www.onera.fr

PROPOSITION DE SUJET DE THESE

Intitulé : Spectroscopie CARS pour le diagnostic de la phase condensée : de la microscopie des nanomatériaux à la détection à distance de menaces

Référence : **PHY-DPHY-2024-24**
(à rappeler dans toute correspondance)

Début de la thèse : Octobre 2024	**Date limite de candidature :** juin 2024

Mots clés : Microscopie non-linéaire, détection à distance, spectroscopie Raman, nanomatériaux

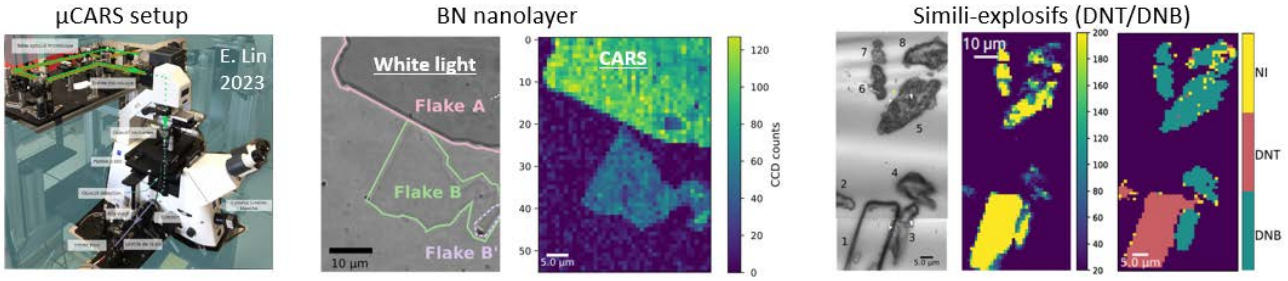
Profil et compétences recherchées

Les candidat(e)s motivé(e)s justifient d'un cursus universitaire ou en école d'ingénieur du niveau Master 2 ou équivalent, avec un excellent dossier scolaire et des recommandations de professeurs ou d'encadrants de stages. Cursus en filière physique comprenant des unités d'enseignement à la fois théoriques et pratiques sur les sujets suivants : laser, optique non linéaire, physique de l'atmosphère, méthodes d'asservissement, calcul et programmation scientifique, optique, et optronique. Le doctorant sera amené à évoluer dans un contexte de recherche internationale à travers des collaborations extérieures, des conférences et la rédaction d'articles scientifiques. Une bonne maîtrise de l'anglais ainsi que de bonnes qualités rédactionnelles sont donc nécessaires. Enfin, une demande d'accès à zone à régime restrictif devra être réalisée.

Présentation du projet doctoral, contexte et objectif

La diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (CARS) est sensible à la nature des liaisons chimiques présentes dans le milieu sondé. La microscopie CARS exploite cet effet d'optique non linéaire afin d'imager sélectivement les différents éléments d'un échantillon en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Il s'agit d'effectuer une caractérisation fine d'échantillons dont les propriétés dépendent essentiellement de la conformation moléculaire des liaisons à l'échelle micro ou nanométrique. La CARS a montré son fort potentiel pour l'imagerie de dépôts nano-structurés et d'espèces chimiques et biologiques, en particulier depuis les récents développements des lasers à impulsions ultra-courtes (ps, fs) fonctionnant à haute cadence (kHz-MHz) [Xie].

Un banc de spectroscopie CARS en régime hybride femto/picoseconde existe déjà à l'ONERA [Scherman2019]. Dans ce régime particulier, l'emploi d'impulsions ultra-courtes permet d'abord d'exciter le milieu sur une large bande spectrale, puis une impulsion de plus longue durée permet de sonder la réponse du milieu avec une bonne résolution spectrale. Couplé à un microscope et une platine de translation micrométrique, notre instrument a permis de démontrer, à l'occasion d'une première thèse, des performances très prometteuses pour la caractérisation d'objets en phase condensée. En particulier, une première étude a démontré la capacité de sonder de manière quantitative des nanostructures 2D de Nitrude de Bore, matériau synthétisé et étudié à l'ONERA en collaboration avec le Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM) pour la fabrication de capteurs et de revêtements de nouvelle génération [Lin2023a]. Un autre champ d'application prometteur a porté sur l'analyse spectroscopique de simili-explosifs dans une perspective de détection de menaces. Ces derniers possèdent d'intenses moments de transitions Raman et des signatures spectrales très fines que notre dispositif peut résoudre afin d'identifier, avec précision, les espèces au sein d'un mélange hétérogène en utilisant des algorithmes de regroupement, supervisés ou non.



Dans le cadre de cette thèse, nous prévoyons d'augmenter significativement les performances du microscope en proposant une nouvelle architecture laser qui tire profit d'une source laser de nouvelle génération récemment approvisionnée dans l'unité. Cette dernière fournit des impulsions très intenses avec une cadence décuplée et est couplée à un module supercontinuum permettant d'accroître fortement la bande passante d'analyse. On prévoit également de décaler en longueur d'onde les faisceaux d'excitation et de sonde, pour simplifier la collection du signal et lever certaines limitations importantes du dispositif actuel liées à la rejection

de signaux parasites. Enfin, l'utilisation de dispositifs multifocus compensés en dispersion selon un design original démontré au laboratoire [Lin2023b, brevet n°23.02089] permettra d'augmenter la vitesse de balayage pour permettre l'analyse CARS d'échantillons de grande taille (mm-cm).

Le nouveau banc laser sera principalement dédié aux études suivantes :

- Poursuivre l'étude des nanomatériaux à base de Nitrure de Bore par microscopie pour lesquels un enjeu majeur porte sur la caractérisation de structures (feuillets, nanotubes) et d'hétérostructures hybrides (graphène/BN), pour lesquels les moyens de spectroscopie classiques échouent à ce jour à fournir un signal suffisamment intense et quantitatif. La démonstration d'une caractérisation hyperspectrale, rapide et précise sur ces objets pourrait avoir un impact important en permettant notamment d'optimiser efficacement les processus de synthèse. Une perspective particulièrement porteuse concerne l'étude des modes à bas nombres d'ondes (<100 cm-1), connus pour leur sensibilité à l'épaisseur et la qualité de la maille cristalline.
- Poursuivre l'étude des objets porteurs de menaces (explosifs), en l'étendant notamment aux spores (via son composant majoritaire, l'acide dipicolinique, qui possède une réponse Raman que nous avons déjà bien identifiée). On prévoit notamment d'utiliser la nouvelle capacité large bande du banc pour sonder ces molécules complexes et récupérer la signature Raman de plusieurs composants d'intérêt sur une large plage spectrale. Cela permettrait de constituer une banque de données labelisée et améliorer la qualité du diagnostic en démontrant sa sélectivité particulière sur les spores.
- Par ailleurs, on prévoit de tester la capacité du banc laser à effectuer une mesure à distance (standoff détection) sur cible de sorte à pouvoir appliquer la détection CARS, à terme, à des scènes réelles. Des études récentes utilisant des architectures lasers similaires aux nôtres ont permis de détecter des bactéries pathogènes [Colluccelli2023] à quelques mètres. Notre étude consistera à tirer profit des énergies intenses fournies par le banc laser pour dépasser cette distance de travail et tester ce mode de fonctionnement sur des échantillons représentatifs et calibrés. Le but étant de donner un cadre d'application et une feuille de route précise pour l'utilisation de bancs CARS compacts et robustes, bien adaptés à la mesure hors laboratoire.

[Lin2023a] E. Lin, et al *"hyperspectral imaging of boron nitride nanolayers using hybrid femto/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering"* submitted to ACS Photonics

[Santagata2019] R. Santagata, M. Scherman, et al, "*Ultrafast background-free ro-vibrational fs/ps-CARS thermometry using an Yb:YAG crystal-fiber amplified probe*", Optics Express **27** (2019) 32924

[Lin2023b] E. Lin, et al *"Birefringence based multi-focus fs/ps-CARS spectroscopy for thermometry and hyperspectral microscopy"* Optics Express 31 (2023) 11899

[Colluccelli2023] Coluccelli, N. et al. « Standoff detection of bacterial spores by field deployable coherent Raman spectroscopy » Sci. Rep. 13, 0–13 (2023).

Collaborations envisagées : LEM, DLR Lampoldhausen, LP2N, Horiba

Laboratoire d'accueil à l'ONERA

Département :
Physique, instrumentation, environnement, espace

Lieu (centre ONERA) : Palaiseau

Contact : Michael Scherman

Tél. : 01 80 38 61 90

Email : michael.scherman@onera.fr

Directeur de thèse

Nom : Etienne Gaufrès

Laboratoire : Laboratoire Photonique Numérique et Nanosciences, CNRS - Institut d'Optique - Univ. Bordeaux

Tél. : 05 57 01 71 12

Email : etienne.gaufres@u-bordeaux.fr

Pour plus d'informations : https://www.onera.fr/rejoindre-onera/la-formation-par-la-recherche