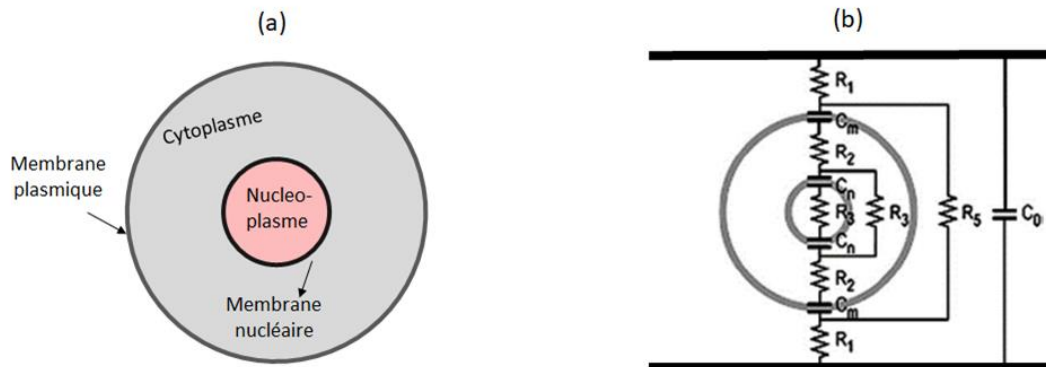


Figure III.3 : (a) Schéma d'une cellule biologique et (b) son circuit électrique équivalent [4].

L'application d'un champ électrique pulsé modifie le potentiel de la membrane plasmique. Cela est décrit par l'équation de Laplace tel que [5] :

$$\Delta\phi_m = \frac{3}{2}rE \cos \theta \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad (\text{III.1})$$

Avec $\frac{3}{2}$ un facteur qui reflète les propriétés électriques et géométriques de la cellule en supposant une forme sphérique avec une membrane isolante entourée d'un milieu conducteur. En plus, r représente le rayon de la cellule, E l'amplitude du champ électrique appliqué, θ l'angle entre la direction du champ électrique et la normale à la membrane, τ la constante de charge de la membrane plasmique et t la durée de l'impulsion électrique.

Le niveau d'interaction des impulsions électriques avec les cellules est contrôlable par la durée d'excitation qui est liée à la forme de l'impulsion et à sa cadence de répétition. Par exemple, une impulsion bipolaire, en raison de ses amplitudes positive et négative, peut provoquer deux effets opposés successifs. La largeur spectrale de l'impulsion peut également affecter différemment les organites plasmiques et le noyau à cause d'une pénétration plus ou moins grande des fréquences de l'onde électrique dans la structure.

III.1.1. Effets des impulsions électriques nanosecondes

Les premières études concernant l'interaction des impulsions électriques avec les cellules ont montré que des impulsions avec des durées de la milli-microseconde induisent une électroperméabilisation de la membrane cellulaire due à l'accumulation de charges électriques proche de la membrane plasmique, s'opposant alors à la tension transmembranaire. Ainsi la

formation de « pores », qui permettent l'introduction des traitements médicaux et le transfert de gènes dans la cellule est observée [6-11].

D'autre part, des expérimentations ont démontré que la réduction de la durée de l'impulsion vers le domaine de la nanoseconde, inférieure à la constante de charge de la membrane plasmique (100 ns), augmente la probabilité d'atteindre les structures intracellulaires comme le noyau sans affecter la membrane [4]. Cela signifie qu'un élargissement du contenu spectral des impulsions permet une pénétration plus profonde dans la cellule. Des impulsions nanosecondes (avec des durées de 10-300 ns) appliquées sur des cellules humaines affectent les structures intracellulaires ce qui conduit à l'apoptose (la mort programmée de la cellule), l'activation de caspases et le traitement des tumeurs [2]. En 2003, un endommagement de l'ADN et un changement du cycle cellulaire ont été remarqués [12]. En plus, les impulsions nanosecondes peuvent traverser la membrane cellulaire et atteindre le noyau de la cellule en entraînant une modification de sa morphologie [13]. Les Figure III.4 (a) et (b) représentent les profils temporel et spectral de l'impulsion. Ainsi, sur la Figure III.4 (c), on peut voir l'absorption de l'iodure de propidium (PI) (qui est utilisé pour marquer l'acide nucléique) après 30 min d'excitation par une impulsion de 60 ns de 26 kV d'amplitude, démontrant que le PI est entré dans la cellule et qu'il a atteint le noyau. Des études ultérieures ont montré la formation de nanopores qui ont des tailles inférieures à celles obtenues en excitant les cellules par des impulsions millimicrosecondes [14].

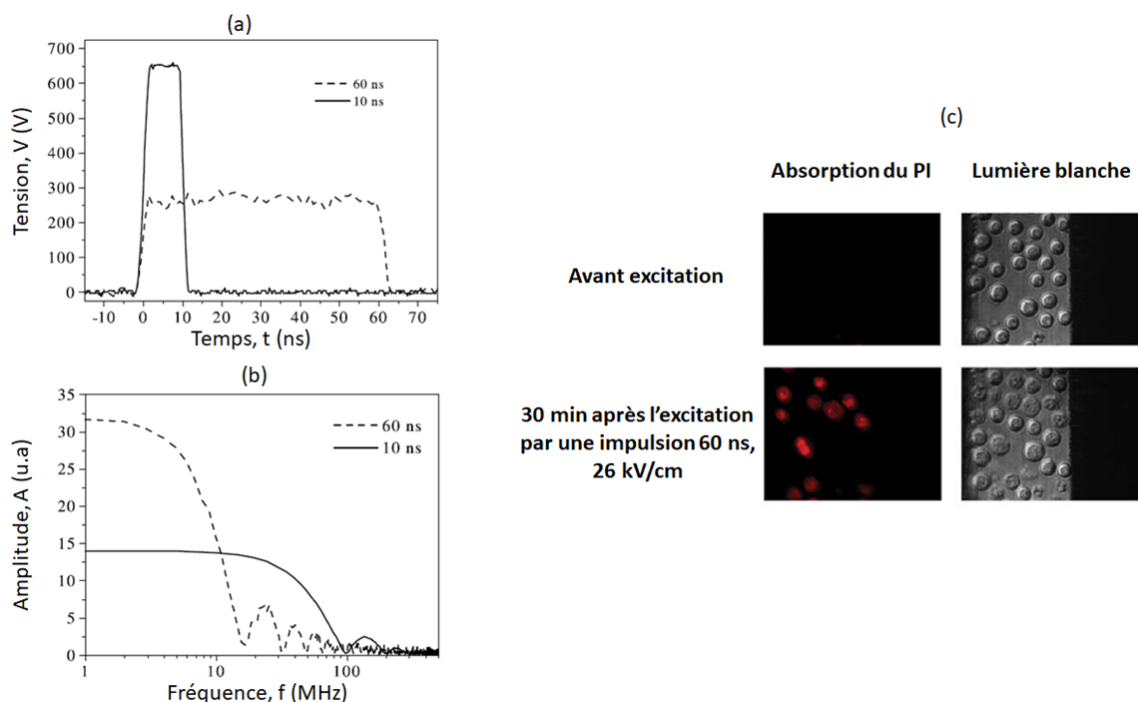


Figure III.4 : (a) Profils temporels des impulsions de 10 ns et 60 ns, (b) profils spectraux correspondants et (c) images en microscopie confocale de l'absorption du PI par les cellules HL-60 vivantes avant et après 30 min d'excitation par des impulsions de 60 ns [13].

III.1.2. Effets des impulsions électriques picosecondes

Actuellement, l'utilisation d'impulsions nanosecondes représente une rupture dans la manière d'exciter les cellules. En effet, on observe une conduction électronique pour des impulsions

longues (domaine microseconde) tandis que l'on mesure un effet de champ pour des impulsions inférieures à 10 ns. Le domaine picoseconde est également beaucoup plus difficile à éteindre et à analyser et correspond aussi à un effet de champ ultrarapide du type de celui engendré par une impulsion optique. Ces effets ne sont, pour l'instant, pas étudiés à cause de la difficulté de génération d'impulsions courtes à forte tension crête. Initialement, il a été démontré que des impulsions picosecondes intenses (800 ps) appliquées aux cellules de mélanome B16 induisent une évolution dans l'activation de caspases, l'externalisation de phosphatidylsérine et conduisent à l'apoptose [15,16]. Ils a été également démontré que ces impulsions créent des nanopores qui se referment après une durée de 40 min à 1 heure après l'exposition [16]. Une autre étude a montré que des impulsions de 200 ps avec un champ électrique de 25 kV/cm induisent la mort des cellules avec une augmentation de la température en raison d'un taux de répétition important [17]. Des impulsions, avec des durées inférieures à la constante de charge de la membrane des mitochondrie (quelques centaines de picosecondes), modifient le potentiel membranaire provoquant, aussi, l'apoptose de la mitochondrie [18]. Un exemple de résultat est présenté sur la Figure III.5 qui montre des images obtenues en microscopie confocale des cellules HeLa marquées par la Rhodamine-123 (Rh123) après 6 heures d'exposition aux impulsions de 800 ps avec un champ de 250 kV/cm en fonction du nombre d'impulsions. Sous l'exposition aux impulsions électriques, le signal de fluorescence diminue en fonction du nombre d'impulsions indiquant la décroissance du potentiel de la membrane des mitochondries.

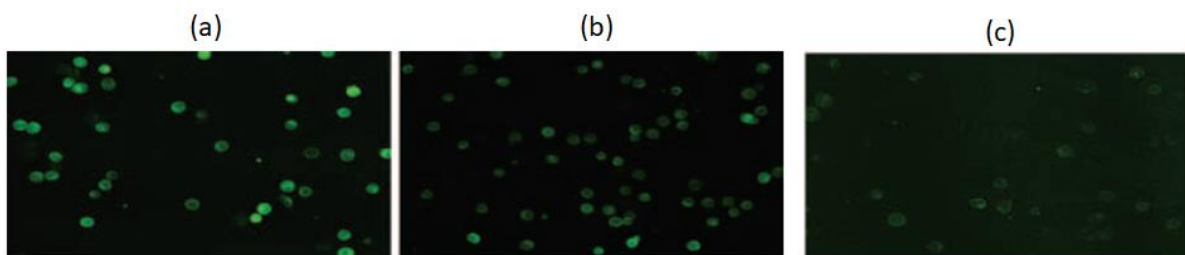


Figure III.5 : Illustration du potentiel de la membrane des mitochondries. Images de fluorescence des cellules HeLa marquées par la Rhodamine-123 (Rh123) et enregistrées après 6h d'exposition au champ électrique pulsé, (a) sans impulsion électrique, (b) 1000 impulsions et (c) 5000 impulsions.

D'autre part, une fréquence de répétition élevée d'impulsions de 200 ps a permis de stimuler les neurones de l'hippocampe du rat [19]. D'autres études ont montré que des impulsions d'une durée de 500 ps avec un champ de 190 kV/cm causent la dépolarisation de la membrane plasmique, l'ouverture des canaux ioniques et l'augmentation de la concentration des ions Ca^{2+} [20-22].

III.2. Les techniques de détection des effets des impulsions électriques sur les cellules

L'analyse des résultats obtenus à partir de la stimulation du vivant par des impulsions électriques dépendent toujours de la technique utilisée dans la détection. Cela nécessite de contrôler les accords d'impédance électrique qui sont particulièrement complexes dans le domaine de la biologie, et cela pour des impulsions courtes qui ont un spectre large.

Parmi ces techniques, on peut citer le « Patch-Clamp » qui a été proposé par Erwin Neher et Bert Sakman en 1970 et qui fut l'objet de leur prix Nobel de médecine en 1990. C'est une technique efficace dans la recherche biomédicale qui permet de mesurer les modifications du potentiel à travers la membrane [21]. Elle est utilisée pour enregistrer le courant à travers les canaux ioniques existants dans la membrane cellulaire. La cytométrie de flux, la microscopie électronique à transmission et la microscopie de fluorescence peuvent aussi être utilisées [1,2,18]. Les images de fluorescence offrent un accès sur le contenu de la cellule grâce aux différents marquages réalisés, et fournissent des informations sur l'état des mitochondries, du noyau, ou du réticulum endoplasmique. D'autre part, l'insertion de marquages est aussi une limitation car la capacité des fluorochromes à émettre un signal fluorescent diminue progressivement sous l'effet du photoblanchiment.

Des méthodes non linéaires sont également développées pour l'imagerie des cellules. Elles sont basées sur le processus de la génération de second harmonique pour détecter le collagène ainsi que sur la génération de fluorescence multiphotonique. Les méthodes de spectroscopie et d'imagerie vibrationnelles comme le Raman, le CARS et le M-CARS [23] sont regardées.

La difficulté de mise en œuvre réside dans la maîtrise du temps entre l'excitation électrique appliquée et la mesure des effets physiques induits. En effet, dans la quasi-totalité des cas, la mesure est réalisée après plusieurs secondes voire minutes ne montrant ainsi que les effets biologiques provoqués par le champ électrique. Aucune signature des effets physiques arrivant de manière quasi-instantanée après l'excitation n'est mesurée ce qui complexifie fortement l'interprétation des résultats. Dans mon cas, j'ai cherché à minimiser ce temps d'attente et j'ai mis au point un générateur permettant d'engendrer et de maîtriser le profil d'impulsions courtes (100 ps) avec une gigue temporelle inférieure à la picoseconde. Dans ces conditions, il sera possible d'étudier l'ensemble des processus physiques instantanés ainsi que les modifications lentes en biologie.

J'ai réalisé une bibliographie sur les générateurs d'impulsions électriques et sur la commutation optoélectronique qui est présentée en annexe 1 de ce document. Je vais donc maintenant détailler directement la réalisation du générateur « Générateur à onde gelée » (en anglais Frozen Wave Generator « FWZ ») qui m'a permis d'engendrer des impulsions électriques de 100 ps de durée avec un profil ajustable sans gigue temporelle par rapport à l'excitation optique.

III.3. Fabrication du générateur à onde gelée

Le générateur à onde gelée est un circuit imprimé qui est fabriqué à partir d'une carte électronique composée de deux couches de cuivre d'une épaisseur chacune de 35 μm et séparées par un diélectrique « FR-4 glass epoxy » d'une épaisseur égale à 1,6 mm. La carte électronique est gravée à l'aide d'une machine automatique de manière à dessiner des lignes de type microruban. Le circuit est nettoyé pour éliminer les particules de cuivre qui reste après la gravure. Les PCSSs (Photoconductive Semiconductor Switch) qui sont des diodes en silicium de 4 kV, sont intégrés au circuit. Un connecteur SMA-18 GHz et une résistance assurant la transition avec l'alimentation de haute tension sont ajoutés au circuit. Il faut noter que la largeur de la ligne microruban est de 3 mm pour obtenir une ligne d'impédance caractéristique de 50 Ω .

La Figure III.6 (a) est un exemple de circuit imprimé utilisé comme générateur à onde gelée. Les Figure III.6 (b) et (c) montre respectivement le PCSS nu et le PCSS recouvert d'une couche plastique couvrant le silicium.

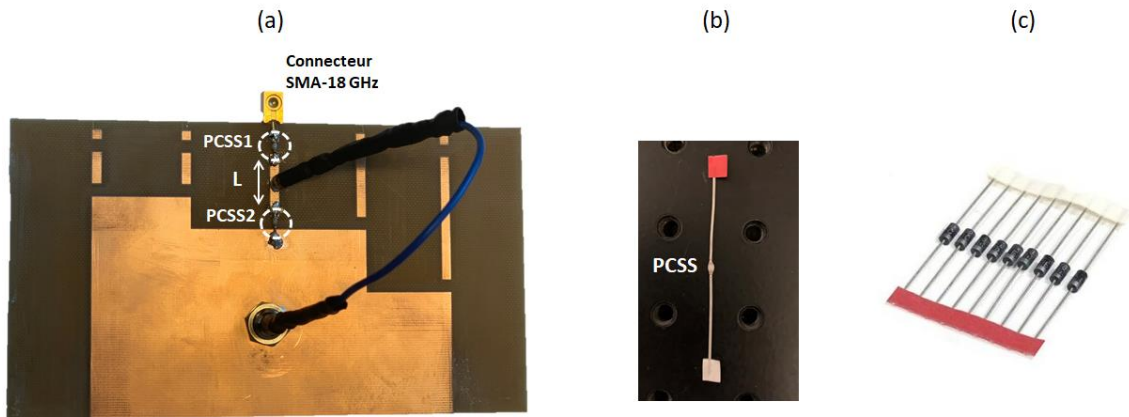


Figure III.6 : (a) Circuit imprimé représentant le générateur à onde gelée, (b) PCSS en silicium (diode 4 kV) et (c) diode 4 kV avant l'enlèvement de la partie en plastique.

III.4. Dispositif expérimental

La méthode de génération mise en place est basée sur la commutation optoélectronique à travers un générateur à onde gelée composé au minimum de deux photocommutateurs en silicium (PCSSs), reliés par une ligne de transmission d'impédance 50Ω de type microruban. La Figure III.7 montre le montage expérimental réalisé pour générer des impulsions électriques de très courte durée. Un côté du générateur est relié à une chaîne d'atténuation formée de quatre atténuateurs (26 dB, 3×20 dB) et d'un oscilloscope 70 GHz (Tektronix DPO 7000SX), alors que le deuxième est connectée à la masse du circuit. Un générateur de haute tension (High Voltage Power Supply HCN 700-20000 HCP 300 mA) est branché au système de commutation pour alimenter la ligne centrale entre les deux semi-conducteurs. Une source laser accordable à 1030 nm délivrant des impulsions d'une durée de 350 fs (Laser Amplitude tangerine HP) est utilisée pour exciter les deux PCSSs. Le faisceau optique est séparé en plusieurs voies (ici 2) à l'aide de polariseurs. L'énergie optique des faisceaux est modifiée par un cube polariseur et une lame $\lambda/2$. Pour contrôler le retard temporel entre les impulsions optiques et ainsi maîtriser le profil des fronts de l'impulsion (unipolaire, bipolaire équilibrée, bipolaire déséquilibrée ...), un système de ligne à retard est placé sur chaque voie. Le déclenchement des semi-conducteurs nécessite une énergie supérieure à $3 \mu\text{J}$ suivant la durée de fermeture que l'on souhaite appliquer aux commutateurs.

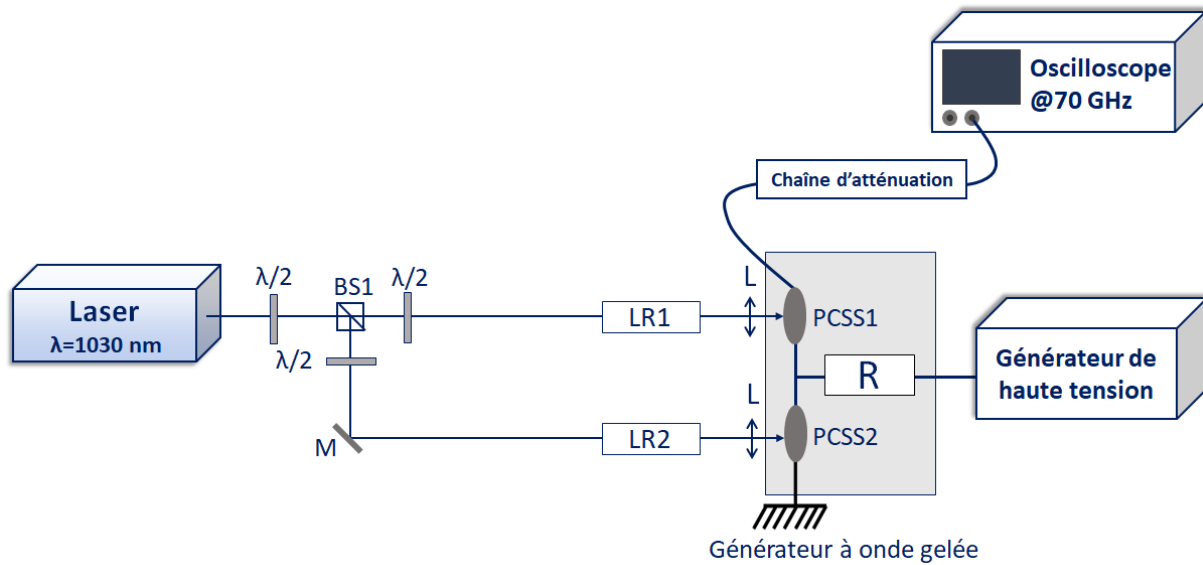


Figure III.7 : Montage expérimental réalisé pour la génération d'impulsions électriques picosecondes à profils ajustables. BS : beam splitter, $\lambda/2$: lame demi-onde, LR : ligne à retard, M : miroir, L : lentille, PCSS : photocommutateur.

III.5. Résultats expérimentaux

III.5.1. Mesure du temps de recombinaison des charges

Pour mesurer le temps de recombinaison des charges, j'ai utilisé un circuit composé d'un PCSS connecté à l'oscilloscope d'un côté et à un câble de longueur égale à 1,5 m. Ce câble est alimenté par un générateur continu à travers une résistance de charge (100 k Ω). Pour une tension de polarisation de 1 kV et une fréquence de répétition égale à 1 kHz, la puissance optique est modifiée de 0,6 mW jusqu'à 4,4 mW. Je mesure en sortie la largeur à mi-hauteur de l'impulsion électrique générée (Figure III.8) en fonction de la puissance optique. Le profil temporel a une forme décroissante exponentielle. Grâce à cette mesure, je peux déduire le temps de recombinaison des charges car la durée de l'impulsion, dans ce cas, n'est pas limitée par la longueur de la ligne de transmission. Je remarque alors que le temps de recombinaison des charges (qui représente le temps de fermeture du composant) est de l'ordre d'une nanoseconde et qu'il augmente avec la puissance optique. Cela va me permettre d'ajuster la longueur de la ligne de transmission et l'énergie optique à envoyer sur la diode de façon à contrôler la conversion optique / électrique. Dans ces conditions une puissance moyenne minimale de 2 mW pour 1 KHz de fréquence de répétition (c'est-à-dire 2 μ J par impulsion) me permettent de commuter une impulsion.

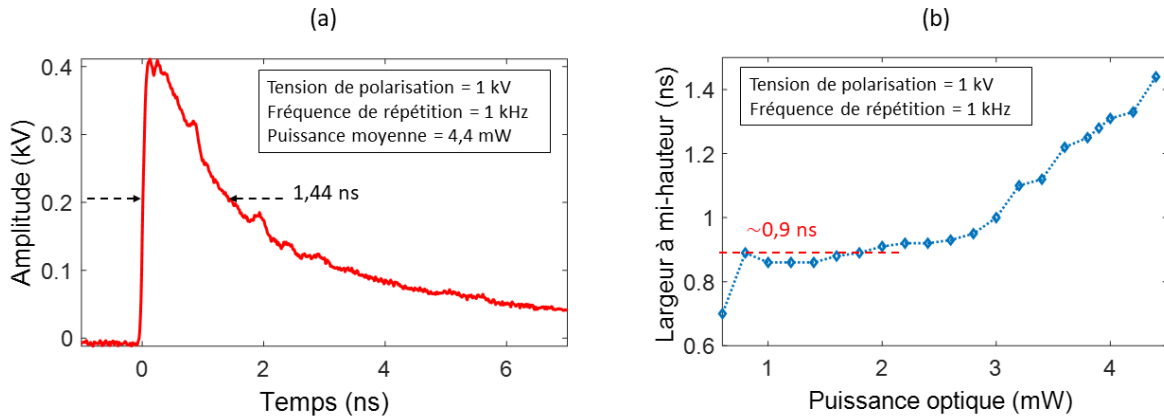


Figure III.8 : (a) Exemple d’impulsion exponentielle décroissante montrant le temps de recombinaison pour une puissance de 4,4 mW, (b) évolution de la largeur à mi-hauteur de l’impulsion électrique générée à travers un long câble (1,5 m) en fonction de la puissance optique pour une tension de polarisation égale à 1 kV et une fréquence de répétition du laser égale à 1 kHz.

III.5.2. Caractérisation de la chaîne d’atténuation

L’oscilloscope utilisé pour mesurer les impulsions électriques picosecondes de haute tension est un oscilloscope avec une très large bande passante (70 GHz) qui peut supporter, à son entrée, une amplitude de 500 mV maximum. Une chaîne d’atténuation est intégrée au montage et réalise la transition entre le circuit et l’oscilloscope par l’intermédiaire de deux câbles ATEM. La chaîne d’atténuation est composée d’un atténuateur de 26 dB (Barth Attenuator Model) et de 3 autres atténuateurs 20 dB (PSPL Model 5510) qui assurent alors une atténuation totale égale à 86 dB. La bande passante de ces composants est de 18 GHz (Figure III.9).

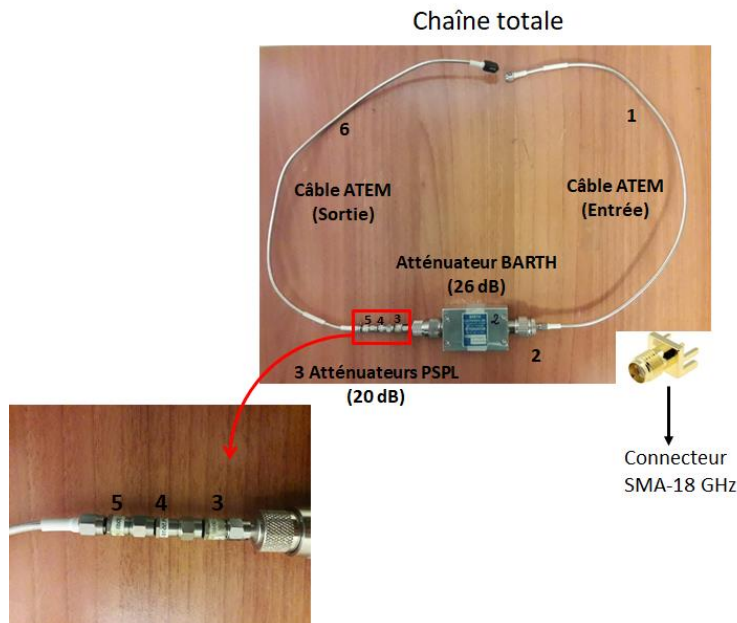


Figure III.9 : Chaîne d’atténuation composée d’un atténuateur 26 dB (Barth Attenuator Model) et de 3 autres atténuateurs de 20 dB (PSPL Model 5510), connectés au générateur par un connecteur SMA-18 GHz et un câble ATEM. Un second câble identique au premier permet la jonction avec l’oscilloscope.

Il est nécessaire de caractériser les câbles et la chaîne d'atténuation pour bien analyser l'efficacité de la commutation à travers le circuit. Cela est réalisé en mesurant le coefficient de transmission $|S_{21}|$ par un analyseur de réseau vectoriel. Nous avons collaboré avec l'équipe électronique du laboratoire pour mesurer ces coefficients. Sur la Figure III.10, le paramètre $|S_{21}|$ de chaque composant est présenté. Je remarque que les câbles de sortie et d'entrée ainsi que les atténuateurs ont un bon fonctionnement. Alors que le paramètre $|S_{21}|$ de l'atténuateur 26 dB (Barth Attenuator Model) est stable jusqu'à 6 GHz mais augmente jusqu'à 36 dB pour 20 GHz (Figure III.11).

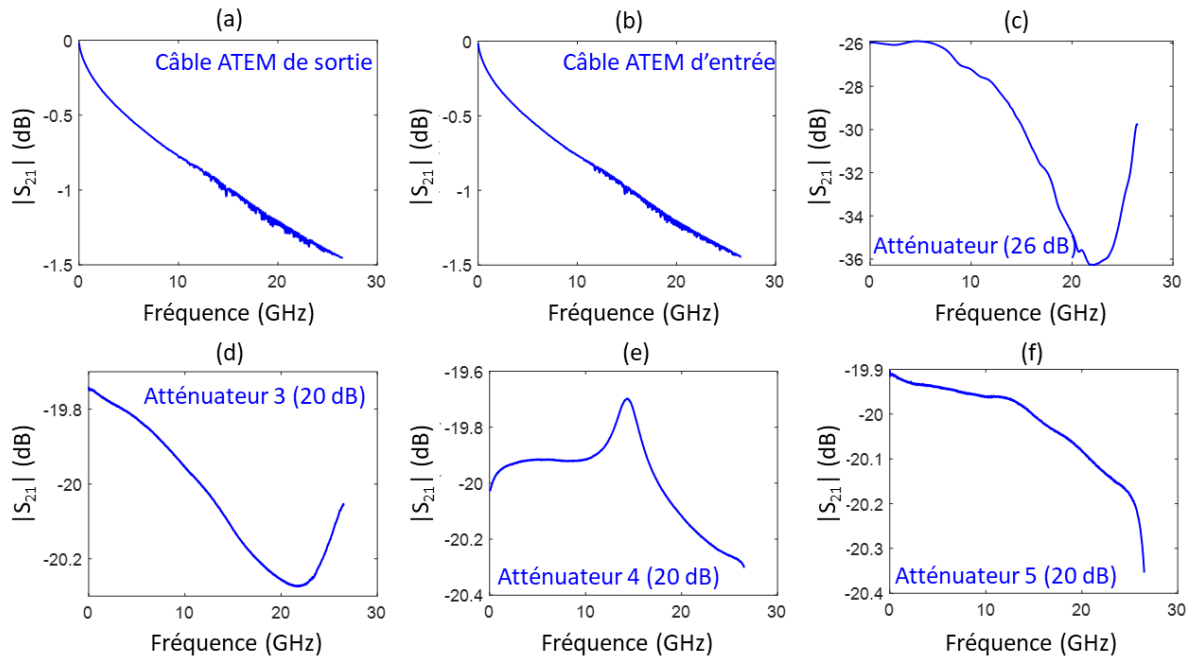


Figure III.10 : Paramètres $|S_{21}|$ des composants de la chaîne totale d'atténuation qui connecte le circuit à l'oscilloscope @70GHz.

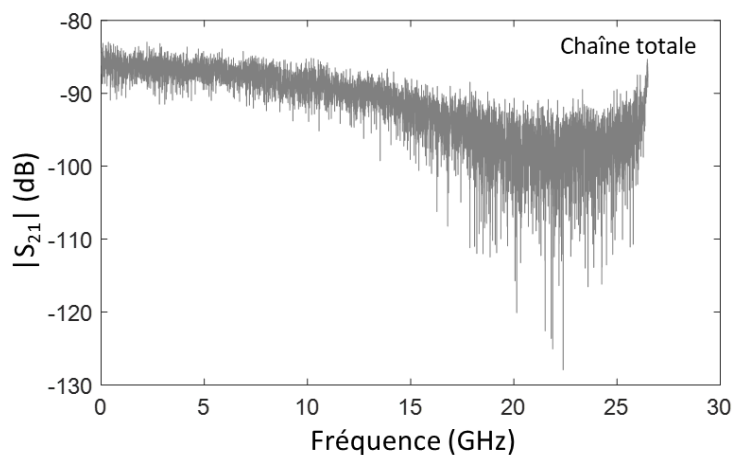


Figure III.11 : Paramètre $|S_{21}|$ de la chaîne totale : câbles et atténuateurs.

III.5.3. Effet de l'énergie optique sur l'impulsion électrique

Dans le but d'étudier la dynamique de la commutation, j'ai mesuré, dans une première expérience, l'effet de l'énergie optique qui déclenche les photo-commutateurs pour la génération des impulsions électriques. Dans ce cas, un seul PCSS est connecté, d'un côté à l'oscilloscope et de l'autre côté au générateur de haute tension par une résistance de 100 k Ω , comme il est montré sur la Figure III.12. La tension de polarisation est fixée à 4 kV et la fréquence de répétition à 20 Hz. Je modifie l'énergie optique progressivement de 5 à 55 μ J. L'évolution des caractéristiques des impulsions et l'efficacité de la commutation sont alors mesurées.

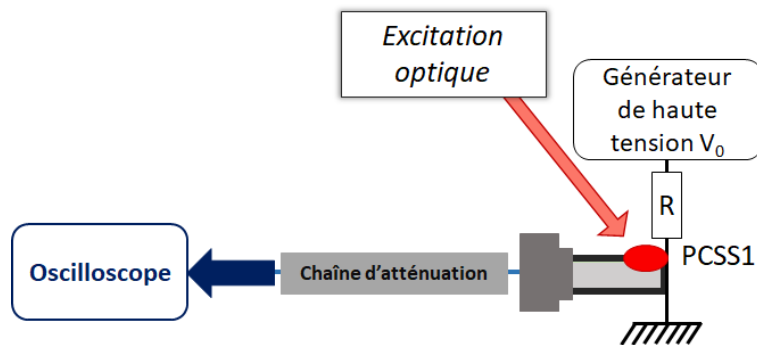


Figure III.12 : Schéma du générateur composé d'un seul PCSS.

La Figure III.13 montre la variation de l'amplitude et de la largeur à mi-hauteur des impulsions électriques sous l'effet de l'énergie optique (Tension de polarisation = 4 kV). Pour des faibles énergies l'amplitude augmente jusqu'à un maximum de 1.68 kV, au-delà de 20 μ J cette amplitude diminue. Cette évolution, qui passe par un maximum, est due à la génération de paires électron-trou qui, jusqu'à 20 μ J augmentent la conductivité électrique du semi-conducteur. Pour une énergie plus forte la quantité de charges créée est trop importante ce qui induit des charges d'espace qui limitent l'efficacité de la commutation. Je remarque aussi que la largeur à mi-hauteur décroît de manière monotone sous l'effet de l'énergie optique. Un compromis doit donc être fait entre l'amplitude de l'impulsion de sortie et la durée minimale de l'impulsion.

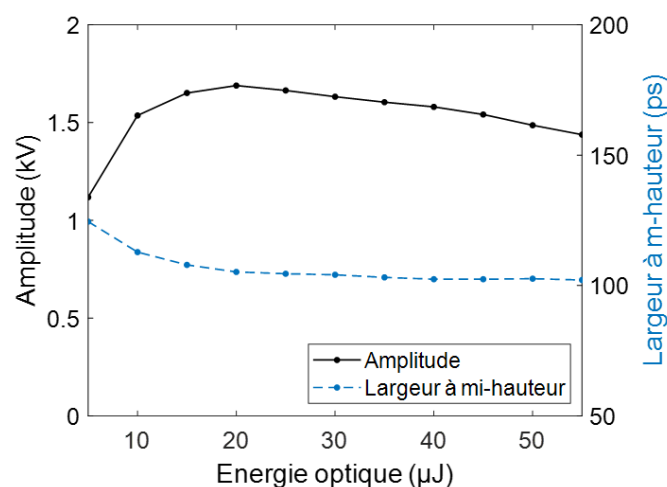


Figure III.13 : Effet de l'énergie optique sur l'amplitude et la largeur à mi-hauteur d'une impulsion électrique unipolaire engendrée à travers un générateur composé d'un seul PCSS pour une tension de polarisation égale à 4 kV.

Selon la configuration présentée dans la Figure III.12, l'impulsion obtenue a une forme unipolaire dont l'amplitude augmente avec la puissance injectée. La Figure III.14 (a) représente un exemple de l'évolution du profil temporel de l'impulsion en fonction de la puissance injectée et la Figure III.14 (b) représente les spectres correspondants. Pour une énergie égale à 5 μJ , l'impulsion a une amplitude égale à 1,11 kV et une durée égale 124,5 ps. Le spectre couvre une bande égale à 6,9 GHz. Un maximum d'amplitude de 1,68 kV est obtenu pour une énergie égale 20 μJ avec une durée égale 105 ps et un temps de montée égale à 60,8 ps. Ainsi son spectre couvre une bande de 7,7 GHz.

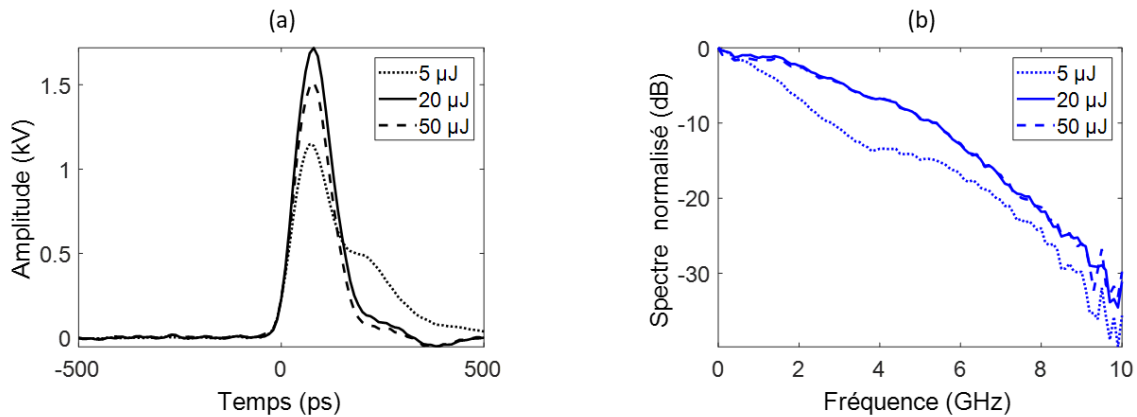


Figure III.14 : (a) Profils temporels des impulsions électriques engendrées dans un générateur composé d'un seul PCSS et excité par trois énergies optiques différentes et pour une tension de polarisation égale à 4 kV, (b) spectres associés.

L'impact de l'énergie optique sur l'efficacité de la conversion et sur le temps de montée est illustré sur la Figure III.15 (a) et (b) respectivement. L'efficacité augmente progressivement mais au-delà d'une énergie seuil de 20 μJ , elle diminue rapidement. Le temps de montée montre une évolution légèrement constante en fonction de l'énergie optique, autour de 62 ps.

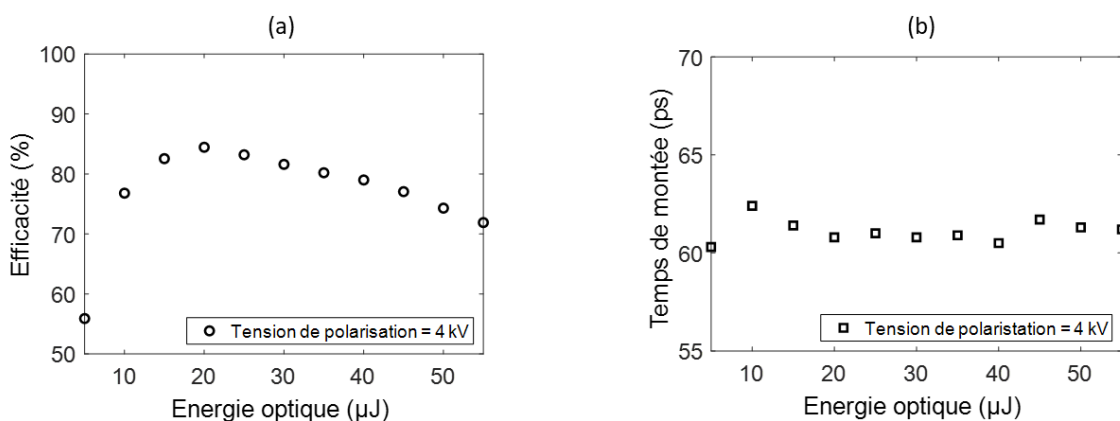


Figure III.15 : Effet de la variation de l'énergie optique sur l'efficacité de la commutation (a), et sur le temps de montée de l'impulsion électrique (b) générée dans un générateur composé d'un seul PCSS pour une tension de polarisation égale à 4 kV.

III.5.4. Effet de la tension de polarisation

- **Cas d'une seule diode « PCSS »**

Dans une deuxième expérience, j'ai étudié l'effet de la tension de la polarisation sur la commutation. L'énergie optique est fixée à 20 μJ (c'est l'énergie pour laquelle la commutation est la plus efficace) et la tension de polarisation varie entre 1 et 4 kV. L'amplitude, la durée, le temps de montée des impulsions ainsi que l'efficacité de la commutation sont mesurés.

Plus la tension de polarisation augmente plus l'amplitude de l'impulsion et sa largeur à mi-hauteur augmentent. Pour une polarisation de 4 kV aucune influence de l'effet Keldish n'est observée sur l'évolution de l'amplitude qui reste linéaire avec la polarisation. La durée d'impulsion reste quasiment stable avec une augmentation limitée de seulement 4% (Figure III.16).

Effet Keldish [24] : L'impact d'un champ électrique sur le coefficient d'absorption d'un semi-conducteur est étudié par Franz et Keldish. L'effet qui porte leur nom se traduit par une variation du niveau énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence sous l'effet d'un champ électrique extérieur. D'où, une modification du coefficient d'absorption et donc une modification de l'efficacité de la commutation pour une énergie constante.

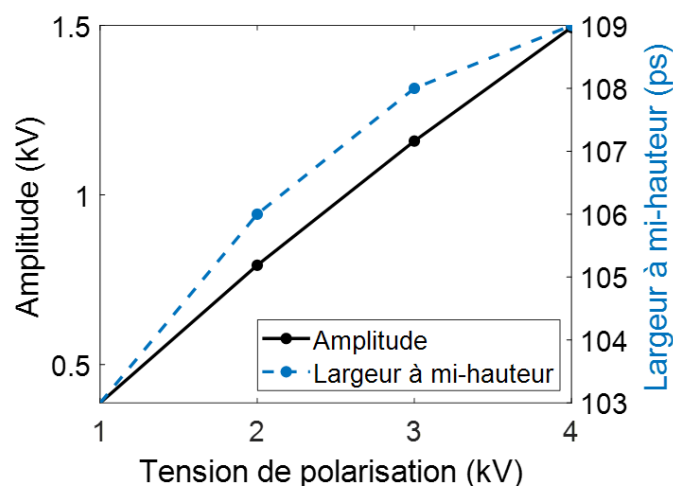


Figure III.16 : Effet de la tension de polarisation sur l'amplitude et la largeur à mi-hauteur d'une impulsion électrique unipolaire engendrée à travers un générateur composé d'un seul PCSS et excité par une énergie optique égale à 20 μJ .

L'effet de la tension de polarisation sur l'efficacité de la conversion ainsi que sur le temps de montée de l'impulsion est nulle. L'efficacité reste stable tandis que le temps de montée évolue peu (<5%).

- **Générateur à onde gelée avec deux commutateurs**

Je me suis intéressé à la génération d'impulsions électriques avec des amplitudes les plus fortes possibles tout en maintenant une durée ultra-courte dans le domaine picoseconde. Comme l'amplitude des impulsions générées dépend de la tension de polarisation et donc des PCSSs utilisés, il est possible d'augmenter l'amplitude des impulsions en sortie en associant en série

les mêmes semi-conducteurs de 4 kV. Cela va permettre d'augmenter la tension. J'ai donc développé un circuit composé de deux diodes branchées en série afin d'augmenter la tension de polarisation jusqu'à 8 kV, comme il est illustré sur la Figure III.17. Dans ce cas, deux lignes à retard sont placées pour activer les deux PCSSs par deux faisceaux optiques parfaitement synchronisés.

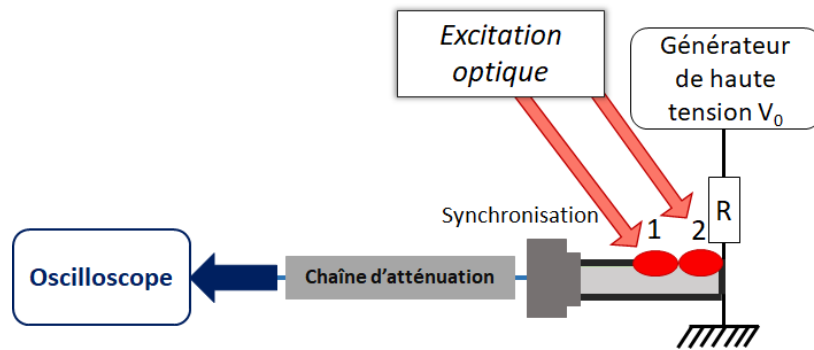


Figure III.17 : Schéma du générateur composé de deux PCSSs connectés en série.

La synchronisation des faisceaux optiques est réalisée tout d'abord en rajoutant un troisième faisceau optique délivré par le même laser et qui sert au déclenchement de l'oscilloscope à t_0 . L'excitation des PCSSs engendrent deux impulsions positives non-synchronisées qui se déclenchent à t_1 et t_2 respectivement (Figure III.18 (a)). Pour synchroniser ces deux impulsions, je modifie le retard temporel entre les deux faisceaux optiques (Figure III.18 (b)).

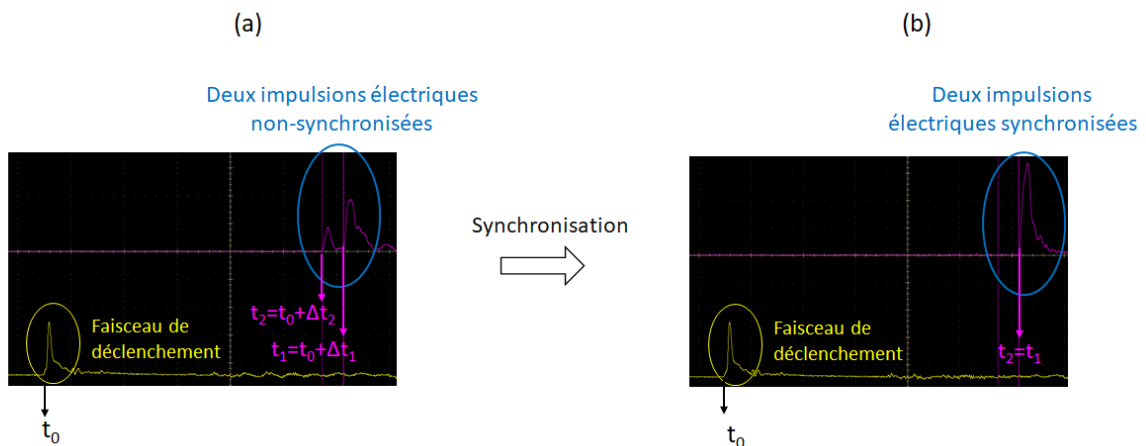


Figure III.18 : Représentation de la synchronisation de deux impulsions électriques. (a) En jaune le faisceau optique de déclenchement ; en rose les deux impulsions électriques non-synchronisées générées à t_1 et t_2 respectivement et (b) les deux impulsions électriques synchronisées.

Après la synchronisation des faisceaux, j'ai augmenté la tension de polarisation jusqu'à 6 kV. En envoyant une énergie optique suffisante pour avoir la commutation la plus efficace. Une impulsion unipolaire positive est enregistrée. Elle est d'une amplitude égale à 2,3 kV, pour une durée de 185 ps et un temps de montée égale à 89 ps (Figure III.19 (a)). Le coefficient de commutation est de 76 %. La Figure III.19 (b) représente le spectre de l'impulsion, il est de 4,6 GHz à -20 dB. Cette impulsion a une durée plus large que celle enregistrée dans le cas d'une

seule diode parce que la ligne de propagation équivalente de ce générateur est plus longue que dans le cas d'une seule diode.

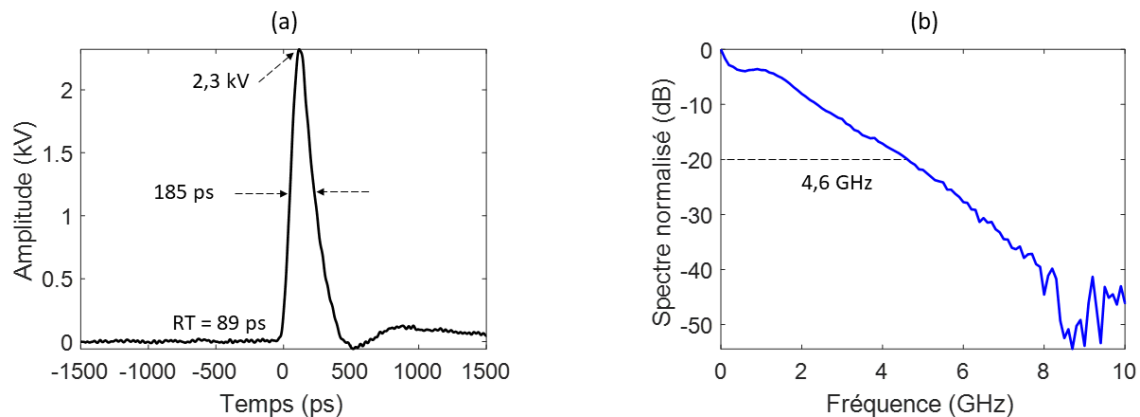


Figure III.19 : (a) Profil temporel de l'impulsion électrique unipolaire générée dans un générateur composé de deux PCSSs connectés en série pour une tension de polarisation égale à 6 kV, (b) son profil spectral.

III.5.5. Effet de la fréquence de répétition

Les effets des impulsions électriques sur les cellules biologiques dépendent de la fréquence de répétition. Il est donc important d'étudier l'effet de cette fréquence sur les caractéristiques des impulsions électriques ainsi que sur le fonctionnement de la diode. Dans ce contexte, la même configuration que celle illustrée dans la Figure III.12 (générateur composé d'une seule diode 4 kV) est utilisée dans cette partie. L'énergie optique est fixée pour avoir un coefficient de commutation maximum pour une tension de polarisation égale à 4 kV. J'ai changé la fréquence de répétition du laser de 20 Hz jusqu'à 4.6 kHz. Au-delà de cette fréquence la diode subit des changements irréversibles. Aucune évolution notable n'est observée entre 0 et 4.5 kHz. Il est important de noter que la commutation d'une tension de 2 kV sous 50 Ω représente une intensité de 20 ampères ce qui affecte sérieusement le composant.

III.5.6. Effet de la durée de l'impulsion

De même, la configuration représentée dans la Figure III.12 est utilisée pour étudier l'effet de la durée de l'impulsion optique sur la commutation. Pour une tension de polarisation de 4 kV, le PCSS est excité pour obtenir une impulsion électrique ayant un coefficient d'efficacité maximum. Le PCSS est activé par différentes durées d'impulsions optiques entre : 350 fs et 10 ps. Les mesures obtenues montrent qu'il n'y a pas de variation notables de l'amplitude, de la largeur à mi-hauteur et du temps de montée de l'impulsion unipolaire générée. Cela signifie que les limitations sont imposées par le montage électronique lui-même mais pas par l'excitation optique. En conséquence, comme ce générateur doit être couplé au système M-CARS déjà présenté dans le chapitre II il sera possible de modifier la durée de l'impulsion optique sans que cela change les caractéristiques du système de génération d'impulsions électriques.

III.5.7. Profilage d'impulsions électriques picosecondes

Le régime de commutation optoélectronique étant linéaire en terme de particule, il permet de générer une impulsion électrique picoseconde sans gigue temporelle. Cela implique qu'il est possible de modifier l'amplitude, la durée et le profil temporel/spectral de l'impulsion électrique en temps réel et cela en lien avec la configuration électrique utilisée. Il est alors possible de réaliser la somme cohérente de multiple impulsions de formes différentes. Cette partie concerne la description de la génération d'impulsions picosecondes de formes variées.

III.5.7.1. Impulsion bipolaire : une somme cohérente de deux impulsions

La configuration mis en place dans la partie suivante est un générateur à onde gelée composée de deux PCSSs placés de part et d'autre de la ligne de propagation centrale (Figure III.20). La longueur de la ligne de transmission entre les PCSSs et le retard temporel entre les excitations sont des paramètres qui conduisent à la maîtrise des fronts montant et descendant.

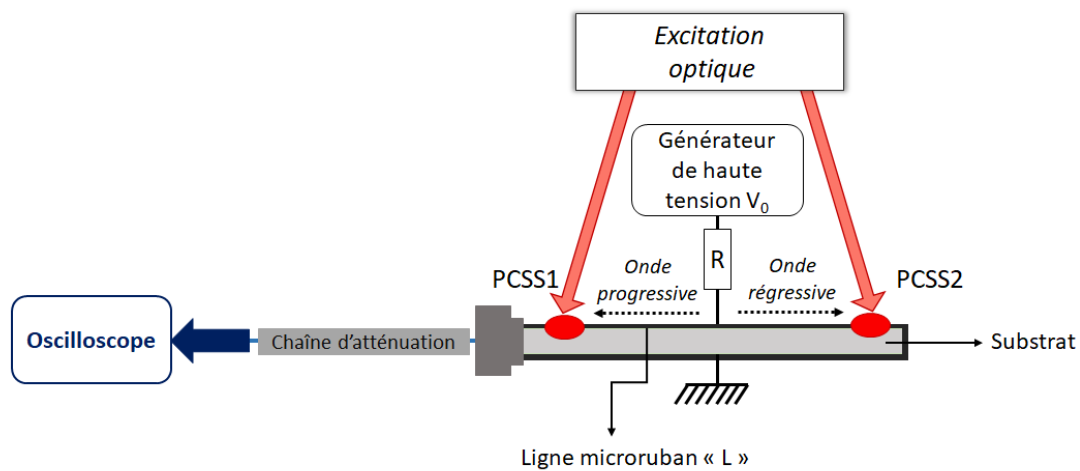


Figure III.20 Schéma représentant le générateur à onde gelée composé d'une ligne de transmission microruban de longueur L , de deux PCSSs et d'une résistance R .

III.5.7.1.1. Ligne de transmission centimétrique

Dans un premier temps, la longueur de la ligne de transmission est égale à 3,8 cm. Pour une tension de polarisation égale à 3 kV, trois impulsions sont mesurées à la sortie. La Figure III.21 représente les profils temporels et spectraux de ces impulsions. Lorsque que le PCSS1 est éclairé de manière isolée, une impulsion unipolaire est mesurée en sortie avec une amplitude de 1.3 kV et une durée de 530 ps (Figure III.21 (a)). Elle est formée des ondes progressive et régressive qui voyagent l'une après l'autre sur la ligne centrale, formant ainsi une impulsion dont la durée correspond à deux fois le temps de propagation sur cette même ligne centrale. L'excitation simultanée du second PCSS permet à l'onde régressive de se réfléchir au niveau du point de masse, imposant une inversion de son signe avant de sortir après l'onde progressive. Ainsi une impulsion bipolaire équilibrée d'une amplitude crête-à-crête égale à 2.2 kV et avec une durée globale de 760 ps est obtenue (Figure III.21 (b)). Il est également possible de modifier l'amplitude des parties positive et négative de l'impulsion ainsi que leur largeur à mi-hauteur, en contrôlant l'énergie envoyée sur chaque PCSS et en les excitant avec un retard temporel

(Figure III.21 (c)). Il a alors été possible de générer une impulsion bipolaire déséquilibrée avec une amplitude crête-à-crête de 2.3 kV avec une durée d'impulsion de 660 ps.

Il est important de noter que la modification du profil temporel permet le contrôle du profil spectral de l'impulsion. Ainsi je peux favoriser l'émission des basses fréquences (impulsion unipolaire positive) dans le but d'exciter la membrane externe des cellules ou augmenter le taux des hautes fréquences (impulsion bipolaire) pour pénétrer plus profondément dans les cellules et affecter le noyau ou les mitochondries.

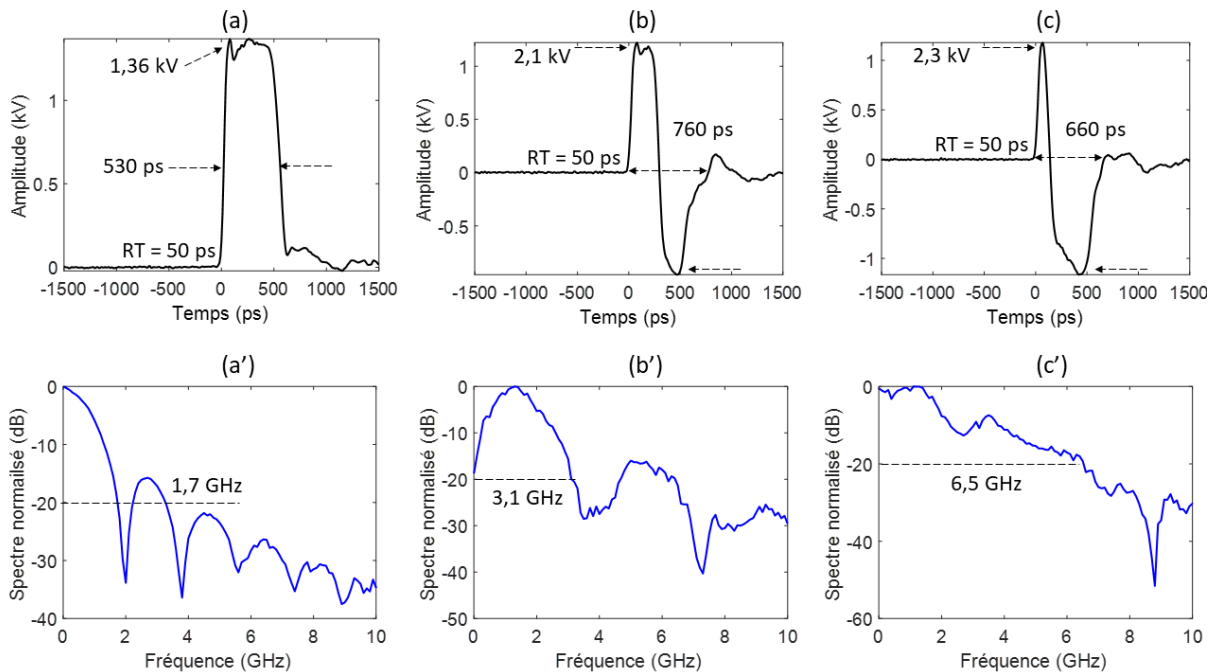


Figure III.21 : Profils temporels et spectraux des impulsions électriques picosecondes engendrées à travers un générateur à onde gelée composé de deux PCSSs connectés par une ligne de transmission de longueur égale à 3,8 cm, (a) profil temporel rectangulaire, (b) impulsion bipolaire équilibrée et (c) impulsion bipolaire déséquilibrée.

Dans un second temps, j'ai essayé de réduire la durée de l'impulsion. Cela peut être réalisé en générant une impulsion bipolaire déséquilibrée ayant une partie positive courte et en supprimant le résidu négatif de l'impulsion. Pour cela l'impédance du second PCSS est diminuée progressivement pour atteindre 50Ω . Dans ces conditions, l'impulsion régressive est absorbée en totalité laissant apparaître en sortie uniquement la partie positive. Cette opération n'est valable que si le temps de recombinaison des charges (présenté dans la Figure III.8) dans le semi-conducteur est suffisamment long pour garder les conditions de propagation inchangées pendant le temps de circulation des ondes dans le générateur.

Dans notre cas, un temps moyen de recombinaison inférieur à 0.9 ns ne permet pas de totalement supprimer la partie négative. J'ai alors pu obtenir une impulsion ultra-courte (72 ps) mais avec l'apparition d'une impulsion parasite. Ce résultat est présenté sur la Figure III.22. Cette impulsion est obtenue pour une tension de polarisation égale à 1 kV. Il est possible d'éliminer la partie parasite en réduisant la longueur de la ligne de transmission comme nous allons le voir dans la partie suivante.

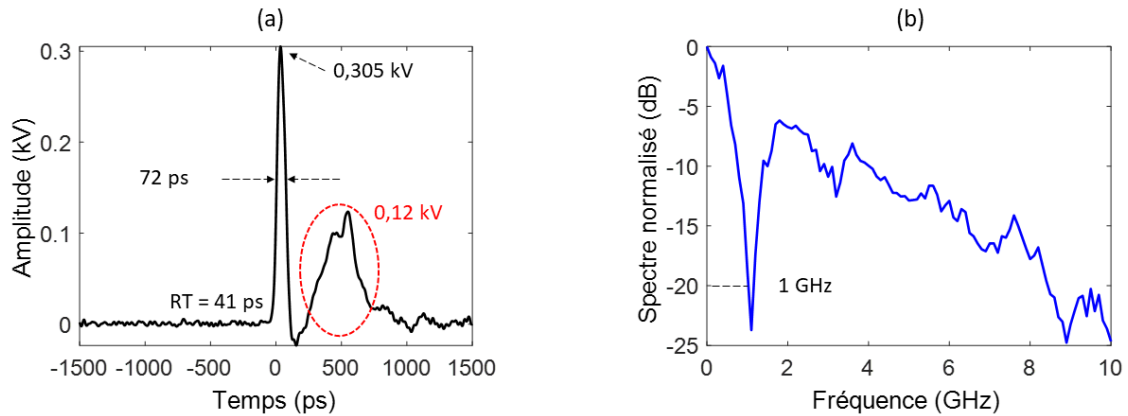


Figure III.22 : (a) Profil temporel de l'impulsion unipolaire (72 ps) générée par une ligne de 3,8 cm avec un retard temporel et une diminution de l'amplitude appliquée à une des impulsions optiques qui assurent la commutation optoélectronique et (b) Spectre associé.

III.5.7.1.2. Réduction de la ligne de transmission

Pour réduire la durée de l'impulsion électrique, j'ai réduit la longueur de la ligne de transmission qui relie les deux PCSSs à 2 cm. L'excitation des PCSSs avec en retard temporel donnée et en contrôlant l'énergie, libère une impulsion de type unipolaire de 125 ps (Amplitude : 1.53 kV) pour une tension d'entrée égale à 4 kV. Le temps de montée est de 68 ps. On peut noter que le profil temporel de l'impulsion est déformé à cause d'une désadaptation d'impédance introduite par la forme des semi-conducteurs. Le spectre qui correspond à cette impulsion a une largeur de 6,1 GHz @ -20 dB (Figure III.23).

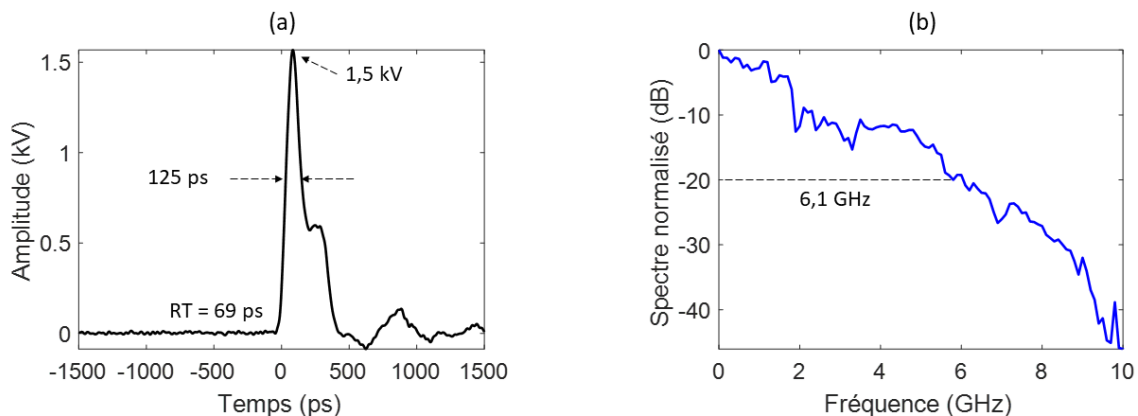


Figure III.23 : (a) Profil temporel de l'impulsion unipolaire générée par une ligne de 2 cm et (b) son profil spectral.

III.5.7.1.3. Somme cohérente d'impulsions

Pour une ligne réduite à son maximum (2 mm), je montre ici qu'il est possible de contrôler le profil de sortie de l'impulsion grâce à la somme cohérente d'impulsions pouvant être engendrées séparément et pour des conditions d'excitation des PCSSs différentes.

Avec une excitation simultanée des deux PCSS j'ai pu obtenir une impulsion bipolaire de 244 ps de durée avec un spectre centré autour de 5 GHz et pour une largeur de 9.5 GHz @ -20 dB

(Figure III.24 (a) et (b)). Cette forme bipolaire est la somme cohérente entre une impulsion positive de 140 ps de durée, obtenue en éclairant uniquement le PCSS1 (Figure III.24 (c)), et une impulsion négative de 100 ps générée par l'illumination du second PCSS (Figure III.24 (d)).

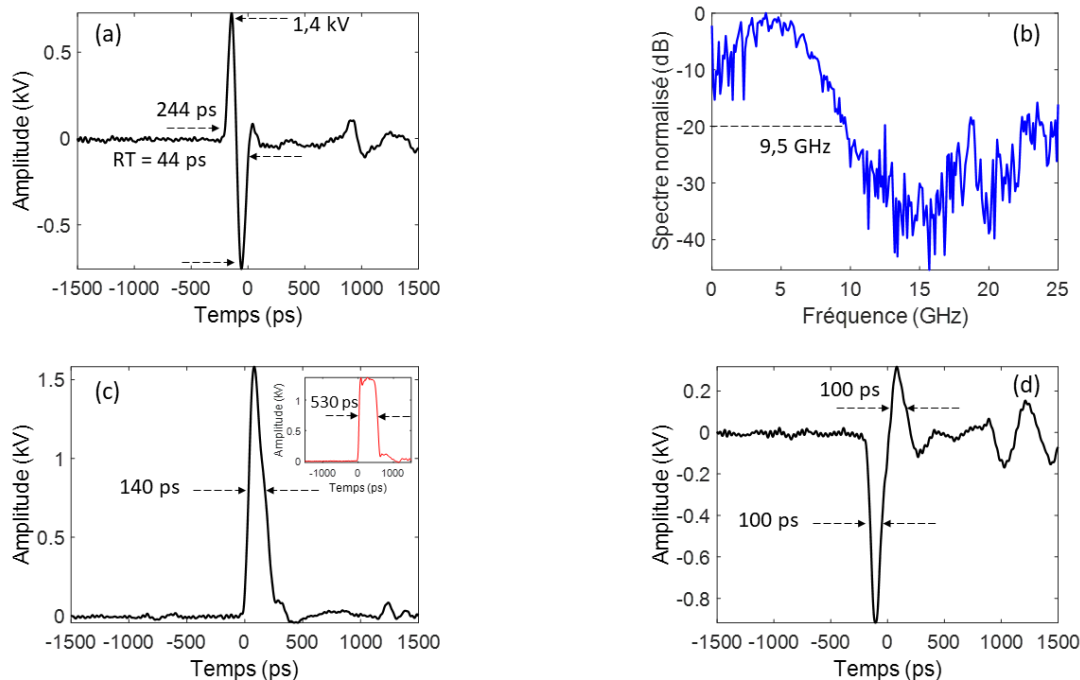


Figure III.24 : (a) Impulsion bipolaire obtenue en illuminant simultanément les deux semi-conducteurs, (b) profil du spectre de l'impulsion bipolaire, (c) impulsion unipolaire positive obtenue par l'illumination du premier semi-conducteur, (d) impulsion unipolaire négative générée en éclairant uniquement le PCSS2. Ligne de transmission de 2 mm de longueur.

III.5.7.2. Augmentation du nombre de commutateurs et profilage temporel d'impulsions courtes

Le régime linéaire de commutation permet d'associer plusieurs diodes en série ou en parallèle pour obtenir une impulsion grâce à des sommes cohérentes de différentes impulsions. J'ai alors développé le même système à onde gelée mais avec quatre PCSSs pouvant être polarisés chacun à 4 kV. La ligne microruban de transmission qui connecte les PCSSs est d'une longueur de 2 mm. La Figure III.25 représente le montage expérimental réalisé composé de 4 lignes à retard pour activer chaque PCSS séparément.

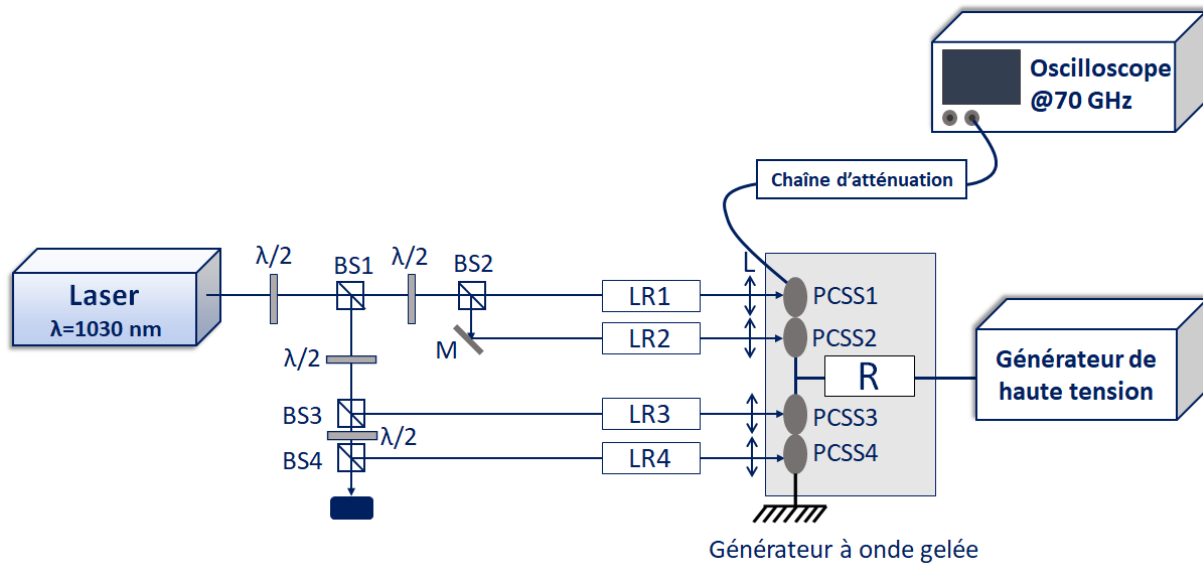


Figure III.25: Montage expérimental utilisé pour générer une impulsion de forte puissance à partir d'un générateur à onde gelée composé de 4 PCSSs.

Dans le montage de la Figure III.25, la tension de polarisation peut théoriquement être montée jusqu'à 8 kV. Toutefois ce régime théorique n'est jamais réellement atteint du fait de la fragilité des composants qui peuvent subir une polarisation de 4 kV maximum par semi-conducteur lorsque ceux-ci sont commutés séparément dans le temps. J'ai donc essayé, dans un premier temps, de contrôler le profil de l'impulsion résultante sans pour autant chercher à obtenir une tension de sortie maximale. Dans un second temps, j'ai augmenté la polarisation après obtention du profil souhaité.

Comme on peut le voir sur la Figure III.26 (a), l'excitation de chaque PCSS génère une impulsion unipolaire dont l'apparition dépend de l'instant d'illumination. Ainsi deux impulsions positives sont engendrées par la commutation des semi-conducteurs PCSS1 et PCSS2 et deux autres impulsions négatives sont issues de l'activation des semi-conducteurs PCSS3 et PCSS4. L'activation et la synchronisation des deux premiers PCSSs permet alors de produire l'impulsion positive de la Figure III.26 (a). Elle a une durée 270 ps à mi-hauteur. Si je synchronise maintenant toutes les commutations, une impulsion bipolaire de 450 ps de durée (Figure III.26 (b)) est obtenue. Sa forme évolue en fonction de la quantité d'énergie envoyée sur les semi-conducteurs PCSS3 et PCSS4.

Après réglage de la synchronisation et l'obtention du profil souhaité, j'ai augmenté la tension de polarisation jusqu'à 6 kV (Pour $V_0 > 6$ kV j'observe une destruction des semi-conducteurs). J'ai alors obtenu une impulsion positive inférieure au kilovolt. Dans le cas d'une impulsion bipolaire la tension crête à crête maximale était inférieure à 1.4 kV. Cette limitation de la commutation optoélectronique est imputable d'une part, aux semi-conducteur qui restent fragiles pendant la commutation ultrarapide et qui, en association série, ne peuvent dépasser une polarisation de 6 kV. D'autre part, la puissance fournie par notre source laser ne permet pas de minimiser aussi faiblement que souhaité l'impédance de tous nos semi-conducteurs. Cela limite d'efficacité de conversion totale qui est de seulement 28% pour une impulsion positive et 20 % pour une impulsion bipolaire.

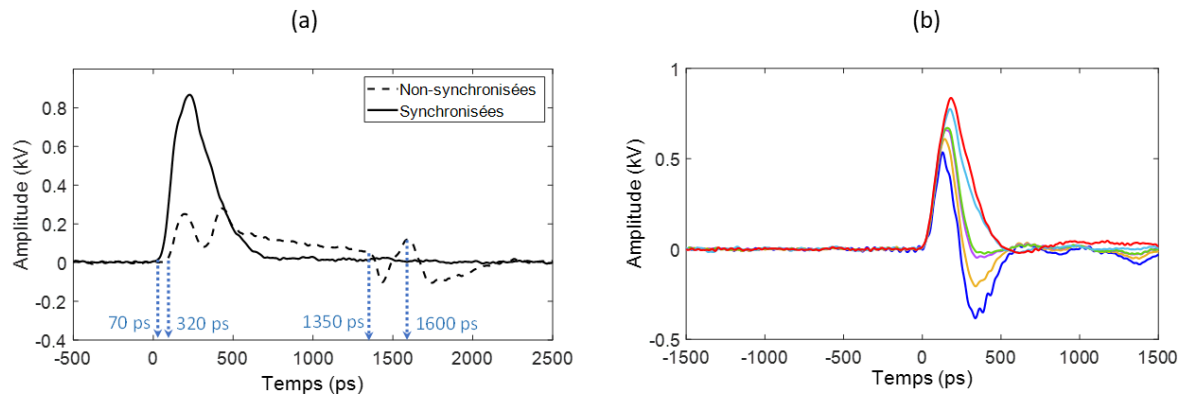


Figure III.26 : (a) Profil du signal de sortie engendré par quatre impulsions électriques non synchronisées (Pointillés), profil du signal de sortie engendré par l'activation et la synchronisation des deux impulsions positives (Trait plein) et (b) profil du signal de sortie engendré par quatre impulsions synchronisées en fonction de l'énergie envoyée sur les semi-conducteurs PCSS3 et PCSS 4.

III.5.7.3. Mise en forme temporelle : génération d'une impulsion double en régime picoseconde

Plusieurs travaux sur la perméabilisation membranaire sont actuellement réalisés pour déterminer si les modifications biologiques observées sont sensibles à la tension crête ou à l'énergie de l'impulsion. Dans ce cadre, il est possible de comparer les effets d'une impulsion simple de forte tension crête avec l'impact d'une impulsion double véhiculant la même énergie mais avec une tension moitié. Pour pouvoir mettre en œuvre une telle expérimentation, je dois au préalable savoir comment il serait possible d'engendrer ces signaux.

Dans cette partie, je présente un travail complémentaire visant à multiplier le nombre d'impulsions. Pour cela je vais utiliser un générateur à onde gelé composé de deux photo-commutateurs PCSS1 et PCSS2 reliés par une ligne de transmission de 2 cm et alimenté par une haute tension de 4 kV. En plus, trois lignes à retard sont placées pour exciter les PCSSs. Les deux premières lignes alimentent le PCSS1 tandis que la dernière ligne à retard permet de contrôler le PCSS2 (Figure III.27).

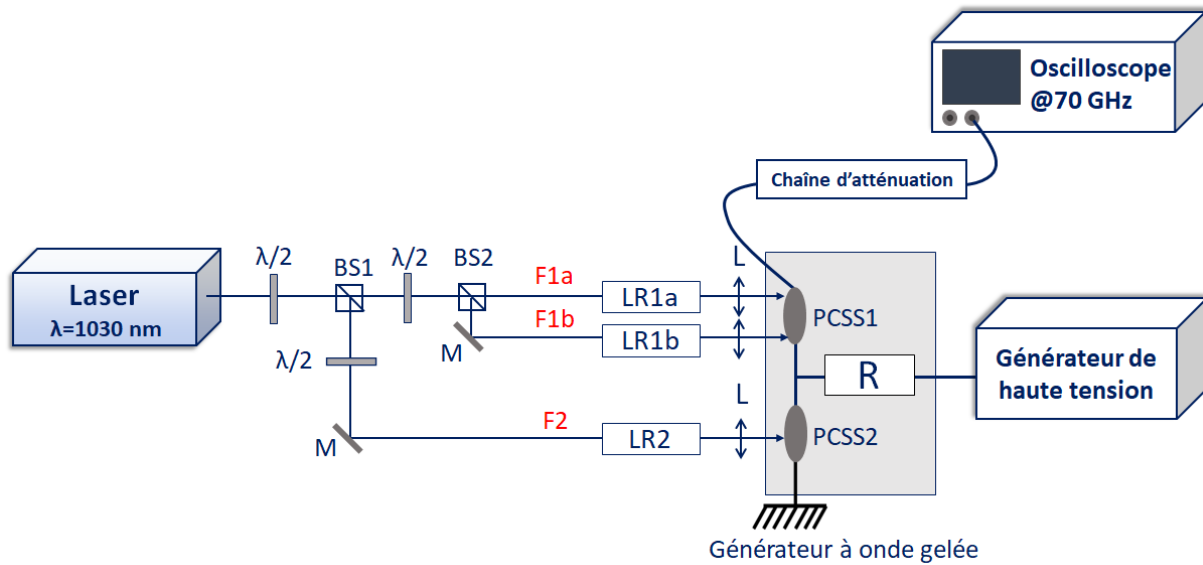


Figure III.27 : Montage expérimental mis en place pour générer deux impulsions électriques picosecondes successives. LR1a et LR1b sont les lignes utilisées pour exciter le PCSS1 et LR2 est la ligne qui contrôle le PCSS2.

Dans un premier temps, je mesure les impulsions en sortie du montage pour une excitation unique du PCSS1 avec tour à tour l'alimentation des deux premières lignes à retard (LR1a, LR1b), qui véhiculent des énergies déséquilibrées. J'obtiens alors des impulsions unipolaires avec des amplitudes et des formes différentes (Figure III.28 (a) et (b)). De manière identique, le PCSS2 est excité par la ligne LR2, cela me permet d'obtenir le profil F2 (Figure III.28 (c)). Dans un second temps, je mesure le profil de sortie pour une double activation, c'est-à-dire en faisant la somme deux à deux des profils précédents (Figure III.28 (d) et (f)). Enfin, en activant toutes les lignes et en gérant les retards entre les impulsions, j'ai obtenu une impulsion double d'amplitude proche de 670 V pour des durées de l'ordre de 270 ps et 253 ps et une séparation de 204 ps. Le front de montée est aussi court que 70 ps (Figure III.29)

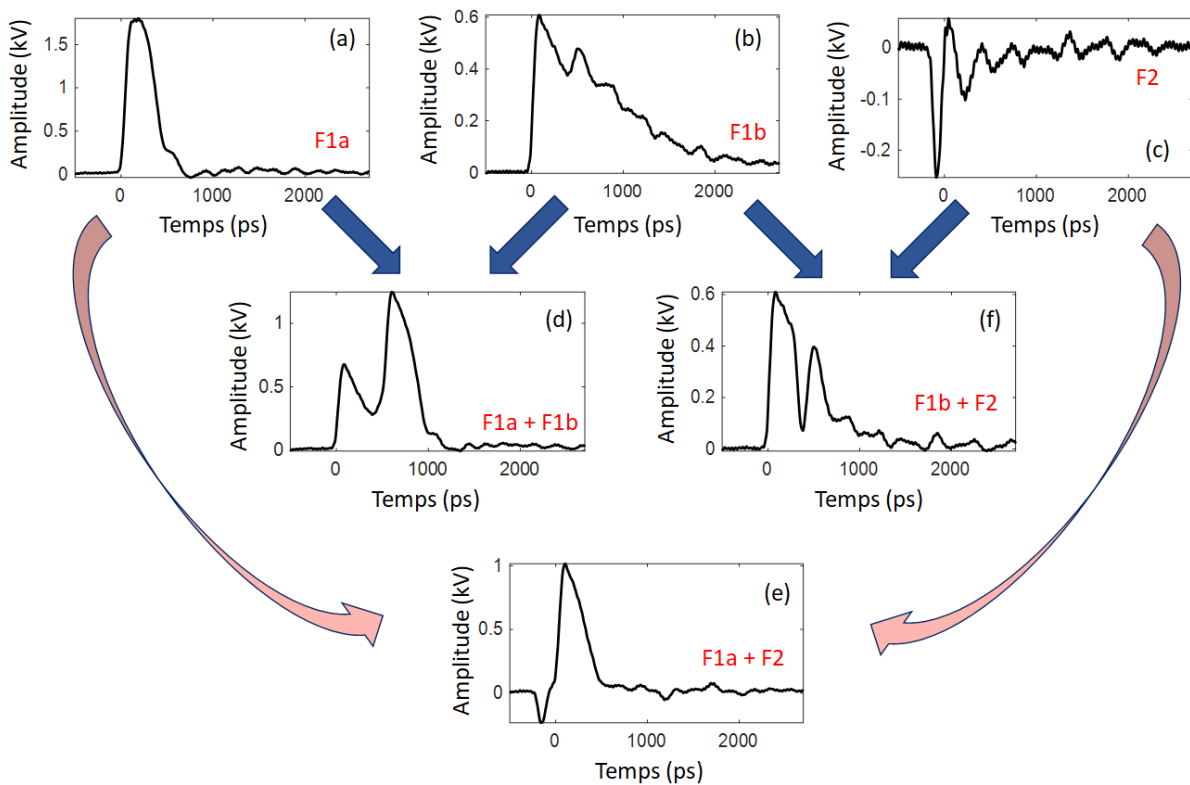


Figure III.28 : Les différentes étapes pour obtenir deux impulsions électriques picosecondes successives.

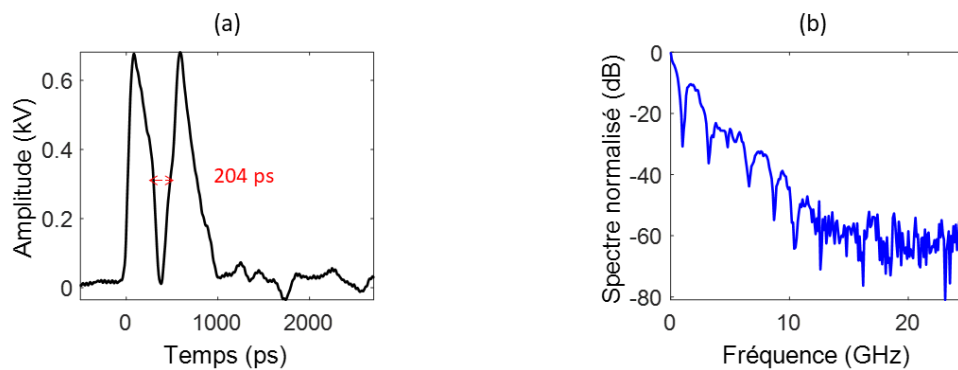


Figure III.29 : (a) Profil temporel et (b) profil spectral de deux impulsions électriques successives.

Le Tableau III.1 représente les impulsions électriques obtenues par les différentes configurations du circuit que je propose. La durée des impulsions peut atteindre une centaine de ps avec des temps de montée jusqu'à 44 ps. Cela permet de couvrir un spectre entre 0 et 10 GHz, ce qui est suffisamment important pour profondément exciter l'intérieur des cellules biologiques.

Profil temporel	Amplitude	Largeur à mi-hauteur	Temps de montée	Largeur spectrale @ -20 dB
Rectangulaire	1,36 kV	530 ps	50 ps	1,7 GHz

Unipolaire	1,68 kV	105 ps	60,8 ps	7,7 GHz
Unipolaire	2,3 kV	185 ps	89 ps	4,3 GHz
Unipolaire	1,5 kV	125 ps	69 ps	6,1 GHz
Bipolaire équilibrée	2,1 kV	750 ps	50 ps	3,1 GHz
Bipolaire équilibrée	1,4 kV	244 ps	44 ps	9,5 GHz
Bipolaire déséquilibrée	2,3 kV	660 ps	50 ps	6,5 GHz
Deux impulsions successives	670 kV	1. 270 ps 2. 253 ps	1. 70 ps 2. 146 ps	900 MHz

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des impulsions obtenues en utilisant différentes configurations pour le façonnage d'impulsions électriques par commutation optoélectronique.

III.6. Application des impulsions picosecondes en spectroscopie micro-onde

Le générateur à onde gelée permet de générer des impulsions de différentes formes avec des spectres larges pouvant aller jusqu'à 10 GHz. Ce genre d'impulsion peut permettre de caractériser des matériaux qui possèdent des fréquences de résonance multiples qui entrent dans le domaine fréquentiel couvert par le spectre de l'impulsion. La Figure III.30 représente le montage expérimental que j'ai mis en place pour mesurer les bandes de résonance d'un filtre diélectrique. J'ai utilisé une cellule électromagnétique transverse TEM dans laquelle j'ai rajouté le composant à mesurer (Fournisseur Exxelia Temex, Gamme E2000) (Figure III.31). La cellule TEM a été développée par l'équipe électronique d'XLIM [25].

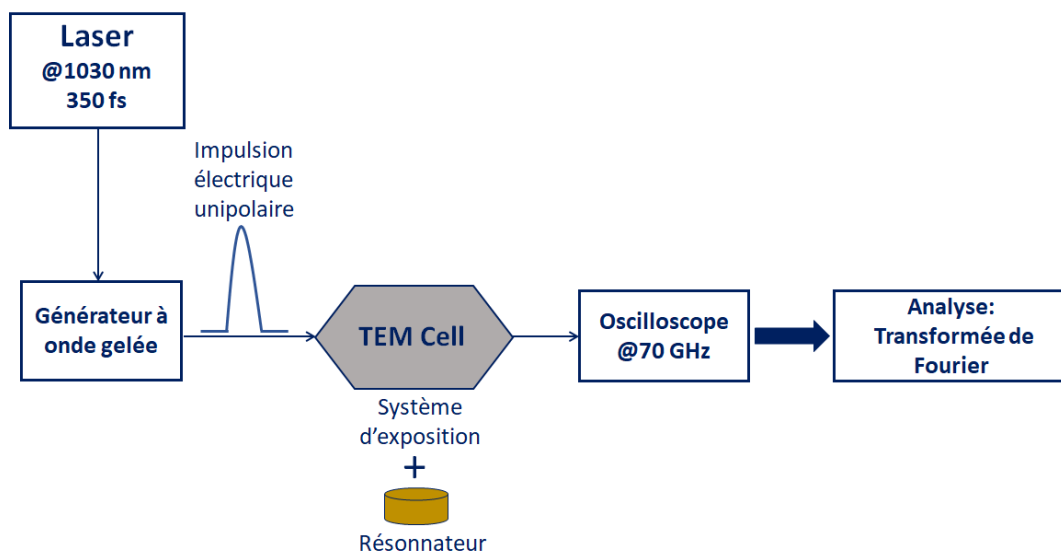


Figure III.30 : Montage expérimental mis en place pour la spectroscopie micro-onde avec une cellule TEM.

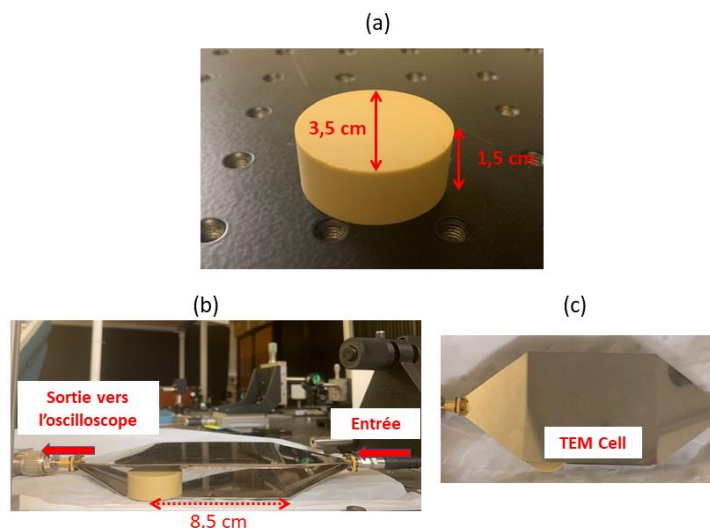


Figure III.31 : (a) Résonateur/ filtre diélectrique (Fournisseur Exxelia Temex, Gamme E2000), (b) et (c) Cellule électromagnétique transverse TEM dans laquelle est inséré le résonateur.

Le résonateur est traversé par une impulsion unipolaire d'une durée de 118 ps, avec une amplitude de 100 V. À la sortie de la cellule TEM l'impulsion électrique est analysée par un oscilloscope de 70 GHz. L'excitation des résonances de l'échantillon par le biais de la cellule TEM permet de modifier la propagation de l'impulsion initiale. Une deuxième expérience est réalisée en mesurant le paramètre $|S_{21}|$ du filtre résonnant à l'aide d'un analyseur de spectre vectoriel pour comparer les résultats avec notre méthode. Cette mesure est réalisée grâce à une collaboration avec l'équipe des systèmes RF à Xlim (Olivier Tanto). Je compare ces deux résultats sur la Figure III.32. Une coïncidence des résonances entre les deux courbes est visible pour un spectre compris entre 0 et 7 GHz. La mesure obtenue par mon montage (ligne rouge) semble moins précise du fait de la limitation de bande de notre oscilloscope et du bruit d'amplitude résiduelle. Toutefois, les principales raies sont identifiées et cela par une mesure ultrarapide large bande sans balayage spectral comme avec l'analyseur de spectre électrique (Figure III.32)). Cette expérience est similaire à celle du M-CARS où un signal initial large bande est utilisé pour exciter les modes de résonance d'un échantillon et ainsi permettre sa caractérisation.

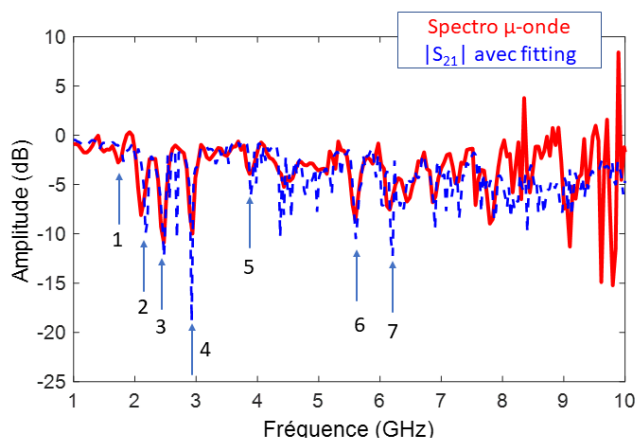


Figure III.32 : Comparaison entre le paramètre $|S_{21}|$ (ligne bleue) mesuré par un analyseur de spectre et le résultat obtenu par mon montage utilisant une impulsion large bande en régime temporelle (ligne rouge).

En comparant les résultats obtenus par les deux méthodes, je constate, comme il est présenté sur la Figure III.32 et sur le Tableau III.2 que les principales résonances se superposent.

	1	2	3	4	5	6	7
Spectroscopie μ-onde	1,72 GHz	2,1 GHz	2,47 GHz	2,94 GHz	3,87 GHz	5,6 GHz	6,87 GHz
S_{21} avec fitting	1,83 GHz	2,15 GHz	2,48 GHz	2,92 GHz	3,89 GHz	5,60 GHz	6,89 GHz

Tableau III.2 : Tableau comparatif des résonances obtenues par les deux méthodes.

III.7. Application en Electro-CARS

L'utilisation d'un générateur à onde gelée couplé à des photocommutateurs a permis de générer des impulsions électriques en régime picoseconde avec des profils contrôlables en temps réel. Le point important réside dans le fait que les impulsions engendrées sont synchrones avec l'impulsion optique permettant d'engendrer un supercontinuum. J'ai monté un système électro-CARS complet couplant le générateur à onde gelée à la méthode M-CARS sans ligne à retard et basée sur une fibre multimodale à gradient d'indice parabolique. J'ai choisi cette méthode car elle me permet de compenser le trajet parcouru par les impulsions électriques dans le câble amenant l'impulsion à l'échantillon par la longueur de la fibre (12,5 m). De plus, cette méthode M-CARS a donné de très bon résultats.

III.7.1. Synchronisation des impulsions optiques et électriques

La source optique utilisée dans cette expérience est le laser Spark DIADEM. Le faisceau optique initial est divisé en deux voies : une voie pour générer les impulsions électriques et l'autre pour la génération du supercontinuum. La fréquence de répétition est fixée à 1 kHz pour éviter l'endommagement des PCSSs.

J'ai alors synchronisé les impulsions électriques avec les impulsions optiques au niveau de l'échantillon placé sur le microscope. Pour ce faire, j'ai utilisé une photodiode à la place de l'échantillon et je l'ai connecté à l'oscilloscope de 70 GHz pour afficher les impulsions optiques et électriques sur les voies 1 et 2 de l'oscilloscope. En calculant précisément la longueur des câbles et de la fibre optique, j'ai alors pu réaliser une synchronisation stable des impulsions électriques et optiques. Une ligne à retard supplémentaire me permet de retarder la mesure CARS après excitation de l'échantillon par une impulsion électrique. Dans ces conditions, le montage est prêt à être testé.

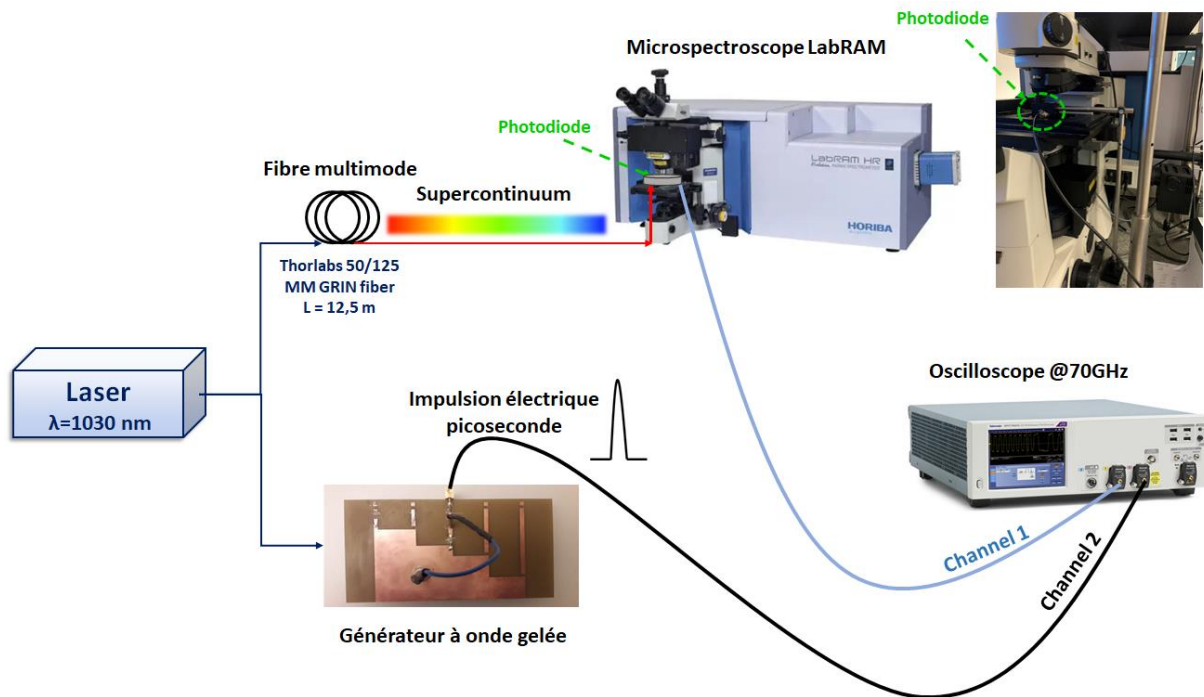


Figure III.33 : Schéma représentatif du système électro-CARS.

De manière plus précise, les deux impulsions électrique et optique non-synchronisées sont visualisées sur l'oscilloscope avec un retard égal à 26,4 ns, comme il est montré sur la Figure III.34 (a). Puis, je rajoute des câbles au trajet des impulsions électriques pour les synchroniser. En tenant compte de la chaîne d'atténuation et du câble branchés à la sortie du circuit. Cela a permis de réduire le décalage à moins de 1,15 ns (Figure III.34 (b)). Pour compenser ce décalage, une ligne à retard est placée sur la voie optique qui active le générateur électrique. En contrôlant la ligne à retard, il est possible de synchroniser l'impulsion électrique avec l'impulsion optique (Figure III.34 (c) et (d)). En revanche, je constate que la durée de l'impulsion électrique s'élargit de 100 ps et son amplitude diminue, cela est dû à la dispersion et aux pertes induites par les câbles coaxiaux rajoutés qui n'ont pas une bande passante convenable (4 GHz).

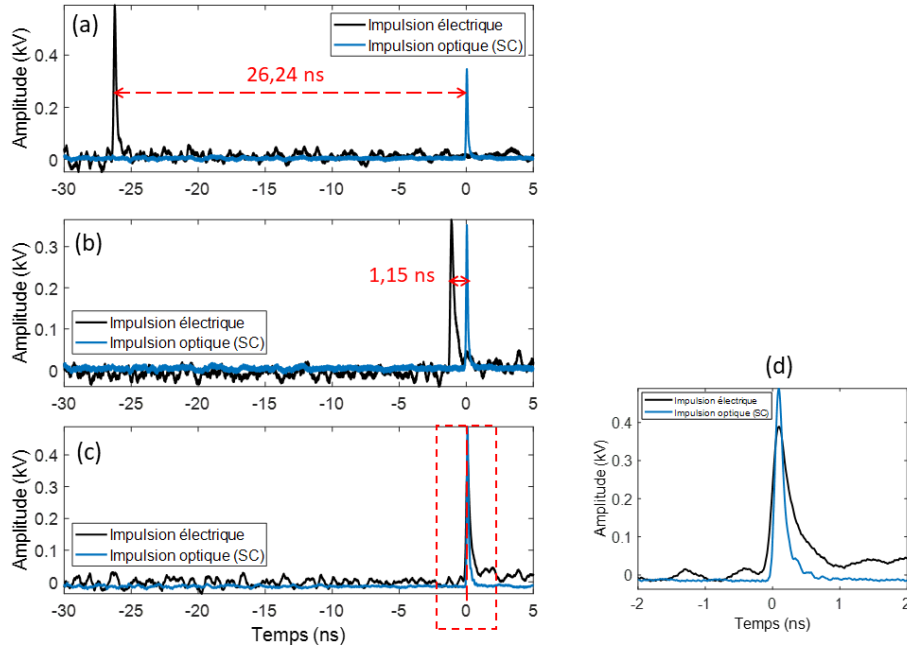


Figure III.34 : (a)-(c) Etapes progressives permettant de synchroniser les impulsions électriques avec le supercontinuum ; (d) synchronisation des deux impulsions.

Pour appliquer les impulsions électriques à l'échantillon (par exemple la paraffine), j'ai réalisé un système d'exposition en forme de condensateur placé entre la lame porte-objet et la lamelle couvre-objet où l'échantillon est inséré (Figure III.35 (a)). Une image en lumière blanche des deux électrodes est présentée sur la Figure III.35 (b). La distance entre les deux électrodes est égale à 50 μm . Dans ces conditions, une impulsion de 1 kV d'amplitude peut induire un champ de plus de 200 kV/cm. La Figure III.35 (c) et la Figure III.35 (d) montrent la position de l'échantillon sous l'application des impulsions électriques.

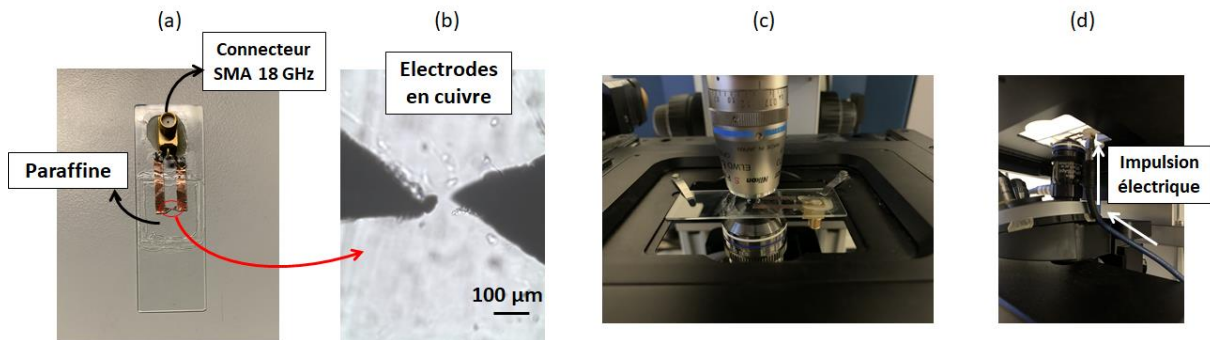


Figure III.35 : (a) Lame porte-objet et lame couvre-objet entre lesquelles sont collées deux électrodes en cuivre, (b) image en lumière blanche des deux électrodes, (c) position de l'échantillon entre les objectifs du microscope Raman et (d) application des impulsions électriques à l'échantillon.

III.7.2. Dispositif expérimental final de l'électro-CARS

Après la synchronisation des impulsions électriques avec les ondes optiques au niveau d'un échantillon sur le microscope, j'ai réussi à stimuler des échantillons de paraffine. Le montage expérimental final de l'électro-CARS est illustré sur la Figure III.36. Toutefois aucun résultat notable n'a pour l'instant été obtenu du fait de l'arrêt des expérimentations.

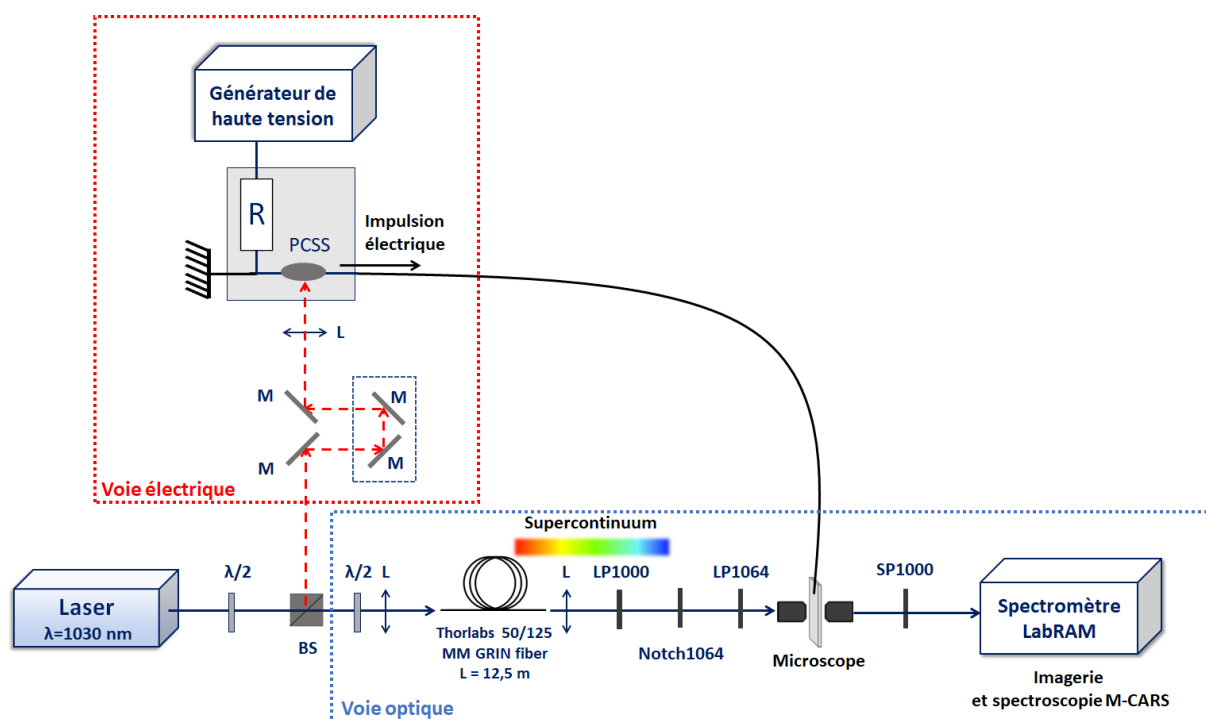


Figure III.36 : Montage expérimental de l'Electro-CARS composé de deux voies : l'une électrique et l'autre optique, contrôlées par le même laser pulsée à 1030 nm. La voie électrique (en rouge) est un générateur permettant de fournir des impulsions électriques picosecondes à profils contrôlables. La voie optique (en bleu) permet la mise en œuvre du processus M-CARS sans ligne à retard utilisant une fibre multimode de 12,5 m de long et permettant d'identifier les modes vibrationnels de l'échantillon sous l'effet d'un champ électrique pulsé.

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté la réalisation d'un générateur d'ondes électriques courtes à forte tension crête dans le régime temporel picoseconde. En me basant sur des travaux précédents, j'ai choisi d'engendrer des impulsions électriques par commutation en régime linéaire et en utilisant le principe du générateur à onde gelée. Il est composé d'une ligne de transmission microruban et de photo-commutateurs (4 kV) en silicium qui sont activés par des faisceaux optiques délivrés par un laser femtoseconde accordable. En raison du régime linéaire, les impulsions sont libérées sans gigue temporelle et leur profil peut être ajuster grâce à une somme cohérente de plusieurs impulsions. Une diversité de formes a été démontrée pour des amplitudes allant jusqu'à 2 kV et pour des durées de 100 ps et des fronts de montée proches de 50 ps. Ce profilage temporel est obtenu en contrôlant le retard de commutation entre les photo-commutateurs et par l'énergie optique qui les illumine. La forme et la structure électrique du générateur permettent aussi de contrôler les caractéristiques des impulsions et donc leur spectre qui peut atteindre 10 GHz @ -20 dB.

J'ai utilisé, ces impulsions courtes pour réaliser un système de spectroscopie micro-onde permettant d'identifier les modes résonnants d'un filtre. J'ai également synchroniser ces impulsions avec un système de mesure M-CARS pouvant montrer l'impact des ondes électriques sur des molécules mais aussi sur des cellules biologiques.

Bibliographie-Chapitre III

- [1] Beebe, S. J., Fox, P. M., Rec, L. J., Willis, L. K., & Schoenbach, K. H. (2003). Nanosecond, high-intensity pulsed electric fields induce apoptosis in human cells. *The FASEB journal*, 17(11), 1-23.
- [2] Beebe, S. J., Fox, P. M., Rec, L. J., Somers, K., Stark, R. H., & Schoenbach, K. H. (2002). Nanosecond pulsed electric field (nsPEF) effects on cells and tissues: apoptosis induction and tumor growth inhibition. *IEEE Transactions on plasma science*, 30(1), 286-292.
- [3] Mir, L. M., Orłowski, S., Belehradek Jr, J., & Paoletti, C. (1991). Electrochemotherapy potentiation of antitumour effect of bleomycin by local electric pulses. *European Journal of Cancer and Clinical Oncology*, 27(1), 68-72.
- [4] Schoenbach, K. H., Joshi, R. P., Kolb, J. F., Chen, N., Stacey, M., Blackmore, P. F., ... & Beebe, S. J. (2004). Ultrashort electrical pulses open a new gateway into biological cells. *Proceedings of the IEEE*, 92(7), 1122-1137.
- [5] Kotnik, T., Bobanović, F., & Miklavčič, D. (1997). Sensitivity of transmembrane voltage induced by applied electric fields—a theoretical analysis. *Bioelectrochemistry and bioenergetics*, 43(2), 285-291.
- [6] Tsong, T. Y. (1989). Electroporation of cell membranes. *Electroporation and electrofusion in cell biology*, 149-163.
- [7] Mir, L. M., Moller, P. H., André, F., & Gehl, J. (2005). Electric pulse-mediated gene delivery to various animal tissues. *Advances in genetics*, 54, 83-114.
- [8] Kotnik, T., Pucihar, G., & Miklavčič, D. (2010). Induced transmembrane voltage and its correlation with electroporation-mediated molecular transport. *The Journal of membrane biology*, 236(1), 3-13.
- [9] Prausnitz, M. R., Bose, V. G., Langer, R., & Weaver, J. C. (1993). Electroporation of mammalian skin: a mechanism to enhance transdermal drug delivery. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 90(22), 10504-10508.
- [10] Neumann, E., Schaefer-Ridder, M., Wang, Y., & Hofschneider, P. (1982). Gene transfer into mouse lymphoma cells by electroporation in high electric fields. *The EMBO journal*, 1(7), 841-845.
- [11] Titomirov, A. V., Sukharev, S., & Kistanova, E. (1991). In vivo electroporation and stable transformation of skin cells of newborn mice by plasmid DNA. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Gene Structure and Expression*, 1088(1), 131-134.
- [12] Stacey, M., Stickley, J., Fox, P., Statler, V., Schoenbach, K., Beebe, S. J., & Buescher, S. (2003). Differential effects in cells exposed to ultra-short, high intensity electric fields: cell survival, DNA damage, and cell cycle analysis. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 542(1-2), 65-75.

- [13] Chen, N., Schoenbach, K. H., Kolb, J. F., Swanson, R. J., Garner, A. L., Yang, J., ... & Beebe, S. J. (2004). Leukemic cell intracellular responses to nanosecond electric fields. *Biochemical and biophysical research communications*, 317(2), 421-427.
- [14] Vernier, P. T., Ziegler, M. J., Sun, Y., Chang, W. V., Gundersen, M. A., & Tieleman, D. P. (2006). Nanopore formation and phosphatidylserine externalization in a phospholipid bilayer at high transmembrane potential. *Journal of the American Chemical Society*, 128(19), 6288-6289.
- [15] Schoenbach, K. H., Katsuki, S., Akiyama, H., Heeren, T., Kolb, J. F., Xiao, S., ... & Beebe, S. J. (2006, May). Biological effects of intense subnanosecond electrical pulses. In *Conference Record of the 2006 Twenty-Seventh International Power Modulator Symposium* (pp. 573-576). IEEE.
- [16] Schoenbach, K. H., Xiao, S., Joshi, R. P., Camp, J. T., Heeren, T., Kolb, J. F., & Beebe, S. J. (2008). The effect of intense subnanosecond electrical pulses on biological cells. *IEEE Transactions on plasma science*, 36(2), 414-422.
- [17] Xiao, S., Guo, S., Nesin, V., Heller, R., & Schoenbach, K. H. (2011). Subnanosecond electric pulses cause membrane permeabilization and cell death. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 58(5), 1239-1245.
- [18] Hua, Y. Y., Wang, X. S., Zhang, Y. U., Yao, C. G., Zhang, X. M., & Xiong, Z. A. (2012). Intense picosecond pulsed electric fields induce apoptosis through a mitochondrial-mediated pathway in HeLa cells. *Molecular medicine reports*, 5(4), 981-987.
- [19] Xiao, S., Pakhomov, A., Guo, F., Polisetty, S., & Schoenbach, K. H. (2013, February). Neurostimulation using subnanosecond electric pulses. In *Terahertz and Ultrashort Electromagnetic Pulses for Biomedical Applications* (Vol. 8585, p. 85850M). International Society for Optics and Photonics.
- [20] Semenov, I., Xiao, S., Kang, D., Schoenbach, K. H., & Pakhomov, A. G. (2015). Cell stimulation and calcium mobilization by picosecond electric pulses. *Bioelectrochemistry*, 105, 65-71
- [21] Xiao, S., Semenov, I., Petrella, R., Pakhomov, A. G., & Schoenbach, K. H. (2017). A subnanosecond electric pulse exposure system for biological cells. *Medical & biological engineering & computing*, 55(7), 1063-1072.
- [22] Semenov, I., & Xiao, S. (2017). Electroporation and Electrostimulation by Picosecond Pulses. *Handbook of Electroporation*, 171-186.
- [23] Capitaine, E., Moussa, N. O., Louot, C., Bardet, S. M., Kano, H., Duponchel, L., ... & Leproux, P. (2018). Fast epi-detected broadband multiplex CARS and SHG imaging of mouse skull cells. *Biomedical optics express*, 9(1), 245-253.
- [24] Böer, K. W., Hänsch, H. J., & Kümmel, U. (1959). Anwendung elektro-optischer Effekte zur Analyse des elektrischen Leitungsvorganges in CdS-Einkristallen. *Zeitschrift für Physik*, 155(2), 170-183.

[25] Nefzi, A., Lemerrier, C. E., El Khoueiry, C., Lewis, N., Lagroye, I., Boucsein, C., ... & Arnaud-Cormos, D. (2019, May). Microdosimetry of multi electrodes array in an RF exposure system for in vitro real-time recordings. In *2019 IEEE MTT-S International Microwave Biomedical Conference (IMBioC)* (Vol. 1, pp. 1-3). IEEE.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ma thèse consistait à mettre en place un nouveau procédé pompe/sonde électro/optique synchronisé fonctionnant en régime picoseconde pour des applications biomédicales. Ce système était dédié à la stimulation de cellules biologiques par des impulsions électriques de forte tension tout en réalisant un diagnostic instantané de l'élément sous test. Ce projet, combinant plusieurs thématiques scientifiques, a nécessité des études bibliographiques sur des sujets très différents comme : la génération de supercontinuum dans les cristaux $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ et les fibres optiques, la commutation optoélectronique haute tension, la microscopie CARS, et l'électrostimulation d'objets biologiques. Dans ce contexte, j'ai réalisé des travaux de recherche dans trois directions complémentaires à savoir : i) la mise au point d'un système M-CARS sans ligne à retard s'appuyant sur la génération de supercontinuum infrarouge, ii) le développement d'un système de génération d'impulsions électriques sans gigue temporelle capable d'émettre des impulsions à profils ajustables en temps réel pour des durées comprises entre 100 ps et 500 ps et des tensions crêtes de l'ordre du kilovolt.

Dans la première partie (Voir Chapitre II), j'ai testé trois milieux non linéaires différents pour engendrer un supercontinuum infrarouge.

Le premier était basé sur l'utilisation d'un cristal quadratique à quasi-accord de phase. J'ai démontré la potentialité d'obtenir une source supercontinuum basée sur un mélange des non-linéarités d'ordres 2 et 3 dans un cristal non centrosymétrique (PPLN) de 20 mm de longueur. En modifiant les conditions d'accord de phase, grâce à la température, j'ai obtenu un spectre par mélange à trois ondes basé sur un phénomène de cascade de conversions entre l'onde fondamentale et son second harmonique. Ainsi, des extensions spectrales autour de l'onde de pompe à 1030 nm et de son harmonique deux (515 nm) ont pu être obtenues. L'augmentation de la puissance a alors permis d'étendre la largeur spectrale avec la contribution supplémentaire de la non linéarité Kerr. En contrôlant l'orientation de la polarisation du faisceau optique d'injection et sa durée d'impulsion (3 ps) j'ai pu modifier l'allure du spectre et lui donner un profil plus continu en exploitant, principalement, la non-linéarité du troisième ordre. Un supercontinuum allant de 400 nm à plus de 2 μm a été montré. On peut également souligner que, dans ces conditions, et malgré une orientation du vecteur polarisation défavorable à la mise en place des effets quadratiques, une conversion large autour du second harmonique était encore visible. Ce spectre a alors été utilisé pour mettre au point un système M-CARS sans ligne à retard. Des mesures sur des éléments chimiques simples et sur une bille de polystyrène ont été réalisées. J'ai également démontré qu'avec un tel système, je pouvais obtenir des images suivant cinq modes différents, à savoir : une image en lumière blanche, image de second harmonique, image M-CARS, image de fluorescence, et une image de non-linéarité non résonnante d'ordre trois. La principale conclusion issue de ces premières expériences était que l'impact des instabilités quadratiques visibles dans les domaines temporel et spectral introduisait un signal parasite significatif sur la mesure CARS. Toutefois, l'utilisation unique de la contribution Kerr pouvait être exploitable. Une publication est en cours d'écriture sur ces résultats.

La deuxième source de supercontinuum consistait à utiliser un cristal centrosymétrique cubique de Nd^{3+} : YAG dopé aux ions néodyme. Le pompage du cristal par des impulsions de 3 ps à 1030 nm a conduit à un élargissement spectral entre 1000 nm et 1700 nm sans fortement dépeupler et déstructurer l'onde de pompe. J'ai montré que la conversion non linéaire était due à de multiples autofocalisations cohérentes le long du cristal. Une première conversion par automodulation de phase sur l'axe de propagation et une seconde en régime non colinéaire ont été observées et caractérisées. J'ai également montré que la présence d'un ion actif, comme le néodyme, pouvait contribuer à absorber le rayonnement anti-Stokes du continuum et ainsi restituer cette énergie dans le domaine utile pour le CARS, c'est-à-dire dans le domaine infrarouge. Cet effet, qui est minime dans notre cas, peut être exacerbé par l'augmentation du taux de dopage et par la multiplication des dopants. En utilisant le rayonnement large obtenu sur l'axe de propagation j'ai pu obtenir la signature M-CARS de l'acétone et de la paraffine liquide. Une image de bille de polystyrène a également été obtenue. Je peux également souligner que le phénomène d'autofocalisation permet de conserver une forme parfaitement circulaire et Gaussienne du faisceau laser initial, ce qui est un point important pour obtenir une résolution spatiale importante. Une publication et également en cours d'écriture sur cette expérimentation. Une demande de brevet est en cours d'écriture sur l'utilisation, pour le CARS, d'un polycristal de céramique structuré longitudinalement et comportant plusieurs dopants.

La troisième méthode, mise en place pour engendrer un supercontinuum, était basée sur l'utilisation d'une fibre multimode à gradient d'indice pompée par des impulsions d'une durée proche de 100 ps. Bien que la propagation en régime multimode favorise l'apparition d'un speckle, j'ai exploité le phénomène d'auto-nettoyage par effet Kerr pour obtenir un élargissement spectral entre 600 nm et 2500 nm. Celui-ci était porté par le mode fondamental avec une distribution de type Gaussienne sur l'ensemble des longueurs d'onde. J'ai réalisé une étude exhaustive de l'évolution du spectre pour montrer que la synchronisation entre les ondes Stokes et pompe était conservée. J'ai pu également montrer que l'effet d'auto-nettoyage favorisait, après la génération de supercontinuum, la réamplification de l'onde de pompe. Ce type de supercontinuum a également été utilisé pour mesurer le spectre M-CARS de l'éthanol et de l'acétone avec une image de billes de polystyrène. Une publication et un brevet sont en cours de dépôt sur le M-CARS par fibre multimodale.

Dans le chapitre III, j'ai présenté les résultats concernant la génération d'impulsions électriques picosecondes. J'ai montré le principe de fonctionnement du générateur à gelée en utilisant un laser femtoseconde accordable (à 1030 nm). J'ai, dans un premier temps, caractérisé les photocommutateurs en fonction de la puissance optique, de la tension de polarisation et de la fréquence de récurrence de la source de pompe. J'ai démontré que, pour une ligne de transmission égale à 2 mm, il était possible de générer des impulsions électriques d'une durée proche de 140 ps (pour une impulsion unipolaire d'amplitude 1.55 kV) et de 244 ps (pour une bipolaire d'amplitude 1.4 kV). Grâce au régime linéaire de commutation optoélectronique, j'ai montré que le façonnage d'impulsions électriques pouvait être réalisée par une somme cohérente de plusieurs impulsions émises par le système suite à l'excitation isolée des photocommutateurs. J'ai également essayé d'augmenter la tension maximale de l'impulsion en rajoutant plusieurs composants semi-conducteurs et plusieurs excitations optiques

synchronisées. Différentes formes d'impulsions ont été obtenues avec des durées entre 100 ps et 300 ps : unipolaire, bipolaire et double.

J'ai enfin utilisé ces impulsions courtes dans un système de spectroscopie micro-onde pour mesurer les modes de résonance d'un filtre diélectrique placé au sein d'une cellule TEM alimentée avec une impulsion d'une centaine de picosecondes (spectre proche de 10 GHz). Les principales fréquences de vibration ont été identifiées par une mesure en temps réel avec un oscilloscope de 70 GHz. Cette méthode monocoup reste toutefois moins sensible que la mesure par analyseur vectoriel mais peut néanmoins être utilisée dans des expériences qui nécessitent une prise de mesure instantanée et non répétitive.

Finalement, j'ai réalisé une synchronisation entre les impulsions électriques picosecondes avec le supercontinuum généré dans une fibre multimode pour réaliser un système pompe/sonde électro-CARS résolu en temps. L'impact des ondes électromagnétiques peut alors être mesuré sur un intervalle de temps inférieur à la picoseconde et pour des retards supérieurs à plusieurs minutes.

Le travail que j'ai réalisé durant ma thèse a permis de montrer qu'il était possible de simplifier le montage M-CARS existants en utilisant de nouveaux milieux non linéaires qui peuvent générer un spectre ultra-large en régime picoseconde (PPLN, Nd³⁺: YAG et une fibre multimode à gradient d'indice). Le système électro-CARS obtenu à la fin devrait permettre d'étudier l'interaction des impulsions électriques avec le vivant grâce à une technique d'imagerie multimodale en temps réel. L'optimisation d'un tel système peut être réalisée en amplifiant le résidu de la pompe pour augmenter l'intensité du signal CARS et par la suite diminuer le temps d'acquisition des images.

Publications

Publications

Listes des publications réalisées et à venir

Revues

- **Wehbi, S., El Bassri, F., Pagnoux, D., Leproux, P., Arnaud-Cormos, D., Leveque, P., ... & Couderc, V. (2020, March). Generation of kilovolt, picosecond electric pulses by coherent combining in optoelectronic system.** In *Terahertz, RF, Millimeter, and Submillimeter-Wave Technology and Applications XIII* (Vol. 11279, p. 112791V). International Society for Optics and Photonics.
- **Wehbi, S., Mansuryan, T., Jauberteau, R., Tonello, A., Krupa, K., Wabnitz, S., ... & Couderc, V. (2021, April). Versatile supercontinuum generation by using $\chi^{(2)}$ and $\chi^{(3)}$ nonlinearities in PPLN crystal for direct CARS measurement.** In *Nonlinear Optics and Applications XII* (Vol. 11770, p. 1177017). International Society for Optics and Photonics.
- Jauberteau, R., **Wehbi, S.**, Mansuryan, T., Krupa, K., Baronio, F., Wetzel, B., ... & Couderc, V. (2021). **Boosting and Taming Wave Breakup in Second Harmonic Generation.** *Frontiers in Physics*, 9, 106.
- **Wehbi, S., Mansuryan, T., Krupa, K., Fabert, M., Tonello, A., Zitelli, M., Ferraro, M., Mangini, F., Sun, Y., Vergnole, S., Wabnitz, S., & Couderc, V., Continuous spatial self-cleaning in GRIN multimode fiber for self-referenced multiplex CARS imaging.** *Soumise Optics Express*, Nov 2021.
- **Wehbi, S. et al. Interplay between $\chi^{(2)}$ and $\chi^{(3)}$ nonlinearities for hybrid supercontinuum generation applied to multiplex CARS imaging.** (En cours).
- **Wehbi, S. et al. Multiple coherent self-focusing in doped cubic crystal used for a self-referenced multiplex CARS experiment.** (En cours).
- **Wehbi, S. et al. Temporal shaping of picosecond electric pulses for electronic spectroscopy.** (En cours)
- **Brevet : Source supercontinuum à fibre multimode pour l'imagerie CARS multiplex et l'imagerie multimodale en cours de dépôt (prévu en décembre 2021). Dossier accepté par l'Agence pour la Valorisation de la Recherche Universitaire du Limousin (juin 2021).**

Communications orales

- **Wehbi, S., Mansuryan, T., Fabert, M., Tonello, A., Vergnole, S., Wabnitz S., Couderc, V. Multiplex-CARS auto-référencé utilisant une cascade d'autofocalisation $\chi^{(3)}$ dans un cristal Nd:YAG.** *Optique Dijon 2021, July 2021 (Présentation orale)*
- **Wehbi, S., Leproux, P., Vergnole, S., Leveque, P., Arnaud-Cormos, D., Couderc, V. Génération des impulsions électriques picosecondes par commutation optoélectronique pour l'excitation cellulaire.** *Optique Dijon 2021, July 2021 (Poster)*
- **Wehbi, S., Mansuryan, T., Fabert, M., Tonello, A., Krupa, K., Wabnitz S., Vergnole, S., Courderc, V. Self-referenced multiplex CARS imaging with picosecond pulse generated supercontinuum by using second and third order nonlinearities.** *CLEO EUROPE, Virtual conference, June 2021 (Poster).*
- **Wehbi, S., Arnaud-Cormos, D., Leveuqe, P., Leproux, P., Bertrand, A., Couderc, V. Optoelectronic generation of kilovolt picosecond electric pulses with adjustable profile for biological cell excitation.** *The BEE Week 2019, Bordeaux-France, Decembre 2019 (poster).*
- **Wehbi, S., Leproux, P., Bertrand, A., Leveque, P., Arnaud-Cormos, D., Couderc, V. Profilage temporel d'impulsions électriques picosecondes pour l'excitation cellulaire.** *Colloque PLUMEE 2019, Limoges-France, April 2019 (Présentation orale).*

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Bibliographie sur les générateurs d'impulsions électriques

Les générateurs compatibles avec mon système M-CARS sont des systèmes optoélectroniques qui génèrent des impulsions d'amplitudes élevées (kV) ayant des durées qui peuvent aller de la milliseconde à la picoseconde. Ils sont utilisés pour électrostimuler des cellules lorsqu'ils sont connectés à un système d'exposition à travers lequel se fait le transfert d'énergie électrique. Grâce à une adaptation d'impédance entre le générateur, le système d'exposition et l'échantillon biologique, il est possible de transférer l'énergie sans perte tout en conservant les caractéristiques des impulsions électriques utilisées. En conséquence, le générateur doit être compatible d'une part, avec le système d'exposition et d'autre part, avec le système d'analyse utilisé (dans notre cas c'est le M-CARS).

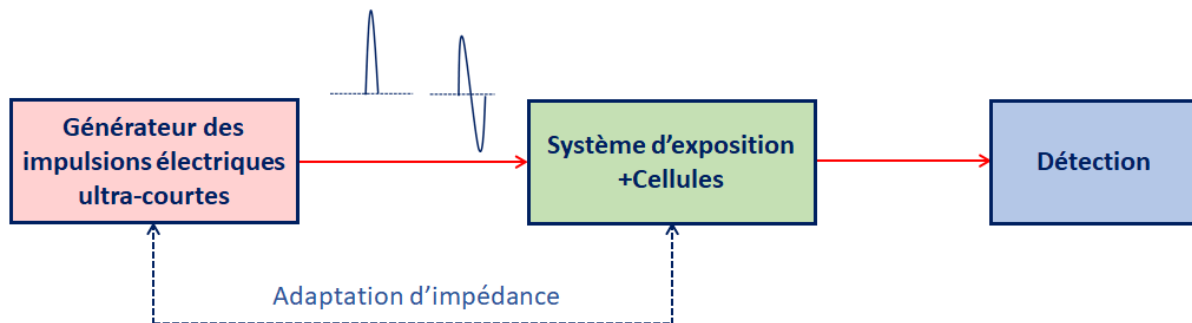


Figure A1. 1 : Schéma représentatif de l'électrostimulation des cellules : le générateur d'impulsions électriques, le système d'exposition avec les cellules et la détection.

Actuellement, une large gamme de générateurs d'impulsions électriques est employée dans le domaine du bioélectromagnétisme, notamment pour l'électroporation on peut citer : le Cliniporateur, le Gene Pulser MXCell, le NanoKnife (Angiodynamics), le CUY21EDIT (BEX Co., Ltd.) [1-4]...En revanche, l'utilisation de ces générateurs impose des contraintes dans certaines applications puisqu'ils ne peuvent pas générer d'impulsions avec des amplitudes supérieures à quelques kilovolts et pour des durées d'impulsions allant de quelques millisecondes à la microseconde. Le profil des impulsions est aussi limité aux formes temporelles rectangulaire et/ou exponentielle. L'étude des phénomènes induits par ces impulsions électriques au niveau intracellulaire nécessite le développement de générateurs qui engendrent des impulsions avec de hautes amplitudes et avec des profils temporels et spectraux ajustables ainsi que des durées allant jusqu'au domaine picoseconde. Ainsi, il est particulièrement important de pouvoir moduler l'amplitude, la durée, le temps de montée, la fréquence de répétition, la forme des impulsions électriques en temps réel. Pour ces raisons, les chercheurs développent différentes configurations de générateurs. Les commutateurs qui permettent de contrôler le signal de sortie varient selon la configuration mis en place, ils peuvent être : des éclateurs à gaz, des semi-conducteurs de puissance (MOSFET et le IGBT) ou des composants optoélectroniques de type diode de puissance utilisées en inverse (Photoconductive Semiconductor Switch PCSS).

Les éclateurs à gaz assurent une commutation rapide (régime ns) avec des amplitudes très élevées qui peuvent dépassées 10 kV. Mais, ils ont une durée de vie courte et une grande gigue temporelle à l'émission (> 100 ps). L'utilisation de ces commutateurs conduit à générer des impulsions unipolaires et bipolaires [5-7] qui dépendent de la structure du circuit développé.

Au contraire les semi-conducteurs offrent une possibilité de contrôler l'impulsion dans le domaine picoseconde mais sont limités en terme de tension crête. Par exemple, le MOSFET est un commutateur qui permet de générer des impulsions de 200 ns à 1 μ s avec des amplitudes de l'ordre de 15,3 kV [8]. Alors que d'autres peuvent fournir des durées plus courtes mais avec des amplitudes plus faibles [9,10].

Les photo-commutateurs (PCSS) sont des composants ayant une durée de commutation de l'ordre d'une nanoseconde. Ils peuvent engendrer des impulsions nanosecondes et sub-nanosecondes de quelques kV avec un temps de montée très court (50 ps). Les caractéristiques des impulsions sont contrôlables et dépendent de l'excitation optique qui déclenche la commutation [11].

La structure Marx (Figure A1. 2 [12]) est un exemple de circuit adapté permettant de générer des impulsions électriques de haute amplitude pour l'électroporation. Il est composé de N condensateurs, N résistances et N commutateurs permettant d'obtenir une tension de sortie égale à $N \times V_0$ (V_0 est la tension initiale qui alimente le circuit).

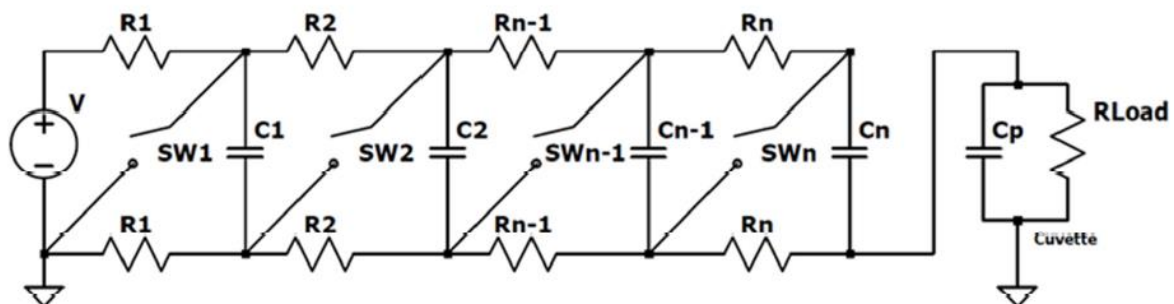


Figure A1. 2 : Exemple de générateur à structure Marx [12].

D'autres générateurs sont basés sur des lignes de transmission de type « Blumlein » ou des lignes de transmission de type « microruban ». La configuration Blumlein (Figure A1. 3 : Générateur a structure de type Blumlein [12].) est parmi les configurations les plus répandues pour engendrer des impulsions nanosecondes de haute tension et est appliquée dans le domaine biomédical. Elle est caractérisée par la possibilité d'engendrer des hautes tensions avec des commutations rapides limitées à quelques nanosecondes.

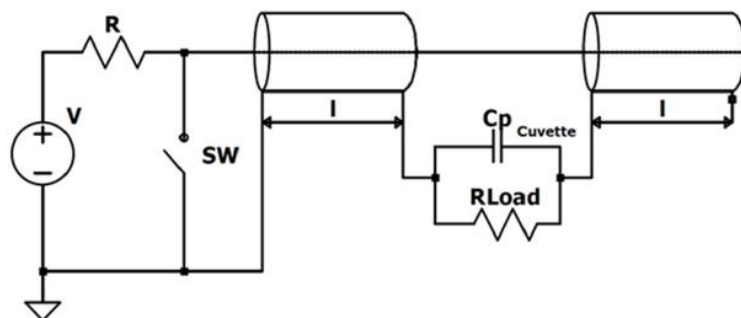


Figure A1. 3 : Générateur a structure de type Blumlein [12].

Les configurations basées sur des lignes de transmission « microruban » ou « coaxiale », permettent de façonner temporellement des impulsions courtes en utilisant le principe de sommation cohérente d'impulsions électriques [11,13-17]. Dans ce cas la génération des impulsions électriques est réalisée par l'activation d'un semi-conducteur (PCSS) à l'aide d'une source optique. Pour façonner l'impulsion, il est indispensable que la commutation optoélectronique soit réalisée en régime linéaire par un processus appelé : « rectification optique ». Le régime linéaire permet à un photon de générer une paire électron-trou et ainsi de réduire la résistivité d'un semi-conducteur qui a alors la potentialité de libérer une grande quantité d'énergie électrique. Les temps de commutation dépendent des caractéristiques des impulsions optiques utilisées, du générateur et du semi-conducteur. Un exemple de circuit basé sur une ligne microruban est illustré sur la Figure A1. 4.

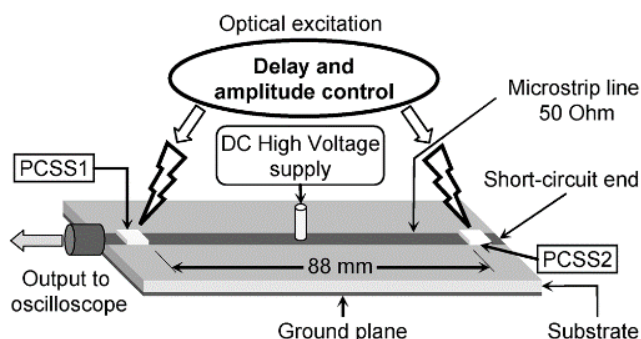


Figure A1. 4 : Exemple de circuit pour le façonnage d'impulsions électriques basé sur la technologie des lignes de type microruban [11].

Il est également important de noter que ces impulsions électriques courtes doivent pouvoir être synchronisées dans le temps avec un système de caractérisation optique afin de mesurer l'impact de ces ondes pulsées sur le vivant. Les générateurs optoélectroniques déclenchées par semi-conducteurs peuvent donc fonctionner sur des principes physiques déterministes avec des déclenchements ultra-rapides sans retard temporel aléatoire. Il est ainsi possible de développer des systèmes pompe/sonde électrique/optique utilisant la microscopie multiphotonique. La commutation optoélectronique en régime linéaire permet la mise en place de ce mécanisme.

Pourtant, la commutation optoélectronique existe pour deux régimes liés au type du photo-commutateur utilisé :

- **Commutation en régime linéaire**

Dans ce régime de fonctionnement, l'excitation du matériau par l'énergie d'un seul photon crée une seule paire électron-trou. Dans ces conditions, la résistivité des semi-conducteurs peut être fortement abaissée (de plus de 100 MΩ à quelques Ω). La commutation ainsi réalisée dépend des caractéristiques des impulsions optiques d'excitation et elle conduit à la génération d'impulsions reproductibles sans gigue temporelle. Il est alors possible d'utiliser la somme cohérente de multiples impulsions afin de maîtriser leur forme de sortie mais aussi de les synchroniser avec la commande optique qui a la potentialité d'être utilisée pour réaliser un système d'imagerie non-linéaire. Le principal inconvénient de ce type de génération optoélectronique réside dans le fait qu'il nécessite une forte énergie optique pour commuter des hautes tensions.

- **Commutation en régime avalanche**

Dans ce régime, un seul photon peut conduire à la création d'un grand nombre de paires électrons-trous. Ainsi la résistivité du semi-conducteur peut être significativement diminuée avec une très faible quantité d'énergie optique d'excitation [18,19]. En revanche, il génère des impulsions avec une gigue temporelle importante (plusieurs centaines de nanosecondes) ce qui empêche d'une part, d'utiliser le mécanisme de sommation cohérente d'impulsions électriques et d'autre part, de maîtriser la synchronisation avec les impulsions optiques qui sont utilisées pour le système d'imagerie.

Un état de l'art sur les générateurs utilisés dans les applications biomédicales est présenté en détail dans une revue publiée en 2020 [12]. De plus, les générateurs d'impulsions électriques picosecondes n'existent pas à l'heure actuelle d'une manière similaire aux générateurs nanosecondes. C'est pourquoi je me suis intéressée à cette thématique pour développer un générateur d'impulsions électriques picosecondes par commutation optoélectronique. Le Tableau A.1 1 rassemble quelques exemples d'impulsions électriques qui utilisent différents types de commutateurs [12]. Cependant, les configurations utilisées ne sont pas déclenchées par une commande optique ce qui limite leur utilisation d'une façon synchronisée avec un système de détection optique.

Année	Forme	Durée	Amplitude	Référence
2006	Unipolaire	800 ps	150 kV	[20]
2008	Unipolaire	135-320 ps	20-120 kV	[21]
2015	Unipolaire	600 ps	31,2 kV	[6]
2016	Unipolaire	620 ps	1 kV	[22]
2017	Unipolaire	300 ps	1,6 kV	[23]
2018	Unipolaire	350 ps	3,1 kV	[24]

Tableau A1. 1 : Tableau récapitulatif des impulsions électriques picosecondes obtenues durant les années passées

Selon ces publications, on constate que ces durées d'impulsions sont obtenues par la structure « Max-Bank » et leurs caractéristiques sont liées au type de commutateur utilisé.

Annexe 2 : Générateur à onde gelée

Etant donné que l'étude de notre système pompe/sonde électrique/optique nécessite des impulsions picosecondes de forte amplitude avec des caractéristiques temporelles ajustables, j'ai opté pour la méthode de commutation optoélectronique en régime linéaire grâce à des lignes de transmission de type microruban. Ce générateur est appelé « générateur à onde gelée » (en anglais Frozen Wave Generator « FWG ») [13-17]. La Figure A2. 1 représente le schéma du générateur à onde gelée. Il est composé d'une ligne de transmission, de type microruban (d'une impédance égale à 50Ω) qui relie deux photo-commutateurs PCSSs en silicium supportant 4 kV de tension de polarisation. Cette ligne est séparée de la masse par un substrat diélectrique de type « FR-4 glass epoxy ». Le premier photo-commutateur PCSS1 est connecté à une chaîne d'atténuation et à un oscilloscope ultrarapide, alors que le deuxième PCSS2 est connecté à la masse. Un générateur de haute tension est branché au système et alimente la ligne de transmission par l'intermédiaire d'une résistance de charge. Le déclenchement du circuit est réalisé en excitant les PCSSs avec des impulsions optiques.

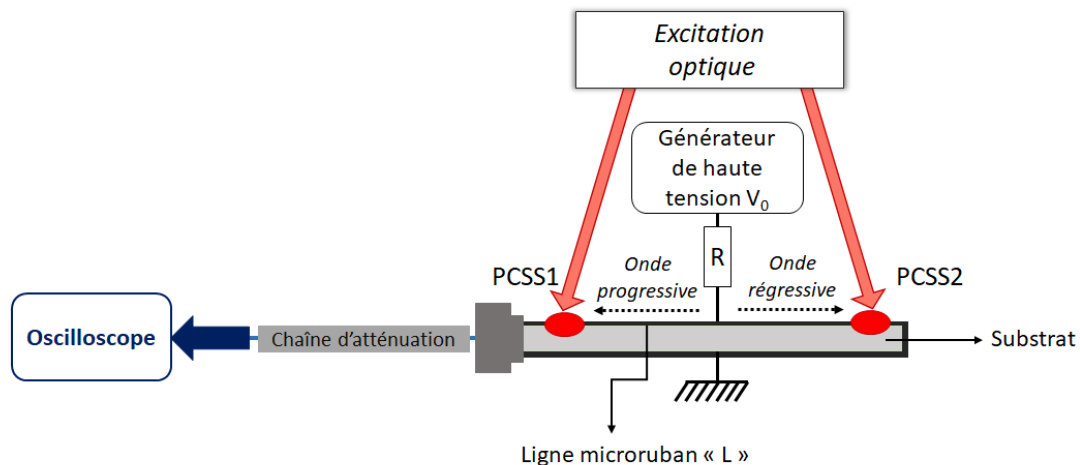


Figure A2. 1 : Schéma représentant le générateur à onde gelée composé d'une ligne de transmission microruban de longueur L , de deux PCSSs et d'une résistance R .

La génération d'impulsions électriques à partir de ce genre de générateur consiste en deux phases : une phase statique et une phase dynamique tel que :

- **Phase statique**

Les deux PCSSs ne sont pas déclenchés par les faisceaux optiques, le circuit est alors ouvert du fait de la haute impédance des semi-conducteurs. Le générateur de haute tension alimente le circuit avec une tension initiale V_0 , d'où la création de deux ondes progressive et régressive qui sont emprisonnées sur la ligne de transmission.

- **Phase dynamique**

Les PCSSs sont activés par une commande optique. L'excitation du PCSS1 engendre une impulsion de type unipolaire du même signe que le signal de charge de la ligne de transmission. Son amplitude maximale est égale à $V_0/2$ et sa durée est égale à deux fois le temps de parcours de l'onde électrique à travers la ligne de transmission. Lorsque les deux PCSSs sont excités simultanément, l'onde régressive inverse son signe du fait de sa réflexion au niveau de la masse

du système et l'impulsion créée à la sortie est de type bipolaire équilibré et d'une amplitude crête-crête maximale égale à V_0 . Ce type de circuit permet de contrôler le profil des impulsions bipolaires en introduisant un retard temporel entre les deux faisceaux qui excitent les deux PCSSs. Ainsi, les durées des ondes positive et négative sont ajustables par le retard de commutation entre les PCSSs ce qui conduit à une impulsion bipolaire déséquilibrée ayant un spectre ajustable. Il est également important de souligner que le contrôle de l'énergie optique envoyée vers les PCSSs permet aussi l'ajustement du profil de l'impulsion et de son contenu spectral. Le maintien d'une impédance égale à 50Ω pour le second semi-conducteur permet de supprimer l'onde négative et de garder uniquement l'onde positive dont la durée dépend du retard entre les faisceaux optiques. Ainsi une onde unipolaire à durée contrôlable peut être engendrée.

Pour caractériser l'impulsion électrique générée, trois paramètres sont mesurés : l'amplitude (V_{sortie}), la largeur à mi-hauteur en tension, le temps de montée. Ces caractéristiques sont illustrées sur la Figure A2. 2.

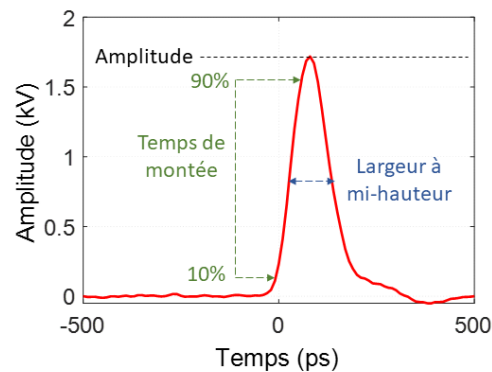


Figure A2. 2 : Exemple d'une impulsion électrique unipolaire avec les caractéristiques à mesurer.

L'efficacité de la commutation est calculée par le rapport entre la tension crête mesurée à la sortie du circuit et la tension idéale pouvant être obtenue. Elle est calculée de la manière suivante :

$$Efficacité (\%) = \frac{V_{Sortie}}{V_{idéale}} \times 100$$

Avec :

$$V_{Idéale} = \frac{V_0}{2} : \text{cas d'une impulsion unipolaire.}$$

$$V_{Idéale} = V_0 : \text{cas d'une impulsion bipolaire.}$$

Le semi-conducteur est caractérisé par une résistance. À l'équilibre thermodynamique, lorsqu'il n'est pas illuminé, il se comporte comme un isolant et il possède une résistivité ρ_0 . Sa résistance dans ce cas s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{off} = \frac{\rho_0 h_s}{w_s d_s}$$

Avec h_s , w_s et d_s les dimensions du photocommutateur en m.

En revanche, lorsque le semi-conducteur est éclairé, il passe d'un état isolant à un état de conduction. En supposant que le temps de recombinaison des charges est supérieur à la durée des impulsions électriques, la résistance résiduelle est calculée selon l'expression suivante :

$$R_{ON} = \frac{h_s E_p}{(1 - r) \mu_s q_e E_0}$$

Avec :

E_p : énergie d'un photon en eV.

r : coefficient de réflexion à la surface.

μ_s : somme de la mobilité des électrons et des trous en $m^2V^{-1}S^{-1}$.

q_e : charge d'électron en C.

E_0 : énergie optique incidente totale en J.

Dans le cas où le régime de commutation est linéaire, le temps de montée de l'impulsion électrique est déterminé par l'impulsion optique qui excite le PCCS. La durée de l'impulsion électrique est contrôlée par la longueur de la ligne de transmission si le temps de recombinaison des charges est supérieur au temps d'aller-retour de l'impulsion sur la ligne centrale de transmission.

Pour obtenir une efficacité maximale de conversion, il faut éclairer le PCCS avec une énergie permettant de diminuer R_{ON} au maximum. Dans les conditions idéales, R_{ON} atteint une valeur quasi nulle (inférieure à 1 ohm). Expérimentalement R_{ON} peut avoir des valeurs de quelques Ohms à quelques dizaines d'Ohms ce qui se traduit par une efficacité inférieure à 100 %. La caractérisation de la résistance R_{ON} et de l'efficacité ont été étudiées par Saad El Amari et al. en utilisant le circuit présenté sur la Figure A2. 3 [25].

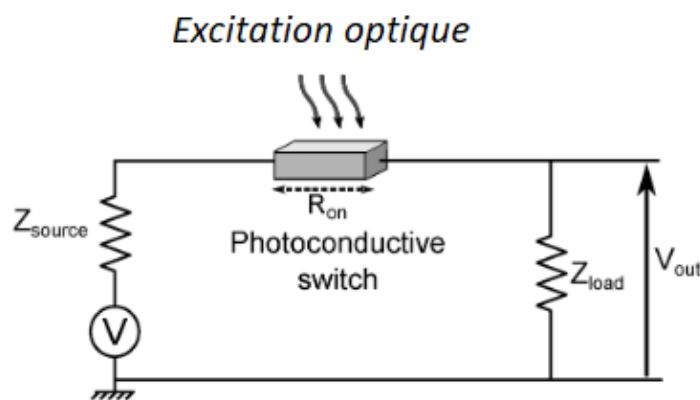


Figure A2. 3 : Schéma représentant le circuit électrique équivalent en régime de conduction du PCCS.

Expérimentalement et dans l'état de conduction, R_{ON} est calculée selon l'expression suivante :

$$R_{ON} = \frac{(V - V_{Out}) \times Z_{Load}}{V_{Out}} - Z_{Source}$$

Avec :

V : tension de polarisation en V,

V_{Out} : tension en sortie de la charge en V.

Z_{Load} : impédance de la charge de sortie en Ω .

Z_{Source} : impédance interne de la ligne de transmission en Ω .

Bibliographie-Annexes

- [1] <https://www.igeamedical.com/en/electrochemotherapy/products/cliniporator>
- [2] <https://www.bio-rad.com/fr-fr/product/gene-pulser-mxcell-electroporation-system?ID=fae0f825-da45-4b02-aa33-73781dda6171>
- [3] <https://www.angiodynamics.com/product/nanoknife-system/>
- [4] <https://www.bexnet.co.jp/english/product/device/in-vivo/cuy21edit.html>
- [5] Kolb, J. F., Kono, S., & Schoenbach, K. H. (2006). Nanosecond pulsed electric field generators for the study of subcellular effects. *Bioelectromagnetics*, 27(3), 172-187.
- [6] Yao, C., Zhao, Z., Dong, S., & Zuo, Z. (2015). High-voltage subnanosecond pulsed power source with repetitive frequency based on Marx structure. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22(4), 1896-1901.
- [7] Xiao, S., Zhou, C., Yang, E., & Rajulapati, S. R. (2018). Nanosecond bipolar pulse generators for bioelectrics. *Bioelectrochemistry*, 123, 77-87.
- [8] Zeng, W., Yao, C., Dong, S., Wang, Y., Ma, J., He, Y., & Yu, L. (2020). Self-triggering high-frequency nanosecond pulse generator. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 35(8), 8002-8012.
- [9] Pirc, E., Miklavčič, D., & Reberšek, M. (2019). Nanosecond Pulse Electroporator With Silicon Carbide mosfet s: Development and Evaluation. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 66(12), 3526-3533.
- [10] Ma, J., Dong, S., Liu, H., Yu, L., & Yao, C. (2019, June). A High-gain nanosecond pulse generator based on inductor energy storage and pulse forming line voltage superposition. In *2019 IEEE Pulsed Power & Plasma Science (PPPS)* (pp. 1-4). IEEE.
- [11] El Amari, S., Kenaan, M., Merla, C., Vergne, B., Arnaud-Cormos, D., Leveque, P., & Couderc, V. (2010). Kilovolt, nanosecond, and picosecond electric pulse shaping by using optoelectronic switching. *IEEE Photonics Technology Letters*, 22(21), 1577-1579.
- [12] Butkus, P., Murauskas, A., Tolvaišienė, S., & Novickij, V. (2020). Concepts and Capabilities of In-House Built Nanosecond Pulsed Electric Field (nsPEF) Generators for Electroporation: State of Art. *Applied Sciences*, 10(12), 4244.
- [13] Kenaan, M., El Amari, S., Silve, A., Merla, C., Mir, L. M., Couderc, V., ... & Leveque, P. (2010). Characterization of a 50- Ω exposure setup for high-voltage nanosecond pulsed electric field bioexperiments. *IEEE transactions on biomedical engineering*, 58(1), 207-214.
- [14] Merla, C., El Amari, S., Kenaan, M., Liberti, M., Apollonio, F., Arnaud-Cormos, D., ... & Leveque, P. (2010). A 10- Ω High-Voltage Nanosecond Pulse Generator. *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, 58(12), 4079-4085.
- [15] Vergne, B., Couderc, V., & Leveque, P. (2008). A 30-kHz monocycle generator using linear photoconductive switches and a microchip laser. *IEEE Photonics Technology Letters*, 20(24), 2132-2134.

- [16] Vergne, B., Couderc, V., Barthelemy, A., Gontier, D., Lalande, M., & Bertrand, V. (2006). High-voltage rectifier diodes used as photoconductive device for microwave pulse generation. *IEEE transactions on plasma science*, 34(5), 1806-1813.
- [17] El Amari, S. (2011). *Développement et caractérisation de générateur optoélectronique d'impulsions de champ électrique nanoseconde et subnanoseconde de forte intensité: application au domaine biomédical* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [18] Zutavern, F. J., Loubriel, G. M., Hjalmarson, H. P., Mar, A., Helgeson, W. D., O'Malley, M. W., ... & Falk, R. A. (1997, June). Properties of high gain GaAs switches for pulsed power applications. In *Digest of Technical Papers. 11th IEEE International Pulsed Power Conference (Cat. No. 97CH36127)* (Vol. 2, pp. 959-964). IEEE.
- [19] Loubriel, G. M., Zutavern, F. J., Mar, A., Hjalmarson, H. P., Baca, A. G., O'Malley, M. W., ... & Brown, D. J. (1998). Longevity of optically activated, high gain GaAs photoconductive semiconductor switches. *IEEE transactions on plasma science*, 26(5), 1393-1402.
- [20] Schoenbach, K. H., Katsuki, S., Akiyama, H., Heeren, T., Kolb, J. F., Xiao, S., ... & Beebe, S. J. (2006, May). Biological effects of intense subnanosecond electrical pulses. In *Conference Record of the 2006 Twenty-Seventh International Power Modulator Symposium* (pp. 573-576). IEEE.
- [21] Camp, J. T., Xiao, S., & Schoenbach, K. H. (2008, May). Development of a high voltage, 150 ps pulse generator for biological applications. In *2008 IEEE International Power Modulators and High-Voltage Conference* (pp. 338-341). IEEE.
- [22] Li, C., Zhang, R., Yao, C., Mi, Y., Tan, J., Dong, S., & Gong, L. (2016). Development and simulation of a compact picosecond pulse generator based on avalanche transistorized Marx circuit and microstrip transmission theory. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(10), 1907-1913.
- [23] Li, C., Wang, E., Yao, C., Mi, Y., Tan, J., & Zhang, R. (2017). Compact solid-state Marx-bank sub-nanosecond pulse generator based on gradient transmission line theory. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24(4), 2181-2188.
- [24] Li, C., Wang, E., Tan, J., Zhang, R., Wang, S., Yao, C., & Mi, Y. (2018). Design and development of a compact all-solid-state high-frequency picosecond-pulse generator. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 46(10), 3249-3256.
- [25] El Amari, S., De Angelis, A., Arnaud-Cormos, D., Couderc, V., & Leveque, P. (2011). Characterization of a linear photoconductive switch used in nanosecond pulsed electric field generator. *IEEE Photonics Technology Letters*, 23(11), 673-675.

Imagerie multimodale assistée par un champ électrique pulsé

La stimulation des cellules biologiques et des tissus par des impulsions électriques courtes de haute tension induit une modification de la perméabilité de la membrane cellulaire et autorise le passage de divers éléments chimiques et/ou biologiques dans les cellules. Ces effets de perméabilisation membranaire dépendent de la forme et de la durée de l'impulsion mais aussi de son contenu spectral. Récemment, l'application d'impulsions électriques picosecondes a montré un fort potentiel pour des applications biomédicales du fait qu'elles permettent de pénétrer plus profondément dans les cellules et d'affecter les noyaux et les organites du cytoplasme. Pour étudier les effets biologiques induits par ces impulsions, il est indispensable de développer de nouvelles technologies permettant d'engendrer des impulsions électriques courtes mais aussi de les synchroniser avec le système d'analyse. Dans ce contexte, le travail présenté dans cette thèse concerne le développement d'un système innovant électro/optique pompe/sonde synchronisé pour l'excitation et l'analyse d'échantillons biologiques. Ce système est basé sur un générateur à onde gelée qui permet l'émission d'impulsions picosecondes électriques de forte tension crête (2 kV). Celles-ci sont synchronisées avec un système d'imagerie M-CARS « Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering » de nouvelle génération, utilisant un supercontinuum de lumière infrarouge. Trois manières différentes de réaliser ce système CARS sont démontrées avec trois milieux non linéaires différents. Des signatures de divers composés chimiques simples sont obtenues et une image d'objets microscopiques est réalisée suivant cinq modalités : image en lumière blanche, image M-CARS, image de second harmonique, image de fluorescence et image à non-linéarité Kerr.

Mots-clés : Bioélectromagnétisme, Optique non linéaire, Microspectroscopie M-CARS, Génération de supercontinuum, Commutation optoélectronique, Générateur à onde gelée.

Multimodal imaging assisted by pulsed electric field

The stimulation of biological cells and tissues by using short high voltage electric pulses induces a change in the permeability of the cell membrane and allows the crossing of various chemical and / or biological elements in the cells. These membrane permeabilization effects depend on the shape and duration of the pulse, but also on its spectral content. Recently, the application of picosecond electric pulses has shown great potential for biomedical applications as they can penetrate deeper into cells and affect nuclei and organelles in the cytoplasm. To study the biological effects induced by these pulses, it is essential to develop new technologies to generate short electric pulses but also to synchronize them with the analysis system. In this context, the work presented in this thesis concerns the development of an innovative electro / optical synchronized pump / probe system for the excitation and analysis of biological samples. This system is based on a frozen wave generator which allows the emission of picosecond electric pulses of high peak voltage (2 kV). These are synchronized with a new-generation M-CARS "Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering" imaging system, using an infrared supercontinuum. Three different ways have been demonstrated to achieve this CARS system with three different nonlinear media. The signatures of various chemical compounds have been obtained and an image of microscopic objects according to five modalities: bright field image, M-CARS image, second harmonic image, fluorescence image and non-linear Kerr image.



Keywords: Bioelectromagnetism, Nonlinear optics, M-CARS microspectroscopy, Supercontinuum generation, Optoelectronic switching, Frozen Wave Generator.

