

# Table des Matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>4</b>
0.1 Note historique . . . . .	4
0.2 Contribution . . . . .	5
<b>1 Rappels d'Optique Non Linéaire et Problématique</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction . . . . .	7
1.2 Polarisations et susceptibilités non linéaires . . . . .	8
1.2.1 Polarisation induite par un champ électromagnétique: approxima- tion linéaire . . . . .	8
1.2.2 Origine physique des non-linéarités . . . . .	11
1.2.3 Non-linéarités microscopiques et macroscopiques . . . . .	18
1.2.4 Différents types d'interactions non linéaires . . . . .	20
1.2.5 Propagation dans un milieu non linéaire: doublement de fréquence	23
1.3 Problématique . . . . .	28
1.4 Conclusion . . . . .	30
<b>2 Génération d'harmonique trois et Accord de Phase</b>	<b>32</b>
2.1 Introduction . . . . .	32
2.2 Quelques propriétés d'optique cristalline . . . . .	32
2.2.1 - les cristaux opaques: . . . . .	33
2.2.2 - les cristaux transparents: . . . . .	33

2.2.3	Groupe (I): cristaux isotropes . . . . .	35
2.2.4	Groupe (II): cristaux uniaxes . . . . .	36
2.2.5	Groupe (III) : cristaux biaxes . . . . .	37
2.3	Conversion en fréquence par génération d'harmonique: Génération de la troisième harmonique . . . . .	39
2.3.1	L'accord de phase . . . . .	40
2.3.2	La réalisation de l'accord de phase . . . . .	42
2.3.3	Type d'accord . . . . .	43
2.4	Réalisation de la génération de la troisième harmonique . . . . .	45
2.4.1	La vitesse de groupe . . . . .	47
2.4.2	La lame demi onde . . . . .	48
2.4.3	Les matériaux pour la génération de la seconde et la troisième harmonique . . . . .	50
2.4.4	Correction du retard en temps . . . . .	59
2.5	Conclusion . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Quelques applications spectroscopiques de type <math>\chi^{(3)}</math></b>	<b>69</b>
3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Effet Kerr optique résolu dans le temps . . . . .	69
3.3	RIKES (Raman Induced Kerr Effect Spectroscopy) . . . . .	72
3.4	Techniques de réseaux photoinduits (transient grating) . . . . .	74
3.5	Spectroscopie CARS . . . . .	76
3.6	conclusion . . . . .	78
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>80</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>82</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

# Introduction

## 0.1 Note historique

Depuis l'avènement des lasers, l'exploitation de leur champ électrique intense ( $> 10^4$  V.cm<sup>-1</sup>) dépassant celui exercé par le noyau sur les électrons a conduit à la recherche de phénomènes non linéaires et de leurs applications. Cette thématique a suscité un intérêt aussi bien dans le domaine de la physique [1][2] que de la chimie [3] et les phénomènes liés n'ont cessé d'être étudiés. Les spécificités de ces nombreuses applications concernant la largeur d'onde du laser ont conduit les scientifiques à s'intéresser à un nombre croissant de milieux actifs émettant dans des domaines spectraux toujours plus éloignés du visible. Cependant, devant l'impossibilité d'émettre directement dans tout le spectre optique les techniques de conversions en fréquence sont devenues de première importance pour certaines applications. Une des premières applications fut démontrée par Franken et al. par la génération de second harmonique d'un laser rubis en focalisant le faisceau laser sur un monocristal de quartz [4]. Ces dernières années, une activité de recherche importante a eu pour but l'optimisation des matériaux organiques actifs en optique non linéaire (ONL). Un des principaux avantages de l'ONL est son caractère non résonant qui permet d'observer cette propriété quelle que soit la longueur d'onde incidente et de ne déposer qu'une très faible énergie dans le système. La génération de second harmonique (GSH) et de troisième harmonique (GTH) pour des systèmes lasers de haute puissance est très largement utilisée et depuis les années 1980 les matériaux ONL ont une grande importance dans l'émergence des technologies optoélectroniques et photoniques [5][6]. Les matériaux utilisés en ONL furent tout d'abord des semi-conducteurs ou des cristaux inorganiques comme le niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>) mais les cristaux organiques moléculaires ont également un fort potentiel pour des applications en ONL [7][8].

## 0.2 Contribution

Après étude de l'interaction d'une impulsion avec un milieu non linéaire [13], notre but dans ce mémoire est de générer des impulsions de la troisième harmonique, utilisés surtout pour améliorer la qualité des lasers sur une bande spectrale déjà accessible, afin de donner une approche qui permet d'avoir une meilleur efficacité de conversion de fréquence.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante:

Le premier chapitre, destiné à faire un rappel sur l'optique non linéaire, origine physique des non linéarités, différents types d'interactions non linéaire, nous posons la problématique.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les propriétés optiques de certains cristaux utilisés en ONL pour générer la troisième harmonique. Le problème de conversion en fréquence par génération d'harmonique sera résolu, nous réalisons ainsi la troisième harmonique en utilisant une lame demi onde, les résultats obtenus seront discutés.

Enfin, en troisième chapitre, nous présentons certaines applications spectroscopiques de types  $\chi(3)$ .

Ce mémoire se termine par une conclusions sur les travaux présentés et par les perspectives obtenus dans ce cadre.

**PREMIER CHAPITRE**

**RAPPELS D'OPTIQUE NON**

**LINEAIRE ET PROBLEMATIQUE**

# Chapitre 1

## Rappels d'Optique Non Linéaire et Problématique

### 1.1 Introduction

L'interaction de la lumière avec un matériau optiquement non linéaire modifie les propriétés de ce matériau même, ce qui permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente.

Dans ce premier chapitre, sont introduites les notions de polarisabilité et de susceptibilité non linéaire, suivies de la description des phénomènes de propagation dans les milieux non linéaires.

## 1.2 Polarisation et susceptibilités non linéaires

### 1.2.1 Polarisation induite par un champ électromagnétique: approximation linéaire

La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation:

$$p = \alpha E \quad (1.1)$$

qui caractérise le déplacement des charges. Il s'agit d'une fonction linéaire du champ: si ce dernier oscille à une fréquence donnée, la polarisation induite oscille à la même fréquence.

(ou  $\alpha$  est la polarisabilité linéaire et  $E$  le champ électrique appliqué).

À l'échelle macroscopique, la polarisation  $P$  du milieu s'écrit:

$$P = -Nex = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (1.2)$$

avec  $N$  densité d'unités polarisables dans le milieu (ici les électrons),  $e$  charge de l'électron,  $x$  déplacement de la charge induit par le champ,  $\chi^{(1)}$  susceptibilité linéaire (ou du premier ordre) du matériau.

Elle est reliée à la permittivité  $\varepsilon$  et à l'indice de réfraction  $n$  par la relation:

$$\varepsilon = n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (1.3)$$

$\chi^{(1)}$  peut être évalué à partir du modèle classique de la polarisabilité linéaire, ou les élec-



trons sont liés aux atomes selon un potentiel harmonique (figure (1.1), courbe I), la force de rappel  $F$  appliquée a l'électron étant alors une fonction lineaire de son déplacement  $x$  par rapport au noyau ( $F = kx$ ). D'autre part, le champ  $E$  exerce sur l'électron une force. La résolution de l'équation du mouvement de l'électron permet de connaître  $x$  et donc  $\chi^{(1)}$ . On obtient alors l'indice  $n$  sous la forme:

$$n^2 = 1 \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi}{\omega_0 - 2i\Gamma\omega - \omega^2} \quad (1.4)$$

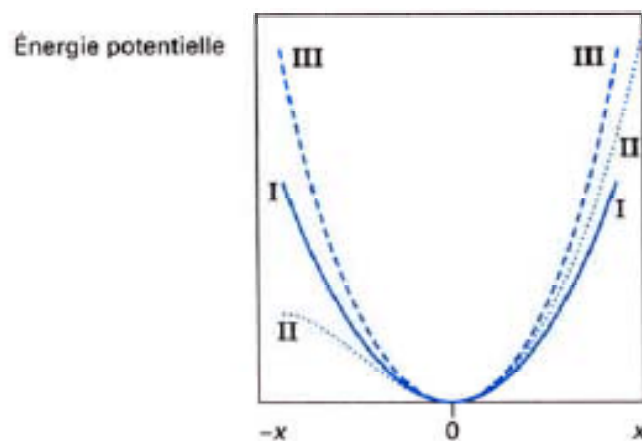


Figure 1.1: Potentiels harmoniques(I), hanarmonique non symétrique(II), et hanarmonique symétrique(III).

De cette equation découlent deux points importants.

- 1) L'indice de réfraction (noté  $\bar{n} = n + i\chi$ ) est un nombre complexe: sa partie réelle ( $n$ ) correspond a l'indice de réfraction usuel, et gouverne la propagation de la lumière dans les milieux transparents. La partie imaginaire  $\chi$  n'est a prendre en compte que dans les milieux absorbants, elle correspond au coefficient d'absorption du matériau.
- 2) L'indice de réfraction dépend de la fréquence de la lumière incidente, que ce soit pour sa partie réelle ou pour sa partie imaginaire. On sait que l'indice dépend, même en régime

de transparence, de la longueur d'onde du rayonnement incident, ainsi que le coefficient d'absorption, puisque son étude en fonction de la fréquence est à la base de toutes les expériences de spectroscopie. D'autre part, lorsque la fréquence de la lumière incidente,  $\omega$ , est proche de la fréquence propre  $\omega_0$  du milieu (correspondant à une transition électronique), l'indice et le coefficient d'absorption augmentent considérablement. On se trouve alors dans un régime de résonance, qui correspond à de très forts déplacements de charge. D'autre part, il faut noter que toutes les charges présentes dans le milieu sont sensibles à l'action du champ électrique, et pas seulement les électrons. L'amplitude de la polarisation induite dépend de la rapidité de réponse des charges par rapport à la fréquence d'oscillation du champ électrique. Seuls les électrons, de masse très faible, peuvent être polarisés efficacement par un champ électrique oscillant à des fréquences optiques (typiquement  $10^{15}$  Hz). Noyaux et molécules, de masse beaucoup plus élevée, peuvent être polarisés à des fréquences plus faibles.

Que ce soit à l'échelle microscopique ou macroscopique, la polarisation d'un milieu n'est pas nécessairement identique dans toutes les directions. Si, par exemple, on considère une molécule à laquelle on applique un champ électrique  $E$  dans la direction  $x$ , cette perturbation affectera la distribution électronique non seulement suivant  $x$ , mais aussi suivant les directions transverses  $y$  et  $z$ . Comme le champ  $E$  peut être appliqué suivant trois directions orthogonales, il faut en définitive 9 termes pour décrire la polarisabilité, qui se trouve être un tenseur représentable sous la forme d'une matrice  $3 \times 3$ . Il est donc préférable d'exprimer la polarisation induite sous la forme:

$$P_i(\omega) = \sum_j \alpha_{ij}(\omega) E_j(\omega) \quad (1.5)$$

où les indices  $i, j$  désignent les axes  $x, y$  du repère cartésien associé à la molécule soumise au champ  $E$ .

L'anisotropie de polarisation est également observable à l'échelle macroscopique, la polarisation induite s'écrivant alors:

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\omega) \quad (1.6)$$

Il en résulte que, dans des matériaux dits optiquement anisotropes, l'indice de réfraction n'est pas le même dans toutes les directions.

Le tenseur  $[\varepsilon]$  (ou  $[\chi^{(1)}]$ ) peut être diagonalisé, donnant lieu à des valeurs propres  $\varepsilon_x, \varepsilon_Y, \varepsilon_Z$  correspondant à des directions propres du matériau, les axes diélectriques, notes  $X, Y, Z$ . L'indice de réfraction du milieu dépend alors de la direction de propagation et de la polarisation de l'onde incidente. En particulier, quand l'onde se propage suivant un plan diélectrique ( $XY, YZ$  ou  $ZX$ ), sa polarisation comporte une composante perpendiculaire à ce plan, pour laquelle l'indice est indépendant de la direction de propagation (on parle alors d'onde ordinaire) et une autre, parallèle à ce plan, pour laquelle l'indice dépend de la direction de propagation (on parle alors d'onde extraordinaire). Ces propriétés d'anisotropie de l'indice de réfraction, combinées à leur dispersion en fréquence, permettent souvent d'optimiser le rendement des interactions non linéaires par l'utilisation de l'accord de phase.

## 1.2.2 Origine physique des non-linéarités

### Non-linéarités quadratiques

L'approximation linéaire n'est plus valable lorsque le champ électromagnétique devient élevé au point de modifier la force de rappel exercée par l'électron sur le noyau; en fait, le champ laser n'est plus négligeable vis-à-vis des champs internes assurant la cohésion des charges dans la matière. Typiquement, le champ optique est, environ, pour des intensités lumineuses de quelques  $MW \cdot cm^{-2}$ , de  $10^3$  à  $10^4 V \cdot cm^{-1}$ , alors que les champs internes sont de l'ordre de  $10^8$  à  $10^9 V \cdot cm^{-1}$ . Pour ce type d'interactions lumineuses, le rapport champ optique sur champ interne, bien que faible ( $10^{-4}$ ), permet d'observer des effets

non linéaires.

L'expression de cette force de rappel peut, en toute généralité, se développer en puissances croissantes du déplacement  $x$  de la charge électrique. Dans le cas de l'optique non linéaire, on se limitera à l'expression:

$$F = -m\omega_0^2\bar{x} + q\bar{x}^2 \quad (1.7)$$

qui dérive d'un potentiel anharmonique de la forme:

$$U = \frac{1}{2}m\omega_0^2\bar{x}^2 + \frac{1}{3}ma\bar{x}^3 \quad (1.8)$$

représenté sur la figure (1.1), courbe II.

La force appliquée à l'électron par le champ électrique  $E$  de l'onde optique étant égale à  $-eE$ , l'équation du mouvement de l'électron s'exprime alors sous la forme:

$$\ddot{\bar{x}} + \Gamma \dot{\bar{x}} + \omega_0^2\bar{x} + a\bar{x}^2 = \frac{-eE}{m} \quad (1.9)$$

avec  $E = E_0 \cos \omega t$

$\Gamma$  terme d'amortissement.

Si on se limite au cas simple de la génération d'harmonique deux, la solution de l'équation du mouvement comporte une contribution à  $\omega$  et une contribution à  $2\omega$ , soit:

$$\bar{x} = \frac{1}{2} [q_1 \exp(i\omega t) + q_2 \exp(2i\omega t) + c.c.] \quad (1.10)$$

(c.c pour "complexe conjugué").

En remplaçant  $\bar{x}$  dans l'équation du mouvement, et en annulant les coefficients de

$\exp(i\omega t)$  et de  $\exp(2i\omega t)$ , on peut déterminer les termes  $q_1$  et  $q_2$ . Sachant que la polarisation non linéaire d'ordre deux s'exprime sous la forme:

$$P^{2\omega} = \frac{1}{2}Ne(q_2 \exp(2i\omega t) + c.c.) = \chi^{(2)}E_0^2 \exp(2i\omega t) + c.c. \quad (1.11)$$

et en supposant (ce qui est généralement le cas) que la contribution anharmonique (non linéaire) reste faible devant la contribution linéaire, on obtient la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  sous la forme:

$$\chi^{(2)} = -\frac{Ne^3 a}{m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 + 2i\Gamma\omega)} \quad (1.12)$$

Comme  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  possède une partie réelle et une partie imaginaire. Le dénominateur est doublement résonant, pour  $\omega = \omega_0$  et  $\omega = \frac{\omega_0}{2}$ . La non-linéarité peut donc être exaltée si la fréquence de l'onde fondamentale ou celle de l'onde harmonique sont proches de la fréquence propre  $\omega_0$ . Cependant, dans la plupart des cas (excepté pour les matériaux ultraminces), l'absorption linéaire est importante et les photons harmoniques émis sont rapidement absorbés.

Le caractère anharmonique du potentiel dont dérive la force de rappel  $F$  implique que l'application d'un champ dont les oscillations sont symétriques par rapport à la direction de propagation (figure (1.2 (a)), courbe I), conduit à une polarisation induite asymétrique, comme l'illustre la figure (1.2 (b)). Cette polarisation présente des extrema qui sont diminués dans une direction et exaltés dans l'autre. Une analyse de Fourier de cette réponse périodique conduit à une décomposition en trois termes: l'un indépendant de la fréquence, qui correspond au phénomène de rectification optique, un autre sinusoidal à la fréquence  $2\omega$  (terme non linéaire).

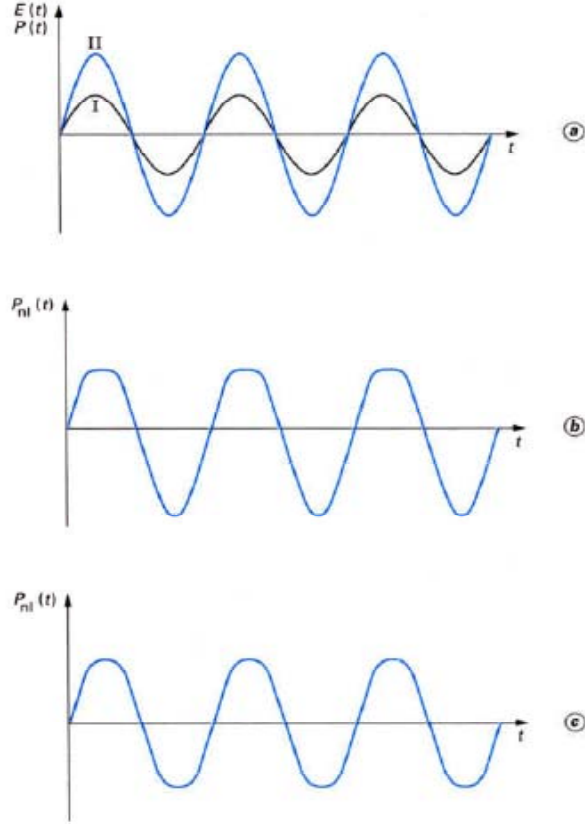


Figure 1.2: Polarisation induite  $p(t)$  par un champ électromagnétique  $E(t)$ ,  
 (a) courbe I, dans un milieu linéaire (a) courbe II non linéaire non centrosymétrique  
 (b), non linéaire centrosymétrique (c).

En remplaçant  $\bar{\chi}$  dans l'équation du mouvement, et en annulant les coefficients de  $\exp(i\omega t)$  et de  $\exp(2i\omega t)$ , on peut déterminer les termes  $q_1$  et  $q_2$ . Sachant que la polarisation non linéaire d'ordre deux s'exprime sous la forme:

$$P^{2\omega} = \frac{1}{2} N e (q_2 \exp(2i\omega t) + c.c.) = \chi^{(2)} E_0^2 \exp(2i\omega t) + c.c. \quad (1.13)$$

et en supposant (ce qui est généralement le cas) que la contribution anharmonique (non linéaire) reste faible devant la contribution linéaire, on obtient la valeur de la susceptibilité quadratique  $\chi^{(2)}$  sous la forme:

$$\chi^{(2)} = -\frac{Ne^3a}{m^2} \frac{1}{(\varpi_0^2 - \varpi^2 + i\Gamma\varpi)^2 (\varpi_0^2 - 4\varpi^2 + 2i\Gamma\varpi)} \quad (1.14)$$

Comme  $\varpi^{(1)}$ ,  $\varpi^{(2)}$  possède une partie réelle et une partie imaginaire. Le dénominateur est doublement résonant, pour  $\varpi = \varpi_0$  et  $\varpi = \varpi_0/2$ . La non-linearité quadratique peut donc être exaltée si la fréquence de l'onde fondamentale ou celle de l'onde harmonique sont proches de la fréquence propre  $\varpi_0$ . Cependant, dans la plupart des cas (excepté pour les matériaux ultraminces), l'absorption linéaire est importante et les photons harmoniques émis sont rapidement absorbés.

Le caractère anharmonique du potentiel dont dérive la force de rappel  $F$  implique que l'application d'un champ dont les oscillations sont symétriques par rapport à la direction de propagation (figure 2a, courbe I), conduit à une polarisation induite asymétrique, comme l'illustre la figure 2b. Cette polarisation présente des extrema qui sont diminués dans une direction et exaltés dans l'autre. Une analyse de Fourier de cette réponse périodique conduit à une décomposition en trois termes: l'un indépendant de la fréquence, un autre sinusoidal à la fréquence  $\varpi$  (terme linéaire) et le troisième sinusoidal à la fréquence  $2\varpi$  (terme non linéaire). Il convient de noter ici un point essentiel: la polarisation non linéaire du second ordre  $P^{(2)}$  étant quadratique en  $E$ ,  $\varpi^{(2)}$  est non nul dans des milieux non centrosymétriques uniquement.

### Règle de Miller

$\chi^{(2)}$  peut s'exprimer, à partir de l'équation (1.4) et (1.14), en fonction des susceptibilités linéaires  $\chi_\omega^{(1)}$  et  $\chi_{2\omega}^{(1)}$ :

$$\chi^{(2)} = \frac{ma \left(\chi_\omega^{(1)}\right)^2 \chi_{2\omega}^{(1)} \varepsilon_0^3}{N^2 e^3} \quad (1.15)$$

Miller a constaté, en 1964, que le paramètre

$$\delta = \frac{\chi^{(2)}}{\left(\chi_{\omega}^{(1)}\right)^2 \chi_{2\omega}^{(1)} \varepsilon_0^3} = \frac{ma}{e^3 N^2} \quad (1.16)$$

était à peu près le même ( $= 2.10^9$ ) pour la plupart des matériaux non linéaires connus à l'époque (essentiellement des oxydes minéraux). On peut estimer la valeur de  $a$  en remarquant que les contributions linéaire et non linéaire à la force de rappel sont comparables quand le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre est à peu près égal aux dimensions de l'atome. Cette distance est de l'ordre de la constante de réseau  $d$ . On doit donc avoir:

$$m\varpi_0^2 d = mad^2 \quad (1.17)$$

et donc

$$a = \frac{\varpi_0^2}{d} \quad (1.18)$$

Comme  $\varpi_0^2$  et  $d$  sont à peu près les mêmes pour la plupart des solides inorganiques,  $a$  présente donc des valeurs similaires.

À partir de ces considérations, on peut estimer l'ordre de grandeur de  $\chi^{(2)}$ .

En prenant

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{d^{(3)}} \\ \varpi &= 0 \quad (\text{cas non resonant}) \\ \varpi_0^2 &= 10 \text{ rad/s} \\ d &= 0.3 \text{ nm} \end{aligned}$$

On trouve:



$$\chi^{(2)} = 12 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$$

Ce qui correspond bien aux ordres de grandeur des meilleurs matériaux non linéaires inorganiques.

De même que pour la susceptibilité linéaire, la susceptibilité non linéaire est une grandeur tensorielle. On doit donc écrire, en général:

$$P_i^{2\omega} = \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega \quad (1.19)$$

$\chi_{ijk}^{(2)}$  est alors un tenseur du troisième ordre, comprenant en général 27 composantes. Cependant, ce nombre est en général fortement réduit dans la zone de transparence (les indices i, j et k, qui désignent les axes x, y, z du repère cartésien des matériaux, devenant permutable) et plus encore selon le nombre d'éléments de symétrie du matériau correspondant.

### Non-linéarités cubiques

Dans le cas de milieux centrosymétriques, la force de rappel s'exprime sous la forme:

$$F = -m\varpi_0^2 \bar{\chi} + mb\bar{\chi}^3 \quad (1.20)$$

et dérive d'un potentiel anharmonique

$$U = \frac{1}{2}m\varpi_0^2 \bar{\chi}^2 - \frac{1}{4}mb\bar{\chi}^4 \quad (1.21)$$

fonction symétrique par rapport à  $\bar{\chi}$ , (figure(1.1), courbe III). L'équation du mouvement comporte un terme en  $\bar{\chi}^3$  et se résout, pour la génération de troisième harmonique, de la même façon que précédemment. La polarisation induite  $P^{3\varpi}$  présente l'allure indiquée sur la figure(1.2(c)). Sa décomposition en série de Fourier fait apparaître une contribution à  $\varpi$  et une contribution à  $3\varpi$ , mais pas de terme constant.

### 1.2.3 Non-linéarités microscopiques et macroscopiques

Les considérations précédentes, valables pour des systèmes macroscopiques, s'appliquent également aux entités microscopiques: liaisons, molécules... Pour clarifier les notations, on exprimera la polarisation microscopique sous la forme:

$$P = P_0 + [\alpha] E^\varpi + [\beta] E^\varpi E^\varpi + [\gamma] E^\varpi E^\varpi E^\varpi + \dots \quad (1.22)$$

et la polarisation macroscopique correspondante est donnée par:

$$P = P_0 + \varepsilon_0 \{ \chi^{(1)} E^\varpi + [\chi^{(2)}] E^\varpi E^\varpi + [\chi^{(3)}] E^\varpi E^\varpi E^\varpi + \dots \} \quad (1.23)$$

La non-linéarité microscopique  $\beta$ , encore appelée hyperpolarisabilité du premier ordre, caractérise la réponse non linéaire d'une unité élémentaire (liaison chimique, molécule) du matériau. Faible pour les liaisons métal-oxyde des cristaux inorganiques ( $= 10^{-39} m.V^{-1} cm^{-3}$ ), elle est beaucoup plus importante pour des molécules organiques conjuguées dérivées du benzène ( $10^{-38}$  à  $10^{-37} m.V^{-1} cm^{-3}$ )

Comme pour  $\chi^{(2)}$ , il s'agit d'une grandeur tensorielle à 27 composantes indépendantes dans le cas général. Dans la plupart des cas, notamment s'il s'agit d'une liaison di-

atomique ou d'une molécule a symetrie axiale, on ne considère que la composante le long de cet axe de symetrie, qui est beaucoup plus élevée (d'un ordre de grandeur au moins) que les autres. Dans la suite, on reduira le tenseur  $\beta$  a cette composante dominante. Cependant, il ne suffit pas d'obtenir des structures cristallines non centrées pour optimiser leur efficacité non linéaire: on conçoit aisément que si l'écart a la centrosymetrie est faible, la non-linéarité restera négligeable. Si l'on considère que les interactions entre entités microscopiques sont faibles vis-a-vis de leur cohésion interne (approximation dite du "gaz orienté", le cristal étant considéré comme une superposition d'unités indépendantes), tout coefficient  $d_{ijk}$  du tenseur  $d$  ( $[I, J, K]$  étant le repère lié au cristal, axes cristallographiques ou diélectriques) peut s'exprimer en fonction des composantes  $\beta_{ijk}$  du tenseur d'hyperpolarisabilité  $\beta$  de la molécule ( $[i, j, k]$  étant le repère lié à la molécule), pondérées par des facteurs de projection:

$$d_{IJK} = N f_I^{2\omega} f_J^\omega f_K^\omega \sum_{s=1}^n \cos [I, i (s)] \cos [J, j (s)] \cos [K, k (s)] \beta_{ijk}^s \quad (1.24)$$

Avec  $N$  nombre d'Avogadro,

$$F_{I,J,K}^{\omega,2\omega} = \frac{(n_{I,J,K}^{\omega,2\omega})^2 + 2}{3} \quad (1.25)$$

facteurs de champ local, la somme étant effectuée sur les  $s$  molécules contenues dans la cellule unité. Les termes en cosinus représentent la rotation du repère moléculaire  $[i, j, k]$  au repère cristallin  $[I, J, K]$  appliquée à  $\beta_{ijk}^s$ .

L'équation (17) peut s'écrire sous la forme simplifiée:

$$d_{IJK} = N F b_{IJK} \beta \quad (1.26)$$

$b_{IJK}$  est donc la non-linéarité par cellule unité et  $\beta$  la valeur de la composante principale

(axiale) du tenseur  $[\beta]$ . Pour chaque groupe ponctuel, il existe une orientation moléculaire pour laquelle  $b_{IJK}$ , et donc  $d_{IJK}$  est maximal: on dit que la structure est optimisée pour ce groupe ponctuel particulier. D'autre part, la valeur maximale de  $b_{IJK}$  dépend du groupe ponctuel considéré: nulle pour les groupes centrosymétriques, elle peut atteindre 0,38 pour les groupes triclinique et monoclinique.

## 1.2.4 Différents types d'interactions non linéaires

### Doublement de fréquence

Le processus de génération de seconde harmonique est lié à l'apparition d'un terme en  $2\omega$  dans la décomposition de Fourier de la polarisation non linéaire  $P^{2\omega}$ . L'utilisation la plus courante du phénomène est la conversion d'une fréquence laser infrarouge ou visible en fréquences visibles ou ultraviolettes. Par doublements de fréquences successifs, on peut obtenir du rayonnement cohérent jusqu'à environ  $200nm$ , longueur d'onde non accessible par des sources lasers primaires.

### Somme de fréquences

Le doublement de fréquence n'est qu'un cas particulier d'un processus plus général, la somme de fréquences, dans laquelle deux ondes de fréquences respectives  $\omega_1$  et  $\omega_2$  interagissent dans le milieu non linéaire pour donner lieu à une onde dont la fréquence  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  satisfait à la relation de conservation de l'énergie figure(1.3). La polarisation résultante s'exprime sous la forme:

$$P^{\omega_3} = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E^{\omega_1} E^{\omega_2} \quad (1.27)$$

Conventionnellement, les fréquences entre parenthèses indiquent, dans l'ordre, la

fréquence résultante ( $\omega_3$ ) changée de signe, et les deux fréquences incidentes ( $\omega_1, \omega_2$ ). Dans le cas où l'interaction des ondes est optimisée (condition dite d'accord de phase (chapitre 2), l'intensité de l'onde somme est proportionnelle aux intensités respectives des faisceaux incidents  $I^{\omega_1}$  et  $I^{\omega_2}$  et au carré de la longueur d'interaction  $\ell$

$$I^{\omega_3} \propto (\chi^{(2)})^2 I^{\omega_1} I^{\omega_2} \ell^2 \quad (1.28)$$

Le processus est donc d'autant plus efficace que les intensités incidentes sont plus élevées. Cependant, le rendement de conversion ne peut atteindre 100%, car l'intensité de l'onde somme devient alors suffisamment élevée pour induire le processus de dissociation d'un photon de haute fréquence en deux photons de plus basse fréquence. La somme de fréquences peut être utilisée pour produire un rayonnement laser accordable dans le visible et l'ultraviolet, en maintenant une des fréquences incidentes (par exemple  $\varpi_1$ ) fixe et en faisant varier l'autre ( $\varpi_2$ ) en utilisant une source accordable du type laser à colorant ou laser titane-saphir.

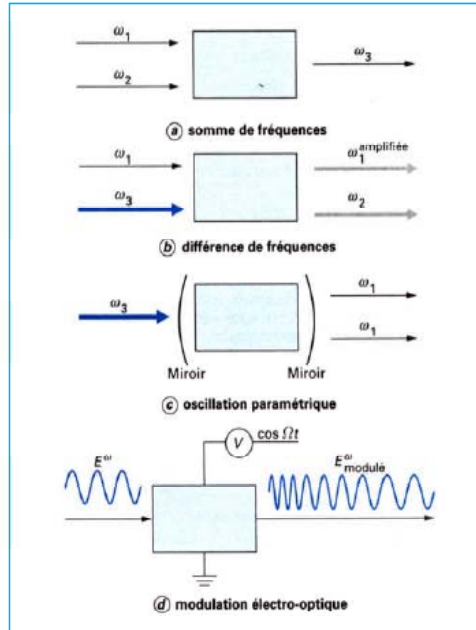


Figure 1.3: Différents types d'interactions optiques non linéaires.

**Différence de fréquences et amplification** Le processus de différence de fréquences est décrit par une polarisation non linéaire de la forme (figure(1.3 (b))):

$$P^{\omega_1} = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_2 - \omega_3) E^{\omega_2} E^{\omega_3} \quad (1.29)$$

Où  $\omega_1 = \omega_2 - \omega_3$

Ce phénomène peut être utilisé pour obtenir une source cohérente accordable dans l'infrarouge par différence de fréquences entre un laser à fréquence fixe  $\omega_1$  et un laser à fréquence variable (colorant) à  $\omega_2$ .

Il existe une différence importante entre la somme et la différence de fréquences: dans ce dernier cas, pour chaque photon émis à  $\varpi_1$ , un photon de la fréquence la plus élevée (par exemple  $\varpi_3$ ) est détruit et un photon à fréquence plus basse ( $\varpi_2$ ) est émis. Ainsi, l'onde de fréquence la plus faible est amplifiée par ce processus de manière purement optique.

### **Oscillation paramétrique**

Il convient de remarquer qu'une émission à deux photons est possible en présence de la seule onde à fréquence  $\varpi_3$ . Les champs ainsi produits à  $\varpi_1$  et  $\varpi_2$  sont beaucoup plus faibles, car ils résultent d'une émission spontanée (non cohérente) de type diffusion non linéaire. Ce phénomène est connu sous le nom de fluorescence paramétrique. On peut mettre à profit l'existence de cette fluorescence et le caractère amplificateur du matériau non linéaire dans le cas de l'oscillation paramétrique. Si le matériau est placé dans un résonateur optique (deux miroirs réfléchissant les ondes émises à  $\varpi_1$  et/ ou  $\varpi_2$ ), on peut obtenir une émission cohérente à ces deux fréquences (figure (1.3 (c))). Habituellement, l'onde de fréquence la plus élevée à  $\varpi_3$  (onde de pompe) est située dans le visible ou l'ultraviolet, les ondes émises à  $\varpi_1$  ou  $\varpi_2$  sont situées dans le visible ou le proche infrarouge. Ce type de dispositif présente un grand intérêt en instrumentation laser, car il permet de disposer, à partir d'une seule onde cohérente, d'une source continûment accordable dans le visible ou le proche infrarouge.

## **1.2.5 Propagation dans un milieu non linéaire: doublement de fréquence**

### **Équations de propagation**

En partant des équations de Maxwell

$$\begin{aligned} \text{rot}H &= J + \frac{\partial D}{\partial t} = J + \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 E + P) \\ \text{rot}E &= -\frac{\partial}{\partial t} (\mu_0 H) \end{aligned} \quad (1.30)$$

Avec

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + P_{NL} \quad (1.31)$$

On en déduit l'équation de propagation de l'onde optique:

$$\nabla^2 E - \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} - \mu_0 [\varepsilon] \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2} \quad (1.32)$$

Il s'agit d'une équation vectorielle. En général, on cherche à obtenir l'expression du champ optique selon un des axes diélectriques du cristal (par exemple  $z$ ). Dans ce cas, l'équation devient unidimensionnelle et se résout comme une équation différentielle normale, portant sur des grandeurs scalaires. Elle prend alors la forme:

$$\frac{\partial^2 E^{2\varpi}(z)}{\partial z^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial E^{2\varpi}(z)}{\partial t} - \frac{n_{2\varpi}^2}{c^2} \frac{\partial^2 E^{2\varpi}(z)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2} \quad (1.33)$$

La solution de cette équation s'écrit sous la forme:

$$E = E_l + E_f = E_l \exp(iK_l z) + E_f \exp(iK_f z) \quad (1.34)$$

Où  $E_l$  est solution générale de l'équation sans second membre (« onde libre ») et  $E_f$  solution particulière de l'équation complète (onde forcée)



$$K_l = \frac{2\bar{\omega}}{c}n_{2\bar{\omega}} \quad \text{et} \quad K_f = \frac{2\bar{\omega}}{c}n_{\bar{\omega}} \quad (1.35)$$

sont les vecteurs d'onde respectifs de ces deux solutions.

D'un point de vue physique, l'onde libre correspond à la propagation de l'onde harmonique indépendamment de sa «source», et l'onde forcée correspond à la propagation de la polarisation non linéaire  $P_{NL}$  dans le milieu.

Comme

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_{\bar{\omega}}^2 \quad (1.36)$$

avec

$$E_{\bar{\omega}} = E_{\bar{\omega}} \exp\left(in_{\bar{\omega}} \frac{\bar{\omega}z}{c}\right) \quad (1.37)$$

le vecteur d'onde correspondant dépend de  $n_{\bar{\omega}}$  et non pas de  $n_{2\bar{\omega}}$  comme pour l'onde libre. La résolution complète de l'équation de propagation est facilitée par deux approximations: celle d'un milieu sans pertes (transparent) pour lequel  $\sigma = 0$ , et celle dite "de l'enveloppe lentement variable":

$$\frac{\partial^2 E_{2\bar{\omega}}^2}{\partial z^2} \propto K_l \frac{\partial E_{2\bar{\omega}}}{\partial z} \quad (1.38)$$

On supposera également que l'intensité de l'onde fondamentale ne varie pas avec  $z$ , c'est-à-dire que le rendement du doublement de fréquence reste faible (moins de 10 %).

### Résolution de l'équation de propagation: franges de Maker

Dans ces conditions, l'expression du champ harmonique, puis de l'intensité  $I^{2\varpi}$  correspondante, s'obtient à partir du calcul des amplitudes  $E_f$  et  $E_l$  des ondes liée et libre, qui s'effectue en appliquant les relations de continuité sur les composantes longitudinales de E et de H aux interfaces air/milieu, puis milieu/air. On tient compte également des coefficients de transmission aux interfaces pour  $E^\varpi$  et  $E^{2\varpi}$ . On obtient finalement:

$$I^{2\varpi} = 8 \left( \frac{\mu_0}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_0^2 \frac{d_{eff}^2}{n_{2\varpi}^2 (n_{2\varpi}^2 - n_\varpi^2) t_\varpi^4 T_{2\varpi} I_\varpi^2 \sin^2 \Psi} \quad (1.39)$$

Où,

$$\Psi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_\varpi \cos \theta_\varpi - n_{2\varpi} \cos \theta_{2\varpi}), \theta_\varpi \text{ (resp } \theta_{2\varpi}) \quad (1.40)$$

$\Psi$  étant l'angle d'incidence de l'onde fondamentale (resp. de l'onde harmonique) à l'intérieur du matériau.  $t_\varpi$  est le coefficient de transmission de l'onde fondamentale entre l'air et le matériau,  $T_{2\varpi}$  est un facteur découlant des relations de continuité aux interfaces.

Si  $E^\varpi$  est perpendiculaire au plan d'incidence:

$$t_\varpi^\perp = \frac{2 \cos \theta}{n_\varpi \cos \theta_\varpi + \cos \theta} \quad (1.41)$$

Si  $E^\varpi$  est parallèle au plan d'incidence:

$$t_\varpi^\parallel = \frac{2 \cos \theta}{n_\varpi \cos \theta + \cos \theta_\varpi} \quad (1.42)$$

Si  $P_{NL}$  est perpendiculaire au plan d'incidence

$$T_{2\varpi} = \frac{2n_{2\varpi} \cos \theta_{2\varpi} (\cos \theta + n_{\varpi} \cos \theta_{\varpi}) (n_{\varpi} \cos \theta_{\varpi} + n_{2\varpi} \cos \theta_{2\varpi})}{(\cos \theta + n_{2\varpi} \cos \theta_{2\varpi})^3} \quad (1.43)$$

Si  $P_{NL}$  est dans le plan d'incidence:

$$T_{2\varpi} = \frac{2n_{2\varpi} \cos \theta_{2\varpi} (\cos \theta_{\varpi} + n_{\varpi} \cos \theta) (n_{\varpi} \cos \theta_{\varpi} + n_{2\varpi} \cos \theta_{2\varpi})}{(\cos \theta_{2\varpi} + n_{2\varpi} \cos \theta)^3} \quad (1.44)$$

( $\theta$  est l'angle d'incidence externe de l'onde incidente a  $\varpi$ ).

L'intensite de deuxième harmonique est donc une fonction oscillante: on peut exprimer  $\Psi$  sous la forme:

$$\Psi = \frac{\pi L}{2\ell_c} \quad (1.45)$$

où  $\ell_c = \frac{\lambda}{4(n_{\varpi} \cos \theta_{\varpi} - n_{2\varpi} \cos \theta_{2\varpi})}$  est appelée longueur de cohérence.

Cette grandeur caractérise la différence de phase entre l'onde libre et l'onde liée, et varie avec l'angle d'incidence. Elle peut également s'exprimer en fonction de la difference des vecteurs d'onde a  $\varpi$  et  $2\varpi$ , c'est-a-dire  $\Delta k = k_{2\varpi} - 2k_{\varpi}$ . On a alors:

$$\ell_c = \frac{2\pi}{\Delta k} \quad (1.46)$$

La période de la fonction  $\sin^2\Psi$  n'est donc pas constante. En outre, l'amplitude de  $I^{2\varpi}$  varie également avec l'angle d'incidence, a travers les variations de  $t_{\varpi}$  et de  $t_{2\varpi}$ . On obtient alors, en faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$  (et donc  $\theta_{\varpi}$  et  $\theta_{2\varpi}$ ) par rotation d'un cristal d'épaisseur  $L$ , une fonction  $I_{2\varpi} = f(\theta)$  qu'on appelle franges de Maker.

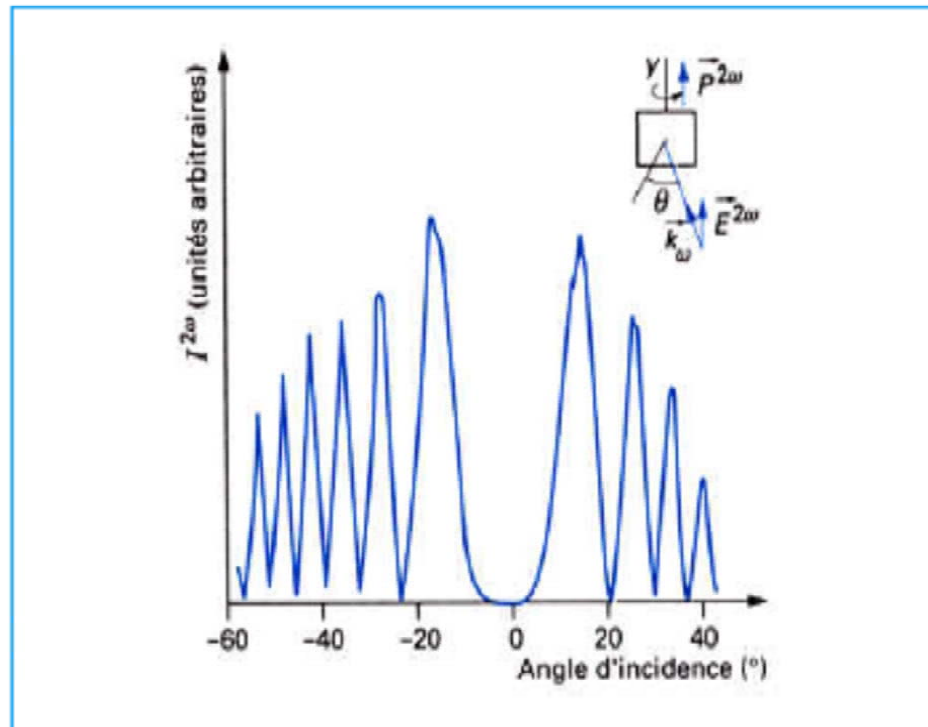


Figure 1.4: Franges de Maker obtenues par rotation d'un cristal de quartz

La période de ces franges diminue quand  $\theta$  augmente, la variation de l'enveloppe dépend de la polarisation des ondes fondamentale et harmonique. La figure (1.4) représente les franges de Maker d'un cristal de référence, le quartz.

La technique des franges de Maker permet de déterminer les coefficients non linéaires  $d_{ij}$  d'un cristal. La plupart du temps, on effectue une mesure relative, en comparant l'intensité harmonique du cristal inconnu avec celle d'un matériau de référence.

### 1.3 Problématique

Notre problème consiste à l'étude de l'interaction d'une impulsion de fréquence  $\omega$  avec un cristal non linéaire. Le but est de générer des impulsion de la troisième harmonique

utilisé surtout pour améliorer la qualité des lasers sur une bande spectrale déjà accessible, afin de donner une approche qui permet d'avoir une meilleur efficacité de conversion de fréquence en utilisant la génération de la second harmonique et la vitesse de groupe. Notre technique choisie pour la génération du troisième harmonique est divisée en deux étapes:

- Génération de la second harmonique: dans cette étape nous allons étudié la réaction d'un milieu non linéaire caractérisé par une polarisation non linéaire de forme

$$\vec{P}_n^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(n)} \vec{E}^{NL} \quad (1.47)$$

Où  $\chi(n)$  est la suscptibilité du milieu non linéaire.

sous l'effet d'un champ électromagnétique, caractérisée par une équation harmonique du type:

$$\vec{E} = \vec{e}_0 \cos(\omega t - kx) = \vec{E}_0 (e^{j(\omega t - kx)} + e^{-j(\omega t - kx)}) \quad (1.48)$$

- Génération Somme de fréquence: dans cette étape nous allons combiner entre l'onde de second harmonique, dont la polarisation induite à la fréquence est donnée par la relation suivante

$$P^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) = \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \quad (1.49)$$

et l'onde fondamentale

$$P(\omega_1) = \chi(\omega_1) E(\omega_1) \quad (1.50)$$

Pour cela on utilise un cristal taillé de tel façon d'avoir un accord de phase type1, le matériau adapté pour notre étude est le  $BaB_2O_4$  ( $BBO$ ) ou le  $KTP$ .

Notre but ce résumé comme suit:

1)-Etablir la loi de comportement de l'indice de réfraction de deux cristaux ( $BBO, KTP$ ), afin de constater la variation de cet indice en fonction de la longueur d'onde.

2)-Domaine d'application de la génération du second harmonique.

3)-calculer la vitesse de groupe du milieu non linéaire à partir de la relation de Sellmeier, ainsi que le temps nécessaire pour une pulsation de passer dans un matériel de longueur  $L$ .

4)-Corriger le retard en temps en utilisant une lame compensatrice.

## 1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté certaines notions de bases d'optique non linéaire. En introduisant la notion de polarisation et de susceptibilité non linéaire, ainsi que l'origine physique de la non linéarité microscopique et macroscopique et les différents types d'interaction non linéaire, cela nous a ramené à l'étude de la propagation non linéaire qui génère un doublement de fréquence qui est un des phénomènes dû a la non linéarité du matériau.

**DEUXIEME CHAPITRE**

**TROISIEME HARMONIQUE**

**ET ACCORD DE PHASE**

# Chapitre 2

## Génération d'harmonique trois et Accord de Phase

### 2.1 Introduction

La condition d'accord de phase, essentielle à l'efficacité des processus non linéaires, fait l'objet d'une étude détaillée dans ce deuxième chapitre où quelques notions et rappels sont donnés sur le choix et les différents types de cristaux utilisés dans l'optique non linéaire, ainsi que la réalisation de la génération de troisième harmonique.

### 2.2 Quelques propriétés d'optique cristalline

L'emploi des cristaux en optique non linéaire nécessite une orientation cristalline particulière. Pour comprendre ces propriétés et leur utilité pour l'orientation cristalline, il nous faut définir d'abord les différents types de cristaux[15].

La cristallinité confère à un matériau des propriétés optiques particulières. Dans un premier temps, deux types de cristaux sont à différencier:



### 2.2.1 - les cristaux opaques:

(Exemples :  $Si, Ge$ ), dont l'orientation est obtenue par diffraction des rayons  $X$  (selon la méthode de Laue, par exemple) en s'aidant de repères physiques (faces, clivages, figures de corrosion, macles, ..).

### 2.2.2 - les cristaux transparents:

Qui peuvent être orientés par diffraction des rayons  $X$  ou en utilisant une méthode optique, i.e des phénomènes interférentiels. Dans ce dernier cas, trois groupes de cristaux sont à distinguer : les isotropes et les anisotropes parmi lesquels nous distinguons deux familles, les uniaxes et les biaxes. L'utilisation d'un conoscope de "**des Cloiseaux**" permet alors de repérer la direction des axes optiques, en étudiant une lame du cristal en lumière polarisée, monochromatique et convergente.

-Pour comprendre cette méthode d'orientation, nous allons développer plus avant les notions de cristal "*uniaxe*" et "*biaxe*".

L'anisotropie électrique du milieu rend les cristaux transparents (uniaxes et biaxes) optiquement anisotropes[3]. Cette anisotropie est mise à profit pour caractériser leurs propriétés cristallines et optiques.

Le vecteur de déplacement électrique  $\vec{D}$  est lié au champ électrique  $\vec{E}$  par un tenseur d'ordre 2,  $\varepsilon_{ij}$ . Quelle que soit la symétrie,  $\varepsilon_{ij}$  est toujours diagonalisable dans un repère spatial orthogonal, appelé repère cristallographique. Les valeurs propres de ce tenseur sont  $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ .

Au sein du trièdre cristallographique  $(X, Y, Z)$ , la direction de propagation d'une onde est décrite par les angles  $(\theta, \varphi)$

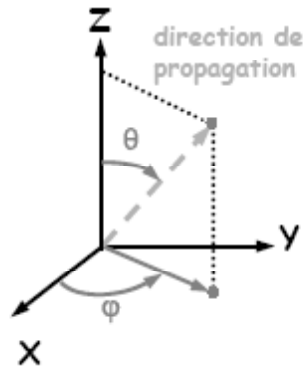


Figure 2.1:

Définition du repère cristallographique X, Y, Z et des angles associés.

Les équations de Maxwell aboutissent à l'équation de Fresnel (2.8), quadratique en  $n^2$ . Cette dernière associe à chaque direction de propagation  $\vec{S}$ , deux valeurs d'indice et par conséquent deux vitesses de propagation. Lorsque deux ondes se propagent selon une même direction, elles peuvent avoir des polarisations et des vitesses différentes. De simples considérations géométriques montrent que les deux polarisations sont orthogonales entre elles.

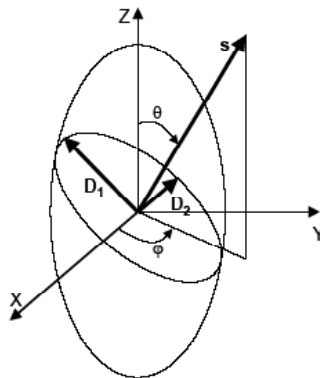


Figure 2.2:

Repère cristallographique et ellipsoïde des indices d'un milieu anisotrope.

En vérifiant l'équation (2.1), les composantes de l'amplitude du vecteur de déplacement électrique décrivent l'ellipsoïde des indices du cristal:

$$\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} = 1 \quad (2.1)$$

Le plan normal à  $\vec{S}$  passant par l'origine de l'ellipsoïde coupe ce dernier suivant une ellipse dont les demi-axes donnent les directions de vibration de  $\vec{D}$ , ainsi que les vitesses de propagation correspondantes. Ces deux demi-axes, orthogonaux entre eux et avec la direction de propagation, forment un trièdre orthogonal.

La nature de l'ellipsoïde et le nombre de plans le coupant selon un cercle définissent les trois groupes de cristaux. Les normales à ces plans correspondent alors aux directions de propagation selon lesquelles aucune polarisation n'est privilégiée. Ces directions sont celles des axes optiques du matériau selon lesquels il paraît isotrope.

### 2.2.3 Groupe (I): cristaux isotropes

De même que les corps amorphes, ces cristaux (exemple : CaF<sub>2</sub>, la fluorine) n'ont qu'un indice optique  $n$ . Leur ellipsoïde des indices est une sphère, pour laquelle il existe une infinité d'axes propres égaux. Les trois directions cristallographiques sont équivalentes et orthogonales. Il s'agit des groupes cubiques, ou les composantes diélectriques sont toutes égales ( $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon$ ).

## 2.2.4 Groupe (II): cristaux uniaxes

Ces cristaux possèdent un axe optique et deux indices optiques différents  $n_p$  et  $n_g$  ( $n_p < n_g$ ). La résolution de l'équation de Fresnel montre que les surfaces d'indices de réfraction forment des ellipsoïdes de révolution, dont deux des trois axes principaux sont égaux. Les composantes diélectriques suivent alors les relations: ( $\varepsilon_x = \varepsilon_y, \varepsilon_z \neq \varepsilon_x$ ). Par convention, l'axe cristallographique  $Z$  est confondu avec l'axe optique.

Les systèmes cristallins permettant ce phénomène de biréfringence sont ceux qui comprennent les axes de symétrie d'ordre 3, 4 ou 6, tels que les systèmes rhomboédriques (3), quadratiques (4) et hexagonaux (6).

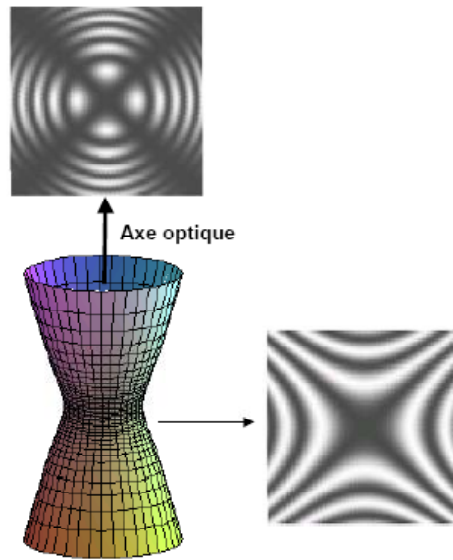


Figure 2.3:

Surface d'égale différence de phase et figures d'interférences pour un milieu uniaxe.

Le plan principal est le plan contenant à la fois l'axe optique et le vecteur de propagation de l'onde qui traverse le milieu étudié. Les axes principaux sont les axes diélectriques ou cristallographiques de ces cristaux ( $X, Y, Z$ ).

Deux types d'ondes sont ainsi définies:

- L'onde ordinaire est polarisée perpendiculairement au plan principal, dont l'indice est noté  $n_o$ . Elle se propage à vitesse constante dans le matériau telle que  $v_o = \frac{c}{n_o}$  ( $c$  étant ici la célérité de la lumière).

- L'onde extraordinaire est polarisée dans le plan principal, dont l'indice est noté  $n_e$ . Sa vitesse varie en fonction de l'angle  $\theta$ , entre la direction de propagation de cette onde et l'axe optique.

La biréfringence peut être :

- Positive, si  $n_g$  est parallèle à l'axe optique, i.e.  $n_o < n_e$ ,
- Négative, si  $n_g$  est perpendiculaire à l'axe optique, i.e.  $n_o > n_e$ .

### 2.2.5 Groupe (III) : cristaux biaxes

Ces cristaux possèdent deux axes optiques et trois indices optiques distincts ( $n_g > n_m > n_p$ ). L'ellipsoïde d'indices n'est plus de révolution. De même, les composantes diélectriques de ces matériaux sont toutes différentes ( $\varepsilon_x \neq \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$ ).

Les systèmes de symétrie satisfaisant ces conditions comportent des miroirs ou des axes 2, soient les systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique. Les oxoborates  
Par analogie avec les cristaux uniaxes, la biréfringence des cristaux biaxes peut être définie:

- Positive, lorsque l'indice maximum  $n_g$  suit la direction de la bissectrice de l'angle aigu, entre les deux axes optiques.

- Négative, lorsque  $n_g$  est confondu avec la bissectrice de l'angle obtus, entre les deux axes optiques.

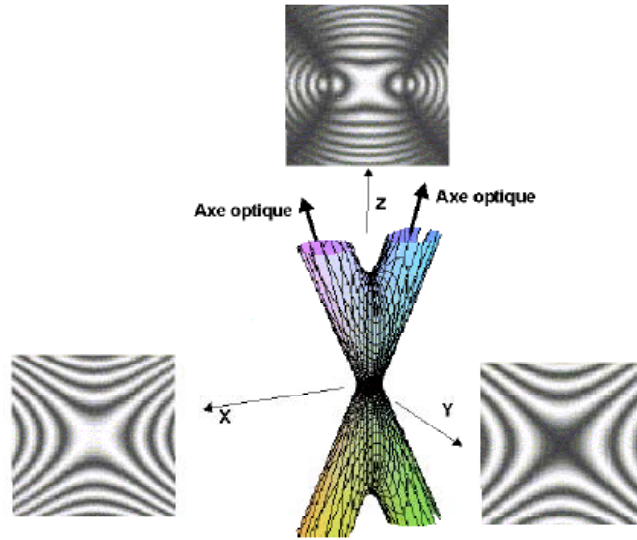


Figure 2.4:

Surface d'égalité de différence de phase et figures d'interférences pour un milieu biaxe.

L'appartenance d'un cristal à une classe optique (isotrope, uniaxe ou biaxe) dépend de la classe de symétrie d'orientation de sa maille cristalline, comme le montre le tableau (2.1) [4]

Système cristallin	Classe de symétrie d'orientation	Classe optique
Cubique	$23, m\bar{3}, \bar{4}3m, 432, m\bar{3}m$	<b>Isotrope</b>
Hexagonal	$6, \bar{6}, \frac{6}{m}, 6mm, 62m, \bar{6}22, \frac{6}{m}mm$	<b>Uniaxe</b>
Trigonal	$3, \bar{3}, 3m, 32, \bar{3}m$	
Tétragonal	$4, \bar{4}, \frac{4}{m}, 4mm, \bar{4}2m, 422, \frac{4}{m}mm$	
Orthorhombique	$mm2, 222, mmm$	<b>Biaxe</b>
Monoclinique	$m, 2, \frac{2}{m}$	
Triclinique	$1, \bar{1}$	

Tableau 2.1:  
Classe de symétrie d'orientation  
de la maille cristalline.

## 2.3 Conversion en fréquence par génération d'harmonique: Génération de la troisième harmonique

Ce type de conversion regroupe tous les effets non linéaires qui permettent d'obtenir une onde à une fréquence multiple de celle de l'onde incidente ( $\omega_o = M * \omega_i$ ). Cela inclut donc le doublement et le triplement en fréquence.

En chaque point du matériau diélectrique excité par l'onde incidente, une « ondelette » à la fréquence multiple se crée avec une phase égale à celle de l'onde incidente multipliée par  $M$ .

Pour que toutes les ondelettes interfèrent constructivement, il faut donc que la condition dite « condition d'accord de phase » soit respectée ou quasi-respectée :  $k_o = M * k_i$  ( $k_o, k_i$  : vecteurs d'onde des ondes générée et initiale).

### 2.3.1 L'accord de phase

Pour avoir un bon transfert d'énergie [4], il faut donc disposer de composants ayant de fortes susceptibilités d'ordre 2, mais cette condition n'est pas suffisante. En effet sur le plan microscopique chaque site atomique du matériau lorsqu'il est fortement excité émet une onde harmonique en phase avec l'onde fondamentale. Cependant chaque ondelette émise à la fréquence harmonique dans le sens de l'onde incidente se propage avec sa propre vitesse de phase et l'onde résultante est la somme de toutes ces ondelettes déphasées et provenant des sites émetteurs du milieu. La croissance en amplitude de l'onde harmonique ne pourra donc s'effectuer que si nous avons une égalité parfaite entre les vitesses de phase de l'onde harmonique et de l'onde fondamentale : c'est la condition d'accord de phase (figure (2.5)).

Ainsi, pour le doublement de fréquence, l'accord de phase se traduit par une condition sur les indices de réfraction aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ :

$$n(\omega) = n(2\omega) \tag{2.2}$$

Ce principe d'accord de phase peut être étendu à la génération de la somme ou de la différence de fréquence, à la génération ou à l'amplification paramétriques.



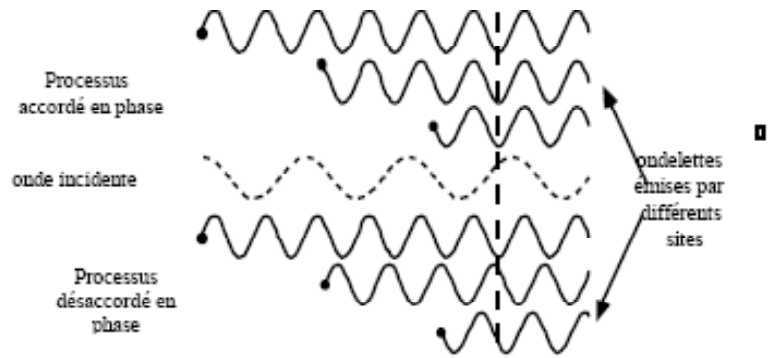


Figure 2.5: Accord et désaccord de phase

La condition d'accord de phase peut s'obtenir par une autre approche en considérant la lumière non comme une onde électromagnétique, mais comme des paquets de photons (dualité onde corpuscule). L'interaction lumière matière s'étudie alors par le modèle simple du choc entre particule (figure (2.6)). Deux photons de fréquence respective  $\omega_1$  et  $\omega_2$  fusionnent et créant dans le milieu un photon à la fréquence  $\omega_3$ . La conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement conduisent aux relations:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (2.3)$$

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \quad (2.4)$$

Cette dernière relation exprime la condition d'accord de phase que nous venons de décrire qualitativement.

En remarquant que  $\|k\| = \frac{\omega n}{c}$ , l'accord de phase en faisceaux colinéaires s'écrit donc:

$$\omega_1 n(\omega_1) + \omega_2 n(\omega_2) = \omega_3 n(\omega_3) \quad (2.5)$$

Soit  $n(\omega) = n(2\omega)$  pour le doublement de fréquence.

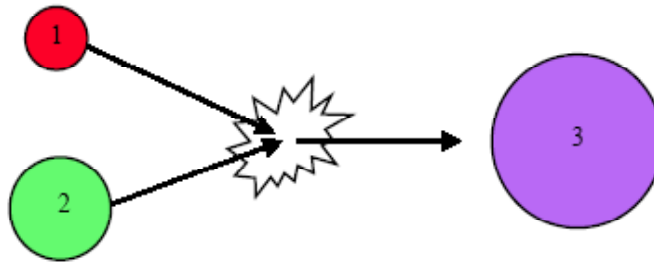


Figure 2.6: Accord de phase: approche corpusculaire

### 2.3.2 La réalisation de l'accord de phase

La condition d'accord de phase est généralement incompatible avec la loi de dispersion des matériaux isotropes transparents. En effet dans le cas d'une dispersion normale, l'indice de réfraction est une fonction qui augmente avec la fréquence et dans le cas où la dispersion est anormale l'absorption devient trop importante. La solution repose sur l'utilisation de cristaux anisotropes dont l'indice de réfraction dépend de la polarisation des ondes. Pour une lame cristalline, il existe deux polarisations rectilignes de l'onde qui présentent chacune un indice de réfraction différent: l'indice ordinaire  $n_o$  et l'indice extraordinaire  $n_e$ . Pour un cristal uniaxe, l'indice ordinaire  $n_e$  dépend de la longueur d'onde et l'indice extraordinaire est une fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'angle  $\theta$  que fait le vecteur d'onde avec l'axe optique du cristal (figure(2.7)).

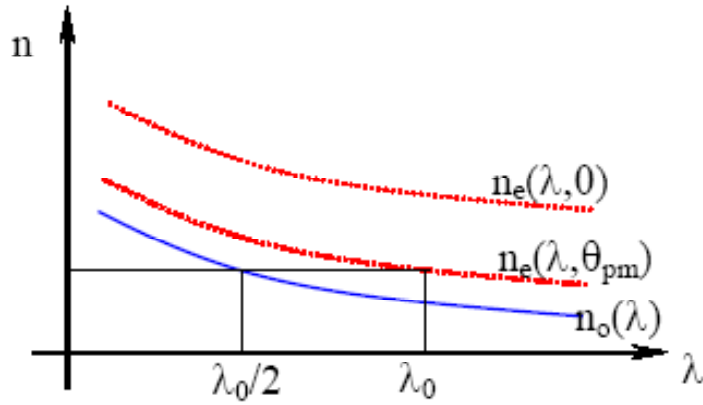


Figure 2.7: Accord de phase dans les milieux anisotropes:  
l'angle d'accord de phase  $\theta_{pm}$  est l'angle que fait le vecteur d'onde  
avec l'axe optique pour le quel les indices extraordinaire  
 $n_e$  à  $\lambda_0$  et ordinaire  $n_o$  à  $\frac{\lambda_0}{2}$  sont égaux  
(cas du doublement de fréquence dans un cristal positif ( $n_o < n_e$ ))

### 2.3.3 Type d'accord

Dans un milieu anisotrope, il existe pour chaque direction de propagation deux modes de polarisation pour lesquels celle-ci est conservée. Ces ondes sont polarisées de façon orthogonale et se propagent à des vitesses différentes. Prenons l'exemple d'un cristal uniaxe. Les ondes ordinaire et extraordinaire se propagent avec des indices de réfraction  $n_o$  et  $n_e(\theta)$ . L'angle  $\theta$  représente la position de la propagation de l'onde relative à l'axe optique  $n_e(\theta)$  varie entre  $n_o(\theta = 0)$  et  $n_e(\theta = 90)$ . Le tenseur  $\chi^{(2)}$  confère aux ondes ordinaire et extraordinaire la possibilité de se mélanger dans ce milieu anisotrope. De plus, elles remplissent les conditions d'accord de phase dans le cas du doublage de fréquence:

- $n_e < n_o$  en fonction de la valeur de  $\theta_{ap}$ , l'angle d'accord de phase, pour laquelle:

$$n_o(\omega) = n_e(2\omega, \theta_{ap}) \quad (2.6)$$

-  $n_e > n_o$  en fonction de la valeur de  $\theta_{ap}$ , pour laquelle  $n_e(\omega, \theta_{ap}) = n_o(2\omega)$ .

Il existe alors deux types d'accords:

- Le type I, pour lequel les deux ondes incidentes couplées ont la même polarisation.

- Le type II, pour lequel les deux ondes incidentes couplées ont des polarisations perpendiculaires.

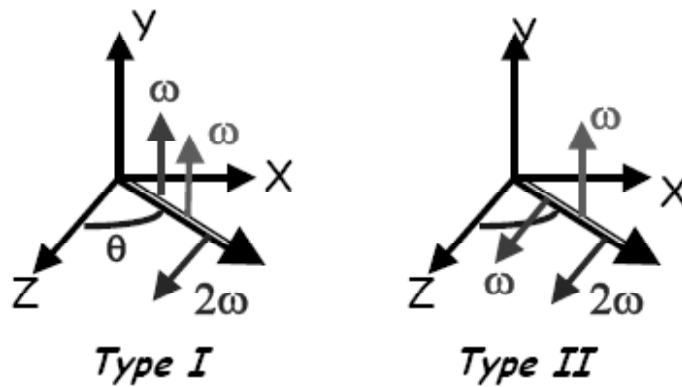


Figure 2.8:

Types I et II d'accord de phase  
pour la génération d'ordre harmonique supérieur.

## 2.4 Réalisation de la génération de la troisième harmonique

Généralement la méthode utilisée pour la génération du troisième harmonique est d'utiliser deux étapes, la première est de générer la seconde harmonique puis la génération de la troisième harmonique est réalisée par la génération de somme de fréquence de l'onde fondamentale et de l'onde de la seconde harmonique (figure (2.9)):

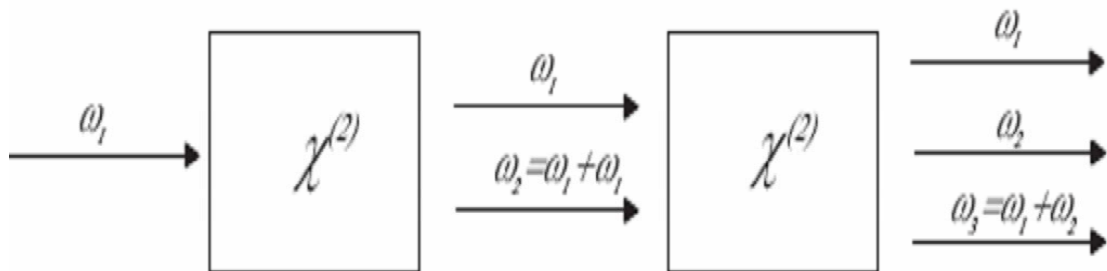


Figure 2.9: Réalisation de la génération de la troisième harmonique

La première étape consiste à générer la GSH, cela est possible en utilisant un cristal tel que le KDP ou le BBO taillés avec un accord de phase de type I et des longueurs d'onde appropriées. En utilisant l'accord de phase type I pour la GTH, la polarisation de la fondamentale et de la seconde harmonique sont dans la même direction. Après la GSH, la fondamentale et la seconde harmonique sont polarisées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre.

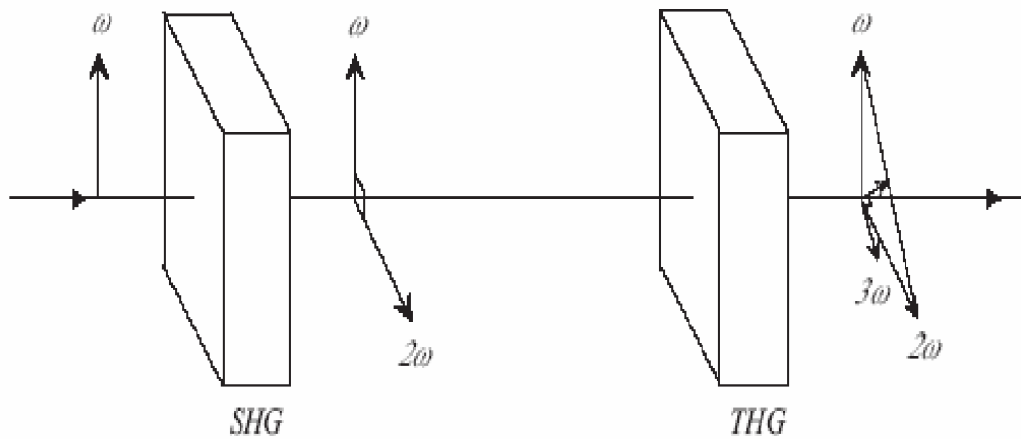


Figure 2.10: montage simple pour la génération de la troisième harmonique.

Le montage expérimental simple peut être amélioré en insérant une lame demi onde entre les deux cristaux non linéaire, ceci peut être utilisé pour tourner la polarisation de l'onde fondamentale jusqu'à n'importe quel angle désiré (figure (2.10))

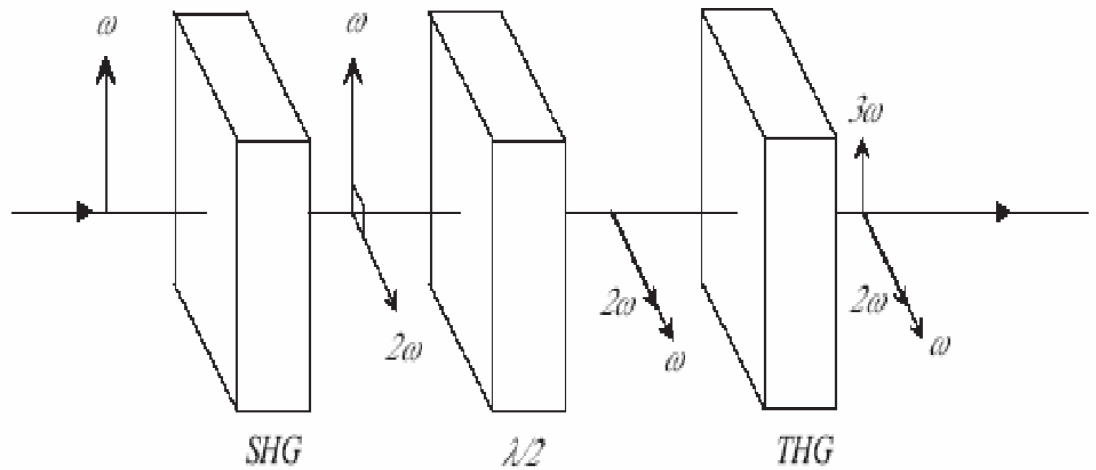


Figure 2.11: generation d'harmonique trois avec une lame demi onde pour corriger la polarisation

La longueur d'onde du second harmonique est évidemment la moitié de celle de la fon-

damentale. Cela signifie que si la lame pour l'onde fondamentale est une lame demi onde alors, pour l'onde de la second harmonique on aura une lame complete.

Ainsi, lorsque la polarisation de l'onde fondamentale est changée, l'onde de la second harmonique est inchangée puisque la lame complete n'affecte pas la polarisation.

Ce montage donne de bon résultat pour des pulsations de long durée. Cependant, en utilisant des pulsations de l'ordre de femto second, le montage ne fonctionne pas. Car la différence de vitesse de groupe entre l'onde fondamentale et l'onde du second harmonique dans la lame à demi onde présente un retard entre les deux qui est beaucoup plus long que la durée d'impulsion elle-même.

### 2.4.1 La vitesse de groupe

La formule général pour la vitesse de groupe est donnée par:

$$v_g = v_p \left( 1 + \frac{\lambda}{n} \frac{dn}{d\lambda} \right) \quad (2.7)$$

ou  $v_p$  est la vitesse de phase donnée par:

$$v_p = \frac{c}{n} \quad (2.8)$$

Le temps nécessaire pour une pulsation pour passer un matériel de longueur L est:

$$t = \frac{L}{v_g} \quad (2.9)$$

## 2.4.2 La lame demi onde

La plus grande contribution du retard en temps vient de la lame demi onde fabriquée généralement en Quartz [9], il n'y a aucune donnée fiable pour le quartz puisque sa composition exacte change. Cependant il est très semblable à la silice fondue ou les données de ce dernier sont utilisées comme approximation.

L'indice de réfraction de la silice fondue en fonction de la longueur d'onde est approximativement donné par:

$$n^2 = A_0 + A_1\lambda^2 + A_2\lambda^{-2} + A_3\lambda^{-4} + A_4\lambda^{-6} + A_5\lambda^{-8} \quad (2.10)$$



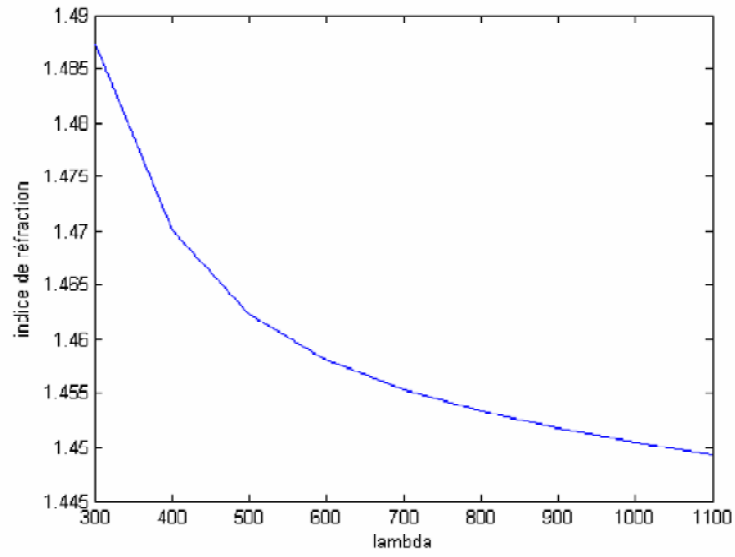


Figure 2.12: L'indice de réfraction pour le silice fondue.

La différentielle nécessaire pour le calcul de la vitesse de groupe est donné par:

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{1}{2n(\lambda)} (2A_1\lambda - 2A_2\lambda^{-3} - 4A_3\lambda^{-5} - 6A_4\lambda^{-7} - 8A_5\lambda^{-9}) \quad (2.11)$$

La variation des indices de réfraction(ou courbe de dispersion) pour un materiau donné est modélisé par la relation de Sellmeier:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (2.12)$$

Les coefficients A, B, C et D sont calculés sur la base des résultats expérimentaux pour

chaque direction cristallographique

### **2.4.3 Les matériaux pour la génération de la seconde et la troisième harmonique**

Deux matériaux fréquemment utilisés pour la génération de la seconde et la troisième harmonique qui sont le BBO et le KDP [11]. Ces deux cristaux ont une grande différence de vitesse de groupe entre leur onde fondamentale et l'onde de deuxième harmonique. Ainsi les harmoniques générées sont en retard derrière la pulsation pompe lorsqu'elle se propage à travers le cristal.

Ainsi pour la génération de la seconde harmonique, l'harmonique deux est en retard derrière l'onde fondamentale. Puisque plusieurs harmoniques sont produits par l'onde fondamentale de la même manière elles sont complètement en retard dans le cristal, l'harmonique générée sera élargi pour palper plus longtemps que l'onde fondamentale. La solution est d'employer un cristal très mince de sorte que l'élargissement soit petit. Les valeurs typiques sont environ 0.1 millimètre. Même si la puissance maximale du laser femtosecond est très grande, il est difficile de produire une génération d'harmonique efficace pour un cristal très mince. Il est donc essentiel d'employer les matériaux non linéaires avec de grands coefficients non linéaires. Dans ce cas le BBO a un grand avantage par rapport au KDP. Toutefois les coefficients non linéaires pour le BBO sont presque 6 fois plus grande que pour KDP, ainsi le BBO peut être un choix meilleur.

Alors la génération de la troisième harmonique ce fait en mélangeant l'onde fondamentale et la seconde harmonique. Ce processus est possible pour un accord de phase dans le KDP et le BBO, mais en raison des faibles coefficients non linéaires du KDP, seulement le BBO est employé. Puisque la propagation de l'onde fondamentale et du second harmonique ce fait à différentes vitesses il y a chevauchement seulement pour une distance limitée. S'ils sont séparés complètement, ils ne peuvent pas agir l'un sur l'autre et la génération harmonique s'arrêtera. Pour cette raison il n'est pas nécessaire d'utiliser un cristal épais pour la génération de la troisième harmonique.

L'onde de troisième harmonique a également une vitesse de groupe qui est beaucoup plus lente que l'onde fondamentale et de la seconde harmonique. Ainsi la troisième harmonique aura encore une durée d'impulsion plus longue que la deuxième harmonique. L'indice de réfraction pour les deux matériaux peut être décrit par les relations de Sellmeier qui donnent une bonne approximation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde

### **Le cristal KDP**

Le dihydrogénophosphate de potassium ou phosphate diacide de potassium, dont la formule est  $KH_2PO_4$  en abrégé *KDP*, est le prototype de la famille des matériaux ferroélectriques à ponts d'hydrogène. Par ferroélectricité on entend la propriété que possèdent certains cristaux de présenter, à une température déterminée, une polarisation électrique spontanée qui peut être inversée ou réorientée par l'application d'un champ électrique extérieur [14]. L'état à une température plus élevée que la température de transition est appelé paraélectrique [12]. Pour cette propriété le *KDP* est très utilisé dans la physique du laser [10].

A la température ordinaire le *KDP* est paraélectrique et ses cristaux appartiennent au système tétragonal. À  $123^\circ K$  le *KDP* présente une transition vers le système orthorhombique et devient ferroélectrique.

Dans la nature le *KDP* se rencontre sous la forme d'archerite, un minéral blanc beige, que l'on trouve notamment dans les stalactites. Une partie des ions potassium (environ un quart) est remplacée par des ions ammonium ( $NH_4^+$ ). Du point de vue industriel le *KDP* est utilisé dans la nourriture (sous forme de poudre dans les desserts) comme tampon, émulsifiant et pour intensifier l'effet des anti-oxydants. Il est répertorié sous le code *E340*.

Le *KDP* cristallise dans le système tétragonal avec une maille de paramètres *a* et *b* égaux valant 7,497 (1 Å ou 1 Ångström est égal à  $10^{-10}$  mètre) et de paramètre *c* valant 7,471

Å. Aux sommets et au milieu de maille unité tétragonale se trouvent les groupements phosphate. Entre ceux-ci se trouvent encore quatre groupements phosphate supplémentaires avec chaque fois les atomes de phosphore situés dans les faces latérales de la maille unité.

Dans chaque groupement phosphate un atome de phosphore est entouré tétraédriquement par quatre atomes d'oxygène. Les groupements phosphate sont liés par un réseau de ponts d'hydrogène.

Les ions de potassium se trouvent au milieu des faces supérieure et inférieure, dans les quatres faces latérales et au milieu des arêtes  $c$ .

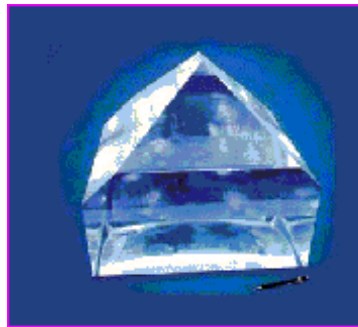


Figure2.13: Le cristal KDP

Pour le *KDP* les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire sont donnés par la relation de Sellmeier suivante:

$$n_e^2 = A_e + \frac{B_e \lambda^2}{\lambda^2 - C_e} + \frac{D_e}{\lambda^2 - E_e} \quad (2.13)$$

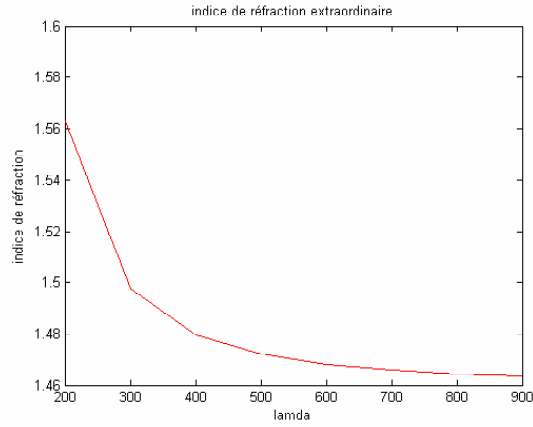


Figure 2.14: La variation de l'indice extraordinaire.

$$n_o^2 = A_o + \frac{B_o \lambda^2}{\lambda^2 - C_o} + \frac{D_o}{\lambda^2 - E_o} \quad (2.14)$$

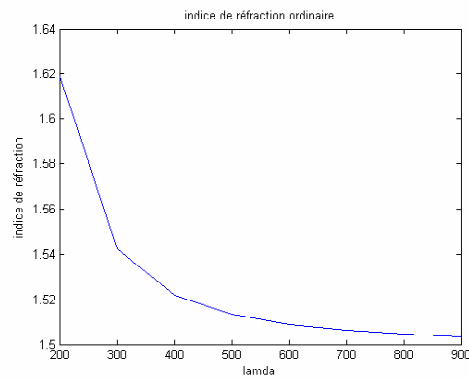


Figure 2.15: La variation de l'indice ordinaire.

Les différentielles pour le calcul de la vitesse de groupe sont données par:

$$\frac{dn_j}{d\lambda} = -\frac{1}{n_j} \left( \frac{B_j C_j \lambda}{(\lambda^2 - C_j)^2} + \frac{D_j \lambda}{(\lambda^2 - E_j)^2} \right) \quad (2.15)$$

Dans cette relation  $j$  est remplacée par  $o$  ou  $e$

### Le cristal BBO

Le BBO (beta-BaB 2 O 4) est un cristal optique non linéaire. Il a les propriétés optiques suivantes:

-Une large transparence, une gamme d'accord de phase, un grand coefficient non linéaire, le seuil de dommages élevé et une excellente homogénéité optique.

Spécifications principales:

-Longueur: 0.02 ~ 25mm.

-Angle d'accord de phase  $\theta$  et  $\varphi$ : Déterminer par les différents ordre de l'harmonique généré.

-Type d'accord de phase: Type I ou Type II.

-Configuration finale: Plat ou Brewster ou spécifiée.

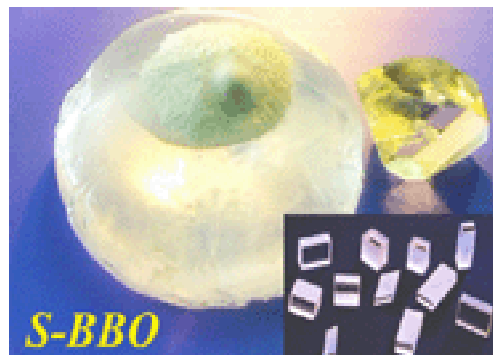


Figure2.16: Le cristal BBO

Le BBO est différent par rapport au KDP dans la forme de l'équation de Sellmeier. Les

indices de réfractons sont donnés par:

$$n_e^2 = A_e + \frac{B_e}{\lambda^2 - C_e} - D_e\lambda^2 \quad (2.16)$$

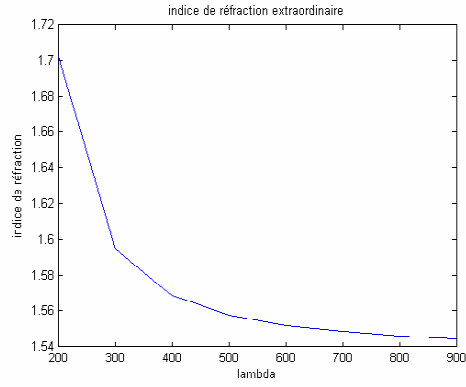


Figure2.17: La variation de l'indice de réfraction extraordinaire.

$$n_o^2 = A_o + \frac{B_o}{\lambda^2 - C_o} - D_o\lambda^2 \quad (2.17)$$

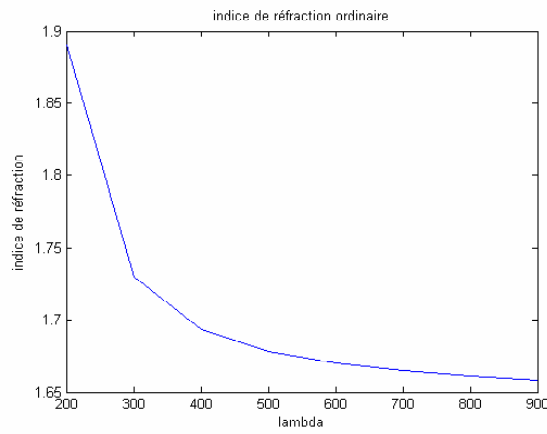


Figure2.18: La variation de l'indice de réfraction ordinaire.



Le différentiel désiré pour le calcul de la vitesse de groupe pour le BBO s'écrit tel que:

$$\frac{dn_j}{d\lambda} = -\frac{1}{n_j} \left( \frac{B_j \lambda}{(\lambda^2 - C_j)^2} + 2D_j \lambda \right) \quad (2.18)$$

Les deux matériaux ont une très grande biréfringence. L'onde transmise est divisée en deux parties appelées onde ordinaire et onde extraordinaire. L'onde ordinaire se comporte comme s'il se propage dans un milieu isotrope. Cependant l'onde extraordinaire aura un indice de réfraction qui dépend de l'angle entre la surface normale du cristal et l'axe optique, cet indice est donné par la relation de l'indice de l'ellipsoïde suivante:

$$\frac{1}{n(\theta)^2} = \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \right)^{-1} \quad (2.19)$$

En réécrivant l'indice de réfraction on aura alors

$$n(\theta) = \left( n_o^{-2} \cos^2 \theta + n_e^{-2} \sin^2 \theta \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

la variation de l'indice de réfraction  $n(\theta)$  en fonction de l'angle  $\theta$  est représentée dans la figure(2.19).

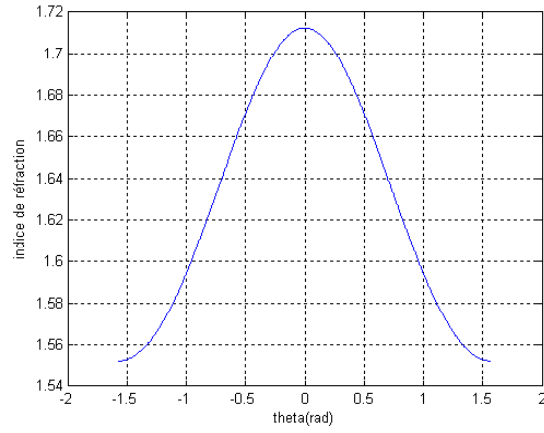


Figure 2.19: Variation de l'indice de réfraction en fonction de théta.

Le différentiel est donné par:

$$\frac{dn(\theta)}{d\lambda} = n(\theta)^3 \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_o^3} \frac{dn_o}{d\lambda} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^3} \frac{dn_e}{d\lambda} \right) \quad (2.21)$$

Les vitesses de groupe pour les deux ondes deviennent:

$$V_g^o = V_p^o \left( 1 + \frac{\lambda}{n_o} \frac{dn_o}{d\lambda} \right) \quad (2.22)$$

$$V_g^e = V_p^e \left( 1 + \frac{\lambda}{n_e} \frac{dn(\theta)}{d\lambda} \right) \quad (2.23)$$

## 2.4.4 Correction du retard en temps

Pour corriger le retard en temps on utilise une lame réglable de compensation de vitesse de groupe, C'est un cristal biréfringent qui est coupé suivant l'axe optique orienté dans un angle approprié. Deux matériaux appropriés qui sont le BBO et le calcite. Les deux matériaux ont l'indice de réfraction très petits par rapport à l'onde extraordinaire et s'appellent ainsi uniaxial négatif.

En utilisant l'accord de phase de type I la fondamentale et la seconde harmonique sont polarisées perpendiculairement entre eux. Si la lame compensatrice est orienté de sorte que l'axe optique soit perpendiculaire à la polarisation de l'onde fondamentale, la deuxième harmonique deviendra l'onde extraordinaire et aura ainsi un indice de réfraction inférieur à celui de l'onde fondamentale. Alors en faisant une rotation de la lame de compensatrice le retard peut être ajusté. La lame de compensatrice doit être disposer devant la lame à demi onde, puisque cela fonctionne seulement en raison des différentes polarisations. Voici un schéma de à quoi ceci ressemblera.

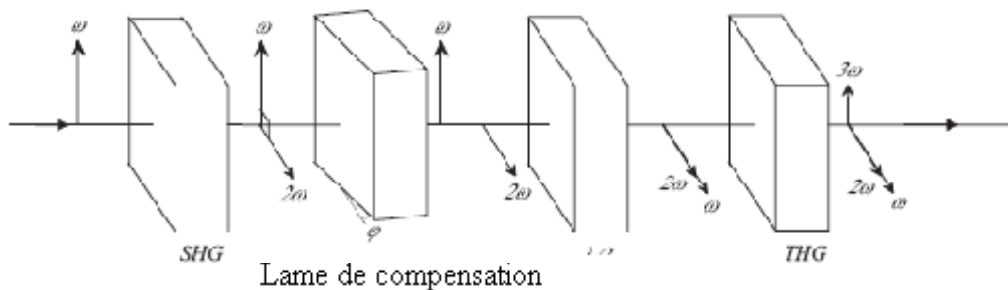


Figure 2.20: Génération de l'harmonique trois avec une lame demi onde et une lame de compensatrice pour la vitesse de groupe.

Le comportement de l'onde extraordinaire est assez complexe et est dû au walk off .

Dans les cristaux négatifs l'onde extraordinaire dévie par rapport à l'axe optique. C'est un exemple simple de l'incidence normale.

Habituellement le transport d'énergie est dirigé le long du vecteur  $k$ , qui signifie qu'un faisceau se propage le long de vecteur  $k$ . Dans les matériaux biréfringents l'énergie dans l'onde extraordinaire est décalée une longueur par la biréfringence, de sorte que le faisceau ne se propage pas plus long que le vecteur  $k$ . Le vecteur  $k$  est toujours cependant perpendiculaire aux fronts d'onde. Ceci est illustré ci-dessous.

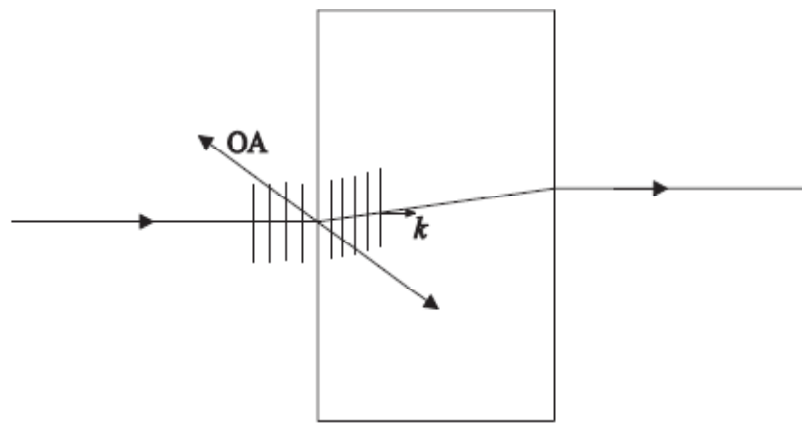


Figure 2.21: Les fronts d'onde et le vecteur  $k$  pour l'onde extraordinaire.

Dans ce cas simple d'incidence normale le retard en temps peut être calculé juste en employant l'ellipsoïde des indices. Cependant quand l'incidence de la lumière n'est pas normale, une approche plus complexe est nécessaire. L'une des méthodes est de résoudre les équations de Maxwell.

Selon l'angle d'incidence et l'orientation de l'axe optique, l'onde extraordinaire peut se propager dans une direction plus près, ou plus loin de la normale extérieure que l'onde ordinaire. Quand la direction est plus proche de la normale, le chemin à travers le cristal pour l'onde extraordinaire devient plus court. C'est une partie du comportement quand la lame de compensatrice est tournée. L'autre effet est que l'indice de réfraction pour

l'onde extraordinaire change avec l'angle d'incidence.

Comme illustré ci-dessous,  $\theta$  est l'angle entre la surface normal et l'axe optique extérieur, et  $\varphi$  est l'angle d'incidence, appelé l'angle d'accord.

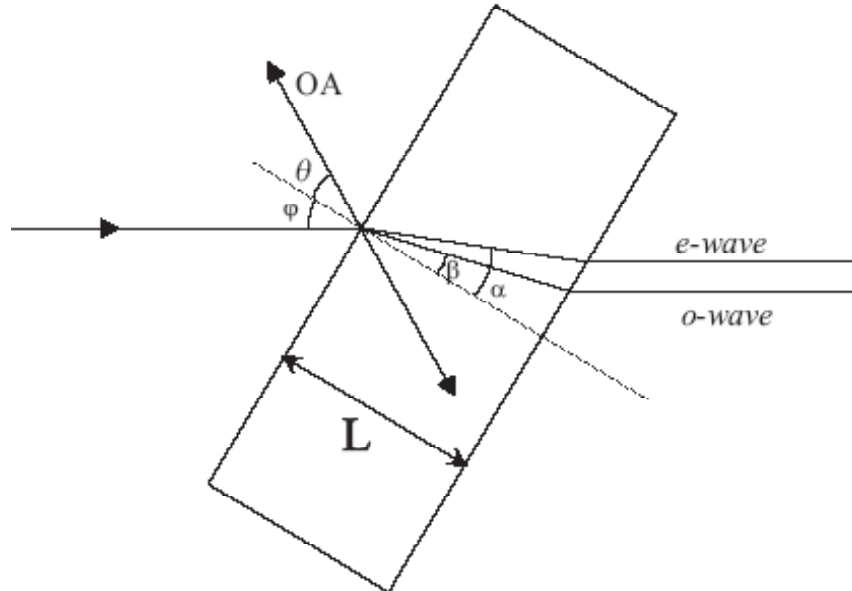


Figure2.22: Illustration comment les angles sont définis.

La solution pour la direction de l'onde extraordinaire est donnée dans la référence [2] qui est plus complexe. Pour cette application elle peut être simplifiée considérablement. On suppose que les cristaux sont entourés par l'air, et que  $n_{air} = 1$ .

La direction de la propagation pour l'onde extraordinaire est alors donnée par:

$$\tan \alpha = \frac{Q_e \sin \theta \sin \varphi - (\varepsilon_0 - Q_e^2) \cos \theta}{Q_e^2 \sin \theta - Q_e \sin \theta \sin \varphi} \quad (2.24)$$

Et la direction du vecteur  $k$  de l'onde extraordinaire est donné par:

$$\tan \alpha_k = \frac{\sin \varphi}{Q_e} \quad (2.25)$$

Il faut noter que si  $\Delta\varepsilon$  est égal à zéro, qui signifierait que le matériel n'est pas biréfringent, l'équation (2.24) s'effondre dans (2.25) Les constantes ici sont définies par:

$$D = [\varepsilon_0 \varepsilon_e (\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon \cos^2 \theta - \sin^2 \varphi)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

$$Q_0^2 = \varepsilon_0 - \sin^2 \varphi \quad (2.27)$$

$$Q_e^2 = \frac{(D - \frac{\Delta\varepsilon}{2} \sin 2\theta \sin \varphi)}{(\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon \cos^2 \theta)} \quad (2.28)$$

Alors la direction de propagation est calculée pour l'onde ordinaire:

$$\sin \beta = \frac{\sin \varphi}{n_0} \quad (2.29)$$

Sur la figure (2.22), l'onde se propage dans un matériel biréfringent. L'ellipsoïde des indices donne l'indice de réfraction pour la direction du vecteur  $k$ . Cependant Le faisceau se propage généralement dans une direction légèrement différente. Mais c'est la distance entre les fronts d'onde le long du vecteur  $k$  qui détermine la vitesse de propagation. Afin de déterminer ainsi la vitesse de propagation c'est le  $k$  diriger qui devrait être considéré. En utilisant l'équation (2.19) avec les angles définis au paravant, l'indice de réfraction pour le le vecteur  $k$  devient ainsi:

$$n_k = (n_0^{-2} \cos^2 (\alpha_k + \theta) + n_e^{-2} \sin^2 (\alpha_k + \theta))^{-\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

et le différentiel:

$$\frac{dn_k}{d\lambda_2} = n_k^3 \left( \frac{\cos^2(\alpha_k + \theta)}{n_o^3} \frac{dn_o}{d\lambda_2} + \frac{\sin(\alpha_k + \theta)}{n_e^3} \frac{dn_e}{d\lambda_2} \right) \quad (2.31)$$

Si on s'intéresse maintenant au différent chemin du faisceau à travers le cristal, nous pouvons dériver des expressions pour les différentes longueurs de chemin de la géométrie.

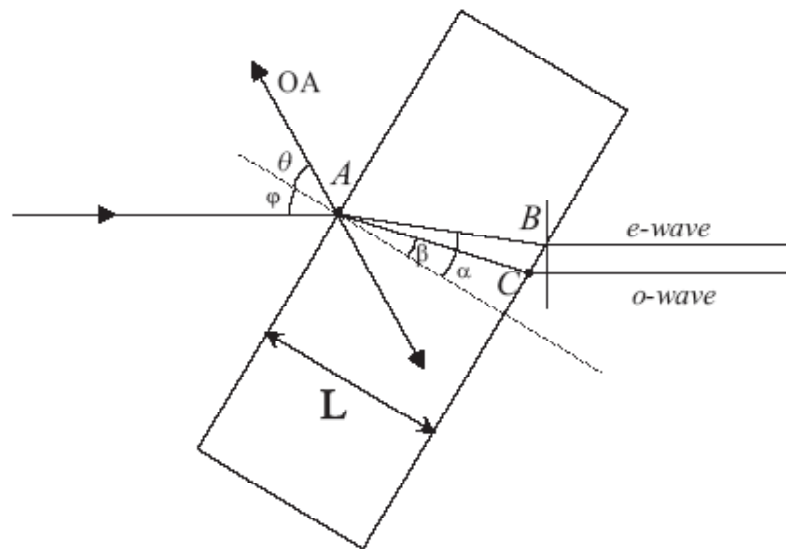


Figure 2.23 Illustration des différents chemins à travers le cristal.

Les deux ondes sont séparées au point A. et à partir de la section B elles se propagent parallèlement avec un petit excentrage. Pour obtenir la section B l'onde ordinaire passe à travers le cristal, AC, et puis par l'air, CB.

Les ondes extraordinaires traversent seulement le cristal, AB.

Commençant par l'onde ordinaire. La distance AC est donnée par:

$$AC = \frac{L}{\cos \beta} \quad (2.32)$$

alors la distance CB est:

$$CB = L(\tan \alpha - \tan \beta) \sin \varphi \quad (2.33)$$

Alors pour l'onde extraordinaire, la distance AB n'est pas la véritable longueur de chemin, puisque le vecteur  $k$  est dans une autre direction. La distance effectif est indiquée par la projection de AB sur le vecteur  $k$ .

$$AB_{eff} = \frac{L}{\cos \alpha} \cos(\alpha - \alpha_k) \quad (2.34)$$

Alors les vitesses de groupes sont données par:

$$v_g^o = v_p^o \left( 1 + \frac{\lambda}{n_o} \frac{dn_o}{d\lambda} \right) \quad (2.35)$$

$$v_g^e = v_p^e \left( 1 + \frac{\lambda}{n_k} \frac{dn_k}{d\lambda} \right) \quad (2.36)$$

Le retard en temps peut être calculer par:

$$\Delta t = t_o - t_e = \frac{AC}{v_g^o} + \frac{CB}{c} - \frac{AB_{eff}}{v_g^e} \quad (2.37)$$



$$\frac{AC}{v_g^o} + \frac{CB}{c}: \text{onde ordinaire}$$

$$\frac{AB_{eff}}{v_g^e}: \text{onde extraordinaire}$$

Avec cette définition du retard en temps la valeur positive signifie que l'onde extraordinaire traverse le cristal plus rapidement. Si le retard en temps est en fonction de l'angle d'incidence le résultat peut ressembler à ceci.

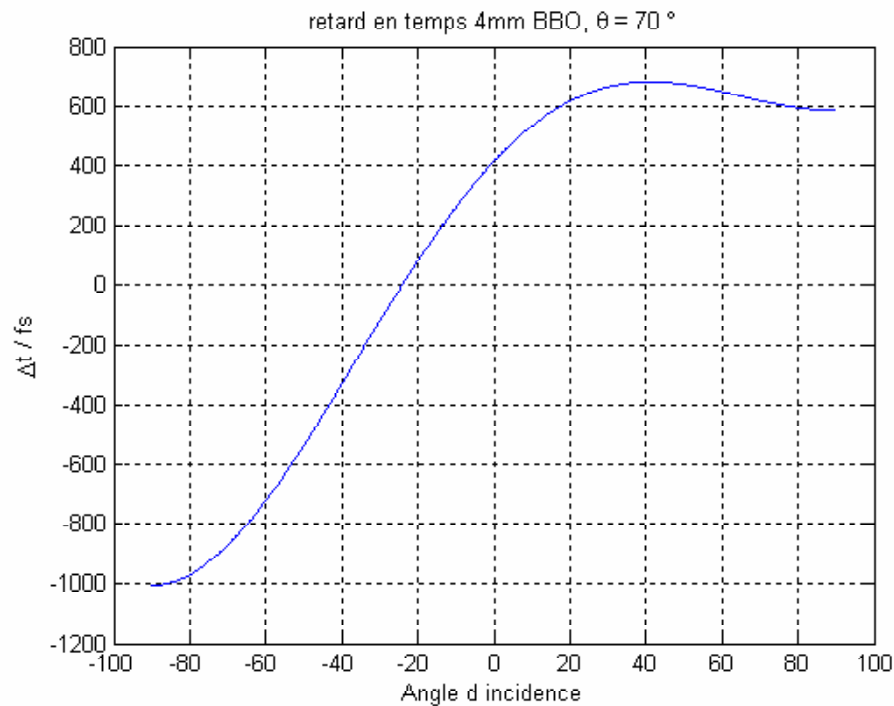


Figure 2.24: Courbe pour une lame de compensation pour le BBO

Ici le BBO est utilisé, mais la lame de compensation peut être faite de n'importe quel matériel fortement biréfringent. Un choix possible qui est: le calcite. Il a la même formulation de la relation de Sellmeier que le BBO, seulement avec d'autres valeurs pour

les coefficients. Comparé au BBO, le calcite a une plus grande biréfringence, qui signifie qu'une lame de compensation de calcite aura une gamme d'accord plus étendue. Mais le seuil de dommages est inférieur que pour le BBO, et la qualité de la surface extérieure ne peut pas être bonne. Voici une courbe d'exemple pour une lame de compensation de calcite.

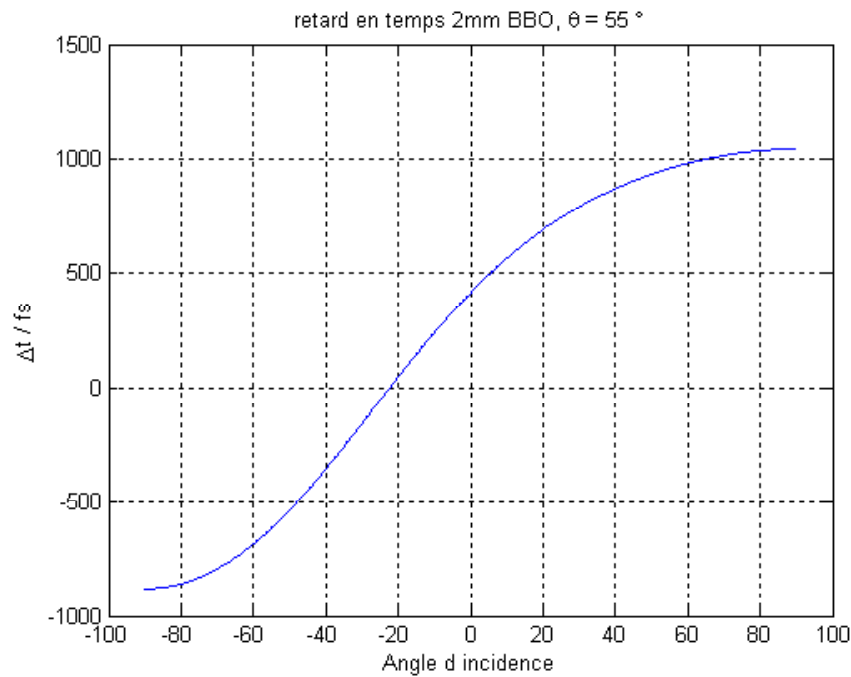


Figure 2.24: Courbe pour une lame de compensation pour le Calcite

## 2.5 Conclusion

En ce basant sur l'onde de second harmonique et l'onde fondamentale et en utilisant la technique de somme de fréquence, cela nous a permis de réaliser la génération du troisième harmonique.

Pour avoir une meilleur efficacité de conversion de fréquence, nous avons utilisé une lame demi onde qui a causée un retard en temps pour la propagation des deux ondes (Onde fondamentale - Onde harmonique deux), pour la correction de ce retard nous avons eu recours à utiliser une lame à vitesse de groupe compensatrice.

**TROISIEME CHAPITRE**

**APPLICATIONS SPECTROSCOPIQUES**

**DE LA TROISIEME HARMONIQUE**

# Chapitre 3

## Quelques applications spectroscopiques de type $\chi^{(3)}$

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre on décrira quelques applications utilisant la spectroscopies de types  $\chi^{(3)}$  ou on commencera par décrire l'effet Kerr optique et le dispositif experimental pour la mesur de la dynamique de cet effet, puis on introduira la spectroscopie RIKES, ensuite on étudiera la techniques de réseaux photoinduits et on terminera par voir la spectroscopie CARS[16].

### 3.2 Effet Kerr optique résolu dans le temps

L'effet Kerr optique est une biréfringence causée par la polarisation électronique et nucléaire des molécules sous l'effet de la lumière. La réponse électronique est essentiellement instantanée, alors que la polarisation nucléaire implique une réorientation des molécules. Lorsque le champ électrique est interrompu, la biréfringence d'origine électronique disparaît instantanément, alors que la décroissance de la biréfringence nucléaire nécessite à nouveau la réorientation moléculaire. Par conséquent, la mesure de la variation tem-

perpendiculaire de la biréfringence d'origine nucléaire permet d'obtenir des informations sur la dynamique des liquides.

Un dispositif expérimental pour la mesure de la dynamique de l'effet Kerr optique est illustré dans la figure (3.1)

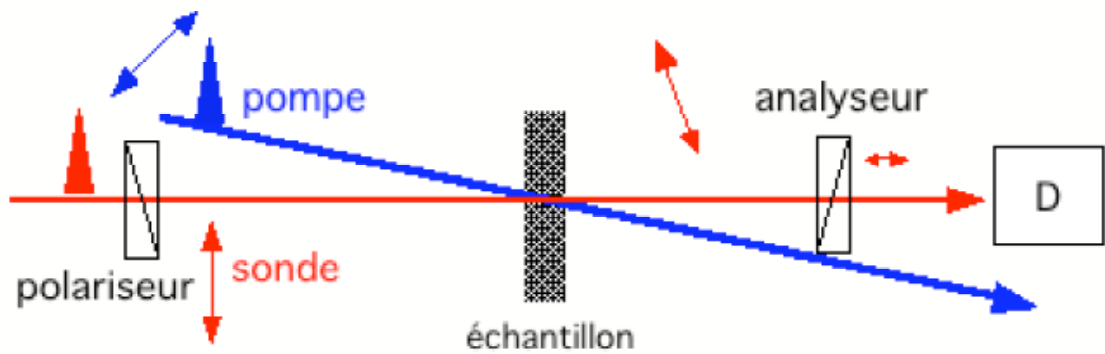


Figure 3.1: principe de mesure de la dynamique de l'effet Kerr optique.

L'échantillon est placé entre deux polariseurs croisés et donc les impulsions sonde n'atteignent pas le détecteur. Au temps 0, l'échantillon est illuminé avec une impulsion polarisée à 45° par rapport au polariseur d'entrée (cf figure (3.2)). Cette impulsion pompe crée une biréfringence, l'indice de réfraction parallèle  $n_{||}$  étant plus grand que celui perpendiculaire  $n_{\perp}$ .

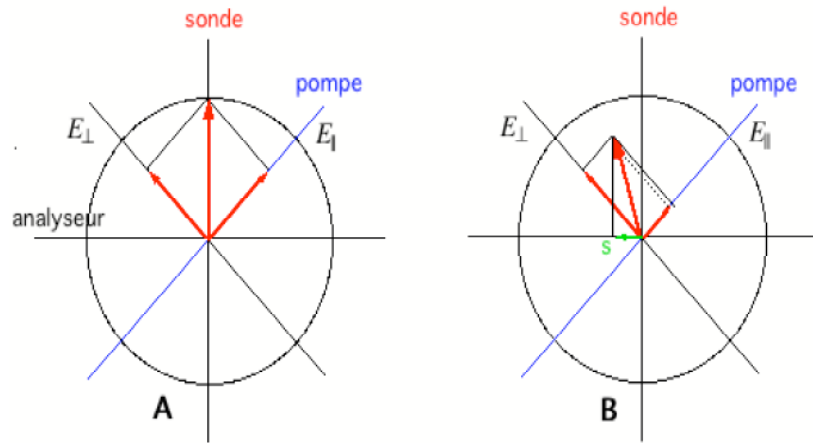


Figure 3.2: Principe de mesure de l'effet Kerr optique.

S'il n'y a pas de biréfringence (A),

la lumière sonde est bloquée par l'analyseur.

En cas de biréfringence (B), la polarisation de la lumière sonde

est légèrement tournée et sa composante parallèle à l'analyseur (S) peut le traverser.

On peut décomposer le champ électrique associé à l'impulsion sonde en composantes parallèles,  $E_{\parallel}$  et perpendiculaires,  $E_{\perp}$ , à la polarisation de l'impulsion pompe. A l'entrée de l'échantillon ces deux composantes sont en phase,  $\Delta\Phi = 0$  (A). Dans l'échantillon biréfringent, chaque composante subit un indice de réfraction différent et se propage donc avec une vitesse de phase différente. A la sortie, ces deux composantes sont déphasées  $\Delta\Phi \neq 0$ , et si on les additionne, on s'aperçoit que la résultante a subi une rotation du plan de polarisation (figure (3.2B)). Cette résultante a maintenant une composante non nulle parallèle à l'analyseur (S) qui peut donc le traverser et atteindre le détecteur.

Le déphasage dû à la birefringence est:

$$\Delta\phi = \frac{\omega}{c} (n_{\parallel} - n_{\perp}) L \quad (3.1)$$

Où  $L$  est l'épaisseur de l'échantillon. L'intensité de la lumière transmise par l'analyseur est:

$$I_T \alpha \sin^2 \left( \frac{\Delta\phi}{2} \right) \quad (3.2)$$

### 3.3 RIKES (Raman Induced Kerr Effect Spectroscopy)

Si on considère l'équation L'expression pour  $\chi^{(3)}$  qui découle de la théorie de perturbation avec une description quantique de la matière contient 48 termes de la forme:

$$\chi_{kijh}^{(3)}(\omega_p + \omega_p + \omega_q + \omega_r, \omega_q, \omega_p) \times \frac{\mu_{lv}^k \mu_{vn}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^h}{[(\omega_{vl} - \omega_p - \omega_q - \omega_r) - i\Gamma_{vl}] [(\omega_{nl} - \omega_p - \omega_q) - i\Gamma_{nl}] [(\omega_{ml} - \omega_p) - i\Gamma_{ml}]} + \dots \quad (3.3)$$

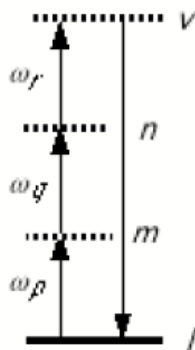


Figure 3.3: schéma d'énergie relatif à l'expression de la susceptibilité  $\chi^{(3)}$

on s'aperçoit que, selon le choix des fréquences des rayons lumineux, par exemple

$$\omega_p + \omega_q + \omega_r = \omega_{vl}$$



Le dénominateur s'annule et la susceptibilité devient infiniment grande. Cela signifie que les énergies coïncident avec un état stationnaire des molécules du matériau. On parle d'exaltation par résonance. La figure (3.4), montre un schéma semblable à la figure(3.3) mais pour l'effet Kerr optique tel que nous l'avons décrit plus haut. Dans ce cas, il n'y a pas de résonance. Par contre, si la différence de fréquence des rayons pompe et sonde correspond à la fréquence de vibration d'un mode actif Raman de la molécule, on obtient le schéma (3.4. (B)). Dans ce cas, il y a résonance et donc exaltation de l'effet Kerr. Cet effet est utilisé en RIKES, où on mesure la biréfringence en fonction de l'écart de fréquence entre les rayons pompe et sonde. Concrètement, un des rayons est à fréquence constante alors que celle de l'autre rayon est balayée. L'écart temporel entre les impulsions pompe et sonde doit être essentiellement nul.

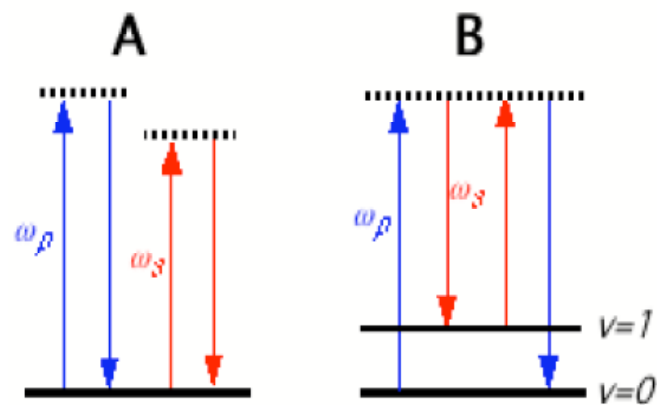


Figure 3.4: Représentation schématique de l'effet Kerr optique non résonant (A) et du RIKES (B).

### 3.4 Techniques de réseaux photoinduits (transient grating)

Les techniques non-linéaires de troisièmes ordre reposent sur l'interaction de quatre ondes. Les méthodes illustrées ci-dessus utilisent deux rayons lumineux et impliquent une double interaction du matériau avec un des rayons. Elles ont par conséquent l'inconvénient de ne pas permettre le contrôle individuel de chaque onde (polarisation, fréquence, direction). Un tel contrôle est toutefois possible avec les techniques de réseaux photoinduits, appelées aussi four-wave-mixing ou holographie en temps réel. Ces techniques peuvent être expliquées en utilisant soit le formalisme de l'holographie soit celui de l'optique non-linéaire.

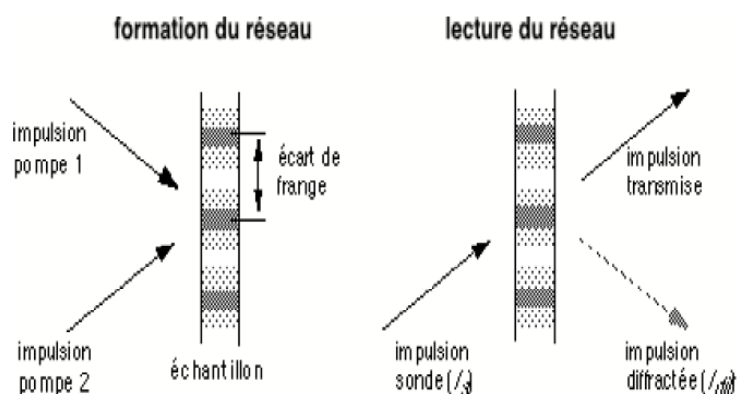


Figure 3.5: principe de la technique des réseaux induits.

Dans le formalisme de l'holographie, on distingue deux étapes (cf. figure (3.5)):

1) Formation du réseau: on excite l'échantillon avec deux impulsions laser en coïncidence temporelle et se croisant sur l'échantillon. Ces deux rayons interfèrent et l'intensité sur l'échantillon est modulée spatialement. S'il y a absorption (cas résonant), il y a une distribution spatiale des populations de molécules à l'état excité et à l'état fondamental. Ceci résulte à son tour en une modulation spatiale des propriétés optiques de l'échantil-

lon. Une distribution périodique de l'absorbance est équivalente en optique à un réseau d'amplitude, alors qu'une telle distribution d'indice de réfraction est équivalente à un réseau de phase. S'il n'y a pas absorption (cas non résonant), il peut y avoir une distribution spatiale de l'indice de réfraction par effet Kerr optique ou par électrostriction.

2) Lecture du réseau: une impulsion laser sonde d'intensité  $I_S$  arrivant sur l'échantillon avec un angle d'incidence égal à l'angle de Bragg,  $\theta_B$ , est partiellement diffractée. L'intensité de la lumière diffractée,  $I_{dif}$ , est une fonction de l'amplitude de la modulation de l'absorbance,  $\Delta A$ , et de l'indice de réfraction,  $\Delta n$ , à la longueur d'onde d'analyse,  $\lambda$ , et au temps  $t$ :

$$\frac{I_{dif}(\lambda, t)}{I_S} \approx \left( \frac{\ln 10 \Delta A(\lambda, t)}{4 \cos \theta_B} \right)^2 + \left( \frac{\pi L \Delta n(\lambda, t)}{\lambda \cos \theta_B} \right)^2 \quad (3.4)$$

La variation d'absorbance est directement liée à la concentration des différentes espèces présentes:

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \Delta C_i(t) \quad (3.5)$$

où  $\varepsilon_i$  est le coefficient d'absorption de l'espèce  $i$  et  $\Delta C_i$  sa variation de concentration photoinduite.

La variation d'indice de réfraction peut avoir différentes origines: variation de la population ( $\Delta n_p$ ), variation de la densité ( $\Delta n_d$ ) et effet Kerr optique ( $\Delta n_{OKE}$ ).

Ces techniques de réseaux photoinduits sont utilisées pour étudier une grande variété de processus dynamiques:

- dynamique de populations: en mesurant  $I_{dif}$  en fonction de  $t$  et de  $\lambda$ , on obtient des informations sur le spectre et la dynamique d'espèces transitoires.
- processus thermiques:  $\Delta n_d$  est principalement dû à l'expansion thermique, consécutive à l'énergie dissipée lors de transitions non-radiatives ou de processus chimiques exothermiques. La mesure de  $\Delta n_d$  peut être considérée comme une calorimétrie résolue dans le temps. On peut également utiliser cette technique pour générer des ondes acoustiques.

- effet Kerr: on peut travailler en conditions non-résonantes et ne mesurer que  $\Delta n_{OKE}$ . En utilisant les polarisations adéquates, il est possible de séparer les contributions électroniques et nucléaires.

### 3.5 Spectroscopie CARS

CARS est l'acronyme de Coherent Anti-Stokes Raman Scattering. La spectroscopie CARS est une spectroscopie vibrationnelle non-linéaire de troisième ordre et est voisine du RIKES. Le schéma d'énergie relatif à ce processus est illustré dans la figure (3.6).

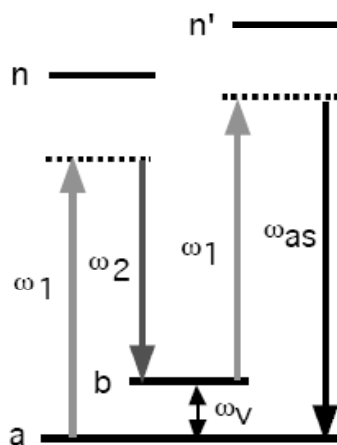


Figure3.6: schéma d'énergie pour le CARS.

Pratiquement, l'échantillon est illuminé avec deux impulsions a  $\omega_1$  et  $\omega_2$  .Si la différence  $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$  correspond a une fréquence de vibration d'un mode actif Raman  $\omega_v$ , un signal a  $\omega_{as} = 2\omega_1 - \omega_2$  est émis.

Dans un modèle de réseaux induit, on peut dire que l'interaction d'une onde a  $\omega_1$  avec une onde a  $\omega_2$  résulte en une figure d'interférence non stationnaire (réseau mouvant, cf. figure (3.7)) avec une fréquence de battement  $\Omega = \omega_1 - \omega_2$  .Si cette fréquence correspond a la fréquence d'un mode Raman, le champ électrique mouvant entraîne de façon cohérente le mouvement de vibration des molécules. En d'autres termes, toutes les molécules vibrent

en phase, d'où le terme cohérent. Ce mouvement cohérent crée une modulation de l'indice de réfraction à la fréquence  $\omega_v$ . Un second rayon à  $\omega_1$  sondant ce réseau mouvant est diffracté dans une direction bien définie et sa fréquence est déplacée à  $\omega_1 \pm \omega_v$ , le rayon à  $\omega_1 + \omega_v$  étant le signal CARS.

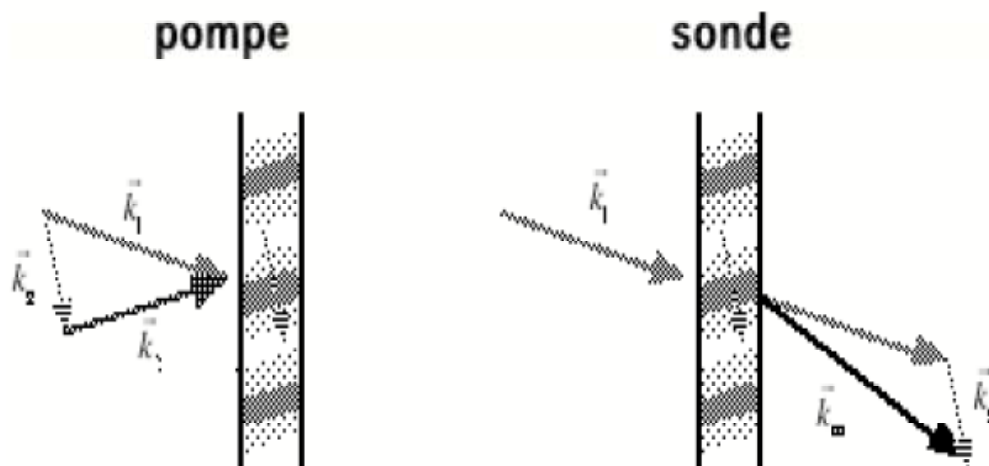


Figure 3.7: spectroscopie CARS dans le formalisme des réseaux induits.

La Figure (3.8) montre quelques géométries possibles.

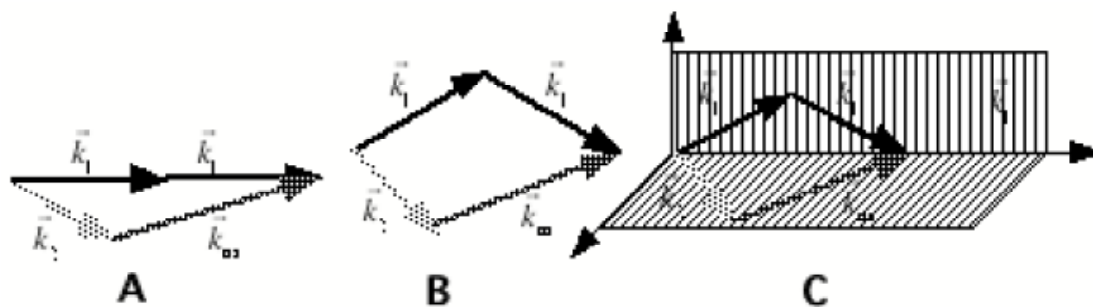


Figure 3.8: géométries CARS:

A) cas général,

B) géométrie fourwave mixing

C) géométrie BOXCARS.

Pour obtenir un spectre CARS, on mesure l'intensité du signal en fonction de  $\omega_1 - \omega_2$

Les avantages du CARS sur la spectroscopie Raman linéaire sont:

- l'intensité CARS est beaucoup plus grande et le signal se propage dans une direction précise. Par conséquent, la luminosité est plus élevée d'un facteur  $10^5$ - $10^{10}$ .

- si on travaille en mode de résonance électronique, le CARS n'est pas perturbé par la fluorescence de l'échantillon.

### **3.6 conclusion**

Nous avons vu ici que quelques exemples de méthodes spectroscopiques du type  $\chi^{(3)}$

Si on considère que ces techniques impliquent l'interaction de quatre ondes, on réalise la variété d'expériences possibles. On peut non seulement varier les fréquences et les polarisations, mais également le moment et la durée de l'interaction de chacune des ondes avec le matériau.

## **Conclusion Générale.**

# Conclusion générale

Notre travail a été consacré à l'étude de l'interaction d'une impulsion de fréquence avec un cristal non linéaire.

En se basant sur la technique de la génération de second harmonique et la génération Somme de fréquence, cela nous a permis d'obtenir les résultats suivants:

- Réalisation de la génération de la troisième harmonique, qui est une réponse non linéaire d'un matériau de susceptibilité d'ordre  $\chi^{(3)}$ .

- Pour avoir une meilleure efficacité de conversion, le choix du matériau et le respect du type de condition d'accord de phase sont essentiels.

- L'amélioration de conversion de fréquence peut être réalisée en utilisant une lame demi onde.

- L'utilisation de la vitesse de groupe d'une lame compensatrice permet de corriger le retard en temps entre l'onde fondamentale et l'onde de second harmonique.

Enfin les travaux réalisés dans ce mémoire ont ouvert une porte de recherche qui mérite à notre avis d'être approfondie en particulier:

- La réalisation de la génération de troisième harmonique en utilisant un accord de phase de type II.

- L'origine de la variation de l'indice de réfraction en étudiant la dynamique de population ( $\Delta np$ ) pour avoir des informations sur le spectre de la dynamique d'espèces tran-



sitoires.

- L'étude du processus thermique en mesurant la variation de la densité de la densité ( $\Delta nd$ )

# Bibliographie

- [1] **Boyd, R.W**, **Nonlinear Optics**. 1992, New York: Academic Press.
- [2] **Elisabeth Reino**: (2002), Les oxoborates de calcium et de lanthanide,  $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$  (Ln = Gd, Y, La) :Synthèse et recherche d'angles d'accord de phase non critique pour la conversion de fréquence de longueurs d'onde Laser spécifiques.
- [3] **M. Born, E. Wolf**: (1980), Principales of Optics., electromagnetic theory of propagation, interférence and diffraction of light."6th Edition, Cambridge University Press
- [4] **C. Sauteret**: (2005), Architecture des lasers et structure amplificatrice;« Lasers et fusion inertielle contrôlée ».Ecole pré doctorale
- [5] **Shen, Y.R.**, The Principles of Nonlinear Optics, ed. W.c. library. 2002, New York: John Wiley.
- [6] **Burland, D.M.**, Special Issue on Optical Nonlinearities in Chemistry. Chemical Reviews, 1994. 94(1)
- [7] **Franken, P.A., Weinreich, G., Peters, C.W.**, and Hill, A.E., Generation of Optical
- [8] **Zyss, J. and Ledoux, I.**, Molécules organiques et traitement optiques. L'écho des recherches, 1987. 127: p. 19-30.

- [9] **Ledoux, I., Pinsard-Levenson, R., and Zyss, J.**, Matériaux organiques pour les réseaux de communications optiques: de la molécule aux composants. L'écho des recherches, 1995. 162: p. 35-48.
- [10] **Nalwa, H.S. and Miyata, S.**, eds. Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. 1997, CRC Press: Boca Raton.
- [11] **Zyss, J. and Chemla, D.S.**, eds. NonLinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Vol. Vol 1 et Vol 2. 1987, Academic Press: Orlando.
- [12] **C.Kittel**, physique de l'état solide, Dunod, Paris, 7 édition , 1998.
- [13] **Kheireddine Baba Ahmed** (1999), Génération de la second harmonique dans un milieu non linéaire, Mémoire De DES Présenté a L'université De Tlemcen.
- [14] **Olivier Saut** (2003), Etude Numérique des Non Linéarités D'un Cristal par Résolution Des equations De Maxwell-bloch, Thèse de Doctorat De L'institut National des Sciences Appliquées, Présentée A L'Université De Toulouse.
- [15] **Lekner, J.** Reflection and refraction by uniaxial crystals, J Phys: Condes Matter, 3 (1991) 6121 6133
- [16] **Eric Vauthey**, Petite introduction à la spectroscopie optique non-linéaire, Département de Chimie-Physique de l'Université de Genève, 30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4