



**HAL**  
open science

## Comprendre les processus Raman cohérents

Hervé Rigneault, Sandro Heuke

► **To cite this version:**

Hervé Rigneault, Sandro Heuke. Comprendre les processus Raman cohérents. Photoniques, 2023, 121, pp.52-56. 10.1051/photon/202312152 . hal-04178407

**HAL Id: hal-04178407**

**<https://hal.science/hal-04178407v1>**

Submitted on 3 Dec 2024

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

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

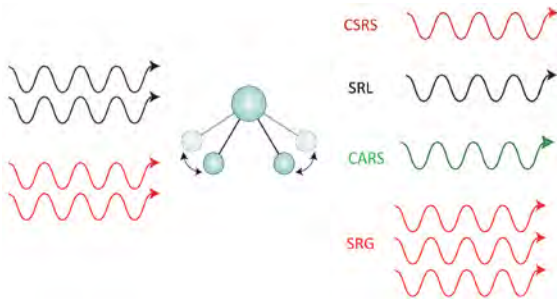


Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# COMPRENDRE LES PROCESSUS RAMAN COHÉRENTS

**Hervé RIGNEAULT et Sandro HEUKE**

Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, Institut Fresnel, Marseille, France  
 \*herve.rigneault@fresnel.fr ; sandro.heuke@fresnel.fr



Nous présentons les bases physiques pour comprendre les processus Raman cohérents qui sont à l'origine de nombreuses applications en spectroscopie et en imagerie. Ces processus de mélange d'ondes sont résonnants avec les niveaux vibratoires des molécules et rapportent une information chimique sur la matière sondée par les ondes optiques. Ils se développent dans les domaines fréquentiel et spatial avec des spécificités que nous précisons.

<https://doi.org/10.1051/photon/202312152>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

L'effet Raman stimulé a été découvert par Eckhardt en 1962 [1] juste après la démonstration expérimentale du premier laser à Ruby en 1960. En 1965, Maker et Terhune rapportèrent un mélange à quatre-ondes qui était résonnant avec une vibration moléculaire, ils venaient de découvrir le processus CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering). Depuis cette date, les processus Raman cohérents ont été beaucoup utilisés en spectroscopie [2] pour étudier les niveaux vibrationnels dans des gaz, et plus récemment en microscopie pour réaliser des images de composés chimiques dans des contextes aussi variés que les sciences de matériaux, la pharmacologie, la biologie et

la médecine [3]. Le but de cet article est de présenter les bases physiques des effets Raman cohérents.

## LES PROCESSUS RAMAN COHÉRENTS : ASPECT FRÉQUENTIEL

Contrairement à l'absorption infra-rouge qui permet d'adresser directement les niveaux vibratoires des molécules par absorption direct de rayonnement dans la gamme de longueur d'ondes  $50\mu\text{m} - 3\mu\text{m}$  [ $300\text{cm}^{-1}$ ,  $3000\text{cm}^{-1}$ ], les processus Raman cohérents utilisent une différence de fréquence entre deux ondes optiques visible ou moyen infrarouge pour entrer en résonance avec les modes vibratoires des molécules. La figure 1 a précisé la situation expérimentale où deux ondes optiques

dont le mode vibratoire est  $\Omega_R$ . La première onde, dite pompe, de fréquence  $\omega_p = \omega_1$  interagit avec la deuxième onde, dite Stokes, dont la fréquence vérifie  $\omega_s = \omega_1 - \Omega_R$ ; de telle sorte que la différence de fréquences entre les ondes pompe et Stokes soit égale au mode vibratoire moléculaire,  $\omega_p - \omega_s = \Omega_R$ . Cette condition de résonance est nécessaire pour activer un ensemble de mélanges à quatre ondes faisant intervenir la matière par l'intermédiaire de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$ . Par exemple, dans un des processus dit CARS, pour 'coherent anti-Stokes Raman scattering', le mélange d'onde active une polarisation non linéaire  $\vec{P}^{(3)}(\omega_{\text{CARS}}) = \chi^{(3)}(\omega_{\text{CARS}}; \omega_p, \omega_p, -\omega_s) : \vec{E}_p \vec{E}_p \vec{E}_s^*$  qui rayonne à une nouvelle fréquence  $\omega_{\text{CARS}} = \omega_p + \omega_p - \omega_s$  pour

généraliser le champ CARS. Dans l'expression ci-dessus,  $\chi^{(3)}$  est un tenseur qui dépend de la symétrie de la vibration et les composantes de la polarisation induite sont données par  $P_i^{(3)} = \sum_{j,k,l} \chi_{i,j,k,l}^{(3)} E_{p_j} E_{p_k} E_{s_l}^*$ . Dans le processus CSRS, pour 'coherent Stokes Raman scattering', le mélange d'onde active la polarisation non linéaire  $\vec{P}^{(3)}(\omega_{CSRS}) = \chi^{(3)}(\omega_{CSRS}; \omega_s, \omega_s, -\omega_p) : \vec{E}_s \vec{E}_s \vec{E}_p^*$  qui rayonne à  $\omega_{CSRS} = \omega_s + \omega_s - \omega_p$ . Les processus CARS et CSRS rayonnent ainsi à des fréquences différentes des ondes incidentes pompe et Stokes. Ils sont séparés spectralement des ondes pompe et Stokes de la fréquence vibratoire moléculaire  $\Omega_R$  (voir Fig. 1 b).

Les processus SRS, pour 'stimulated Raman scattering' sont

différents car ils affectent les ondes incidentes pompe et Stokes en modifiant leur intensité. Le processus SRG, pour 'stimulated Raman gain' active la polarisation non linéaire  $\vec{P}^{(3)}(\omega_{SRG}) = \chi^{(3)}(\omega_{SRG}; \omega_p, -\omega_p, \omega_s) : \vec{E}_p \vec{E}_s \vec{E}_p^*$  qui rayonne à  $\omega_s = \omega_p - \omega_p + \omega_p$ . On peut montrer que le champ SRG rayonné interfère constructivement avec le champ Stokes incident pour en augmenter son intensité, d'où la terminologie 'stimulated Raman gain' (voir Fig. 1 b). Le processus SRL, pour 'stimulated Raman loss' est symétrique du processus SRG. Il active la polarisation  $\vec{P}^{(3)}(\omega_{SRL}) = \chi^{(3)}(\omega_{SRL}; \omega_s, -\omega_s, \omega_p) : \vec{E}_s \vec{E}_p \vec{E}_s^*$  qui rayonne à  $\omega_p = \omega_s - \omega_s + \omega_p$ . On peut montrer que le champ SRL rayonné interfère de manière destructive avec le champ pompe

incident pour en diminuer son intensité, d'où la terminologie 'stimulated Raman loss' (voir Fig. 1 b). L'encart 1 précise la génération des polarisations non linéaires dans les processus CARS, CSRS, SRG et SRL dans le cadre d'un modèle classique. Le lecteur trouvera une présentation plus complète dans [4].

**LES PROCESSUS RAMAN COHÉRENTS : ASPECT SPATIAL**

Pour qu'ils se développent spatialement, les processus non linéaires doivent assurer une vitesse de phase égale entre les polarisations induites et les champs optiques générés. Dans le processus CARS par exemple, la polarisation non linéaire  $\vec{P}^{(3)}(\omega_{CARS}) = \chi^{(3)}(\omega_{CARS}; \omega_p, \omega_p, -\omega_s) : \vec{E}_p \vec{E}_p \vec{E}_s^*$ , se propage avec le vecteur d'onde  $2\vec{k}_p - \vec{k}_s$ , alors que l'onde CARS se propage avec le vecteur d'onde

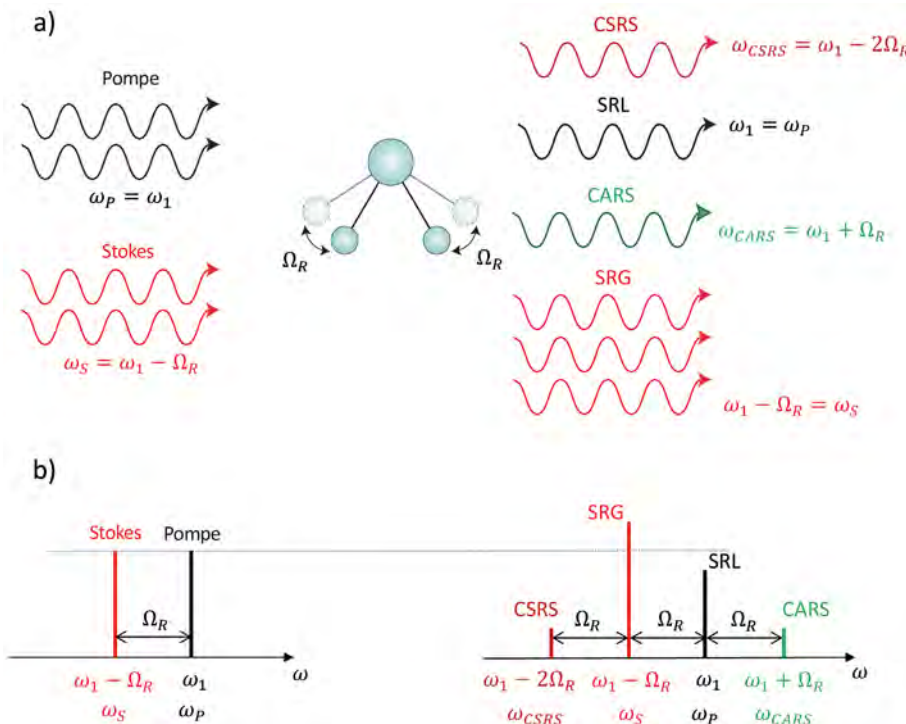
$$\vec{k}_{CARS} = \frac{n_{CARS} \omega_{CARS}}{c} \cdot \vec{e}_{CARS}. \text{ Il est donc}$$

important d'assurer  $\Delta\vec{k} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_{CARS} = \vec{0}$  pour que les champs CARS générés puissent interférer constructivement. Cette condition est connue sous le nom d'accord de phase (Voir encart 2). Du fait de la dispersion

$$(\vec{k}_p = \frac{n_p \omega_p}{c} \cdot \vec{e}_p ; \vec{k}_s = \frac{n_s \omega_s}{c} \cdot \vec{e}_s), \text{ cette}$$

condition n'est pas forcément réalisée pour des ondes pompe, Stokes et CARS se propageant de façon colinéaire (Fig. 2 a) et des conditions 'non colinéaires' ont pu être mises en œuvre pour des applications de spectroscopie.

Généralisons maintenant les considérations ci-dessus et considérons que l'échantillon est constitué d'un ensemble de fréquences spatiales  $\vec{K}$ . En optique linéaire, le vecteur d'onde diffracté  $\vec{k}_{diff}$  est relié au vecteur d'onde incident  $\vec{k}_{inc}$  par la loi  $\vec{k}_{diff} = \vec{k}_{inc} + \vec{K}$ , c'est en particulier ce qui donne lieu à la loi des réseaux de diffraction. De la même façon, le vecteur  $\vec{k}_{CARS}$  est diffracté par l'échantillon, présentant des fréquences spatiales non nulles, et la condition d'accord de phase devient alors  $\Delta\vec{k} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_{CARS} - \vec{K} = \vec{0}$ . ●●●



**Figure 1.** Les processus Raman cohérents. (a) Deux ondes incidentes dites pompe et Stokes, dont la différence de fréquences optiques est  $\Omega_R$ , interagissent par 'mélange à quatre ondes' avec une liaison chimique de fréquence vibrationnelle  $\Omega_R$  et donnent naissance aux processus Raman cohérents : CSRS (coherent Stokes Raman scattering), SRG (stimulated Raman gain), SRL (stimulated Raman loss) et CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering) ; (b) représentation dans l'espace des fréquences, faisceaux incidents (gauche) et générés (droite). Le processus SRG crée du gain sur le faisceau Stokes alors que le processus SRL crée des pertes sur le faisceau pompe, les processus CSRS et CARS sont de nouvelles radiations générées dans le mélange d'onde, l'écart en fréquence  $\Omega_R$ , est constant entre les ondes CSRS, SRG, SRL et CARS.

## DIFFUSION RAMAN COHÉRENTE : ASPECT FRÉQUENTIEL

Considérons deux ondes planes, dénotées pompe et Stokes (Fig. 1 a), de fréquence respectives  $\omega_p$  et  $\omega_s$ , qui interagissent avec des molécules de vibration moléculaire  $\Omega_r$ . Le champ électrique total peut s'écrire  $E(z, t) = A_p e^{i(k_p z - \omega_p t)} + A_s e^{i(k_s z - \omega_s t)} + c.c.$ , où  $c.c.$  est le complexe conjugué.

L'interférence entre ces deux champs génère un battement à la fréquence  $\Omega = \omega_p - \omega_s$ ,

$$\langle E^2(z, t) \rangle = A_p A_s^* e^{i((k_p - k_s)z - \Omega t)} + c.c. \quad (1)$$

où  $\langle \rangle$  est la moyenne temporelle sur une période optique. Si la différence de fréquence  $\Omega = \omega_p - \omega_s$  est telle que  $\Omega = \Omega_r$ , le mode vibratoire moléculaire entre en résonance avec le battement ondulatoire optique.

Considérons maintenant une molécule diatomique dont les atomes sont distants de  $x_0 + x(t)$  où  $x(t)$  est l'élongation. Dans un modèle classique, la vibration moléculaire peut être décrite par un oscillateur harmonique forcé par le champ optique,

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \Omega_r^2 x = \frac{F(t)}{\mu} \quad (2)$$

L'énergie nécessaire pour créer un moment dipolaire  $\vec{p}(t) = \epsilon_0 \alpha(t) \vec{E}(t)$  est donnée par

$$W = \frac{1}{2} \langle \vec{p}(z, t) \cdot \vec{E}(z, t) \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 \alpha \langle E^2(z, t) \rangle \quad (3)$$

En supposant que la polarisabilité  $\alpha(t)$  est liée à l'élongation  $x(t)$  par  $\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 x(t)$ , en insérant (1) dans (2) on obtient la force d'excitation des deux ondes pompe et Stokes sur la molécule diatomique,

$$F(t) = \frac{dW}{dx} = \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 \left[ A_p A_s^* e^{i((k_p - k_s)z - \Omega t)} + c.c. \right] \quad (4)$$

Pour résoudre (2), considérant la force (4), nous recherchons des solutions sous la forme

$$x(z, t) = x(\Omega) e^{i((k_p - k_s)z - \Omega t)} + c.c.$$

Près de la résonance, l'amplitude de la vibration est donnée par [4]

$$x(\Omega) = \frac{-(\epsilon_0) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 A_p A_s^*}{(\Omega - \Omega_r) + i\gamma} \quad (5)$$

Si le battement entre les champs optiques est tel que  $\Omega = \Omega_r$ , l'amplitude de vibration moléculaire  $x(\Omega_r)$  devient importante et les champs excitateurs pompe et Stokes vont induire des polarisations non linéaires qui vont être spécifiques des résonances vibratoires moléculaires.

Si  $N$  est la densité moléculaire, la polarisation induite dans le milieu est donnée par

$$P(z, t) = N_p(z, t) = N \epsilon_0 \left[ \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 x(z, t) \right] E(z, t) \quad (6)$$

qui est la somme d'une polarisation linéaire  $P^L(z, t) = N \epsilon_0 \alpha_0 E(z, t)$  et d'une polarisation non linéaire

$$P^{NL}(z, t) = N \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 \left[ x(\Omega) e^{i((k_p - k_s)z - \Omega t)} + c.c. \right] \times \left[ A_p e^{i(k_p z - \omega_p t)z - \Omega t} + A_s e^{i(k_s z - \omega_s t)} + c.c. \right] \quad (7)$$

En développant  $P^{NL}(z, t)$ , il apparaît que la polarisation non linéaire rayonne à quatre fréquences différentes : deux nouvelles fréquences  $\omega_{CARS} = 2\omega_p - \omega_s$  et  $\omega_{CSRS} = 2\omega_s - \omega_p$  ainsi que dans les fréquences des champs pompe et Stokes incidents  $\omega_p$  et  $\omega_s$ . La polarisation non linéaire peut ainsi s'écrire  $P^{NL}(z, t) = P(\omega_{CARS}) e^{-i\omega_{CARS} t} + P(\omega_{CSRS}) e^{-i\omega_{CSRS} t} + P(\omega_p) e^{-i\omega_p t} + P(\omega_s) e^{-i\omega_s t}$ , où les amplitudes complexes  $P(\omega_{CARS})$ ,  $P(\omega_{CSRS})$ ,  $P(\omega_p)$  et  $P(\omega_s)$  sont données par

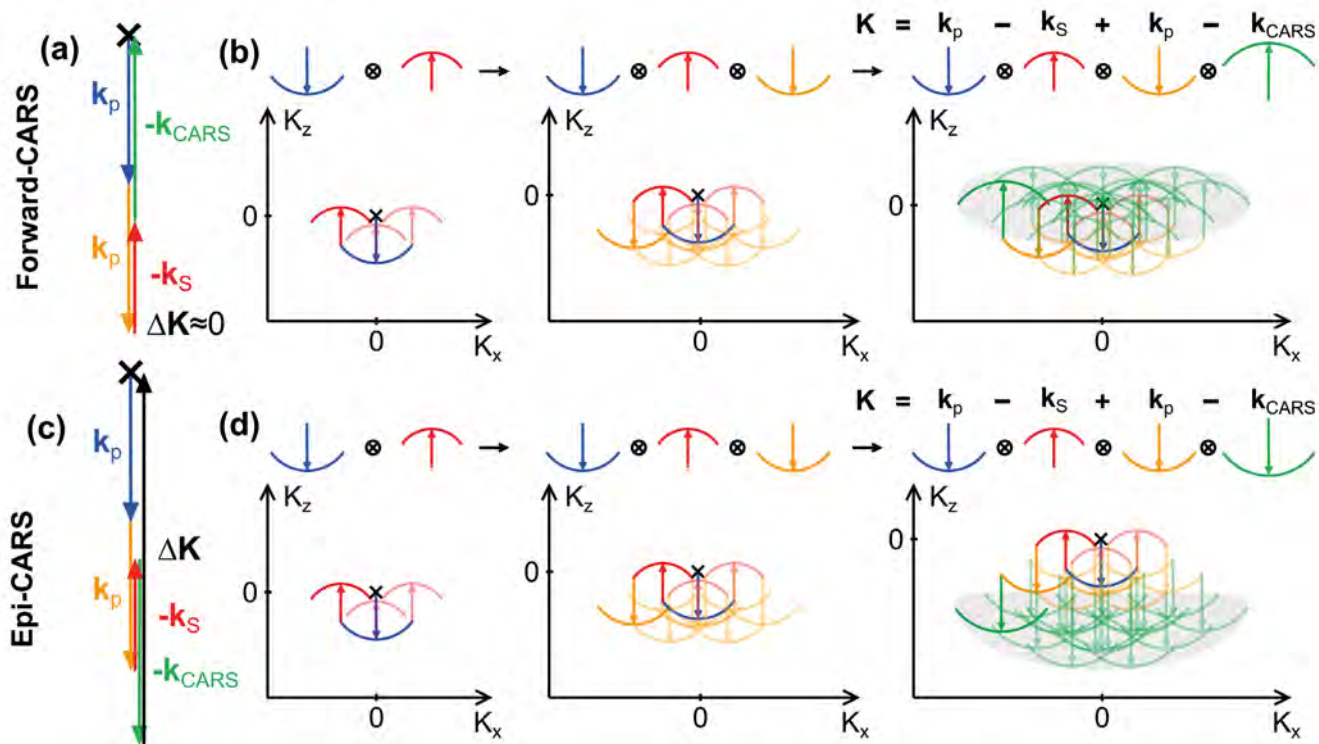
$$P(\omega_{CARS}) = N \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 x(\Omega) A_p e^{i(2k_p - k_s)z}, \text{ associé au processus CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering)}$$

$$P(\omega_{CSRS}) = N \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 x^*(\Omega) A_s e^{i(2k_s - k_p)z}, \text{ associé au processus CSRS (coherent Stokes Raman scattering)}$$

$$P(\omega_p) = N \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 x(\Omega) A_s e^{ik_p z}, \text{ associé au processus SRL (stimulated Raman loss)}$$

$$P(\omega_s) = N \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 x^*(\Omega) A_p e^{ik_s z}, \text{ associé au processus SRG (stimulated Raman gain)}$$

Alors que les polarisations induites  $P(\omega_{CARS})$  et  $P(\omega_{CSRS})$  donnent lieu à de nouvelles radiations, on peut montrer [4] que les polarisations induites  $P(\omega_p)$  et  $P(\omega_s)$  donnent lieu à des champs optiques qui interfèrent respectivement de manière destructive et constructive avec les champs incidents pompe ( $\omega_p$ ) et Stokes ( $\omega_s$ ), d'où la terminologie de 'stimulated Raman loss - SRL' et 'stimulated Raman gain - SRG' (voir Fig. 1 a et b).



En d'autres termes, il est possible de sonder les fréquences spatiales de l'échantillon qui vérifient  $\vec{K} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_{CARS}$ . Il apparaît immédiatement que la condition  $\Delta\vec{k} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_{CARS} = \vec{0}$  telle que représentée Fig. 2 a pour des ondes pompe et Stokes colinéaires se limite à sonder la fréquence nulle de l'échantillon  $\vec{K} = \vec{0}$ . *A contrario* dans une configuration de microscopie où les ondes pompe et Stokes sont focalisées et arrivent dans un ensemble de directions définies par l'ouverture numérique de l'objectif, il est possible de sonder un support de  $\vec{K}$  qui s'étend bien au-delà de la fréquence nulle (Fig. 2 b). C'est la raison pour laquelle les images de microscopie CARS révèlent des détails de l'échantillon. Considérons maintenant le cas où l'on cherche à détecter le signal CARS en direction arrière, c'est-à-dire dans une direction opposée au champ incident. Le désaccord de phase devient alors  $\Delta\vec{k} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_s + \vec{k}_{CARS}$ , il apparaît immédiatement qu'il est important (Fig. 2 c), rendant ainsi très inefficace

**Figure 2.** Accord de phase pour le processus CARS (les faisceaux pompe et Stokes sont choisis arbitrairement avec  $\vec{k}_p$  et  $\vec{k}_s$  qui pointent vers le bas). (a) Cas où les ondes pompe et Stokes sont colinéaires et que la génération du signal CARS s'opère vers l'avant (dans ce cas  $-\vec{k}_{CARS}$  pointe vers le haut), on constate qu'à la dispersion près  $\Delta\vec{k} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_{CARS} \approx \vec{0}$ ; (b) cas de la microscopie CARS où les ondes pompe et Stokes sont focalisées et arrivent avec plusieurs incidences (dans ce cas les extrémités des vecteurs  $\vec{k}$  décrivent des arcs de cercles), on construit dans l'espace des  $\vec{K}$  de l'échantillon les points qui vérifient  $\vec{K} = \vec{k}_p - \vec{k}_s + \vec{k}_p - \vec{k}_{CARS} = 2\vec{k}_p + \vec{k}_s - \vec{k}_{CARS}$ . On peut constater que ces points délimitent une région (partie grisée) englobant le point  $\vec{K} = \vec{0}$ . En détection vers l'avant, la microscopie CARS permet ainsi d'imager un échantillon en révélant son contenu fréquentiel; (c) cas où les ondes pompe et Stokes sont colinéaires et que la génération du signal CARS s'opère vers l'arrière (Epi-CARS) (dans ce cas  $-\vec{k}_{CARS}$  pointe vers le bas), on constate que l'accord de phase n'est pas réalisé  $\Delta\vec{k} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_{CARS} \neq \vec{0}$ , il n'y a donc pas d'émission CARS vers l'arrière pour un échantillon homogène; (d) cas de la microscopie, les points de l'espace des  $\vec{K}$  de l'échantillon qui vérifient  $\vec{K} = \vec{k}_p - \vec{k}_s + \vec{k}_p - \vec{k}_{CARS}$  délimitent une région qui n'englobe pas le point  $\vec{K} = \vec{0}$  et qui se situe dans une zone nécessitant des grands  $K_z$ , ainsi seuls les échantillons présentant des hautes fréquences suivant z peuvent être détectés en Epi-CARS.

la génération du signal CARS 'vers l'arrière'. Dans une configuration de microscopie, on voit que seules les hautes fréquences spatiales de l'objet vont pouvoir être sondées, ce qui explique pourquoi seuls les petits objets (ou les échantillons présentant une périodicité suivant la direction z) peuvent donner un signal CARS en détection arrière (Fig. 2d). Il est intéressant de noter que le processus CSRS, même s'il relève des

mêmes considérations que le signal CARS peut assurer  $\Delta\vec{k} = \vec{0}$  pour une détection arrière si les ondes pompe et Stokes ont des incidences très inclinées, le lecteur intéressé pourra se reporter à [5]. Pour finir il est important de noter que les processus SRS (SRG et SRL) qui rayonnent à la fréquence des ondes incidentes assurent toujours une interférence constructive entre les ondes générées,  $\Delta\vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_p - \vec{k}_s + \vec{k}_s = \vec{0}$  ●●●

pour un échantillon homogène  $\vec{K} = 0$ . Pour un échantillon non homogène ( $\vec{K} \neq 0$ ), seules les ondes générées par les polarisations non linéaires  $\vec{P}^{(3)}(\omega_{SRG})$  et  $\vec{P}^{(3)}(\omega_{SRL})$  et diffractées par l'échantillon dans des directions colinéaires avec les champs pompe et Stokes incidents vont bénéficier de l'amplification homodyne et donner lieu à une variation d'intensité dans les champs pompe et Stokes (Fig. 1 b).

**CONCLUSION**

Les processus Raman cohérents sont à l'origine de nombreux développements méthodologiques et instrumentaux pour des applications en spectroscopie et en microscopie [3]. Nous avons présenté ici de façon concise les bases physiques de leur génération dans les domaines fréquentiel et spatial. Le lecteur intéressé pourra trouver une description plus détaillée dans les références [4,5]. ●

RÉFÉRENCES

- [1] G. Eckhardt, Phys. Rev. Lett. **9**, 455 (1962).
- [2] N. Bloembergen, Am. J. Phys. **35**, 989 (1967)
- [3] H. Rigneault, Photoniques **96**, 18 (2019)
- [4] H. Rigneault *et al.*, APL Photonics **3**, 091101 (2018)
- [5] S. Heuke *et al.*, Nat. Commun. **14**, 3337 (2023)

**DIFFUSION RAMAN COHÉRENTE : ASPECT SPATIAL**

Considérons le champ CARS,  $E_{CARS}(z, t) = A_{CARS} e^{i(k_{CARS}z - \omega_{CARS}t)} + c.c.$ , où  $A_{CARS}$  est supposé lentement variable sur la dimension de la longueur d'onde  $\lambda_{CARS} = 2\pi c/\omega_{CARS}$ . L'équation de propagation du champ CARS s'écrit [4]

$$\frac{\partial A_{CARS}}{\partial z} = \frac{i\omega_{CARS}}{2n_{CARS} \epsilon_0 c} P(\omega_{CARS}) e^{-ik_{CARS}z} \tag{1}$$

où  $n_{CARS}$  est l'indice de réfraction à la fréquence  $\omega_{AS}$  et  $P(\omega_{CARS}) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_{CARS}) A_P^2 A_S^* e^{i(2k_P - k_S)z}$ . L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial A_{CARS}}{\partial z} = \frac{3i\omega_{CARS}}{2n_{CARS} c} \chi^{(3)}(\omega_{CARS}) A_P^2 A_S^* e^{-i\Delta k z} \tag{2}$$

où  $\Delta k = \Delta \vec{k} \cdot \vec{e}_z = (2\vec{k}_P - \vec{k}_S - \vec{k}_{CARS}) \cdot \vec{e}_z$  est le désaccord de phase entre la polarisation non linéaire  $P(\omega_{CARS})$  se propageant avec le vecteur d'onde  $k_{PNL} = 2k_P - k_S$  et l'onde CARS se propageant avec le vecteur d'onde  $k_{CARS}$ . Supposons que le processus CARS se développe dans un milieu de longueur  $L$ , le champ CARS en  $z=L$  s'écrit :

$$A_{CARS}(L) = \int_0^L \frac{\partial A_{CARS}}{\partial z} dz = \frac{3i\omega_{CARS}}{2n_{CARS} c} \chi^{(3)}(\omega_{CARS}) L \text{sinc}\left\{\frac{\Delta k L}{2}\right\} e^{i\frac{\Delta k L}{2}} A_P^2 A_S^* \tag{3}$$

où  $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$ . On déduit de (3) l'expression de l'intensité CARS :

$$I_{CARS}(L) \propto \left| \chi^{(3)}(\omega_{CARS}) \right|^2 L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) I_P^2 I_S \tag{4}$$

où l'on remarque que l'intensité CARS est générée efficacement seulement si  $\Delta k L / 2\pi \ll 1$  ce qui est vérifié quand  $\Delta \vec{k} = 2\vec{k}_P - \vec{k}_S - \vec{k}_{CARS} = \vec{0}$ , qui est la condition d'accord de phase dans un milieu homogène.

Cette condition est sujette à la dispersion ( $n_P \neq n_S \neq n_{CARS}$ ) qui rend différents les modules des vecteurs d'ondes pour les ondes pompe, Stokes et CARS :

$$\vec{k}_P = \frac{n_P \omega_P}{c} \cdot \vec{e}_P; \vec{k}_S = \frac{n_S \omega_S}{c} \cdot \vec{e}_S; \vec{k}_{CARS} = \frac{n_{CARS} \omega_{CARS}}{c} \cdot \vec{e}_{CARS} \tag{5}$$

Aussi il est utile de définir la longueur de cohérence non linéaire qui quantifie la longueur caractéristique du développement du signal CARS :

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k}$$

Quand la longueur d'interaction  $L$  est plus longue que  $L_c$ , la génération du signal CARS décroît à cause de l'interférence destructive entre les ondes CARS générées au cours de la distance  $L$ . Il est donc important de minimiser  $\Delta \vec{k}$ .