

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Thierry CARDINAL**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

PROPRIETES OPTIQUES NON LINEAIRES DES VERRES BOROPHOSPHATES DE TITANE OU DE NIOBIUM

Soutenue le : 7 janvier 1997

Après avis de :

M. J. P. Boilot Professeur
M. J. Lucas Professeur

Devant la commission d'examen formée de :

M. F. Auzel Ingénieur
M. A. Ducasse Professeur
M. L. Ducasse Directeur de recherche
M. J. Etourneau Professeur
M^{me} E. Fargin Maître de conférences
M. G. Le Flem Directeur de recherche
M. L. Sarger Professeur

*A mes Parents
A mon Frère*

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux de l'Université Bordeaux I dans le cadre d'une collaboration avec le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à monsieur Jean Etourneau, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour l'accueil qui m'a été réservé à l'ICMCB et pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à messieurs les rapporteurs, messieurs Jean Pierre Boilot et Jacques Lucas pour avoir accepté de juger ce travail. Je tiens également à remercier monsieur François Auzel pour sa participation active au jury de cette thèse.

Je remercie monsieur Gilles Le Flem pour avoir suivi avec enthousiasme ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour le temps qu'il m'a consacré et pour les nombreuses discussions que nous avons eu. J'ai beaucoup apprécié la richesse de sa culture scientifique et sa bonne humeur communicative.

Je remercie Evelyne Fargin pour m'avoir guidé au cours de ces dernières années. Je lui suis particulièrement reconnaissant d'avoir su me communiquer sa passion pour la recherche scientifique. Je lui voue une réelle admiration pour son dynamisme, sa disponibilité et ses qualités humaines. Merci Evelyne.

Je voudrais remercier également

L'équipe du CPMOH, Frédéric Adamietz, Sylvie Le Boiteux, Lionel Canioni, André Ducasse, Laurent Sarger, Patricia Seconds pour leur motivation à toute épreuve.

Laurent Ducasse et Antoine Villesuzanne pour leurs aides sur les calculs ab initio.

Michel Couzi pour l'enregistrement des spectres Raman et sa disponibilité.

Bertrand Guillaume et l'ensemble de l'atelier pour leur aide technique

Le laboratoire du LURE pour l'enregistrement des spectres d'absorption X.

Toutes les personnes de L'ICMCB qui m'ont apporté leur aide et en particulier celles qui font parti ou qui ont fait parti du groupe Le Flem-Fouassier.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué à leur manière à l'aboutissement de ce travail, de Brest, Limoges et bien sur Bordeaux. Je ne saurais oublier Simone.

Introduction	1
--------------------	---

CHAPITRE I :

INTRODUCTION A L'OPTIQUE NON LINEAIRE DANS LES VERRES

<u>I.1 OPTIQUE NON LINEAIRE HORS RESONANCE</u>	5
I.1.1 Réponse optique d'un matériau	5
I.1.2 Origine microscopique des phénomènes non linéaires	7
I.1.3 Polarisation macroscopique induite par une onde optique	9
I.1.4 Notion de champ électrique local	10
I.1.5 Expression de la polarisation macroscopique dans les milieux non polaires	11
I.1.6 Les effets non linéaires sur la propagation dans le milieu	13
I.1.7 Dispersion de la susceptibilité d'ordre trois	15
I.1.8 Différents cas de mélange à quatre ondes	15
I.1.9 L'effet Kerr optique	16
I.1.9.1 Origine de la variation d'indice dans un milieu isotrope soumis à un faisceau intense	17
I.1.9.2 Relation entre la susceptibilité d'ordre trois et l'indice non linéaire	18
I.1.10 Perspectives d'application de ces matériaux non linéaires	21
I.1.10.1 Compression d'impulsions et propagation soliton	22
I.1.10.2 Commutation optique	24
<u>I.2 MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE</u>	26
I.2.1 Sélection des matériaux présentant de fortes non linéarités de troisième ordre	26
I.2.2 Les matériaux vitreux	28
I.2.2.1 Approche de l'état vitreux	28
I.2.2.2 Etat des connaissances sur les verres non linéaires	29
I.2.2.3 Choix des matériaux	34
Annexe I-A Champ local de Lorentz et susceptibilités	39

Annexe I-B Approche quantique de la réponse optique non linéaire hors résonance.....	43
Annexe I-C Ecriture de l'indice non linéaire et du $\chi^{(3)}$	49
Références bibliographiques du chapitre I.....	53

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<u>II.1 FOUR HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE</u>	55
II.1.1 Position du problème.....	55
II.1.2 Four haute température sous atmosphère d'oxygène.....	55
II.1.3 Mode opératoire.....	57
<u>II.2 ANALYSE XAFS (X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE)</u>	59
II.2.1 Description du spectre XAFS au seuil K d'un élément.....	59
II.2.2 Description des phénomènes physiques.....	60
II.2.3 Formulation théorique du signal EXAFS.....	62
II.2.4 Principe d'analyse EXAFS.....	63
II.2.5 Aspect expérimental.....	64
II.2.6 Traitement du signal.....	66
II.2.6.1 Extraction et traitement du signal XANES.....	66
II.2.6.2 Extraction et traitement du signal EXAFS.....	67
<u>II.3 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE MESURE DE LA NON LINEARITE DANS LES</u>	
<u>MILIEUX ISOTROPES</u>	71
II.3.1 Choix de la grandeur représentative.....	71
II.3.1.1 Influence des conditions expérimentales sur l'indice non linéaire et le $\chi^{(3)}$	72
II.3.1.2 $\chi^{(3)}$ et fréquences des champs électriques.....	73

II.3.1.3 $\chi^{(3)}$ _{XXXX} et système d'unité.....	74
II.3.2 Principales techniques de mesure	74
II.3.2.1 1er groupe de techniques : Analyse de l'amplitude de l'onde non linéaire	75
II.3.2.2 2nd groupe de technique : Analyse de la phase de l'onde non linéaire	79
II.3.2.3 Discussion	80
II.3.3 Choix de la technique de mesure	80
II.3.3.1 Principe de l'interféromètre de Mach Zehnder	81
II.3.3.2 Interféromètre de Mach Zehnder modifié	83
II.3.3.3 Analyse théorique du signal.....	84
II.3.4 Conclusion : comparaison des valeurs de $\chi^{(3)}$_{XXXX} obtenues par différentes techniques ...	90
II.3.4.1 Cas du verre SiO ₂	90
II.3.4.2 Cas du verre commercial SF59.....	91
II.3.5 Mesure de l'effet thermique	92
II.3.6 Mesure de l'indice linéaire	93
Annexe II Interféromètre de Mach Zehnder modifié pour la mesure du $\chi^{(3)}$	95
Références bibliographiques du chapitre II.....	101

CHAPITRE III :

CARACTERISATION DES VERRES BOROPHOSPHATES

DE TITANE OU DE NIOBIUM

<u>III.1 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE</u>	103
III.1.1 Compositions.....	103
III.1.2 Analyse thermique	104
III.1.3 Masse volumique	105

<u>III.2 PROPRIETES OPTIQUES</u>	107
III.2.1 Indice linéaire	107
III.2.2 Spectrophotométrie	109
III.2.3 Susceptibilité non linéaire	114
III.2.4 Originalité des verres borophosphates de titane ou de niobium	116
III.2.5 Mesure de l'effet thermique	117
III.2.6 Facteur de mérite	118
<u>III.3 CONCLUSION</u>	119
Références bibliographiques du chapitre III	121

CHAPITRE IV :
ANALYSE STRUCTURALE

<u>IV.1 MATRICE BOROPHOSPHATE</u>	124
<u>IV.2 ETUDE STRUCTURALE DE VERRES COMPORTANT DU TiO₂</u>	126
IV.2.1 Spectrométrie d'absorption X	127
IV.2.1.1 Composés de référence	127
IV.2.1.2 Traitement et analyse du signal XAFS	128
A-XANES	128
B-EXAFS	131
C-Discussion	138
IV.2.2 Analyse par spectrométrie Raman	140
IV.2.2.1 Bibliographie	140
A-Coordination du titane IV dans les oxydes cristallisés	140
B-Coordination du titane IV dans les verres	143

IV.2.2.2 Analyse des spectres Expérimentaux.....	144
A-Verre de référence $0.25\text{K}_2\text{O}-0.25\text{TiO}_2-0.5\text{SiO}_2$	144
B-Verres borophosphates de titane.....	144
C-Verre $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{TiO}_2-0.5\text{SiO}_2$	147
IV.2.3 Particularités structurales des verres borophosphates de titane.....	148
IV.2.4 Conclusion structurale des verres de titane	150
<u>V.3 ETUDE STRUCTURALE DE VERRES COMPORTANT DU Nb_2O_5</u>.....	151
IV.3.1 Spectrométrie RAMAN des verres de niobium	151
IV.3.1.1 Analyse bibliographique des cristaux	152
IV.3.1.2 Spectres RAMAN expérimentaux.....	154
A-Verres borophosphates de niobium.....	154
B-Verres silicates de niobium.....	157
IV.3.1.3 Conclusion	158
IV.3.2 EXAFS des verres de niobium	158
IV.3.2.1 Verres borophosphates de niobium.....	159
IV.3.2.2 Verre $0.17\text{K}_2\text{O}-0.17\text{Nb}_2\text{O}_5-0.66\text{SiO}_2$	171
IV.3.3 Conclusion structurale des verres de niobium	173
<u>V.4 CONCLUSION</u>	175
Références bibliographiques du chapitre IV.....	177

CHAPITRE V :

MODELISATION

<u>V.1 MODELE SEMI-EMPIRIQUE</u>	181
V.1.1 Modèle semi-empirique de M. E. Lines	182
V.1.1.1 Système à deux niveaux.....	182

V.1.1.2 Système à trois niveaux	189
V.1.2 Application du modèle de Lines aux verres de titane et de niobium	192
V.1.2.1 Calcul de l'indice linéaire macroscopique des verres borophosphates	194
V.1.2.2 Calcul de $\chi^{(3)}$ macroscopique des verres borophosphates et silicates	198
V.1.2.3 Commentaire des résultats	200
A-Verres de titane	200
B-Verres de niobium	203
V.1.2.4 Facteur de champ local	204
V.1.3 Conclusion	205
<u>V.2 APPROCHE AB INITIO DES VERRES DE TITANE</u>	207
V.2.1 Approximation Orbitale	207
V.2.2 Approximation de Born Oppenheimer	208
V.2.3 Méthode Hartree Fock et champ self consistant	209
V.2.3.1 Equations de Hartree-Fock	209
V.2.3.2 Méthode SCF	211
V.2.3.3 Equations de Roothaan	212
V.2.4 Limitation du calcul Hartree-Fock	216
V.2.5 Polarisabilité	217
V.2.6 L'oxyde de titane	217
V.2.6.1 Description de la base utilisée	218
V.2.6.2 Description des entités choisies	220
V.2.6.3 Validation des orbitales atomiques et des entités sélectionnées	221
V.2.6.4 Polarisabilité	224
V.2.7 Conclusion	226
Annexe V Equations de Hartree Fock	227
Références bibliographiques du chapitre V	229
Conclusion générale	231

INTRODUCTION

Avec le développement du transport de l'information, l'optique s'impose comme le principal vecteur de communication et de traitement des données. En effet, l'onde optique a l'intérêt d'offrir des temps de propagation et de commutation extrêmement courts et d'être très peu sensible aux perturbations apportées par les champs électrique et magnétique extérieurs. Cependant bien que la supériorité des systèmes photoniques face aux systèmes électroniques soit admise, de nombreux obstacles s'opposent encore à un développement industriel de l'optique qui soit compétitif avec l'électronique.

Le fibrage de la silice pour le transport passif de l'information a connu un développement considérable depuis les premiers travaux de Kao et Hockam en 1966. Cette technologie est aujourd'hui au point, et les résultats exceptionnels obtenus permettent de générer des guides à haute capacité d'informations avec une distorsion et une atténuation limitée du signal. Cependant des problèmes subsistent. La dispersion de l'indice de réfraction, intrinsèque à la fibre, provoque pour de grandes distances parcourues une détérioration du signal qui nécessite l'installation de relais pour sa restauration.

Par ailleurs, la réalisation de commutateurs optiques, qui permettent de diviser par 100 les temps de réponse des systèmes électroniques actuels, reste une curiosité de laboratoire. Les composants sont en général volumineux et leurs caractéristiques physiques ne sont pas suffisantes pour que le produit soit commercialisé.

Ces différents problèmes rencontrés trouvent actuellement une solution grâce aux progrès de la technologie laser impulsionnelle permettant d'obtenir des puissances crêtes entre 50 et 100 KWatt et à la découverte de matériaux capables de donner des réponses optiques non linéaires comme par exemple **une variation notable de l'indice de réfraction avec l'intensité du faisceau lumineux** (effet Kerr optique). Un matériau présentant une telle propriété peut donc être un bon candidat pour l'élaboration de commutateurs optiques à condition qu'ils soient totalement **transparents dans le domaine de longueur d'onde utile**, soit par exemple autour de $1,5\mu\text{m}$ pour les télécommunications. D'autre part **l'élaboration puis la mise en forme ne doivent pas poser de problèmes techniques particuliers**. Il ressort de précédentes recherches portant sur ces matériaux que les oxydes vitreux donnent le meilleur compromis quant à ces différentes propriétés.

Ce travail s'intègre dans un programme de recherche commun entre deux laboratoires Bordelais l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) et le CPMOH (Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne) concernant la recherche et l'élaboration de nouveaux verres susceptibles d'être de bons candidats pour la commutation optique, la propagation soliton, ainsi que la réalisation d'un système qui fonctionne à l'échelle du laboratoire. L'ICMCB est chargé plus spécifiquement de la synthèse de nouveaux matériaux et de leur mise en forme, le fibrage ou la réalisation de systèmes optiques plans type guide d'onde. Le CPMOH est chargé de la caractérisation optique non linéaire et de la mise au point du montage de commutation optique. Tout au début de ce programme, ce travail porte sur la recherche et la caractérisation de nouveaux matériaux. Le système vitreux que nous avons sélectionné est $(1 - x)(0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 0.95\text{NaPO}_3) (x \text{TiO}_2 \text{ ou } x \text{Nb}_2\text{O}_5)$ dans lequel les oxydes de titane ou de niobium, réputés non linéaires, ont été introduits en fortes proportions. Ces matériaux ont été caractérisés du point de vue optique et thermique.

Une corrélation entre les propriétés optiques des verres et la structure locale autour de l'ion de transition, à partir de l'analyse des spectres d'absorption X et RAMAN de ces matériaux, a ensuite été entreprise. Cette étude a pour but de comprendre l'origine des phénomènes non linéaires et d'expliquer les différences de comportement observées dans le cas de la matrice borophosphate par rapport à des matrices silicates présentant la même concentration d'ions de transition. Un modèle semi-empirique basé sur les travaux de M. E. Lines concernant la réponse optique des cristaux est proposé. Conjointement des calculs ab initio ont été menés dans le cas des verres de titane et les résultats ont été confrontés au modèle semi-empirique.

Ce mémoire se décompose en cinq chapitres.

- Le premier chapitre, après une présentation des phénomènes non linéaires dans les milieux vitreux et le positionnement du formalisme utilisé, justifie le choix des matériaux adoptés.
- Le deuxième chapitre traite des principales techniques expérimentales utilisées :
 - l'élaboration de milieux vitreux sous atmosphère d'oxygène.
 - le dispositif d'absorption X et la description du traitement des données.
 - la description de la mesure de non linéarité optique avec une critique relative aux valeurs publiées pour d'autres matériaux.

- Le troisième chapitre rassemble tous les résultats des caractérisations physico-chimiques et optiques réalisées sur les verres étudiés.
- Une étude structurale à partir de spectres d'absorption X et Raman est développée au quatrième chapitre afin de déterminer l'environnement local des ions de transition dans les verres étudiés.
- Le dernier chapitre a pour but de modéliser et d'éclairer les mécanismes de la réponse optique à partir de la connaissance de l'environnement autour de l'ion de transition. Il comporte deux parties distinctes basées sur les résultats structuraux et les mesures de non linéarités. La première partie expose un modèle semi-empirique basé sur la réponse de l'orbitale de liaison à une onde optique. La deuxième partie constitue une approche *ab initio* originale de la polarisabilité pour les sites oxygénés du titane. Elle permet de valider l'approche semi-empirique et de mettre l'accent sur l'origine de la non linéarité dans nos matériaux.

CHAPITRE I :

INTRODUCTION À L'OPTIQUE NON LINÉAIRE
DANS LES VERRES

I.1. OPTIQUE NON LINEAIRE HORS RESONANCE

I.1.1. Réponse optique d'un matériau

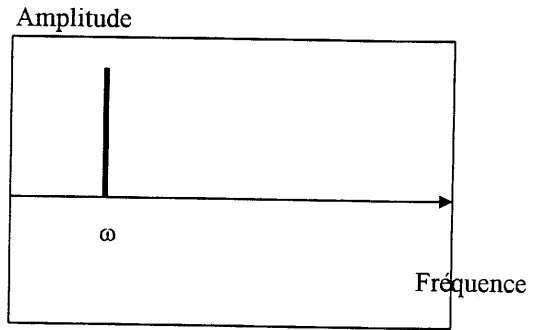
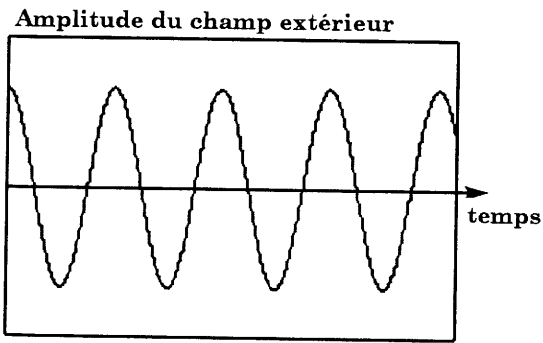
Les propriétés optiques d'un matériau sont révélées par l'interaction onde-matière. L'onde optique est représentée comme l'association de deux champs orthogonaux, électrique et magnétique reliés par les lois d'électromagnétisme (équations de Maxwell), se propageant dans la direction de l'axe perpendiculaire au plan formé par les vecteurs associés. Ces champs varient sinusoidalement dans le domaine des fréquences optiques (10^{13} - 10^{17} Hz). Pour l'étude proposée ici, seule est retenue l'action du champ électrique sur le matériau, l'action du champ magnétique étant considérée comme négligeable.

Si un matériau est traversé par une onde optique de faible intensité, sa réponse optique sera considérée linéaire et le signal sera donc directement proportionnel à l'amplitude du champ électrique extérieur. Dans le cas d'écoulement d'un matériau soumis à un champ électromagnétique extérieur monochromatique de fréquence ω , la réponse spectrale non résonante du matériau sera alors similaire au spectre d'excitation (fig I-1).

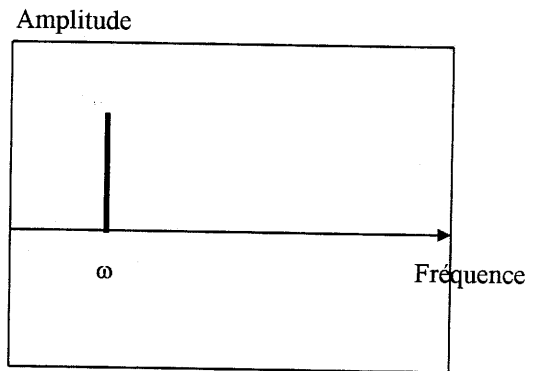
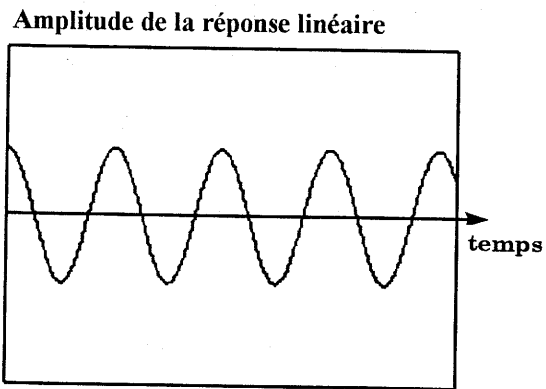
Au contraire la réponse d'un milieu traversé par une onde optique de forte intensité n'aura pas la même allure que celle de l'onde excitatrice. Au signal linéaire se superpose un signal non linéaire qui amène une distorsion du signal. En reprenant le cas d'écoulement précédent, il va apparaître une réponse non linéaire oscillant non seulement à la fréquence ω mais également à des fréquences multiples de ω , c'est le phénomène de génération d'harmonique (fig I-1). Ceci peut se modéliser, en première approximation, en écrivant la réponse comme un développement en puissance de l'amplitude du champ extérieur.

Une des manières d'aborder les phénomènes non linéaires dans un matériau est de tenter d'en comprendre l'origine microscopique afin d'établir le comportement macroscopique du milieu.

Signal et spectre fréquentiel de l'onde excitatrice monochromatique



Signal et spectre fréquentiel de la réponse linéaire



Signal et spectre fréquentiel de la réponse non linéaire

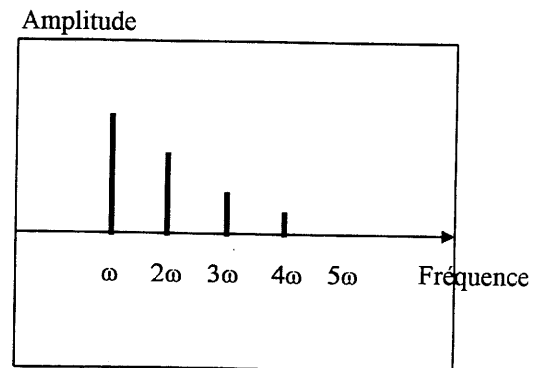
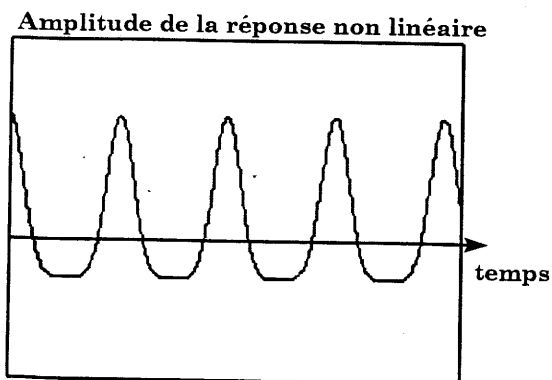


fig I-1 Réponse linéaire et non linéaire d'un matériau soumis à une onde monochromatique

I.1.2. Origine microscopique des phénomènes non linéaires

L'image couramment utilisée pour expliquer le phénomène est celle d'une assemblée de charges (électrons, noyaux ou ions) se déplaçant lors de l'application d'un champ électrique.

Dans les milieux conducteurs, certaines particules chargées dites "libres" peuvent alors donner naissance à un courant électrique.

Dans les diélectriques parfaits non polaires, catégorie à laquelle appartiennent les verres, toutes les charges sont liées. Les liens (liaisons chimiques) sont déformables. Ainsi, lorsqu'un milieu est placé dans le champ électrique associé à l'onde électromagnétique, les charges positives (noyaux des atomes) se déplacent dans le sens du champ tandis que les charges négatives (électrons) se déplacent en sens inverse.

Dans le cas d'une molécule non polaire, le barycentre A de la charge négative $-q$ (nuage électronique) coïncide avec le barycentre B de la charge positive q avant l'application du champ électrique. Lorsque celui-ci est appliqué, il sépare ces barycentres, de telle sorte que, loin de la molécule, celle-ci apparaît comme un petit dipôle : c'est le phénomène de **polarisation induite** illustré à la figure I-2.

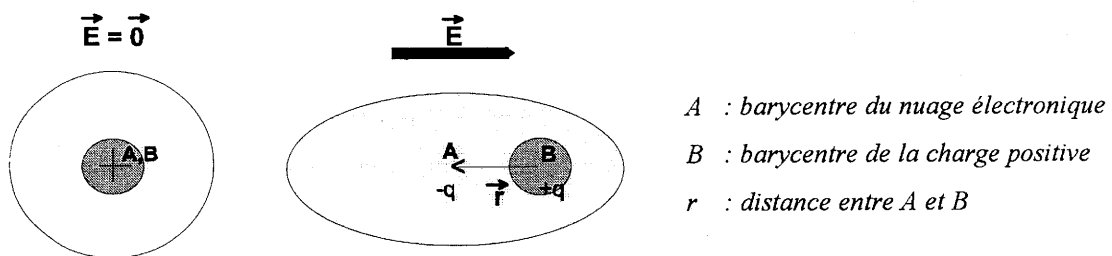


fig I-2 Polarisation induite microscopique

Le dipôle microscopique peut être défini par son vecteur polarisation :

$$\vec{p} = -q\vec{r} \qquad \text{I-1}$$

La masse des électrons étant très inférieure à celle des charges positives, seul le déplacement des premiers est significatif pour des fréquences optiques élevées (domaine des longueurs d'onde du visible). L'approximation de Born Oppenheimer permet de considérer les noyaux immobiles. Par conséquent, une onde optique déformera essentiellement les nuages électroniques.

Dans le cas où la réponse du matériau est linéaire, les déplacements de l'électron sont faibles et il est possible de les décrire par un modèle type oscillateur harmonique qui assimile le dipôle induit à un ressort de constante de raideur k reliant l'électron à la charge positive. L'énergie potentielle $U(r)$ associée peut être alors décrite par une parabole (fig I-3) fonction du déplacement r de l'électron par rapport à sa position d'équilibre selon la relation :

$$U(r) = kr^2/2$$

I-2

Pour la réponse linéaire, ce modèle revient à approximer le fond du puit de potentiel.

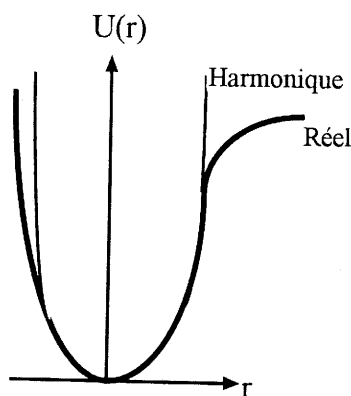


fig I-3 Energie potentielle de l'oscillateur

Cependant la "force de rappel du ressort" ne peut pas être considérée linéaire pour des déplacements importants c'est à dire pour des champs électriques de l'ordre des forces de cohésion atomique (10^6 V/m). Dans l'expression de l'énergie potentielle réelle l'anharmonicité se traduit donc par l'introduction de termes supplémentaires fonction de r .

Il en résulte que lors de la résolution de l'équation du mouvement de l'électron en présence du champ, il apparaît, outre la réponse $r^{(1)}$ qui induit une polarisation linéaire en fonction du champ, des termes de développement d'ordre supérieur $r^{(2)}$, $r^{(3)}$... qui ne correspondent plus à une polarisation linéaire avec le champ :

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} + r^{(3)} + \dots$$

(Les termes $r^{(n)}$ sont fonctions du temps)

Ainsi, la polarisation p n'est plus simplement proportionnelle au champ vu par l'électron mais se développe comme une série en fonction du champ électrique local.

La relation simplifiée couramment utilisée est la suivante :

$$p = -er^{(1)} - er^{(2)} - er^{(3)} + \dots \quad \text{I-3}$$

$$p = \alpha E_{loc} + \beta E_{loc} E_{loc} / 2 + \gamma E_{loc} E_{loc} E_{loc} / 6 + \dots \quad \text{I-4}$$

$-e$: charge de l'électron

$r^{(n)}$: déplacement de l'électron à l'ordre n

α : polarisabilité

β, γ : hyperpolarisabilité d'ordre deux et trois

E_{loc} : champ électrique local

Le champ électrique intervenant dans cette relation n'est pas toujours égal au champ extérieur appliqué d'où la dénomination de champ électrique local que nous expliciterons au § I-1.4. Remarquons par ailleurs que les grandeurs observées par l'expérimentateur sont macroscopiques.

I.1.3. Polarisation macroscopique induite par une onde optique

Tout solide contient un très grand nombre de molécules. Placé dans un champ électrique un milieu non polaire va se comporter comme une distribution volumique de dipôles induits microscopiques. Nous pourrions donc le caractériser par un moment dipolaire volumique \vec{P} macroscopique appelé **polarisation** du milieu.

Cette grandeur peut être, comme le vecteur polarisation microscopique, directement reliée au champ électrique extérieur et développée pour chaque composante comme une série de puissance de celui-ci :

(dans un souci de simplicité nous considérerons la réponse du matériau instantanée, ce qui s'avérera parfaitement justifié dans le cas de la réponse hors résonance indépendante du temps de type électronique)

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad \text{I-5}$$

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \underbrace{\chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots}_{\vec{P}^{nl}} \quad \text{I-6}$$

$\chi^{(n)}$: tenseur de la fonction de réponse de rang $n+1$ dans l'espace direct (Hellwarth 1977).

Dans cette expression le champ électrique \vec{E} est le champ macroscopique extérieur appliqué au milieu. Le premier terme $\chi^{(1)}\vec{E}$ représente la polarisation linéaire, les autres termes constituent la partie non linéaire. On peut considérer que lorsque le champ électrique atteint des valeurs de l'ordre de 10^6 V/m les termes non linéaires ne peuvent plus être négligés.

I.1.4. Notion de champ électrique local

L'objectif est de relier la propriété macroscopique observée à la perturbation subie au niveau microscopique par le milieu. Pour un milieu dilué ou pouvant être considéré comme tel, le problème est résolu simplement. Les entités microscopiques étant supposées sans interactions mutuelles, le champ électrique local peut être considéré égal au champ électrique macroscopique appliqué \vec{E} . Il suffit alors de sommer les différentes contributions des dipôles microscopiques. Le vecteur polarisation \vec{P} par unité de volume s'écrit donc comme :

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (N \text{ représente le nombre de dipôles par unité de volume}) \quad \text{I-7}$$

Pour les milieux condensés la situation est différente, les dipôles ne sont plus indépendants mais interagissent entre eux. Le champ vu par chacun n'est plus simplement le champ \vec{E} externe mais un **champ effectif local** combinaison du champ \vec{E} macroscopique et du champ créé par les dipôles voisins.

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \vec{E}_{dipôles} \quad \text{I-8}$$

Pour rendre compte de ce phénomène à l'échelle macroscopique, on introduit généralement un terme correctif devant l'expression du champ extérieur traduisant l'existence de ce champ effectif local (annexe I-A). Le calcul de champ local est un problème complexe dont la solution n'a pu être trouvée que dans des cas très simples. Quelques approches empiriques sont proposées.

Dans le cas des matériaux **non polaires isotropes et homogènes** une bonne approximation de ce champ local est en général obtenue à l'aide du **champ local de Lorentz**. Pour calculer le champ local \vec{E}_{local} agissant sur un dipôle dans le diélectrique, Lorentz admet que celui-ci se

trouve au centre d'une sphère vide microscopique entourée d'un diélectrique continu. La solution de ce problème s'obtient en superposant la solution correspondant à une cavité sphérique creuse dans un diélectrique infini dans lequel le champ est uniforme à grande distance et celle correspondant à un dipôle placé au centre de cette même cavité sphérique creuse pour laquelle le champ est nul à grande distance.

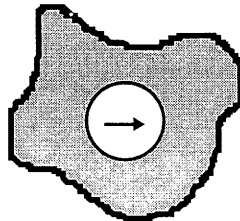


fig I-4 Modélisation de Lorentz d'un matériau non polaire isotrope et homogène pour le calcul du champ local

L'expression du champ local de Lorentz est alors :

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{Butcher 1990}) \quad \text{I-9}$$

I.1.5. Expression de la polarisation macroscopique dans les milieux non polaires

Les verres sont des milieux isotropes du point de vue des propriétés physiques et donc optiques. De plus ces matériaux peuvent être considérés comme des diélectriques parfaits. La partie linéaire de la polarisation macroscopique $\chi^{(1)}$ se réduit donc à une matrice 3*3 diagonale dans le repère principal avec tous ses termes égaux. D'autre part, l'isotropie impliquant la centrosymétrie, les termes non linéaires ont une propriété importante : toutes les contributions du second ordre s'annulent et donc les fonctions de réponse paires en particulier d'ordre deux ($\chi^{(2)}$) seront nulles. Les premières non linéarités attendues auront donc pour origine les composantes du tenseur d'ordre trois ($\chi^{(3)}$) et seront faibles.

Dans l'espace de Fourier, la notation tensorielle de la polarisation non linéaire pour des ondes monochromatiques de fréquences $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ sera donc, dans le cas d'une réponse instantanée:

$$P_i^{(3)}(\omega_4) = \sum_{jkl} \sigma_{\omega_1, \omega_2, \omega_3} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad \text{I-10}$$

Ce type d'expression est obtenue par transformée de Fourier de la relation I-6. $\chi^{(3)}_{ijkl}$ est une composante du tenseur de susceptibilité d'ordre trois. $\sigma_{\omega_1, \omega_2, \omega_3}$ est le terme de dégénérescence qui représente le nombre de permutations possibles des fréquences des champs électriques excitateurs et donne le nombre de termes à l'origine de la polarisation non linéaire (Maker 1965).

Ainsi

$$\begin{aligned} \omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3 &\Rightarrow \sigma = 6 \\ \omega_1 \neq \omega_2 = \omega_3 &\Rightarrow \sigma = 3 \\ \omega_1 = \omega_2 = \omega_3 &\Rightarrow \sigma = 1 \end{aligned}$$

L'onde créée par les champs électriques doit vérifier les deux principes fondamentaux :

$$\begin{aligned} \text{la conservation de l'énergie} & \quad \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \\ \text{la conservation de l'impulsion} & \quad \vec{k}_4 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 \quad \text{où } \vec{k} \text{ est le vecteur d'onde} \end{aligned}$$

La sommation sur les indices j, k, l et les combinaisons possibles de différentes fréquences de champs électriques montrent qu'il existe de nombreux termes susceptibles de créer une polarisation non linéaire $P^{nl}_i(\omega)$. Le milieu génère des ondes qui peuvent être à des fréquences différentes des fréquences des champs électriques extérieurs. Cette panoplie de termes différents traduit la multitude de phénomènes physiques engendrés, justifiant l'engouement qu'ils suscitent en science des matériaux.

Les matériaux isotropes imposent un certain nombre de relations entre les composantes de leur tenseur de susceptibilité de troisième ordre $\chi^{(3)}_{ijkl}$. Tous les termes où chacun des indices i, j, k, l n'apparaissent pas un nombre pair de fois sont nuls. Ceci réduit les 81 composantes de départ à 23 non nulles dont trois indépendantes. En effet ces dernières vérifient les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}_{xxyy} &= \chi^{(3)}_{yyxx} = \chi^{(3)}_{xxzz} = \chi^{(3)}_{zzxx} = \chi^{(3)}_{zzyy} = \chi^{(3)}_{yyzz} \\ \chi^{(3)}_{xyxy} &= \chi^{(3)}_{yxyx} = \chi^{(3)}_{xzxz} = \chi^{(3)}_{zxxz} = \chi^{(3)}_{zyzy} = \chi^{(3)}_{yzyz} \\ \chi^{(3)}_{xyyx} &= \chi^{(3)}_{yxyx} = \chi^{(3)}_{xzzx} = \chi^{(3)}_{zxxx} = \chi^{(3)}_{zyyz} = \chi^{(3)}_{yzyz} \end{aligned} \quad \text{I-11}$$

Ainsi que :

$$\chi^{(3)}_{xxxx} = \chi^{(3)}_{yyyy} = \chi^{(3)}_{zzzz} = \chi^{(3)}_{xxyy} + \chi^{(3)}_{xyxy} + \chi^{(3)}_{xyyx} \quad \text{I-12}$$

Il ne reste donc que **trois composantes indépendantes**.

I.1.6. Les effets non linéaires sur la propagation dans le milieu

La réponse non linéaire de matériaux soumis à un champ intense se traduit donc par l'introduction de nouveaux termes dans la polarisation macroscopique. Ceux-ci vont agir comme des sources de champs électromagnétiques. Les équations de Maxwell permettent de comprendre comment sont couplées les différentes ondes incidentes et les termes créés dans le matériau non linéaire.

Tout d'abord, il n'y aura propagation d'une onde aux fréquences de vibration des dipôles que si l'accord de phase est réalisé. En effet, chaque dipôle en oscillant va engendrer une onde électromagnétique à ces fréquences de vibration avec des phases respectivement déterminées par les champs externes excitateurs. S'il y a accord de phase, c'est à dire si les phases sont corrélées de manière constructive, les champs générés par ces dipôles vont s'additionner, ce qui n'est possible que dans le cas d'ondes externes cohérentes. Il peut également se propager dans le milieu une onde issue de la vibration des dipôles à une fréquence qui peut être différente des fréquences des champs externes. Rappelons les équations de Maxwell dans le système SI dans un milieu diélectrique :

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{I-13}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{I-14}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad \text{I-15}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{I-16}$$

\vec{B} : vecteur induction magnétique

\vec{D} : vecteur induction électrique

\vec{H} : vecteur champ magnétique

\vec{E} : vecteur champ électrique

\vec{J} : vecteur densité surfacique de courant

ρ : densité volumique de charge

Pour le milieu non magnétique on peut donc écrire : $\vec{B} = \mu_o \vec{H}$. De plus il n'y a pas de distribution volumique de "charges libres" $\rho = 0$, ni de courant de "charges libres" $\vec{J} = \vec{0}$. A partir de ces conditions et en introduisant la relation I-14 dans I-13 on obtient l'équation de propagation suivante :

$$\Delta \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_o \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad \text{I-17}$$

soit en décomposant la polarisation totale comme étant la somme d'un terme linéaire et non linéaire ($\vec{P} = \vec{P}^l + \vec{P}^{nl}$).

$$\Delta \vec{E} + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_o \frac{\partial^2 \vec{P}^{nl}}{\partial t^2} \quad \text{avec } \varepsilon_n = \varepsilon_o(1 + \chi_n^{(1)})$$

Sous cette forme on constate bien que la réponse non linéaire du matériau joue le rôle d'un terme source dans l'équation de propagation. Développons le champ électrique et la polarisation selon leurs composantes de Fourier.

$$\vec{E}(r,t) = \sum_n \vec{E}_n(r,t) = \sum_n \frac{1}{2} \left\{ \vec{E}_{on} \exp[i(\omega_n t - \vec{k}\vec{r})] + \vec{E}_{on}^* \exp[-i(\omega_n t - \vec{k}\vec{r})] \right\}$$

$$\vec{P}^{nl}(r,t) = \sum_n \vec{P}^{nl}_n(r,t) = \sum_n \frac{1}{2} \left\{ \vec{P}^{nl}_{on} \exp[i(\omega_n t - \vec{k}\vec{r})] + \vec{P}^{nl}_{on}^* \exp[-i(\omega_n t - \vec{k}\vec{r})] \right\}$$

Dans ce cas il est possible d'obtenir une équation de propagation pour chaque composante fréquentielle de la forme :

$$\Delta \vec{E}_n + \frac{\varepsilon_n}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_n}{\partial t^2} = \mu_o \frac{\partial^2 \vec{P}^{nl}_n}{\partial t^2} \quad \text{I-18}$$

$$\text{avec } P^{nl}_{n,i} = \varepsilon_o \sum_{jkl} \chi_n^{(3)}{}_{ijkl} E_j E_k E_l \quad \text{I-19}$$

i, j, k, l indiquant les différentes composantes des vecteurs selon les axes x, y ou z

$$\text{et } \varepsilon_n = \varepsilon_o(1 + \chi_n^{(1)})$$

Ainsi les expressions I-18 et I-19 montrent que le matériau non linéaire couple par l'intermédiaire du terme non linéaire les différents champs se propageant dans le milieu. Il y a

donc interaction et transfert d'énergie entre les ondes. Il est clair alors que plus la non linéarité sera élevée, c'est à dire, plus le couplage sera fort, plus les ondes générées seront intenses.

I.1.7. Exaltation de la susceptibilité d'ordre trois à proximité d'une résonance

La réponse non linéaire d'un matériau vitreux résulte de l'interaction des électrons avec les ondes électromagnétiques auxquelles ils sont soumis ; la fréquence des champs incidents aura donc une influence très importante (annexe I-B).

Ainsi, la dépendance du tenseur du troisième ordre en fonction de la fréquence va prendre de l'importance dans le cas où l'on se rapproche d'une absorption à un, deux ou trois photons. En effet si l'une des fréquences ou la combinaison de deux ou trois fréquences se rapprochent d'une transition électronique, la valeur du $\chi^{(3)}$ est amplifiée bien que l'on puisse toujours faire l'approximation d'un système hors résonance, le signal non linéaire est alors exalté. En conclusion, il apparaît donc une dispersion de la composante du tenseur d'ordre trois avec la fréquence des champs. (*Butcher 1990*)

I.1.8. Différents cas de mélange à quatre ondes

On note dans la littérature deux principaux effets non linéaires hors résonance très étudiés dans le cas du mélange à quatre ondes : la génération de troisième harmonique et la variation "instantanée" de l'indice de réfraction sous l'effet d'un champ externe intense. C'est ce dernier effet que nous avons mesuré et étudié dans ce travail (effet Kerr optique). Les $\chi^{(3)}$ correspondant à chacun des cas sont répertoriés dans le tableau I-1

Ces deux effets sont des cas particuliers de mélange à quatre ondes correspondant respectivement à la génération d'une fréquence triple de celle du champ externe appliqué ($\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$) et à la variation d'indice induite par le champ électrique de fréquence ω_p et sondé à la fréquence ω ($\omega_1 = \omega_p = -\omega_2$ et $\omega_3 = \omega$). Il faut noter que dans la plupart des cas on s'intéresse au terme dégénéré ($\omega_p = \omega$). La configuration de mesure que nous avons adoptée permet de mesurer effectivement cette composante $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$. (cf § II.3.3).

$\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$	Génération de troisième harmonique
$\chi^{(3)}(-\omega, \omega_p, -\omega_p, \omega)$	variation d'indice de réfraction induite par un champ intense de fréquence ω_p

tableau I-1 Principaux effets non linéaires hors résonance du troisième ordre.

I.1.9. L'effet Kerr optique

L'indice de réfraction d'un matériau représente la réponse de celui-ci à une onde électromagnétique. Sous l'action d'un faisceau intense que l'on qualifiera de faisceau pompe les matériaux isotropes non linéaires présentent une biréfringence Δn proportionnelle à l'intensité I du faisceau, c'est à dire une anisotropie d'indice dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Ainsi une onde polarisée linéairement se propageant à travers ce matériau en dehors des lignes neutres ne verra pas le même indice et n'aura pas la même vitesse de propagation selon sa direction de polarisation. Cet effet découvert par G. Mayer et F. Gires (*Mayer- Gires 1964*) est appelé l'**effet Kerr optique**.

L'avènement de lasers à impulsions ultra courtes a permis, en particulier pour les liquides, d'isoler temporellement les différentes contributions (électronique et nucléaire) à cet effet et de rejeter l'hypothèse d'une origine microscopique du phénomène uniquement due aux mouvements des molécules s'orientant dans la direction du champ.

Pour rendre compte de l'effet Kerr l'expression suivante dans le système SI de l'indice de réfraction est généralement utilisée :

$$n(\omega) = n_o(\omega) + n_2^I(\omega) I \quad \text{I-20}$$

n_o est l'indice de réfraction linéaire qui représente une bonne approximation de l'indice pour des champs électriques peu intenses, n_2^I est le facteur de proportionnalité entre la variation d'indice induite et l'intensité I du champ électrique associé à l'onde lumineuse.

Les origines possibles de la biréfringence optique dans les milieux isotropes sont diverses.

I.1.9.1. Origine de la variation d'indice dans un milieu isotrope soumis à un faisceau intense

L'origine de la variation d'indice induite proportionnelle à l'intensité du faisceau peut être de trois types : électronique, nucléaire et thermique. Les deux premières peuvent être à l'origine de l'effet Kerr optique proprement dit.

L'origine électronique

Hors résonance c'est la contribution la plus rapide, les temps de réponse sont au maximum de l'ordre d'une **dizaine de femtosecondes**. Elle résulte essentiellement de la perturbation des orbitales de valence par le champ électrique de l'onde, c'est à dire de la distorsion des nuages électroniques les plus éloignés du noyau. Dans le cas où l'on se rapproche d'une résonance, les temps de réponse deviennent plus longs et sont corrélés aux transitions électroniques qui s'opèrent alors. Ils sont généralement supérieurs à la picoseconde. Cependant comme nous l'avons déjà signalé l'effet non linéaire est exalté au voisinage d'une résonance.

Hors résonance, ce type de contribution quasi-instantanée induit une relation importante entre les différentes composantes du tenseur de susceptibilité du troisième ordre pour les matériaux isotropes :

$$\chi^{(3)}_{xxxx} = 3 \chi^{(3)}_{xxyy} = 3 \chi^{(3)}_{xyxy} = 3 \chi^{(3)}_{xyyx} \quad \text{I-21}$$

(Hellwarth 1977)

Ainsi **toutes les composantes du tenseur $\chi^{(3)}$ peuvent être définies à partir de la connaissance d'une seule d'entre elles.**

L'origine nucléaire

Les phénomènes de type nucléaire ont différentes origines. Citons la réorientation moléculaire, la redistribution moléculaire et les phénomènes d'origines vibrationnelles ou librationnelles parfois mal connus. Ces effets nucléaires sont surtout présents dans les milieux où les molécules sont relativement libres, c'est à dire dans les gaz ou les liquides. Pour les observer dans les solides il faut disposer de lasers très puissants.

La réorientation moléculaire provient de l'alignement des molécules ayant acquis ou possédant naturellement un moment dipolaire dans la direction du champ exciteur. Ce processus est

donc surtout important dans le cas de molécules polaires. Les temps caractéristiques sont de l'ordre de la **picoseconde**.

La redistribution moléculaire est surtout présente dans les milieux polarisables denses. L'application d'un champ intense entraîne des interactions entre les dipôles créés et produit alors une redistribution des molécules permettant ainsi d'acquérir un nouvel état d'équilibre par minimisation de l'énergie. Ce type de processus est peu probable dans les verres.

L'origine thermique

Dans ce cas la variation de l'indice de réfraction est liée à l'absorption de l'onde électromagnétique par le matériau. Il s'ensuit un réchauffement qui va provoquer une variation d'indice. Les temps caractéristiques sont de l'ordre de la **milliseconde**. La variation d'indice s'exprime habituellement au premier ordre comme :

$$\Delta n_{th} = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T \quad \text{I-22}$$

et peut se calculer après résolution de l'équation de la chaleur donnant ΔT . La variation d'indice est liée aux propriétés thermiques du matériau par la relation suivante (Friberg 1987):

$$\Delta n_{th} = \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\Delta Q}{C_p \rho} \quad \text{I-23}$$

ΔQ est l'énergie délivrée par l'impulsion lumineuse absorbée par un matériau de chaleur spécifique C_p et de densité ρ .

Les trois processus décrits interviennent à des temps caractéristiques différents, il sera donc aisé de les séparer par un choix judicieux de la durée d'une impulsion lumineuse de mesure et de la cadence du laser.

I.1.9.2. Relation entre la susceptibilité d'ordre trois et l'indice non linéaire

Après avoir défini les deux grandeurs qui vont nous intéresser, l'indice non linéaire et la composante de la susceptibilité d'ordre trois, établissons l'équation qui les relie.

Pour des processus non résonants, la partie imaginaire du $\chi^{(3)}$, directement reliée aux phénomènes d'absorption, peut être négligée et n_2^I sera donc directement relié à la partie réelle. De plus le temps caractéristique de la composante électronique est suffisamment faible par rapport aux largeurs d'impulsions typiquement utilisées (200fs) pour que l'on considère le phénomène instantané devant l'impulsion de mesure. Nous pouvons donc reprendre l'écriture de la polarisation de troisième ordre (I-10) en considérant qu'elle est observée par un champ électrique de fréquence ω_s qui sonde un milieu soumis à un champ intense (pompe) de fréquence ω_p (technique pompe sonde).

$$P_i^{(3)}(\omega_s) = \sum_{jkl} \sigma_{\omega_p, \omega_p, \omega_s} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_s, \omega_p, \omega_p, \omega_s) E_j(\omega_p) E_k(\omega_p) E_l(\omega_s) \quad \text{I-24}$$

σ : facteur de dégénérescence

Deux cas de figure classiques peuvent alors se présenter pour des champs polarisés linéairement. En effet l'onde sonde de fréquence ω_s peut sonder des variations d'indice selon qu'elle est polarisée perpendiculairement ou parallèlement à l'onde pompe de fréquence ω_p .

(cf relation I-11 et I-12).

Nous traiterons le cas de la configuration expérimentale de mesure utilisée, dite perpendiculaire, où les polarisations du champ sonde et du champ pompe sont perpendiculaires, puis par analogie nous en déduirons le résultat pour la configuration dite parallèle.

Les champs électriques, la polarisation et le déplacement électrique étant des grandeurs mesurables nous les écrirons dans le système d'unité SI sous les formes réelles suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= 1/2(\vec{E} + \vec{E}^*) & \text{avec } \vec{E} &= \vec{E}^o \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})] & (*: \text{indique que l'on} \\ \vec{P} &= 1/2(\vec{P} + \vec{P}^*) & \text{avec } \vec{P} &= \vec{P}^o \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})] & \text{prend la quantité} \\ \vec{D} &= 1/2(\vec{D} + \vec{D}^*) & \text{avec } \vec{D} &= \vec{D}^o \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})] & \text{complexe)} \end{aligned}$$

Les relations d'électromagnétisme seront développées ici dans le système international (SI).

Ainsi le vecteur déplacement électrique \mathcal{D}_s associé à l'onde de fréquence ω_s s'exprime comme:

$$\vec{D}_s = \epsilon_o \vec{E}_s + \vec{P}_s = \epsilon_o \epsilon_r \vec{E}_s \quad \begin{aligned} \epsilon_o & : \text{permittivité diélectrique du vide} \\ \epsilon_r & : \text{permittivité relative} \end{aligned}$$

Imposons donc que le champ pompe soit polarisé selon l'axe y et le champ sonde selon l'axe x ce qui correspond à notre configuration expérimentale de mesure.

En développant la polarisation selon x en tenant compte des différents ordres, on obtient:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_s^o &= \mathcal{P}_{sx}^{o(1)} + \mathcal{P}_{sx}^{o(3)} \\ \mathcal{P}_{sx}^{o(1)} &= \varepsilon_o \chi_{xx}^{(1)} E_s^o \\ \text{et } \mathcal{P}_{sx}^{o(3)} &= \varepsilon_o \sigma \chi^{(3)}_{xyyx} E_p^o E_p^o E_s^o / 4 \end{aligned}$$

Et en utilisant la définition suivante du carré de l'indice de réfraction :

$$n_x^2 = 1 + \chi^{(1)}_{xx} + \sigma \chi^{(3)}_{xyyx} E_p^o E_p^o / 4$$

et la définition de l'indice linéaire

$$n_o^2 = 1 + \chi^{(1)}$$

La variation de l'indice de réfraction sous l'effet du champ intense s'exprime :

$$\begin{aligned} n_x^2 - n_o^2 &= \sigma \chi^{(3)}_{xyyx} E_p^o E_p^o / 4 \\ \Delta n = n_x - n_o &= \sigma \chi^{(3)}_{xyyx} E_p^o E_p^o / 8 n_o \quad \text{avec } n_x + n_o \cong 2 n_o \end{aligned}$$

L'expression de l'intensité d'une onde électromagnétique s'écrivant comme :

$$I = \varepsilon_o c n_o |E^o|^2 / 2 \quad c : \text{célérité de la lumière} \quad \text{I-25}$$

Après identification avec la relation I-20 on obtient l'indice non linéaire noté n_{2a}^I :

$$n_{2a}^I = \frac{\sigma \chi^{(3)}_{xyyx}}{4 \varepsilon_o n_o^2 c} \quad \text{mesuré selon l'axe x} \quad \text{I-26}$$

Dans le cas où les champs sont tous polarisés selon l'axe x on obtient de la même manière :

$$n_{2b}^I = \frac{\sigma \chi^{(3)}_{xxxx}}{4 \varepsilon_o n_o^2 c} \quad \text{mesuré selon l'axe x} \quad \text{I-27}$$

D'après la relation I-21 entre les composantes du tenseur de susceptibilité de rang quatre, n_{2a}^I et n_{2b}^I sont différents d'un facteur **trois**. L'onde optique a donc engendré au sein du matériau initialement isotrope une anisotropie d'indice. C'est ce phénomène de biréfringence induite qui est à l'origine de l'effet Kerr optique.

Il est important de noter que la comparaison des indices non linéaires présente des dangers. En effet, l'écriture de l'indice non linéaire n'est pas toujours unanime et la formulation des grandeurs diélectriques peut être différente selon les auteurs tant dans le système SI que esu. Ces formulations sont reprises à l'annexe I-C avec les relations existant entre elles. Notons que dans beaucoup de publications, cet indice non linéaire est souvent dénommé n_2 sans faire référence aux conditions expérimentales de mesure. Ceci laisse une ambiguïté qui rend difficile les comparaisons entre les différents résultats publiés. Ces aspects seront développés plus largement au chapitre II.

I.1.10. Perspectives d'application de ces matériaux non linéaires

Il est légitime de se demander ce que peut apporter concrètement l'étude de matériaux présentant un tel phénomène. De fait les applications potentielles sont multiples. Les plus importantes sont cependant la compression d'impulsion, l'élaboration de guides d'onde adaptés pour la propagation soliton et la réalisation de commutateurs optiques.

Actuellement, seul un système fonctionnant en régime impulsionnel permet d'obtenir des puissances crêtes capables de générer des phénomènes non linéaires d'amplitude suffisante.

Rappelons tout d'abord que la caractéristique d'une impulsion ultra courte est comme tout phénomène dépendant du temps d'obéir aux lois de l'analyse de Fourier. Si $\Delta\nu$ est la largeur spectrale à mi-hauteur d'une impulsion lumineuse et $\Delta\tau$ sa durée à mi-hauteur, ces deux quantités sont reliées par la relation :

$$\Delta\nu\Delta\tau \geq K$$

K est une constante qui dépend du profil temporel de l'impulsion ($K = 0.441$ pour un profil gaussien). Ainsi la génération d'une impulsion ultracourte nécessite la création d'un spectre suffisamment large. On dit que l'impulsion est limitée par transformée de Fourier dans le cas de l'égalité. C'est la plus courte possible pour le spectre donné.

I.1.10.1. Compression d'impulsions et propagation soliton

Les matériaux optiques destinés à la fabrication de guides d'onde présentent intrinsèquement comme tout milieu une dispersion de leur indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Une impulsion d'une certaine largeur spectrale voit apparaître une différence de vitesse de propagation de ses différentes composantes spectrales. Les impulsions se propageant sur une distance Z dans ce type de milieu subissent alors un élargissement temporel selon le schéma de la figure I-5.

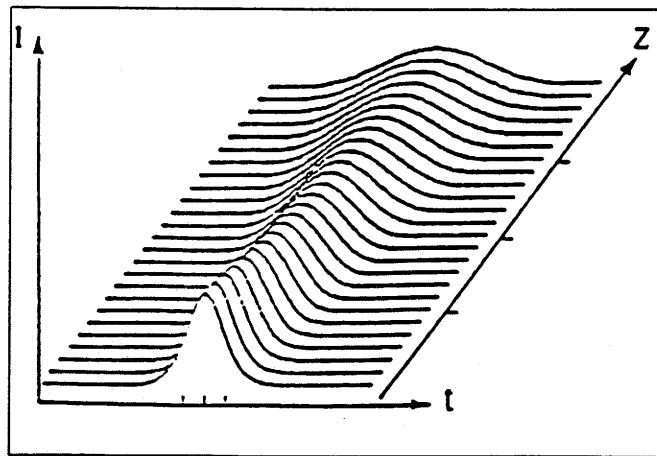


fig I-5 Elargissement temporel de l'onde se propageant dans un milieu sur une distance Z

Afin de remédier à cette dispersion de l'information, certains systèmes permettent de recomprimer l'impulsion. Une des propriétés des matériaux non linéaires présentant un fort $\chi^{(3)}$ est l'automodulation de phase. Ce phénomène peut se représenter comme un élargissement du spectre en fréquence de l'impulsion lumineuse sans élargissement temporel supplémentaire. Si $n_2 I$ est positif, il se crée des fréquences dites "bleues" à l'arrière du spectre et des fréquences "rouges" à l'avant. Il est alors possible par un système de réseaux de ralentir les fréquences "rouges" pour qu'elles coïncident avec les fréquences "bleues" et ainsi de compresser le profil temporel de l'impulsion. Un tel dispositif permet donc de modifier une onde altérée lors de sa propagation dans un guide optique par exemple (fig I-6).

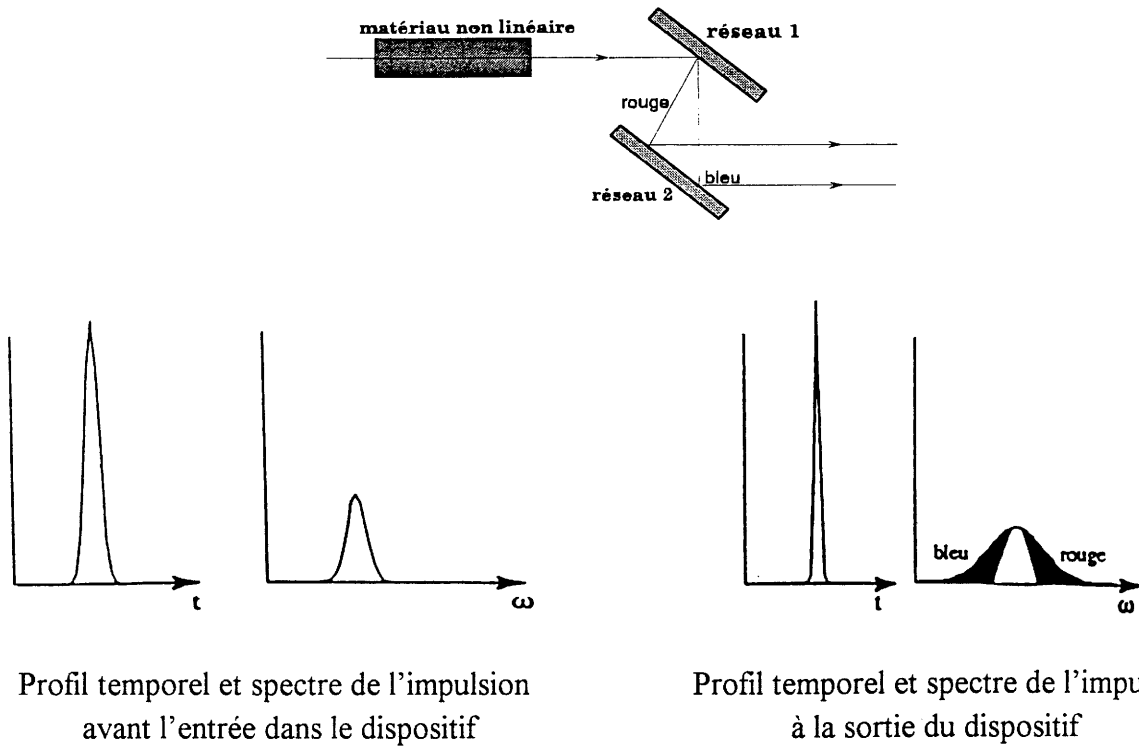


fig I-6 Dispositif de rétrécissement d'impulsion

L'automodulation de phase est également à la base de la génération de matériaux permettant d'éviter la dispersion du signal soliton au cours de sa propagation. Il s'agit ici non plus de restaurer mais de prévenir. Le concept de soliton est apparu historiquement lorsqu'en août 1834 John Scott Russell a observé la propagation d'une onde devant un bateau sur le canal reliant Edimbourg à Glasgow en Ecosse. Cette onde présentant un profil particulier se propageait sans déformation de son profil et sans perte de vitesse. Un autre exemple de ce type d'onde solitaire est celui du mascaret qui remonte la Dordogne lors d'un mouvement de marée. Ce type d'onde d'abord considéré comme irréalisable en tant que vecteur de propagation en optique trouve avec les récents progrès technologiques une application dans les télécommunications. Idéalement elle a la propriété de garder son profil originel même après collision avec une onde du même type.

Cependant la propagation d'une telle onde nécessite que l'on s'affranchisse d'une part des pertes mais aussi de l'effet dispersif intrinsèque du guide. Or il s'avère que la non linéarité optique de type Kerr permet de compenser les effets néfastes de la dispersion d'indice pour une puissance lumineuse déterminée par la valeur du $\chi^{(3)}$. Il est alors possible d'obtenir, en choisissant une onde d'un profil particulier, un soliton se propageant sans déformation dans un

matériau. La figure I-7 illustre ceci par la conservation du profil temporel lors de la propagation de l'onde sur une distance Z .

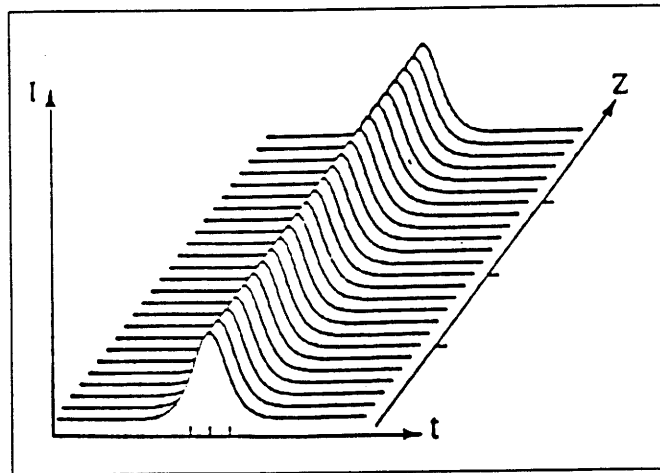


fig I-7 propagation d'une onde soliton

I.1.10.2. Commutation optique

De nombreux auteurs se sont intéressés à la commutation optique à partir de matériaux présentant un fort $\chi^{(3)}$ (Jensen 1982, Friberg 1987, Lattes 1983, Stegeman 1989). Le but est d'obtenir un système ultra rapide (femtoseconde - 10^{-15} s) qui puisse concurrencer voir supplanter les composants électroniques dont les temps de réponse sont de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} s). Les dispositifs théoriques sont nombreux mais à ce jour aucune application industrielle n'a été menée à son terme. Le commutateur qui semble le plus prometteur est le coupleur optique directionnel. Ce dispositif permettrait de réaliser une commutation entre deux guides d'onde juxtaposés.

Le montage est présenté à la figure I-8.

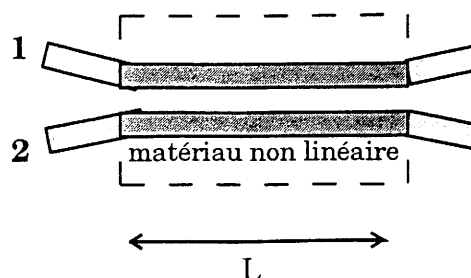


fig I-8 Schéma du coupleur directionnel

Dans la zone de longueur L où les deux guides sont très proches le matériau utilisé est non linéaire. Cette méthode repose en fait sur le recouvrement de champs évanescents qui permet aux deux guides d'échanger de l'énergie périodiquement. L'utilisation de matériaux non linéaires permettrait de contrôler ce transfert.

Pour de faibles intensités lumineuses, l'onde introduite dans le guide 1 est transférée dans le guide 2 par couplage évanescent. Cette opération demande une longueur critique L_c d'interaction entre les guides. Par contre pour des intensités plus élevées, les effets non linéaires modifient le couplage. Moins d'énergie lumineuse est transférée au deuxième guide jusqu'à une certaine puissance lumineuse P_c où l'intensité est cantonnée dans le guide 1. Selon la puissance on réalise la commutation du faisceau dans l'un ou l'autre guide selon le schéma de la figure I-9.

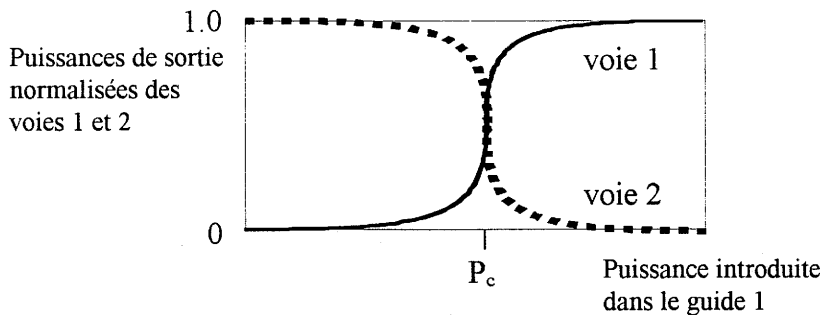


fig I-9 Puissances de sortie dans les deux guides en fonction de la puissance introduite dans le guide 1

S. R. Friberg donne une expression de la puissance critique en fonction de l'aire A de la section du guide, de la longueur d'onde λ , de L_c et de l'indice non linéaire n_2^I .

$$P_c = A \lambda / L_c n_2^I$$

I-28

I.2. MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE

Bien que la théorie soit ancienne, ce n'est qu'avec l'apparition des laser en 1960 que l'optique non linéaire a pu prendre son essor. Pour ces phénomènes naturellement faibles, une étude expérimentale est tributaire de l'obtention d'un champ électrique suffisamment intense que seule la technologie laser est en mesure d'offrir. Logiquement, ce sont donc les phénomènes non linéaires de deuxième ordre, nécessitant des puissances plus faibles que pour les ordres supérieures, qui ont d'abord été observés et étudiés (*Chen 1986*). Les premières investigations ont donc été menées sur des cristaux ne possédant pas de centre d'inversion. A ce jour les cristaux inorganiques ont reçu un grand nombre d'applications. On peut citer à titre d'exemple les matériaux KTP, KDP, β -BBO, LBO, LiNbO_3 (*Nie 1993*) utilisés comme doubleur de fréquence ou servant par exemple à la conception d'oscillateurs paramétriques optiques (LiNbO_3 , β -BBO, KTP, LBO). Ces dispositifs permettent, à partir du mélange de fréquences, d'étendre le domaine d'accordabilité des lasers en créant des ondes cohérentes de fréquences différentes de celle de l'onde laser excitatrice. L'inconvénient majeur repose sur le fait que les techniques de croissance cristalline pour obtenir des matériaux de grandes qualités optiques sont relativement délicates et coûteuses. C'est pour cette raison que de nombreuses équipes cherchent à développer de nouveaux matériaux (cristaux organiques, polymères...). Plusieurs équipes se sont, par ailleurs, intéressées aux matériaux susceptibles de posséder un fort effet non linéaire d'ordre trois. Il s'agit généralement de matériaux centrosymétriques, ce qui exclut l'obtention de tout phénomène de deuxième ordre. On retrouve dans cette catégorie des matériaux organiques, inorganiques (verres) ou hybrides.

I.2.1. Sélection des matériaux présentant de fortes non linéarités de troisième ordre

Les matériaux présentant un fort $\chi^{(3)}$ peuvent être de différentes natures : matériaux organiques, vitreux ou semi-conducteurs. Ils ont des caractéristiques physiques et optiques différentes et il est donc nécessaire de définir un critère de qualité commun afin d'isoler les meilleurs candidats potentiels pour des applications optoélectroniques. Un matériau devra présenter une variation **importante** et **rapide** de l'indice de réfraction c'est à dire d'origine

électronique et une variation d'indice d'origine thermique, due à l'absorption de l'onde électromagnétique, la plus faible possible. Les trois paramètres à prendre en considération sont donc :

- le coefficient d'indice non linéaire n_2^I
- le coefficient d'absorption α
- le temps de réponse τ du matériau

On définira alors un facteur de mérite F comme : $F = n_2^I / \alpha \tau$ I-29

Les résultats du tableau I-2 montrent que pour l'instant les meilleurs matériaux étudiés sont les polymères et les verres inorganiques. Ce sont ceux qui présentent les temps de réponse les plus courts et une faible absorption bien que leurs indices non linéaires soient nettement moins élevés que ceux trouvés dans les semi-conducteurs.

	n_2^I (cm^2/W)	τ (s)	α (cm^{-1})	F
semi-conducteurs				
GaAlAs	10^{-8} (**)	10^{-8}	30	$3 \cdot 10^{-2}$
Verres dopés CdS	10^{-10} (**)	10^{-11}	3	3
polymère				
PTS (***)	10^{-12} (*)	10^{-14}	0.1	10^3
Verre inorganique				
SiO ₂	10^{-16} (*)	10^{-14}	10^{-5}	10^3

(*) non résonant, (**) résonant,

(***) PTS poly[2,4-hexadiyn-1, 6-diol-bis(toluène sulfonate)]

tableau I-2 Facteur de mérite des principaux matériaux non linéaires (Nie 1993)

Bien que le PTS possède un bon facteur de mérite pour des mesures au dessus de $2\mu\text{m}$, son coefficient d'absorption augmente de façon dramatique en dessous de $2\mu\text{m}$. Comme la plupart des polymères, ce type de milieu est donc à exclure pour des applications dans le domaine de longueur d'onde des télécommunications ($\approx 1.5\mu\text{m}$).

Notre choix s'est par conséquent porté sur les matériaux vitreux inorganiques. Ces verres ont d'ailleurs fait leurs preuves comme guides d'onde passifs au cours des dernières décennies. Ils présentent en effet une faible atténuation. Ce sont en général des matériaux faciles à élaborer et à mettre en forme en vue d'intégration dans des systèmes (fibres, guides planaires ou couches). De plus, leurs propriétés physiques peuvent être contrôlées par des modifications de composition pour atténuer ou accroître l'effet non désiré ou recherché. Ainsi par exemple l'échange d'ions permet de créer et de contrôler un gradient d'indice dans le matériau.

I.2.2. Les matériaux vitreux

I.2.2.1. Approche de l'état vitreux

Le verre est un état de la matière connu dans le milieu naturel depuis la préhistoire. Les premiers confectionnés par l'homme ont semble-t-il vu le jour vers 4500 ans avant J. C en Mésopotamie. Au cours des âges, il va s'imposer comme un matériau incontournable. Mais ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale que le monde scientifique va réellement s'y intéresser. La définition d'un verre, cependant, est encore aujourd'hui sujet à discussion. Selon J. Zarzycki : "**Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé l'état vitreux**" (Zarzycki 1982).

On obtient généralement un verre, état thermodynamiquement métastable, par un processus de trempe qui consiste à refroidir rapidement la phase liquide afin d'éviter toute cristallisation. L'accroissement brutal de la viscosité a alors pour résultat, à la température de transition vitreuse, un figeage du liquide surfondu.

Zachariasen propose une classification des oxydes en trois catégories selon leur aptitude à former facilement un verre (tableau I-3).

Les formateurs sont des substances qui par trempe vont former facilement un verre. Tandis que les modificateurs, qui sont essentiellement des oxydes alcalins ou alcalino-terreux, ne vitrifient pas seuls. Leur introduction modifie le "réseau formateur" en créant des liaisons avec les atomes d'oxygène appelées liaisons non pontantes (l'oxygène ne pontent plus deux atomes formateurs). Les propriétés physiques du verre (stabilité, propriétés optiques, électriques,

mécaniques etc...) s'en trouvent en général modifiées. Enfin les oxydes intermédiaires jouent suivant la composition du verre le rôle de modificateur ou de formateur.

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		TeO ₂
		Nb ₂ O ₅

Tableau I-3 Classification des oxydes selon leur aptitude à la vitrification

I.2.2.2. Etat des connaissances sur les verres non linéaires

Deux critères guident le choix de la composition de nos verres :

- L'obtention d'un indice non linéaire n_2^I élevé.
- L'existence d'une faible absorption à la longueur d'onde de travail.

La limite d'absorption dans le bleu ou l'Ultra Violet doit être à une énergie telle que la mesure puisse être faite dans le cadre d'un phénomène non résonnant.

Généralement il est admis que plus les atomes sont gros plus ils sont polarisables et hyperpolarisables ; en effet, les électrons périphériques sont loin du noyau et donc sensibles au champ électrique appliqué. Les verres inorganiques étudiés sont de différentes espèces. Quelques travaux ont été menés sur les halogénures, essentiellement les fluorures. La plupart des investigations portent cependant sur les chalcogénures.

La comparaison des indices non linéaires des verres reportés dans le tableau I-4 est qualitative et permet de dégager des tendances. Les indices non linéaires ont été obtenus par des techniques de mesure différentes pour des longueurs d'onde de mesure également différentes, ce qui ne les rend pas directement comparables comme nous le verrons plus tard. Le verre SiO₂ sera pris comme référence lorsque l'auteur l'aura également mesuré, dans le cas contraire nous choisirons le verre silicate de plomb SF59 (Schott) dont l'indice non linéaire est environ

15 fois plus élevé que celui de la silice. La longueur d'onde de mesure sera indiquée dans chaque cas. Les différents matériaux sont classés selon le type d'anion. Nous discuterons tout d'abord du cas des halogénures puis celui des chalcogénures : les sulfures et les oxydes.

Matériaux	type	λ (μm)	n_2^I/n_2^I SiO ₂
1 BeF ₂ (Weber 1978)	Fluorure	1.06	0.28
2 2.7Al(PO ₃) ₃ , 37.3AlF ₃ , 1YF ₃ , 10MgF ₂ 30CaF ₂ , 10SrF ₂ , 8BaF ₂ , 1NdF ₃ (Adair 1987)	Fluorophosphates (% prépondérant en fluor)	1.06	0.72
3 8Ba(PO ₃) ₃ , 40AlF ₃ , 5BaF ₂ , 5MgF ₂ , 11CaF ₂ , 5SrF ₂ , 25NaF, 1NdF ₃ (Adair 1987)		1.06	0.76
4 As ₂ S ₃ (Nasu 1989)	Sulfure	2.0	78
5 GeS ₃ (Nasu 1989)		2.0	36
6 45P ₂ O ₅ , 25Li ₂ O, 4.3Al ₂ O ₃ , 15Na ₂ O 10CaO, 0.7Nd ₂ O ₃ (Adair 1987)	Phosphate	1.06	1.5
7 55P ₂ O ₅ , 40SrO, 4.7La ₂ O ₃ , 0.3Nd ₂ O ₃ (Adair 1987)		1.06	1.8
8 55P ₂ O ₅ , 40BaO, 4.7La ₂ O ₃ , 0.3Nd ₂ O ₃ (Adair 1987)		1.06	2.0
9 60SiO ₂ , 27.5Li ₂ O, 10CaO, 2.5Al ₂ O ₃ , 0.2CeO, 0.3Nd ₂ O ₃ (Adair 1987)	Silicate	1.06	1.9
10 50SiO ₂ , 2.5Al ₂ O ₃ , 27.5Li ₂ O, 20CaO, 0.2CeO, 0.8Nd ₂ O ₃ (Adair 1987)		1.06	2.0
11 60B ₂ O ₃ , 30BaO, 9.3Al ₂ O ₃ , 0.7Nd ₂ O ₃ (Adair 1987)	Borate	1.06	2.2
12 0.5SiO ₂ , 32Al ₂ O ₃ , 52CaO, 5BaO, 1 0.5Nd ₂ O ₃ (Adair 1987)	Aluminate	1.06	3.1
13 88TeO ₂ , 10.4Nb ₂ O ₅ , 1.6NdF ₃ (Adair 1987)	Tellurite	1.06	27
14 90TeO ₂ -10Al ₂ O ₃ (*)		1.06	27
15 57.6SiO ₂ , 2K ₂ O, 40.4PbO (Adair 1987)		1.06	9.4
16 40.2Na ₂ O-32.6TiO ₂ -27.2P ₂ O ₅ (*)		0.84	10
17 20Na ₂ O-30TiO ₂ -50SiO ₂ (*)		0.84	5
			n_2^I/n_2^I SF59
18 PbO-GeO ₂ (Hall 1989)		1.06	1
19 PbO-Bi ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (Hall 1989)		1.06	3.8

* Notre mesure, (λ : Longueur d'onde de mesure).

tableau I-4 Mesures de non linéarité dans différents types de verres

Les halogénures

Les verres fluorés présentent les indices non linéaires les plus faibles comme le figurent les valeurs reportées dans le tableau I-4. En effet, les indices non linéaires des verres 1, 2 majoritairement à base de fluor sont inférieurs à celui de la silice. Lines explique ces faibles valeurs par le fait que les gaps électroniques sont importants dans les fluorures. D'une façon générale les mesures effectuées sur les cristaux ne laissent d'ailleurs pas entrevoir de fortes non linéarités dans des composés halogénés (tableau I-5) (Adair 1989).

Matériaux	λ (μm)	indice non linéaire (10^{-13} esu)
CaF ₂	1.06	0.43
CaO	1.06	5.20
KF	1.06	0.75
KCl	1.06	1.30
KBr	1.06	2.93

tableau I-5 Indices non linéaires de cristaux halogénures et oxydes
(λ : Longueur d'onde de mesure).

On constate que l'hyperpolarisabilité de composés binaires augmente avec la taille de l'halogène ($F^- < Cl^- < Br^-$) pour un même cation K^+ . Cependant, la comparaison des indices non linéaires du fluorure de calcium et de l'oxyde de calcium illustre bien la meilleure efficacité de l'oxygène. Aucune valeur concernant l'iode n'ayant été publiée, on peut cependant supposer une valeur plus élevée liée à la taille plus importante de l'anion par rapport aux autres halogènes. Les verres halogénés ont une stabilité moindre et comme les résultats non linéaires escomptés sont faibles, ils n'ont pas été retenus en tant que candidats potentiels.

Les chalcogénures

Au vu des résultats du tableau I-4, les verres chalcogénures semblent être les plus prometteurs. Nous allons tout d'abord nous intéresser au cas des sulfures pour finir par celui des oxydes.

Les sulfures

Ce sont les verres qui présentent les non linéarités les plus élevées. Comme le signale E. M. Vogel (Vogel 1991), ces valeurs sont sans aucun doute à corrélérer aux faibles gaps

électroniques de ces matériaux. Cependant les mesures de non linéarités doivent être effectuées aux alentours de $2\mu\text{m}$ pour s'affranchir en partie des phénomènes résonnants. Ainsi ces verres sont inutilisables pour des applications non résonnantes dans le domaine de fréquences des télécommunications ($1.5\mu\text{m}$).

Les oxydes

Du point de vue de la non linéarité les verres oxydes représentent un bon compromis entre les halogénures et les sulfures (tableau I-4). En effet l'absorption dans ces milieux est généralement très faible dans le proche infra-rouge ce qui explique le développement remarquable de la silice en tant que guide d'onde. Bien que les indices non linéaires soient faibles, les matériaux sont relativement stables, généralement faciles à élaborer et à mettre en forme (fibres, couches). Ils seront donc retenus pour notre étude.

Parmi toutes les possibilités offertes, on remarquera que les non linéarités sont de natures différentes selon les oxydes présents dans le verre. On peut les classer en quatre catégories :

- * les oxydes formateurs de verres (SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , B_2O_3)
- ** les oxydes présentant un doublet libre n_s^2 (PbO , TeO_2 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3)
- *** les oxydes présentant une couche d complète (d^{10})(Ga_2O_3 , GeO_2)
- **** les oxydes présentant une couche d vide (d^0)(TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3)

(Les ions de transition intéressants doivent posséder leur couche d vide ou complète afin d'éviter toute transition ($t_{2g}-e_g$) qui aboutirait à une résonance proche des longueurs d'onde d'application)

➤ D'une façon générale il n'est pas facile de réaliser un classement des oxydes formateurs de verres selon leur propriété non linéaire. Le tableau I-4 montre que les valeurs de n_2 sont très peu différentes (verres 6 à 12). Celles-ci augmentent lors d'un ajout d'ions modificateurs alcalins ou alcalino-terreux. Leur introduction crée en effet des liaisons ioniques, ce qui accroît la densité électronique des oxygènes impliqués et donc leurs polarisabilité et hyperpolarisabilité. Ce phénomène est d'ailleurs largement utilisé pour réaliser un profil d'indice dans les guides d'onde. Cette propriété peut être corrélée à la déstabilisation des orbitales 2p qui entraîne des transitions électroniques à plus basse énergie. Ainsi pour la silice

fondue SiO₂ le gap électronique est de 10 à 11 eV selon la pureté et lorsque le taux en modificateur augmente ce gap peut diminuer jusqu'à 6 eV.

☛ Les cations présentant un doublet libre ns² sont des ions très polarisables et hyperpolarisables. En effet, ce doublet non engagé est très sensible à l'action d'un champ électrique extérieur. Les gaps électroniques des oxydes formés sont relativement faibles et correspondent à des transitions ns-np du cation. Les résultats obtenus dans notre groupe par A. Berthereau (*Berthereau 1995, Fargin 1996*) pour des verres tellurites riches en oxyde de tellure tel que le verre 14 du tableau I-4 montrent leur remarquable efficacité.

☛ Les indices non linéaires des verres oxydes contenant des ions d¹⁰ sont sans aucun doute moins élevés que ceux des verres de la catégorie précédente. Cependant en tant que formateurs de verre, les oxydes correspondants sont comparativement plus intéressants que les oxydes de la première catégorie comportant de petits cations.

☛ Les ions de transitions d⁰ forment des oxydes intermédiaires. Les indices non linéaires publiés (*Adair 1989*) concernant les oxydes cristallisés démontrent l'hyperpolarisabilité liée à ces cations. L'étude menée par E. M. Vogel sur des verres silicates de titane et de niobium vitreux démontre l'importance de la contribution de ces ions à l'hyperpolarisabilité (*Vogel 1989*). L'augmentation de l'indice non linéaire dans ces verres est fonction du taux de métal de transition introduit, les groupements SiO₄ ayant alors une participation négligeable. L'oxyde de titane apparaît plus efficace que l'oxyde de niobium.

$$n_2^I_{TiO_2} > n_2^I_{NbO_{5/2}}$$

C. Duchesne a étudié l'hyperpolarisabilité de l'oxyde de titane dans une matrice phosphate de sodium Na₂O-P₂O₅ (*Duchesne 1993*). Le but recherché était d'introduire le taux le plus important possible de TiO₂ dans cette matrice, soit un maximum effectivement atteint de 32.6%. Les non linéarités mesurées se sont révélées les plus fortes publiées pour des verres à base d'oxyde de métaux de transition et du même ordre de grandeur que celle du silicate de plomb SF59 utilisé généralement comme référence en termes de non linéarité. Ces verres phosphates de titane, bénéficiant d'une absorption résiduelle quasi nulle, présentent donc un bien meilleur facteur de qualité (relation I-29) que celui du verre SF59.

I.2.2.3. Choix des matériaux

A la suite de ces résultats nous nous sommes proposés deux objectifs :

- Accroître le taux en ions d^0 , respectivement le titane Ti(IV) et le niobium Nb(V), par un choix judicieux de la matrice vitreuse. (On peut s'attendre à obtenir une plus grande concentration de niobium dans le verre, Nb_2O_5 étant plus formateur de verre.
- Comprendre l'hyperpolarisabilité des entités oxygénés se formant autour de ces ions de transition.

Matrice borophosphate de sodium

Notre attention s'est portée sur une matrice borophosphate de sodium caractérisée par J. F. Ducler (Ducler 1992). Elle se place dans le diagramme ternaire $Na_2O-P_2O_5-B_2O_3$ sur la droite de composition $xNaPO_3-(1-x)Na_2B_4O_7$ à l'intérieur d'un large domaine vitrifiable (fig I-10). Sa remarquable "stabilité vitreuse" permet d'obtenir, comme nous allons le voir au chapitre III, une non linéarité importante.

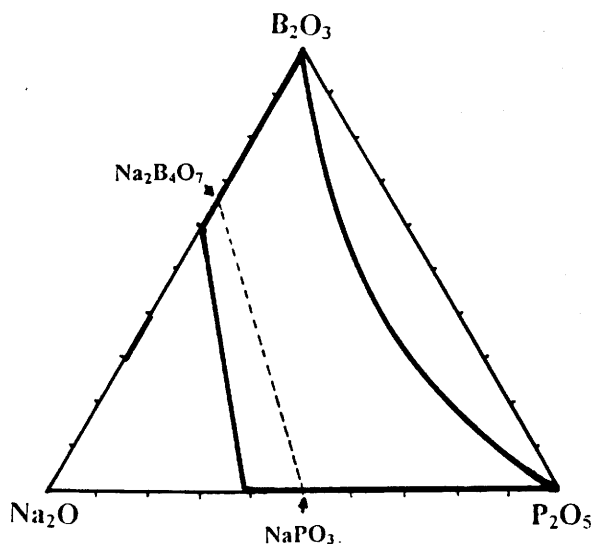


fig I-10 Diagramme ternaire $Na_2O-B_2O_3-P_2O_5$

Caractéristiques générales

Le principal critère justifiant le choix de cette matrice est sa remarquable stabilité pour des rapports $x = NaPO_3/Na_2B_4O_7$ bien déterminés. Cette propriété se reflète au niveau de l'analyse thermique différentielle par l'absence de température de cristallisation détectable pour une pente d'acquisition de $350^\circ C/h$ (fig I-11). Dans les conditions de mesure et selon les

considérations de J. Zarzycki (Zarzycki 1982) on peut alors considérer le verre comme "parfait". Cette tendance à conserver un milieu vitreux révèle la structure très désordonnée de ces verres. Les concentrations en $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pour lesquelles ce phénomène apparaît sont centrées autour de $x = 5\%$ et 50% . Dans le premier cas il s'agit donc essentiellement d'un verre phosphate et dans le second d'un verre borate.

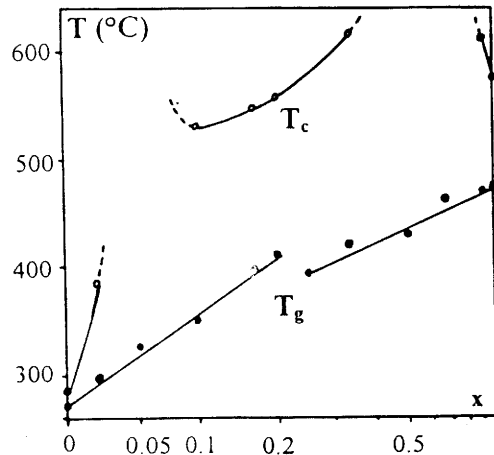


fig I-11 Température de transition vitreuse et de cristallisation en fonction de la fraction molaire de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Bien que la composition la plus favorable soit celle correspondant à 5% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, car la solubilité du verre est alors minimale dans l'eau ($10^{-5}\text{g.cm}^{-2}.\text{mn}^{-1}$) (fig I-12), les deux types de matrice ont été testés.

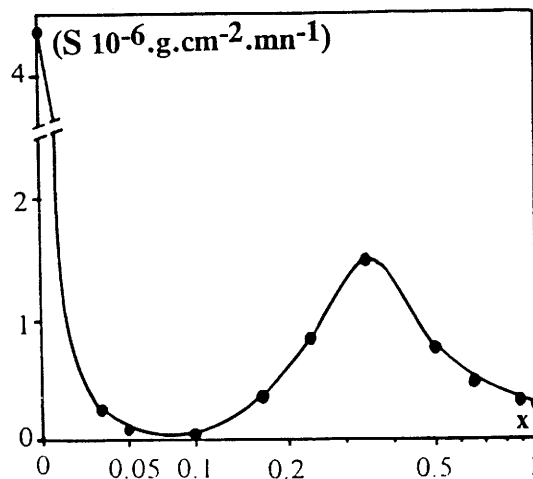
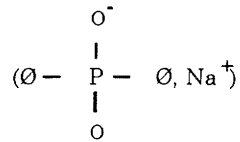


fig I-12 Solubilité S dans l'eau des verres borophosphates de sodium en fonction de la fraction molaire de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

éléments structuraux

L'étude structurale du système vitreux $x \text{NaPO}_3 - (1 - x) \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a été menée par ailleurs par J. F. Ducler (*Ducler 1993*). La structure du verre de composition NaPO_3 (métaphosphate de sodium) est formée de chaînes constituées d'environ une vingtaine d'unités élémentaires:



Le verre tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ quant à lui possède différentes unités structurales présentées à la figure I-13 où le bore forme des cycles boroxols.

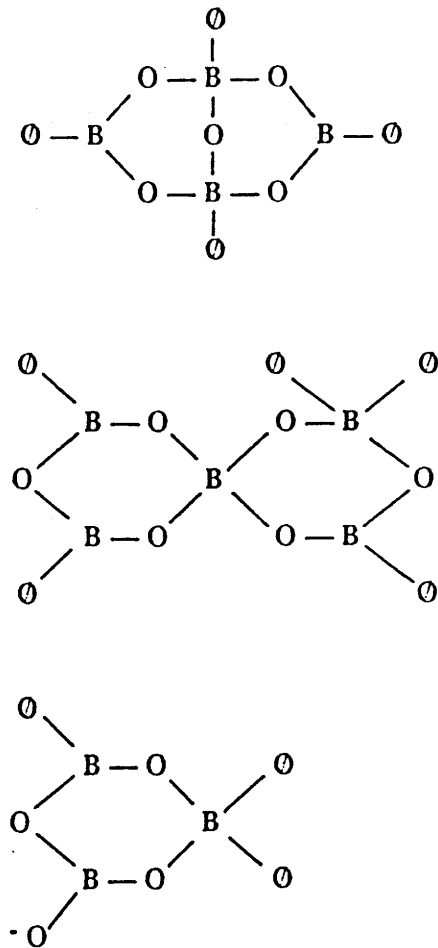


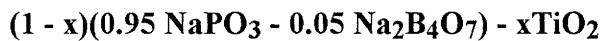
fig I-13 Cycles formés par le bore en coordinence trois

Lorsque l'on introduit 5% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dans NaPO_3 tous les atomes de bore adoptent une coordination quatre. Ils raccourcissent les chaînes phosphates en s'introduisant dans le réseau et jouent le rôle de liens entre celles-ci. Le bore donne donc un caractère tridimensionnel au verre qui conserve cependant des chaînes phosphates.

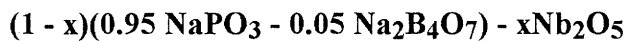
A partir de 20% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ introduit il apparaît des atomes de bore en coordination trois formant des cycles boroxols. Pour 50% de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ la moitié des atomes de bore adopte cette coordination. Le verre obtenu est moins dense que précédemment.

Borophosphates de titane ou de niobium

Le choix final portera donc sur les verres des systèmes :



et



où les oxydes de titane ou de niobium sont destinés à apporter au matériau une hyperpolarisabilité importante. L'étude porte donc sur la caractérisation chimique et physique de ces verres et à partir de ces résultats sur une tentative de compréhension des mécanismes à l'origine de la non linéarité.

Les verres du système $(1 - x)(0.5 \text{NaPO}_3 - 0.5 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - x\text{TiO}_2$ ont été également synthétisés et caractérisés. Ils se révéleront hygroscopiques, moins denses et donc de concentrations volumiques en TiO_2 plus faibles. De ce fait leur étude complète n'a pas été effectuée.

ANNEXE I.A : Champ local de Lorentz et susceptibilités

Lors de l'interaction d'un matériau non polaire isotrope avec un champ électrique extérieur les dipôles microscopiques \vec{p} induits engendrent une polarisation macroscopique \vec{P} . Un dipôle microscopique ne voit donc plus simplement le champ appliqué mais un champ total dépendant du champ externe et des champs créés par les dipôles.

Lorentz a proposé une expression pour ce champ local \vec{E}_{loc} oscillant à la fréquence ω en l'écrivant comme une combinaison linéaire du champ électrique extérieur $\vec{E}(\omega)$ et de la polarisation $\vec{P}(\omega)$:

$$\vec{E}_{loc}(\omega) = \vec{E}(\omega) + \frac{\vec{P}(\omega)}{3\epsilon_0} \quad \vec{E} \text{ champ appliqué} \quad \text{A-1}$$

Par définition le vecteur polarisation macroscopique \vec{P} est la somme des contributions du nombre N de dipôles microscopiques de vecteur polarisation \vec{p} occupant une unité de volume :

$$\vec{P}(\omega) = N\vec{p}(\omega)$$

A-1 Cas d'une réponse linéaire

La polarisation macroscopique s'écrit dans le cas linéaire, c'est à dire lorsque la réponse du milieu est proportionnelle au champ (de même fréquence) :

$$\vec{P}(\omega) = N\alpha(\vec{E}(\omega) + \frac{\vec{P}(\omega)}{3\epsilon_0}) \quad \alpha : \text{polarisabilité de l'entité}$$

par identification avec l'expression de la polarisation en fonction de la susceptibilité à l'ordre 1 :

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega)$$

on obtient :

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{\frac{N\alpha(\omega)}{\varepsilon_0}}{1 - \frac{N\alpha(\omega)}{3\varepsilon_0}}$$

soit :
$$E_{loc}(\omega) = \left(1 + \frac{\chi^{(1)}(\omega)}{3}\right)E(\omega)$$

Pour plus de commodité écrivons ce résultat en terme de permittivité relative. En effet :

$$\varepsilon^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r^{(1)}(\omega)$$

et
$$n_o^2(\omega) = \varepsilon_r^{(1)}(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega)$$

ε_r : permittivité diélectrique du vide

ε_0 : permittivité relative

n_o : indice de réfraction du milieu

soit donc
$$\frac{\varepsilon_r^{(1)} + 2}{3} = \frac{1}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}}$$

Ainsi

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{\varepsilon_r^{(1)}(\omega) + 2}{3} \cdot \frac{N\alpha(\omega)}{\varepsilon_0}$$

Et le champ local peut s'écrire comme :

$$E_{loc}(\omega) = \frac{\varepsilon_r^{(1)}(\omega) + 2}{3} E(\omega) = fE(\omega) \quad \mathbf{A-2}$$

avec f fonction de ω et appelé facteur de champ local :

$$f(\omega) = \frac{\varepsilon_r^{(1)}(\omega) + 2}{3} \quad \mathbf{A-3}$$

A-2 Cas d'une réponse linéaire et non linéaire

Le développement de la polarisation peut s'écrire de la façon suivante en séparant les différents ordres.

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$$

Le matériau non linéaire, par couplage des ondes, engendre, à partir de champs à la fréquence $\omega_a, \omega_b, \omega_c$ copropageants, une onde de fréquence ω_s telle que :

$$\omega_s = \omega_a + \omega_b + \omega_c$$

Intéressons nous au dipôle oscillant à la fréquence ω_s . La polarisation macroscopique de ce dipôle peut s'écrire de la forme :

$$P(\omega_s) = N\alpha(\omega_s)E_{loc}(\omega_s) + N\gamma(\omega_s, \omega_a, \omega_b, \omega_c)E_{loc}(\omega_a)E_{loc}(\omega_b)E_{loc}(\omega_c) \quad \text{A-4}$$

(α et γ sont respectivement la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des dipôles microscopiques).

Pour simplifier les expressions on supposera que le facteur de dégénérescence pour l'ordre trois est inclus dans γ . Réécrivons l'expression A-4 en fonction des champs extérieurs $E(\omega_a)$, $E(\omega_b)$, $E(\omega_c)$ en utilisant les relations A-1 et A-2.

$$P(\omega_s) = N\alpha(\omega_s)[E(\omega_s) + \frac{P(\omega_s)}{3\epsilon_0}]$$

$$+ N\gamma(\omega_s, \omega_a, \omega_b, \omega_c) \left(\frac{\epsilon_r^{(1)}(\omega_a) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon_r^{(1)}(\omega_b) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon_r^{(1)}(\omega_c) + 2}{3} \right) E(\omega_a)E(\omega_b)E(\omega_c)$$

D'où en isolant la polarisation $P(\omega_s)$

$$P(\omega_s) = \frac{Na(\omega_s)E(\omega_s)}{1 - \frac{Na(\omega_s)}{3\epsilon_0}} +$$

$$+ \frac{N\gamma(\omega_s, \omega_a, \omega_b, \omega_c)}{Na(\omega_s)} \left(\frac{\epsilon_r^{(1)}(\omega_a) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon_r^{(1)}(\omega_b) + 2}{3} \right) \left(\frac{\epsilon_r^{(1)}(\omega_c) + 2}{3} \right) E(\omega_a)E(\omega_b)E(\omega_c)$$

La relation A-3 permet d'écrire :

$$P(\omega_s) = N\alpha(\omega_s)f(\omega_s)E(\omega_s) + N\gamma(\omega_s, \omega_a, \omega_b, \omega_c)f(\omega_s)f(\omega_a)f(\omega_b)f(\omega_c)E(\omega_a)E(\omega_b)E(\omega_c)$$

Donc le $\chi^{(3)}$ mesuré va s'écrire comme :

$$\chi^{(3)} = N \gamma(\omega_s, \omega_a, \omega_b, \omega_c) f(\omega_s) f(\omega_a) f(\omega_b) f(\omega_c)$$

**ANNEXE I-B : Approche quantique de la réponse optique non linéaire hors
résonance. (Boyd)**

Nous allons tenter de mettre en évidence l'importance du domaine de fréquence pour la détermination de $\chi^{(3)}$. Les expressions sont données dans le cas d'un processus non résonant, une approximation justifiée dans le cas de notre étude où les applications potentielles se situent aux alentours de 1.5 μm tandis que les matériaux absorbent en deçà de 400 nm. Ceci nous permet de traiter le problème sans avoir recours au formalisme de l'opérateur densité. D'autre part le milieu est considéré comme dilué. On sommerá donc directement les contributions microscopiques du $\chi^{(3)}$.

Soit une fonction d'onde $\Psi(r, t)$ décrivant le système atomique solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps et H l'hamiltonien:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi(r, t) \quad \text{B-1}$$

Dans le cas où aucun champ n'est appliqué on considère que les solutions de l'hamiltonien H_0 peuvent se développer sous la forme de solutions stationnaires :

$$\Psi_n(r, t) = u_n(r) \exp(-i\omega_n t) \quad \text{B-2}$$

avec $u_n(r)$ partie radiale de la fonction d'onde.

En substituant ces solutions dans l'équation B-1, on s'aperçoit que l'équation de Schrödinger dépendante du temps se résume en fait à une équation indépendante du temps du type :

$$H_0 u_n(r) = E_n u_n(r)$$

On reconnaît la forme classique de l'équation de Schrödinger, avec $E_n(r) = \hbar\omega_n$ valeur propre de l'état atomique n . Ces fonctions forment une base orthogonale et normée :

$$\int u_m^* u_n d^3r = \delta_{mn} \quad \delta_{mn} = 0 \text{ si } m \neq n$$

$$= 1 \text{ si } m = n$$

B-1 Théorie des perturbations

L'équation de Schrödinger dépendante du temps (B-1) ne peut être résolue exactement dans le cas d'une interaction du système avec une onde électromagnétique. Cependant il est possible d'obtenir une solution approchée à l'aide de la théorie des perturbations. On pose donc l'Hamiltonien comme étant :

$$H = H_0 + \lambda V(t) \quad H_0 : \text{Hamiltonien du système non perturbé}$$

$$V(t) : \text{perturbation due au champ électrique extérieur}$$

La perturbation due au champ électrique peut s'écrire :

$$V(t) = -\vec{p} \cdot \vec{E}(t) \quad \text{B-3}$$

avec $\vec{p} = -e\vec{r}$ moment dipolaire représentant le déplacement \vec{r} de l'électron sous l'effet d'une onde électromagnétique, et $-e$ la charge de l'électron. λ varie continûment de 0 à 1 suivant la force de l'interaction (on prendra λ égal à 1 à la fin des développements). De plus, on considère que le champ \vec{E} peut se développer suivant ses composantes de Fourier, c'est à dire :

$$\vec{E}(t) = \sum_q \vec{E}(\omega_q) \exp(-i\omega_q t) \quad \text{B-4}$$

La solution de l'équation de Schrödinger s'exprime alors comme une série de puissances de λ :

$$\Psi(r, t) = \Psi^{(0)}(r, t) + \lambda \Psi^{(1)}(r, t) + \lambda^2 \Psi^{(2)}(r, t) + \dots \quad \text{B-5}$$

En introduisant les solutions B-4 dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps (B-1) et en considérant que tous les termes proportionnels à λ^N satisfont séparément la relation obtenue, on obtient un système d'équations des solutions $\Psi^{(N)}$:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(0)}(r, t)}{\partial t} = H_0 \Psi^{(0)}(r, t) \quad \text{B-6}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(N)}(r, t)}{\partial t} = H_0 \Psi^{(N)}(r, t) + V \Psi^{(N-1)}(r, t) \quad \text{B-7}$$

A partir de l'équation B-6 qui correspond au cas non perturbé, on définit l'état fondamental g comme :

$$\Psi^{(0)}(r, t) = u_g(r) \exp(-iE_g t/\hbar)$$

Les états excités sont notés m, n, v ... (fig B-1)

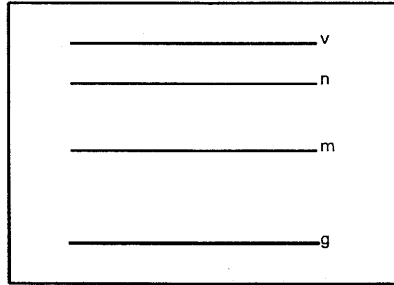


fig B-1 Diagramme d'énergie schématique d'un système

On considère que les solutions peuvent se développer sur la base des états non perturbés définis par la relation B-2.

$$\text{Ainsi } \Psi^{(N)}(r, t) = \sum_l a_l^{(N)}(t) u_l(r) \exp(-i\omega_l t)$$

$a_l^{(N)}(t)$ est l'amplitude de probabilité que la solution à l'ordre N au temps t se trouve dans l'état l d'énergie E_l . Ainsi les expressions B-6 et B-7 nous permettent d'écrire que :

$$i\hbar \sum_l \frac{\partial}{\partial t} [a_l^{(N)}(t)] u_l(r) \exp(-i\omega_l t) = \sum_l a_l^{(N-1)}(t) \hat{V} u_l(r) \exp(-i\omega_l t)$$

En multipliant à gauche par u_m^* on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} a_m^{(N)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(N-1)}(t) V_{ml}(t) \exp(-i\omega_{ml}t) \quad \text{B-8}$$

$$\omega_{ml} = \omega_m - \omega_l$$

$$V_{ml} = \langle u_m | V | u_l \rangle = \int u_m^* \hat{V} u_l d^3r$$

L'intégration de l'équation B-8 sur le temps nous donne la dépendance des coefficients $a^{(N)}(t)$ en fonction des coefficients $a^{(N-1)}(t)$.

$$a_m^{(N)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' a_l^{(N-1)}(t') V_{ml}(t') \exp(-i\omega_{ml}t')$$

A partir de cette formule il est donc possible de déterminer les fonctions d'onde jusqu'à l'ordre trois qui nous permettront de calculer la susceptibilité d'ordre trois. Calculons ceux-ci successivement, $a^{(0)}_1$ est tout d'abord fixé égal à δ_{lg} , puis à l'aide des expressions de la perturbation et du champ donnés par les relations B-3 et B-4 et en remplaçant

$$V_{ml}(t') \text{ par } \sum_l p_{ml} E(\omega_p) \exp(-i\omega_p t') \quad \text{où} \quad p_{ml} = \int u_m^* \hat{p} u_l d^3r$$

on obtient

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_q \frac{\mu_{mg} E(\omega_q)}{\omega_{mg} - \omega_q} \exp(i(\omega_{mg} - \omega_q)t)$$

On remonte ainsi par analogie à $a_n^{(2)}(t)$ et $a_v^{(3)}(t)$:

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{q,r} \sum_m \frac{[\mu_{nm} E(\omega_r)][\mu_{mg} E(\omega_q)]}{(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_r)(\omega_{mg} - \omega_q)} \exp(i(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_r)t)$$

$$a_v^{(3)}(t) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{q,r,s} \sum_{m,n,v} \frac{\mu_{gv} [\mu_{vm} E(\omega_s)][\mu_{rm} E(\omega_r)][\mu_{mg} E(\omega_q)]}{(\omega_{vg} - \omega_q - \omega_r - \omega_s)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_r)(\omega_{mg} - \omega_q)} \exp(-i(\omega_q + \omega_r + \omega_s)t)$$

B-2 Susceptibilité de troisième ordre

Le calcul de la susceptibilité macroscopique du troisième ordre s'obtient par l'évaluation du moment dipolaire microscopique du troisième ordre.

Or

$$\langle p^{(3)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \mu | \Psi^{(3)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \mu | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \mu | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(3)} | \mu | \Psi^{(0)} \rangle$$

Le système se trouvant dans l'état fondamental, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle p^{(3)} \rangle &= \frac{1}{\hbar^3} \sum_{q,r,s,m,n,v} \left(\frac{p_{gv} [p_{vn} E(\omega_s)] [p_{nm} E(\omega_r)] [p_{mg} E(\omega_q)]}{(\omega_{vg} - \omega_q - \omega_r - \omega_s)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_r)(\omega_{mg} - \omega_q)} \exp(-i(\omega_q + \omega_r + \omega_s)t) \right. \\ &+ \frac{[p_{vg} E(\omega_s)]^* p_{vn} [p_{nm} E(\omega_r)] [p_{mg} E(\omega_q)]}{(\omega_{vg}^* - \omega_s)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_r)(\omega_{mg} - \omega_q)} \exp(-i(\omega_q + \omega_r - \omega_s)t) \\ &+ \frac{[p_{vg} E(\omega_s)]^* [p_{nv} E(\omega_r)]^* p_{mn} [p_{mg} E(\omega_q)]}{(\omega_{vg}^* - \omega_s)(\omega_{ng}^* - \omega_s - \omega_r)(\omega_{mg} - \omega_q)} \exp(-i(\omega_q - \omega_r - \omega_s)t) \\ &\left. \frac{[p_{vg} E(\omega_s)]^* [p_{nv} E(\omega_r)]^* [p_{mn} E(\omega_q)] p_{mg}}{(\omega_{vg}^* - \omega_s)(\omega_{ng}^* - \omega_s - \omega_r)(\omega_{mg}^* - \omega_q - \omega_s - \omega_r)} \exp(+i(\omega_q + \omega_r + \omega_s)t) \right) \end{aligned}$$

B-9

La fréquence est considérée comme une grandeur complexe ce qui permet de tenir compte des phénomènes de relaxation dans le cas général. On l'écrit comme :

$$\omega_{mg} = \omega_{mg} - i\Gamma_m/2 \quad \omega_{mg} \text{ est la fréquence correspondant à la transition considérée et } \Gamma_m \text{ est le terme rendant compte de la relaxation.}$$

Nous sommes à présent capable d'obtenir la susceptibilité du troisième ordre. En considérant le milieu dilué, la polarisation macroscopique \vec{P} en fonction de la polarisation microscopique \vec{p} s'écrit donc comme :

$$\vec{P} = N\vec{p}$$

puis en identifiant la relation B-9 avec l'expression suivante :

$$P_i^{(3)}(\omega_a) = \sum_{jkl} \sum_{(qrs)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a, \omega_s, \omega_q, \omega_r) E_j(\omega_s) E_k(\omega_q) E_l(\omega_r)$$

où la sommation sur les fréquences $\omega_q, \omega_r, \omega_s$ ne tient compte que des termes générant une polarisation de troisième ordre oscillant à la fréquence ω_s .

On en déduit la susceptibilité du troisième ordre :

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a, \omega_s, \omega_q, \omega_r) = & \frac{N}{\hbar^3} \sum_{m,n,v} \mathcal{P}_i \left(\frac{P^i_{gv} P^j_{vn} P^k_{mn} P^l_{mg}}{(\omega_{vg} - \omega_q - \omega_r - \omega_s)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_r)(\omega_{mg} - \omega_q)} \right) \\ & + \frac{P^j_{gv} P^i_{vn} P^k_{mn} P^l_{mg}}{(\omega_{vg}^* - \omega_s)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_r)(\omega_{mg} - \omega_q)} \\ & + \frac{P^j_{gv} P^k_{vn} P^i_{mn} P^l_{mg}}{(\omega_{vg}^* - \omega_s)(\omega_{ng}^* - \omega_s - \omega_r)(\omega_{mg} - \omega_q)} \\ & \frac{P^j_{vg} P^k_{nv} P^l_{mn} P^i_{mg}}{(\omega_{vg}^* - \omega_s)(\omega_{ng}^* - \omega_s - \omega_r)(\omega_{mg}^* - \omega_q - \omega_s - \omega_r)} \end{aligned}$$

\mathcal{P}_i symbolise toutes les permutations des fréquences des champs pour obtenir tous les termes sources d'une polarisation à la fréquence ω_s .

Dans cette expression, il est remarquable que les dénominateurs traduisent la possibilité d'avoir une résonance soit avec la fréquence d'un des champs externes, soit par l'association de deux champs extérieurs (absorption deux photons) ou de trois champs extérieurs (absorption trois photons). Ainsi dans le cas de l'étude d'un phénomène non résonant tous ces phénomènes physiques seront à prendre en compte, car la proximité d'une des trois résonances et en particulier la résonance à un photon aura pour effet d'introduire **une dispersion des valeurs non linéaires**, soit une exaltation lorsqu'on se rapproche de la résonance.

ANNEXE I-C : Ecriture de l'indice non linéaire et du $\chi^{(3)}$

Les formulations donnant les indices non linéaires sont nombreuses ainsi que celles les reliant aux composantes du tenseur de susceptibilité d'ordre trois. Cette annexe donne les principales formulations et les relations existantes entre elles pour le cas d'une configuration de mesure où **les champs sont polarisés selon l'axe x et où l'on accède donc directement à la composante $\chi^{(3)}_{xxxx}$** . En effet, ce cas de figure est celui adopté classiquement pour définir l'indice non linéaire.

C-1 Ecriture du champ électrique et de la polarisation

Les deux principales manières d'exprimer le champ électrique et la polarisation comme des grandeurs réelles sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} \mathbf{1} & \vec{E} = \vec{E} + \vec{E}^* \quad \text{avec } \mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}^0 \exp(i\omega t) \\ & \vec{P} = \vec{P} + \vec{P}^* \quad \text{avec } \mathcal{P}(\omega) = \mathcal{P}^0 \exp(i\omega t) \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \mathbf{2} & \vec{E} = 1/2(\vec{E} + \vec{E}^*) \quad \text{avec } \mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}^0 \exp(i\omega t) \quad \mathbf{C-1} \\ & \vec{P} = 1/2(\vec{P} + \vec{P}^*) \quad \text{avec } \mathcal{P}(\omega) = \mathcal{P}^0 \exp(i\omega t) \quad \mathbf{C-2} \end{array}$$

Suivant les expressions adoptées les amplitudes de la polarisation du troisième ordre sont différentes. On obtient donc :

$$\begin{array}{ll} \mathbf{1} & \mathcal{P}_0^{(3)} = \epsilon_0 \sigma C^{(3)}_{xxxx} E^0 E^0 E^0 \\ \mathbf{2} & \mathcal{P}_0^{(3)} = \epsilon_0 \sigma \chi^{(3)}_{xxxx} E^0 E^0 E^0 / 4 \end{array}$$

Suivant l'écriture il existe un facteur **4** entre $\chi^{(3)}_{xxxx}$ et $C^{(3)}_{xxxx}$

$$\chi^{(3)}_{xxxx} = 4 * C^{(3)}_{xxxx}$$

Nous avons adopté systématiquement le formalisme **2** pour l'expression du champ et de la polarisation. Il y a donc un facteur 4 de différence entre nos résultats et ceux publiés par des auteurs utilisant la définition **1**.

C-2 Ecriture de l'indice non linéaire

L'écriture de l'indice non linéaire n'est pas non plus standardisée et les expressions les plus courantes sont les suivantes, la dernière correspondant à celle du manuscrit :

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 / 2 \quad \text{C-3}$$

$$n = n_0 + n'_2 |E|^2 \quad \text{C-4}$$

$$n = n_0 + n^I_2 I \quad \text{C-5}$$

n : indice de réfraction total

n_0 : indice linéaire

n_2, n'_2, n^I_2 : indices non linéaires suivant la définition adoptée

E : champ électrique

I : intensité du champ électrique

Les deux premières formulations de l'indice non linéaire II-9 et II-10 sont utilisées surtout dans le système d'unités esu tandis que la troisième l'est dans le système d'unités MKSA (SI). Nous allons exprimer les relations entre les indices non linéaires et les susceptibilités non linéaires d'ordre 3 dans les deux systèmes d'unités.

C-3 Système esu

Dans le système esu le vecteur induction électrique \vec{D} s'écrit comme :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon_r \vec{E} = n^2 \vec{E}$$

$$\text{avec } \vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(3)}$$

$\vec{P}^{(1)}$ polarisation du premier ordre

$\vec{P}^{(3)}$ polarisation du troisième ordre

En utilisant C-1 et C-2 on peut écrire que

$$P_{0x}^{(1)} = \chi^{(1)}_{xx} E_x^0$$

$$P_{0x}^{(3)} = \sigma \chi^{(3)}_{xxxx} E_x^0 E_x^0 E_x^0 / 4$$

σ : facteur de dégénérescence

défini au paragraphe I.5

Ainsi le carré de l'indice de réfraction s'exprime comme :

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}_{xx} + \pi\sigma\chi^{(3)}_{xxxx} E^0_x E^0_x$$

$$\text{or } n_o^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$$

$$\text{d'où } n^2 - n_o^2 = \pi\sigma\chi^{(3)}_{xxxx} E^0_x E^0_x$$

En faisant l'approximation que $(n+n_o)(n-n_o) \approx 2n_o(n-n_o)$

$$n - n_o = \Delta n = \pi\sigma\chi^{(3)}_{xxxx} E^0_x E^0_x / 2n_o$$

Dans ce système, l'indice de réfraction s'exprime d'après les relations C-3 ou C-4. Soit par identification :

$$n_2 = \sigma\pi\chi^{(3)}_{xxxx} / n_o \quad (\text{esu}) \quad \text{C-6}$$

$$n'^2_2 = \sigma\pi\chi^{(3)}_{xxxx} / 2n_o \quad (\text{esu}) \quad \text{C-7}$$

On constate bien que $2n'_2 = n_2$

C-4 Système SI

On reprend ici le formalisme utilisé au chapitre I du paragraphe I-1.9.2 dans le cas où tous les champs sont parallèles. On obtient ainsi l'expression de n^I_2 , soit :

$$n^I_2 = \sigma\pi\chi^{(3)}_{xxxx} / 4 \epsilon_o n^2_o c \quad (\text{SI}) \quad \text{C-8}$$

C-5 Relations $n_{2,esu} \rightarrow n^I_{2,SI}$ - $\chi^{(3)}_{esu} \rightarrow \chi^{(3)}_{SI}$

Dans les formalismes précédents les relations entre les indices non linéaires dans les systèmes d'unité esu et SI comme les relations entre les $\chi^{(3)}$ sont :

$$\begin{aligned} n^I_{2SI} &= 40\pi/cn_o n_{2esu} \\ \chi^{(3)}_{SI} &= 160\pi^2 \epsilon_o \chi^{(3)}_{esu} \\ (\epsilon_o &= 8.85 \cdot 10^{-12} \text{SI}) \end{aligned}$$

Ces relations sont en accord avec celles données dans l'ouvrage de P. N. Butcher et D. Cotter (*P. N. Butcher et D. Cotter, 1990*).

Les relations C-6, C-7 et C-8 de l'indice non linéaire montrent que les indices non linéaires seront différents selon le système d'unité et la formulation adoptés.

Références du chapitre I

Adair R., Chase L. L., Payne S. A..
J. Opt. Soc. Am. B, 4, 6, 875, 1987.

Adair R., Chase L. L., Payne S. A..
Phys. Rev. B, 39, 3337 (1989).

Berthereau A., Thèse, Université Bordeaux I, 1995.

Boyd R. W.
"Nonlinear Optics", Academic Press. Inc., Boston, 1992.

Butcher P. N. and Cotter D.
The elements of non linear optics, Cambridge University press 1990

Chen C., Liu G.
Ann. Rev. Mater. Sci., 16, 203, 1986.

Ducel J. F., Videau J. J..
Mater. Lett., 13, 271, 1992.

Ducel J. F., Videau J. J., Couzi M.
Phys. Chem. Glasses, 34, 5, 212, 1993.

Duchesne C., Thèse, Université de Bordeaux I, 1993.

Fargin E., Berthereau A., Cardinal T., Le Flem G., Ducasse L., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Ducasse A.
J. Non. Cryst. Solids, 203, 96, 1996.

Friberg S. R. and Smith Peter W.
IEEE J. Quantum Electron., QE-23, 12, 2089, 1987.

Friberg S. R., Silberberg Y., Oliver M. K., Andrejco M. J., Saifi M. A., Smith P. W.
Appl. Phys. Lett., 51,15, 1135, 1987.

Hall D. W., Newhouse M. A., Borelli N. F., Dumbaugh W. H., Weidman D. L..
Appl. Phys. Lett., 54, 14, 1293, 1989.

Hellwarth R. W. Prog.
Quant. Electr., 5, 1, Pergamon Press. 1977.

Jensen S. M.
IEEE J. Quantum Electron., QE-18, 10, 1580, 1982.

Lattes A., Haus H. A., Leonberger F. J., Ippen E. P.
IEEE J. Quantum Electron., QE-19, 11, 1718, 1983.

Maker P. D. and Terhune R. W.
Phys. Rev. A, 137, 801, 1965.

Mayer G. and Gires F.
C. R. Acad. Sc., 258, 2039, 1964.

Nasu H., Ibara Y., Kubodera K.
J. Non. Cryst. Solids, 110, 229, 1989.

Nie W.
Adv. Mater., 5, 718, 520, 1993.

Stegeman G. I., Stolen R. H.
J. Opt. Soc. Am. B, 6, 4, 652, 1989.

Vogel E. M., Kosinsky S. G., Krol D. M., Jackel J. L., Friberg S. R., Oliver M. K., Powers J. D.
J. Non. Cryst. Solids, 107, 244, 1989.

Vogel E. M., Weber M. J., Krol D. M.
Phys. Chem. Glasses, 32, 16, 231, 1991.

Zarzycki J.
"Les verres et l'état vitreux", Masson, 1982.

Weber M. J., Milam D., Smith W. L.
Optical engineering, 17, 5, 463, 1978.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. FOUR HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

II.1.1. Position du problème

L'élaboration de verres contenant de l'oxyde titane ou de niobium nécessite des températures élevées. Au cours de l'élaboration à l'air des premiers verres borophosphates de titane étudiés il est apparu une coloration rosée pour des taux supérieurs à 20% de TiO_2 introduit, due à une absorption dans le visible et caractéristique de la réduction du Ti^{4+} . Cette absorption peut avoir une incidence catastrophique sur la variation d'indice d'origine thermique et le temps de réponse du matériau.

Le signal RPE enregistré à 4.2K pour les verres élaborés et recuits à l'air indique la présence de Ti^{3+} . Afin de pallier cet inconvénient nous avons décidé de concevoir un four qui permette de réaliser les opérations de fusion et de trempe sous atmosphère oxydante par augmentation de la pression partielle d' O_2 . Dans tous les matériaux ainsi préparés l'absence de signal RPE caractéristique de Ti^{3+} a été vérifiée.

Pour les verres borophosphates de niobium le même type de procédé a permis d'éviter la réduction du Nb^{5+} en Nb^{4+} , ce qui a été confirmé également par RPE. Les verres obtenus pour les deux systèmes sont alors incolores pour des faibles concentrations en ion de transition puis adoptent une coloration jaune pâle pour les concentrations élevées que nous tenterons d'expliquer au chapitre III.

II.1.2. Four haute température sous atmosphère d'oxygène

La température de fusion pour les deux types de verres se situe aux alentours de 1250°C . Le four doit donc disposer d'une partie chaude pour la fusion et froide, autour de 200°C , pour opérer une trempe du liquide surfondu. Nous avons opté pour un four vertical surmonté par une colonne de refroidissement (fig II-1).

Le four est fermé ce qui implique que toutes les manipulations se font en aveugle. La partie chaude est formée d'une enceinte rectangulaire isolante renfermant quatre baguettes de chromite de lanthane (LaCrO_3) disposées autour d'un tube de mullite à l'intérieur duquel est

placé le creuset de platine. Un thermocouple (platine-rhodium 10% / platine-rhodium 40%) mesurant la température des baguettes est disposé entre deux d'entre elles. La montée en température est contrôlée par un régulateur programmable Eurotherm 818 relié au thermocouple.

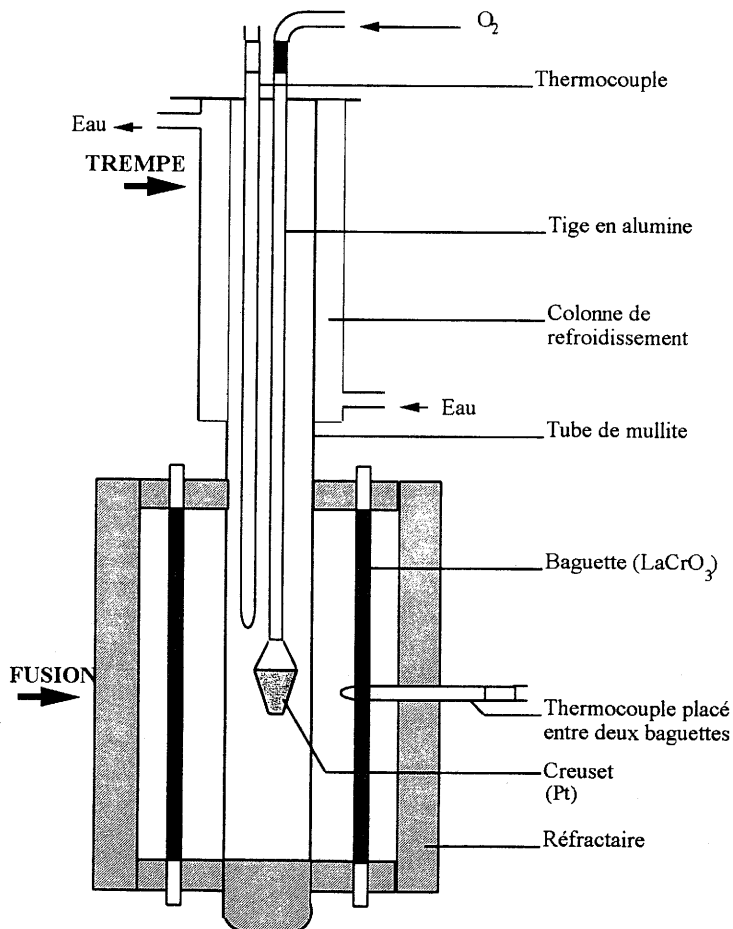


fig II-1 Schéma du four haute température

Le tube de mullite est surmonté d'une colonne refroidissante en acier inoxydable dans laquelle circule de l'eau. La température au niveau de la jonction n'excède pas les 400°C. Le bouchon de la colonne comporte deux orifices. Le premier permet de faire coulisser une tige d'alumine creuse à laquelle est suspendu par des fils de platine le creuset comportant la poudre réactive constituée des produits de départ préalablement broyés. Ce dispositif permet donc de positionner successivement le creuset dans la zone chaude ou froide en remontant la tige. L'oxygène est introduit dans la tige creuse pour arriver directement au dessus du creuset, ce qui produit un courant permanent.

Un deuxième thermocouple passant par le deuxième orifice du bouchon permet de mesurer directement la température dans la zone où se trouve le creuset et ainsi de connaître parfaitement le profil thermique du four.

II.1.3. Mode opératoire

Les produits de départ NaPO_3 (Prolabo), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Aldrich), TiO_2 (Prolabo), Nb_2O_5 (Cérac) sont des composés commerciaux sélectionnés pour leur pureté. La plupart d'entre eux ont subi préalablement une déshydratation au cours d'un traitement en température de 15 heures.

NaPO_3	à	460°C
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	à	530°C
TiO_2	à	600°C

Le processus d'élaboration est le suivant (fig II-2) :

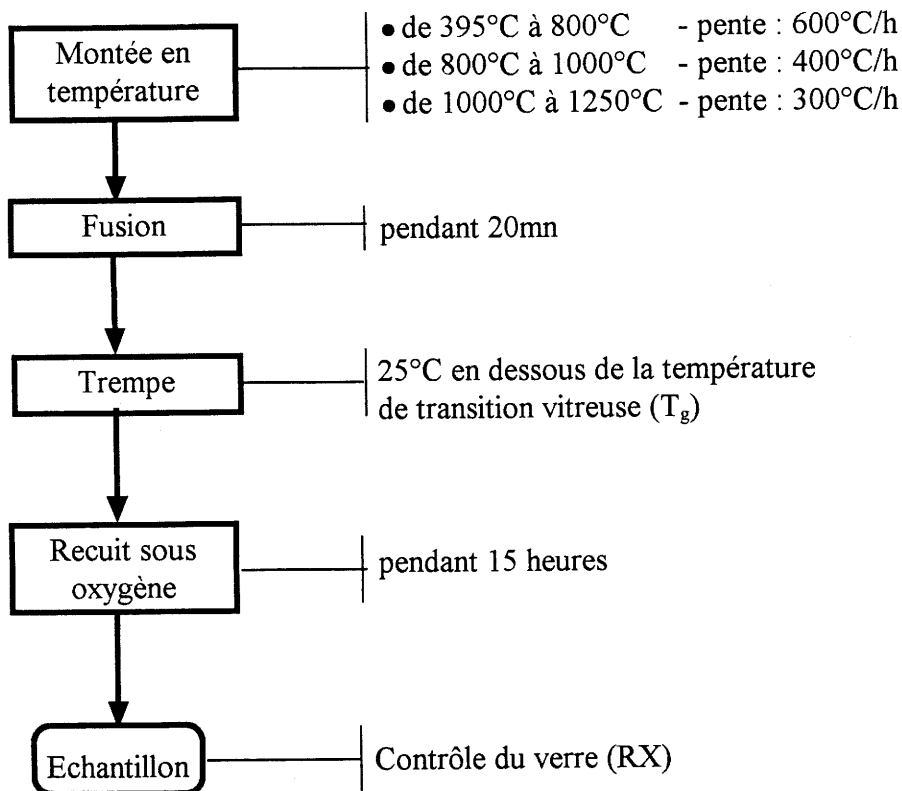


fig II-2 Processus d'élaboration

Le creuset, contenant les poudres de départ, est introduit dans la partie chaude, puis une montée en température est effectuée jusqu'à **1250°C sous oxygène** par rampes successives, tout d'abord de 600°C/h jusqu'à 800°C, puis de 400°C/h jusqu'à 1000°C et 300°C/h jusqu'à 1250°C entrecoupées de paliers de 10mn. Le mélange alors fondu est agité en tournant la tige pour obtenir une bonne homogénéité et permettre aux bulles de se dégager. Puis, il est maintenu à la température de 1250°C pendant 20mn. Ensuite le creuset est remonté par la tige en alumine dans la zone froide du four (200°C) **pour réaliser la trempe tout en maintenant le débit d'oxygène.**

Le coefficient de dilatation du liquide surfondu étant nettement supérieur à celui du creuset de platine, le verre se décolle facilement. **Il est ensuite recuit dans un four annexe sous atmosphère d'oxygène pendant 15 heures à 30°C ± 5°C au dessous de la température de transition vitreuse.**

II.2. ANALYSE XAFS (X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE)

La spectrométrie d'absorption X permet par analyse du signal XAFS d'accéder à l'environnement d'un atome A sélectionné. En tant que sonde locale, elle est donc particulièrement intéressante pour l'analyse structurale de systèmes chimiques particulièrement désordonnés pour lesquels les techniques classiques de diffraction ne sont pas utilisables. L'étude des systèmes vitreux en est un exemple. Le principe est celui de l'effet photoélectrique, un rayonnement X d'une énergie suffisante éjecte un électron d'une couche interne d'un atome cible A, d'où la dénomination d'EXAFS au seuil K, L... de l'atome A. L'expérience consiste donc à observer l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique d'intensité I_0 traverse le milieu étudié.

Dans les conditions classiques d'acquisition des données nous nous plaçons dans le domaine de validité de la loi de Bouguer-Beer-Lambert. L'intensité I transmise est reliée à l'intensité incidente I_0 pour un matériau d'épaisseur d par :

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \quad \text{avec } \mu d \approx 1$$

où μ est le coefficient linéique d'absorption du matériau et d l'épaisseur de matériau traversé par le faisceau.

II.2.1. Description du spectre XAFS au seuil K d'un élément

Les verres borophosphates de titane et de niobium étudiés ont été analysés respectivement aux seuils K du titane et du niobium. La figure II-3 donne l'allure générale d'un spectre d'absorption au seuil K d'un élément. La brusque augmentation du coefficient d'absorption correspond à l'absorption proprement dite du rayonnement avec éjection d'un électron 1s. L'énergie correspondante est appelée l'énergie de seuil, elle est caractéristique de l'élément.

Dans le cas d'un gaz on observe, au delà du seuil, une décroissance monotone du coefficient d'absorption. En revanche, pour un solide de nombreuses structures fines apparaissent avant et après le seuil. Le spectre obtenu peut être décomposé en deux parties : la partie XANES (X-

ray Absorption Near Edge Structure) autour du seuil d'absorption et la partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) **débutant une centaine d'électronvolts après le seuil** (fig II-3). Des modulations sont observées autour de la valeur moyenne du coefficient d'absorption dans la partie EXAFS : ce sont les oscillations EXAFS dont le traitement mathématique permet de remonter à la coordinence de l'atome absorbeur et aux plus proches distances absorbeur-voisins.

La dénomination XANES englobe le préseuil (avant l'éjection de l'électron), le seuil (l'éjection de l'électron) et le post-seuil. La partie XANES ne donnera lieu qu'à des interprétations qualitatives bien que des tentatives de modélisation soient actuellement assez performantes mais d'un usage très délicat. Les transitions dans le préseuil pourront être interprétées comme des transitions de l'électron de l'orbitale 1s vers des niveaux vacants. On en déduira des informations sur la géométrie des sites.

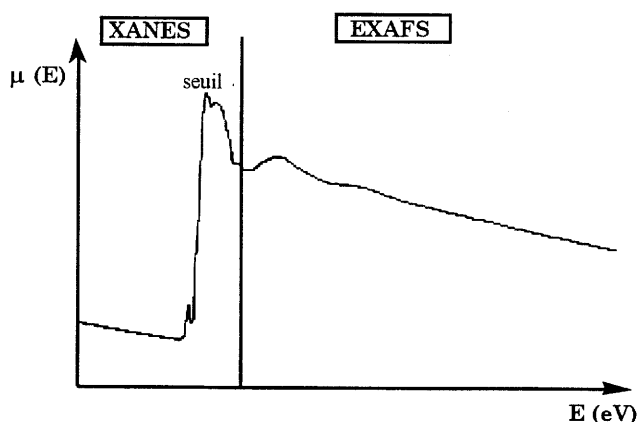


fig II-3 Allure du spectre EXAFS d'un seuil K

II.2.2. Description des phénomènes physiques

(Cartier 1988, Michalowicz 1990)

Initialement, le phénomène est donc assimilable à un effet photoélectrique. En effet, si l'énergie du photon X est suffisante, il est absorbé. Une partie de cette énergie est alors utilisée pour éjecter un électron d'une couche profonde, l'énergie excédentaire procure à cet électron une énergie cinétique E_c .

$$E_c = h\nu - E_o$$

h : constante de Planck

ν : fréquence du photon X

E_o : énergie d'ionisation ou énergie de seuil

On peut alors, d'après la loi de De Broglie, associer à l'électron éjecté une onde sphérique de vecteur d'onde k tel que :

$$h\nu - E_o = E_c = \hbar^2 k^2 / 2m$$

$$\text{d'où} \quad k = (2m(E - E_o) / \hbar^2)^{1/2} \quad \text{avec } E = h\nu \quad \text{II-1}$$

Cette onde émise par l'atome central se réfléchit sur les voisins immédiats. Il se produit un phénomène d'interférence au niveau de l'atome absorbant entre l'onde émise et l'onde rétrodiffusée, c'est à dire une sommation directe des amplitudes des deux ondes (fig II-4).

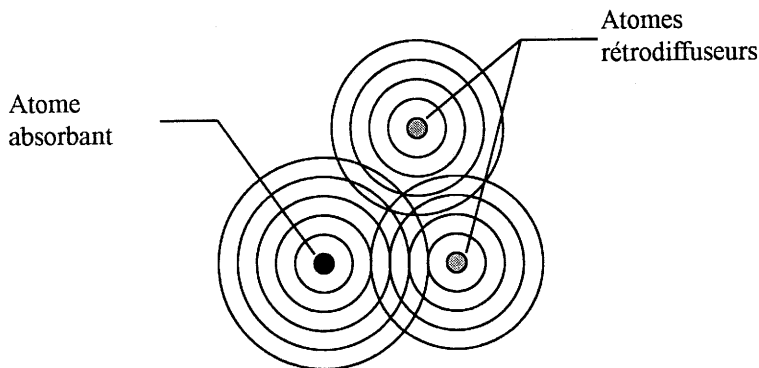


fig II-4 Phénomène d'interférences (sommation des amplitudes)

Ce phénomène d'interférences ne peut être observé que si les ondes sont cohérentes, c'est à dire si leurs phases restent corrélées, durant un certain temps τ appelé temps de cohérence inversement proportionnel au libre parcours moyen effectué par l'électron éjecté.

Le coefficient d'absorption, répondant à la règle d'or de Fermi, est sujet à des oscillations autour de la valeur moyenne de l'absorption en fonction de l'énergie du photon incident et donc du nombre d'onde k de l'électron éjecté. Ces modulations dépendent du caractère constructif ou destructif des interférences obtenues et dépendent donc bien de l'environnement de l'atome absorbeur et surtout de la distance parcourue par l'électron rétrodiffusé.

Dans la portion postseuil du spectre XANES, l'énergie cinétique est faible et le libre parcours moyen de l'électron éjecté est important. Il se produit un phénomène de diffusion multiple décrit à la figure II-5 difficile à modéliser.

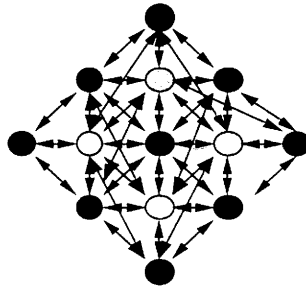


fig II-5 Diffusion multiple

Lorsque l'énergie cinétique est plus élevée (partie EXAFS du signal) le libre parcours moyen diminue. Les termes significatifs sont uniquement ceux qui correspondent à une rétrodiffusion simple (fig II-6) et concerne un nombre limité de couches de voisins.

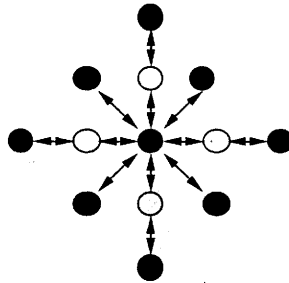


fig II-6 Diffusion simple

Généralement on considère que l'approximation de la diffusion simple n'est valable qu'au-dessus de $k = 4 \text{ \AA}^{-1}$.

II.2.3. Formulation théorique du signal EXAFS

La plus grande partie des informations structurales exploitables réside dans les oscillations EXAFS. Il faut dans un premier temps les isoler du coefficient d'absorption moyen. On définit ainsi une grandeur $\chi(k)$ directement reliée à ces modulations par la relation :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}$$

où $\mu(k)$ est le coefficient d'absorption mesuré en fonction de k et $\mu_0(k)$ le coefficient d'absorption moyen.

Dans l'approximation des ondes planes et de la rétrodiffusion simple, on définit une expression mathématique dite standard des oscillations EXAFS $\chi(k)$. Il s'agit d'une somme de fonctions correspondant à chaque couche atomique autour de l'atome absorbeur. Chaque fonction dépend du vecteur d'onde k du photoélectron éjecté et pour chaque couche i , du nombre N_i d'atomes, de la distance R_i à l'atome absorbant, du facteur d'amortissement de Debye-Waller σ_i^2 , du libre parcours moyen $\lambda(k)$ de l'électron, de l'amplitude $A_i(k)$ et de la phase $\phi_i(k)$. Les informations structurales sont obtenues à partir de cette fonction par simulation.

$$\chi(k) = -S_o \sum_i \frac{N_i}{kR_i} A_i(k) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}) \sin(kR_i + \phi_i(k)) \quad \text{II-2}$$

k : module du vecteur d'onde associé à l'onde électronique

S_o : terme de réduction dû aux effets multiélectroniques

N_i : nombre de voisins identiques de la couche i

$A_i(k)$: amplitude de l'onde rétrodiffusée par l'atome i

$\phi_i(k)$: déphasage introduit par les potentiels atomiques de l'absorbeur et du rétrodiffuseur i .

σ_i : facteur de Debye-Waller.

$\lambda(k)$: libre parcours moyen de l'électron

II.2.4. Principe d'analyse EXAFS

La fonction $\chi(k)$ comporte deux types de paramètres:

- les paramètres électroniques $A_i(k)$, $\phi_i(k)$, $\Gamma_i(k) = k/\lambda_i(k)$
- les paramètres structuraux R_i , N_i , σ_i^2

A partir d'un des groupes de paramètres, la simulation des oscillations EXAFS permet à l'aide de l'expression II-2 de déduire les paramètres restant. Les paramètres électroniques pourront donc être déduits par simulation du spectre expérimental d'un composé de référence dont on connaît parfaitement les paramètres structuraux à l'aide de l'expression II-2. Cependant, on dispose également de tables résultant de calculs par des méthodes ab initio (Teo 1977). Ainsi la simulation du spectre expérimental d'un composé de structure inconnue pourra être effectuée à

l'aide de II-2, en utilisant les paramètres électroniques du composé de référence ou tabulés, elle permettra donc d'accéder aux paramètres structuraux.

II.2.5. Aspect expérimental

Le schéma de la figure II-7 résume le dispositif utilisé pour l'acquisition des données lors d'une mesure EXAFS. Nous avons réalisé nos enregistrements au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) sur la station EXAFS III (anneau DCI).

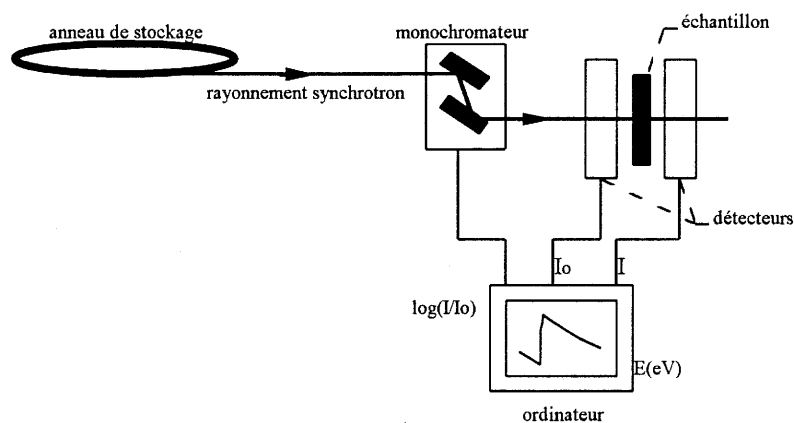


fig II-7 Schéma de la station EXAFS III

Le faisceau X polychromatique issu de l'anneau de stockage passe tout d'abord par un monochromateur. Puis, il traverse un dispositif constitué de l'échantillon situé entre deux chambres à ionisation mesurant l'intensité I_0 et I avant et après la traversée de l'échantillon. Un micro-ordinateur contrôle le monochromateur par un moteur pas à pas et collecte les intensités I et I_0 .

Source

Le laboratoire du LURE comporte un anneau de stockage DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo) permettant de créer un rayonnement X dur très intense. Des particules ultrarelativistes chargées (positrons) sont injectées dans l'anneau à partir d'un accélérateur linéaire (LINAC). Celles-ci émettent le rayonnement synchrotron au niveau des aimants de courbure de l'anneau. L'énergie de ces positrons est d'environ 1.85 GeV pour un courant qui se situe autour de 250

mA. La durée de vie du faisceau est de plusieurs dizaines d'heures ce qui permet de réaliser des enregistrements dans de bonnes conditions de stabilité du rayonnement.

Monochromateur

Nous avons disposé d'un monochromateur à double réflexion de Bragg sur les plans réticulaires (311) de deux cristaux de silicium à faces parallèles. Ce dispositif permet le défilement en longueur d'onde à partir du faisceau blanc polychromatique de la ligne de lumière. Il est obtenu par la rotation d'un angle θ des faces parallèles suivant la figure II-8.

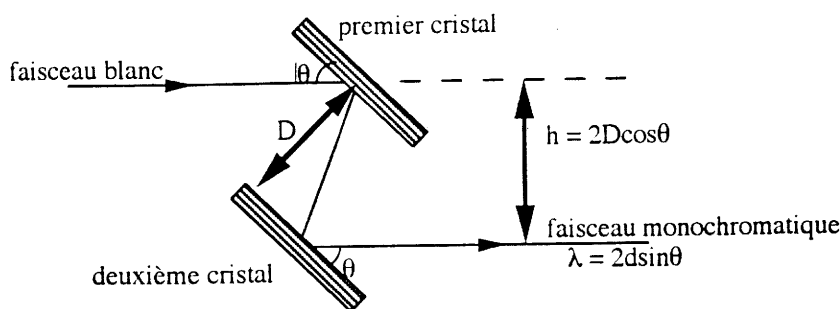


fig II-8 Double monochromateur sur la station EXAFS III

Sur le poste expérimental EXAFS III les harmoniques d'ordre supérieur sont quasiment supprimées en détruisant légèrement le parallélisme des deux cristaux, tout en conservant l'essentiel de l'intensité transmise. Ce monochromateur procure une résolution d'environ 1.5 eV au seuil K du titane et 2.5 eV au seuil K du niobium.

Détecteurs (chambres à ionisation)

Il s'agit d'enceintes remplies d'un gaz à pression réglable (air, hélium-néon, argon) qui s'ionise lors du passage du faisceau. L'ionisation de ces particules engendre un microcourant dont la valeur permet de remonter à l'intensité du faisceau de rayons X.

Les échantillons se présentent sous forme de poudres uniformément réparties sur une fenêtre de 1cm^2 ($0.5 \times 2\text{cm}$) entre deux feuilles de papier adhésif transparentes aux rayons X (Kapton). Les quantités de matière ont été déterminées de telle manière que $\mu d \approx 1$ afin d'être en accord avec la loi de Bouguer-Beer-Lambert.

II.2.6. Traitement du signal

Un micro-ordinateur contrôle le monochromateur par un moteur pas à pas et collecte les intensités I et I_0 . Il permet ainsi d'obtenir la fonction relative à l'absorption :

$$\log(I_0/I) = f(E)$$

Les logiciels utilisés pour l'analyse de ce signal sont ceux mis au point par P. Lagarde et D. Raoux et adaptés par A. Michalowicz sur Macintosh (*Verdaguer 1988*).

II.2.6.1 Extraction et traitement du signal XANES

Une des opérations est de soustraire le bruit de fond que l'on considère comme linéaire dans la zone du préseuil et que l'on extrapole pour tout le domaine étudié. Le signal est normalisé en prenant le début de la première oscillation après le seuil comme unité. La calibration en énergie est réalisée en utilisant un composé référence. Cette calibration étant réalisée après enregistrement du spectre de chaque composé, elle permet de ramener la précision sur l'énergie à environ 0.5 eV au seuil K du titane. Les informations principales que nous avons extraites du XANES concernent la coordinence de l'atome absorbeur.

II.2.6.2 Extraction et traitement du signal EXAFS

Le spectre EXAFS s'étend pour les milieux vitreux de 4 Å⁻¹ à 14 Å⁻¹ dans le meilleur des cas. Pour des valeurs de k plus élevées, le signal, trop faible, est noyé dans le bruit. La démarche adoptée pour le traitement du signal $\mu = f(E)$ est schématisée à la figure II-9.

Dans un premier temps il s'agit d'extraire les oscillations EXAFS. Pour cela, le fond continu μ_0 est traité avant le seuil comme une fonction linéaire que nous avons extrapolée pour le reste du signal. Un polynôme de degré pouvant aller de 1 à 6 estime la décroissance monotone μ_1 après le seuil due à la diffusion et à l'absorption continue (fig II-10).

Ainsi, on obtient le signal EXAFS $\chi(E)$ par la relation II-3 en adoptant les notations de la figure II-10.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)} \quad \text{II-3}$$

que l'on exprime ensuite en fonction de k grâce à la relation II-1. Nous obtenons ainsi les oscillations EXAFS normalisées.

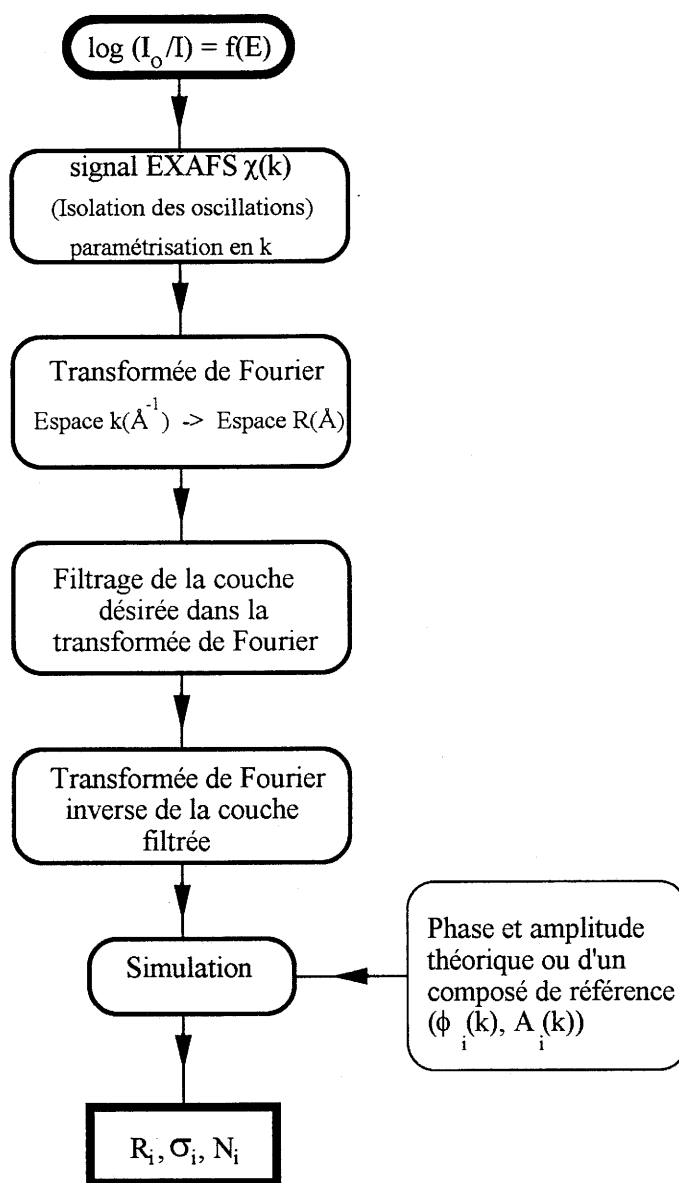


fig II-9 Processus du traitement du signal EXAFS

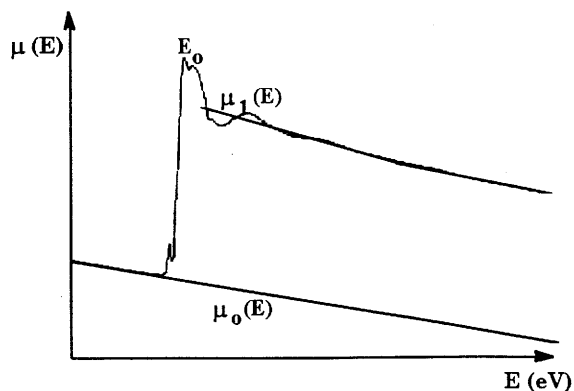


fig II-10 Estimation des fonds continus pour l'extraction des oscillations EXAFS

La transformée de Fourier du signal $k^3\chi(k)$ permet de passer de l'espace des k (\AA^{-1}) à l'espace des distances R (\AA) et ainsi d'obtenir une courbe représentant la distribution des distances (fig II-11). Chaque pic de cette transformée de Fourier représente une sphère de coordination autour de l'atome absorbeur.

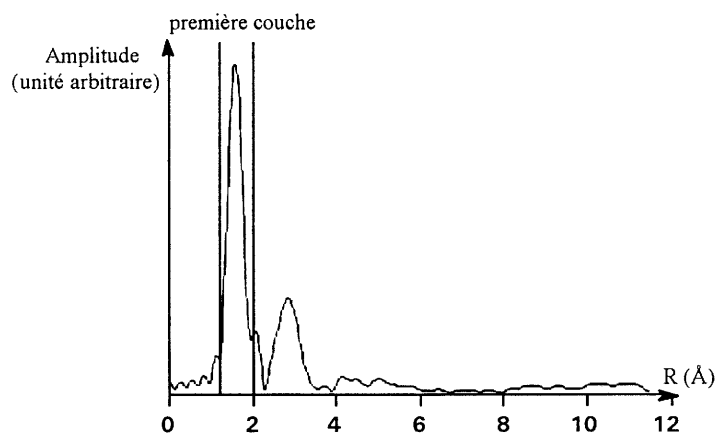


fig II-11 Filtrage de la première sphère de coordination

Le filtre d'un pic bien défini permet d'obtenir par transformée de Fourier inverse les oscillations EXAFS de la sphère de coordination correspondante fig II-12.

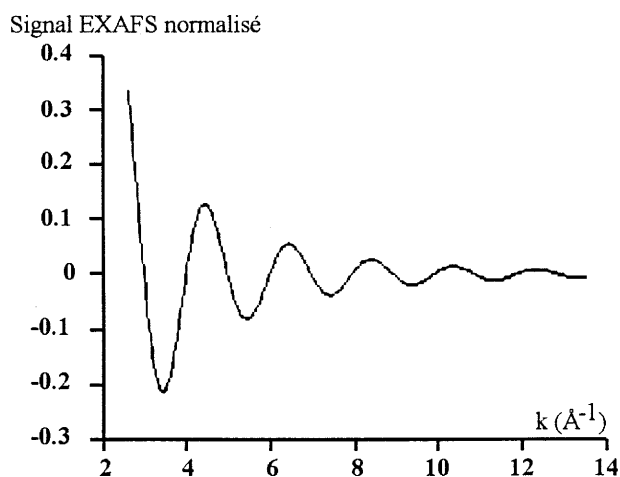


fig II-12 Oscillations EXAFS de la première sphère de coordination

Le programme de simulation de ces oscillations basé sur la formule théorique II-2 et utilisant les paramètres de phase et d'amplitude théoriques extraits des tables de valeurs calculées par Teo et Lee permet d'obtenir les paramètres cristallographiques. La simulation sera tout d'abord réalisée sur des composés de référence afin de tester la validité des paramètres de

phase et d'amplitude théoriques. Un paramètre supplémentaire, ΔE , permet d'ajuster le décalage en énergie entre les valeurs du seuil déterminées expérimentalement (E_0) et les valeurs choisies par les théoriciens pour le calcul des paramètres de phase et d'amplitude.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour plusieurs composés, il faut que toutes les opérations de simulation (domaine spectral étudié, transformée de Fourier, utilisation des paramètres de phase et d'amplitude etc...) soient faites dans les mêmes conditions.

L'ajustement entre la courbe théorique et expérimentale est obtenu à l'aide d'un programme de moindres carrés. Le facteur d'accord s'écrit :

$$\rho = \frac{\sum_k k^2 (\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{calc}}(k))^2}{\sum_k k^2 (\chi_{\text{exp}}(k))} \quad \text{II-4}$$

Les méthodes de calcul sont celles du simplex puis du gradient. Pour l'affinement le nombre de paramètres variables indépendants est limité. En effet, on réalise un filtre de Fourier dans la transformée de Fourier, ce qui diminue le nombre de points expérimentaux indépendants. Il est alors donné par : (Michalowicz 1990)

$$N_{\text{ind}} = \frac{2\Delta R \Delta k}{\pi} \quad \text{II-5}$$

N_{ind} : nombre de paramètres indépendants ajustables

ΔR : largeur du pic sélectionné dans la transformée de Fourier

Δk : étendue du spectre EXAFS filtré

II.3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE MESURE DE LA NON LINEARITE DANS LES MILIEUX ISOTROPES

La mesure de la non linéarité optique hors résonance dans les verres est une tâche délicate. En effet, ces effets du troisième ordre ont une amplitude très faible (10^{-19} m²/W à 10^{-18} m²/W), ce qui signifie qu'un faisceau lumineux d'intensité de 1 W/m² ne modifie que la dix-neuvième décimale de l'indice. Il faut donc disposer d'une source de puissance élevée pour observer ces phénomènes ce qui n'est possible que depuis l'avènement de laser capables de créer des impulsions ultra courtes de puissances crêtes très importantes. De plus, il s'agit de mélanger dans l'échantillon quatre champs électriques issus de trois ondes incidentes et d'une quatrième engendrée par le matériau (on parle de "mélange à quatre ondes").

Cette complexité de mise en oeuvre a donné lieu de la part des expérimentateurs à des choix technologiques différents si bien que la comparaison des résultats publiés demande une grande vigilance. Il faut prêter attention à la configuration de la polarisation des champs adoptée, à leur longueur d'onde ainsi qu'au type de mesure: absolue ou relative. Il apparaîtra préférable de se ramener à la composante du tenseur de susceptibilité plutôt qu'à l'indice non linéaire pour comparer les mesures de non linéarité.

II.3.1. Choix de la grandeur représentative

Nous nous limiterons au cas des verres et considérerons vérifiées les relations I-11 et I-12 reliant les composantes du tenseur de susceptibilité de rang trois dans le cas des matériaux isotropes et dans l'approximation d'une réponse exclusivement électronique (I-21).

En considérant la relation I-10 de la polarisation de troisième ordre en fonction des champs incidents, les développements du chapitre I (§ I-1.7) et de l'annexe I-B, il apparaît important de préciser quatre conditions expérimentales afin de définir le tenseur de susceptibilité d'ordre trois :

- la composante selon l'axe i de la polarisation du champ contribuant au signal
- les composantes selon les axes $ijkl$ des polarisations des faisceaux incidents mélangés
- la fréquence ω_q du signal relatif à la polarisation observée
- les fréquences $\omega_m, \omega_n, \omega_p$ des champs incidents mélangés

II.3.1.1 Influence des conditions expérimentales sur l'indice non linéaire et le $\chi^{(3)}$

Les composantes du tenseur de susceptibilité n'étant pas toutes équivalentes (relations I-11, I-12, I-21) selon la polarisation des champs et l'amplitude de la polarisation mesurée, l'indice non linéaire sera différent selon la configuration expérimentale adoptée.

Prenons le cas simple où tous les champs sont à la même fréquence dans un dispositif de mesure de type pompe sonde : un champ pompe $E''(\omega)$ d'intensité intense I'' provoque une variation d'indice non linéaire sondée par un champ $E'(\omega)$. Il s'agit donc de regarder la réponse du matériau à la fréquence ω . La variation de l'indice non linéaire s'écrit selon I-20 :

$$\Delta n = n - n_0 = n_2^I I''$$

avec n_2^I proportionnel au $\chi^{(3)}$ mis en jeu dans la configuration expérimentale choisie. On peut choisir deux types de configurations avec E'' parallèle à E' ou E'' perpendiculaire à E' (§ I.1.9) représentées sur la figure II-13.

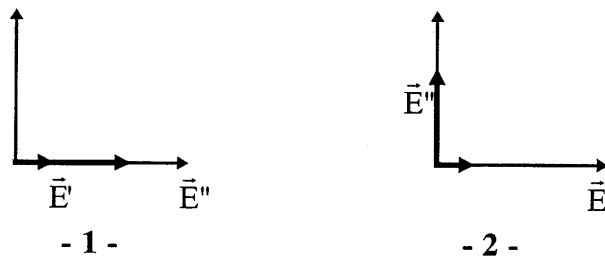


fig.II-13 Polarisation des champs électriques E' et E''

En adoptant les relations du paragraphe I.1.9 :

$$\mathcal{P}_1^{(3)}{}_x = \epsilon_0 \chi^{(3)}_{xxxx} E' E'' E''^*/4$$

$$\mathcal{P}_2^{(3)}{}_x = \epsilon_0 \chi^{(3)}_{xxyy} E' E'' E''^*/4$$

En accord avec le développement du paragraphe I-1.5 $\mathcal{P}_1^{(3)}{}_x = 3 \mathcal{P}_2^{(3)}{}_x$. Dans la configuration 1 l'amplitude de la polarisation non linéaire étant trois fois plus importante que dans la configuration 2, l'indice non linéaire sera donc également trois fois plus grand. Les deux configurations de mesure accèdent à des composantes différentes du tenseur de susceptibilité

de rang trois. Pour la suite de cette étude, nous nous ramènerons toujours à la composante $\chi^{(3)}_{xxxx}$ en utilisant au besoin les relations I-11, I-12 et I-21.

II.3.1.2 $\chi^{(3)}$ et fréquences des champs électriques

Bien que nous nous intéressions à des phénomènes hors résonance, les phénomènes de dispersion ne doivent pas être occultés (cf §I-1.7 et annexe I-B), ceux-ci amplifient la valeur du tenseur de susceptibilité lorsque l'on se rapproche d'une résonance. Le milieu non linéaire opérant au troisième ordre un mélange entre quatre ondes, la fréquence de tous les champs mis en jeu aura une influence sur le signal mesuré tout comme la fréquence d'oscillation du dipôle. Explicitons ceci à nouveau sur deux exemples. Considérons un système à deux niveaux A et B représentant le matériau. Un dipôle oscillant à la fréquence 3ω peut être créé en appliquant trois champs incidents de fréquence ω ou trois champs de fréquences $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ telles que $3\omega = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$. La réponse non linéaire dans ces deux cas sera différente (fig II-14).

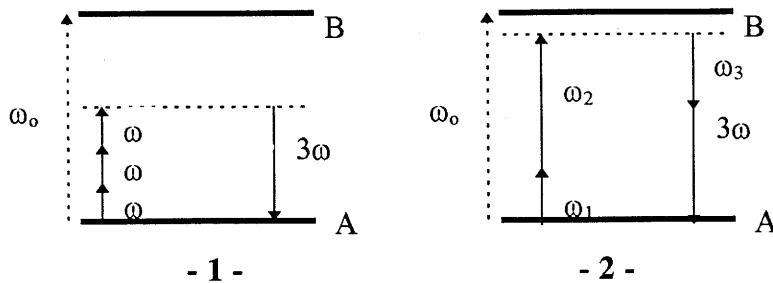


fig II-14 Diagramme d'énergie d'un système à deux niveaux et mesure de susceptibilité

Dans le cas 2, la combinaison des photons permet d'accéder à une fréquence proche de celle de la fréquence de résonance ω_0 , on peut alors penser que le signal sera exalté. D'où la relation :

$$\chi^{(3)}_{xxxx}(3\omega, \omega, \omega, \omega) < \chi^{(3)}_{xxxx}(3\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$$

Ainsi deux mesures réalisées sur un système à la même fréquence 3ω ne sont réellement comparables que si elles sont réalisées dans les mêmes conditions de fréquences.

II.3.1.3 $\chi^{(3)}$ et système d'unité

Si la comparaison des indices non linéaires nécessite un examen précis des conditions expérimentales, il est aussi important de préciser la formulation et le système d'unité (SI ou esu) dans lequel sont exprimés le champ, la polarisation induite par ce champ, le tenseur de susceptibilité et l'indice non linéaire. Nous choisissons une formulation dans le système SI. (L'annexe I-C reprend les principales formulations utilisées et les relations existant entre elles).

En conclusion, il apparaît donc qu'afin d'exprimer sans ambiguïté la non linéarité d'un milieu, il est préférable de donner la susceptibilité plutôt que l'indice non linéaire. Dans la suite de l'étude nous nous attacherons à ne parler qu'en terme de susceptibilité ($\chi^{(3)}_{xxxx}(\omega, \omega, \omega, \omega)$), l'indice non linéaire apparaîtra qu'à titre indicatif.

II.3.2. Principales techniques de mesure

A ce stade de la discussion il est intéressant de rappeler les principales techniques de mesure du $\chi^{(3)}$ et de l'indice non linéaire. Les méthodes de mesure du $\chi^{(3)}$ les plus courantes peuvent être classées en deux groupes. Le premier englobe les techniques basées sur la mesure de l'intensité de l'onde non linéaire. Il comprend par exemple la génération de troisième harmonique (THG), le mélange à trois ondes (TWM), les techniques "Kerr", le seuil de destruction par autofocalisation et la conjugaison de phase (mélange à quatre ondes : FWM). Le deuxième groupe comprend les techniques permettant l'analyse directe de la phase de l'onde non linéaire traversant le matériau : ce sont les dispositifs interférométriques. Nous allons passer en revue ces différentes techniques et donner les composantes du tenseur de susceptibilité d'ordre trois mesurées ainsi que l'expression des indices non linéaires.

II.3.2.1 1er groupe de techniques :

Analyse de l'amplitude de l'onde non linéaire

(a) THG (Third harmonique génération)

Sous l'effet d'un champ intense de fréquence ω un milieu non linéaire engendre un rayonnement à la fréquence 3ω (fig II-15). La technique dite de génération de troisième harmonique évalue l'intensité de l'onde à 3ω et donne donc accès à la valeur du $\chi^{(3)}$.

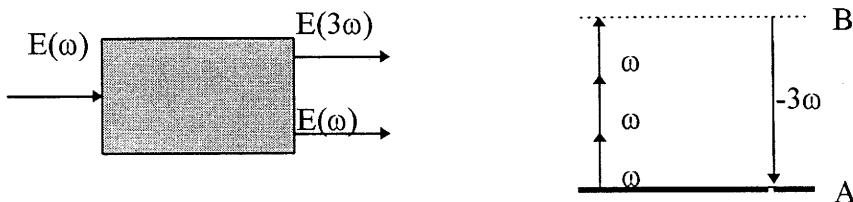


fig II-15 Technique de mesure par génération de troisième harmonique

On considère l'onde progressive associée à la polarisation créée de fréquence 3ω dont l'amplitude peut s'exprimer comme suit :

$$E^{(3)}_x(3\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)}_{xxxx}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) E^0_x(\omega) E^0_x(\omega) E^0_x(\omega) / 4$$

La composante du tenseur n'est ici pas dégénérée ($\sigma = 1$). La relation entre l'indice non linéaire et la composante $\chi^{(3)}_{xxxx}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ est la suivante :

$$n_2^I(\omega) = \chi^{(3)}_{xxxx}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) / 4n_0^2 c \epsilon_0$$

(b) TWM (Three wave mixing)

Cette technique repose directement sur le couplage par le milieu non linéaire de trois ondes différentes. A partir de l'excitation du matériau par deux ondes de fréquences ω_1 et ω_2 l'intensité du rayonnement émis à la fréquence $2\omega_1 - \omega_2$ ou $2\omega_2 - \omega_1$ est évaluée (fig II-16). De cette manière le dispositif donne accès à la mesure de la composante

$\chi^{(3)}_{xxxx}(-2\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ du tenseur de susceptibilité non linéaire. Toutes les polarisations des champs sont choisies parallèles à x.

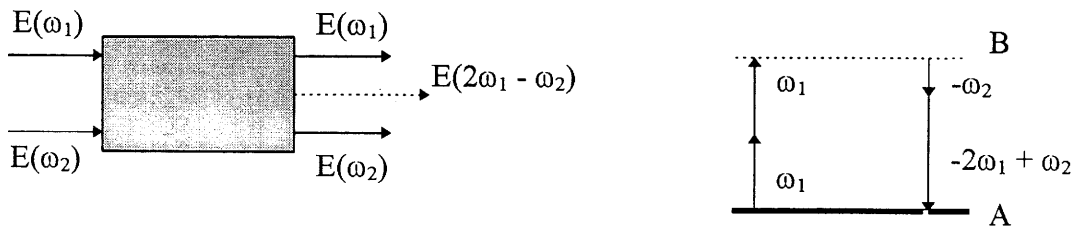


fig II-16 Technique de mesure par mélange à trois ondes

Généralement l'expérimentateur choisit un écart faible entre ω_1 et ω_2 afin d'identifier la composante mesurée à celle complètement dégénérée $\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$. La polarisation du troisième ordre sollicitée s'écrit donc :

$$P^{(3)}_x(2\omega_1 - \omega_2) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)}_{xxxx}(-2\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) E^0_x(\omega_1) E^0_x(\omega_1) E^{0*}_x(\omega_2)/4$$

La dégénérescence est dans ce cas $\sigma = 3$. L'indice non linéaire va s'écrire comme :

$$n_2^I(-2\omega_1 + \omega_2) = 3 \chi^{(3)}_{xxxx}(-2\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) / 4n_0^2 c \varepsilon_0$$

(c) Technique KERR

Ce dispositif est basé directement sur l'effet Kerr optique. Un milieu solide isotrope non linéaire acquiert une biréfringence transitoire Δn sous l'action d'un faisceau intense. Une onde de polarisation elliptique va subir à la traversée de ce milieu une rotation de son ellipse. L'angle de rotation α est directement proportionnel à l'anisotropie d'indice induite et est relié au tenseur de susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$ (fig II-17).

On dispose d'un seul faisceau grâce au couplage dans le milieu. L'intensité de l'onde par l'intermédiaire du milieu modifie sa propre polarisation.

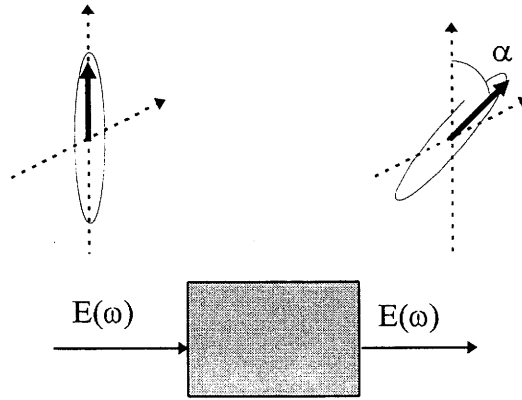


fig II-17 Technique de mesure par effet Kerr

La composante du tenseur sollicitée, déduite de la mesure de α est par conséquent :

$\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ et la polarisation de troisième ordre correspondante s'écrit :

$$P^{(3)}_x(\omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)E^o_x(\omega)E^o_x(\omega)E^{o*}_x(\omega)/4$$

Il y a trois permutations possibles soit trois termes du tenseur qui contribuent au signal ($\sigma=3$).

La relation entre l'indice non linéaire et le $\chi^{(3)}$ mesuré est :

$$n_2^I = 3\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)/4n_o^2c\epsilon_0$$

(d) Autofocalisation

L'utilisation d'un faisceau intense dont le profil d'intensité varie dans le plan perpendiculaire à l'axe de propagation engendre une modification de l'indice des matériaux selon ce profil.

Dans le cas des ondes à profil gaussien et pour un milieu de $\chi^{(3)} > 0$ l'indice est le plus élevé sur l'axe de propagation et décroît lorsque l'on s'en écarte. Ainsi le matériau agit sur le faisceau comme une lentille convergente. Pour une certaine densité de puissance on atteint le seuil d'endommagement. La définition d'un seuil et la connaissance spatiale et temporelle du faisceau permettent d'en déduire le $\chi^{(3)}$. (fig II-18)

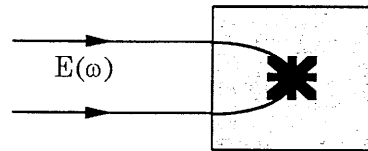


fig II-18 Technique de mesure par autofocalisation

Les champs électriques mis en jeu sont issus de la même source monochromatique ω , la composante du tenseur à laquelle on accède par la mesure est : $\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$. Les écritures de la polarisation et de l'indice non linéaire sont les suivantes :

$$P^{(3)}_x(\omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)E_x^0(\omega)E_x^0(\omega)E_x^{0*}(\omega)/4$$

$$n_2^I = 3\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)/4n_0^2c\epsilon_0$$

(e) Conjugaison de phase (DFWM)

Dans cette technique le milieu non linéaire couple quatre ondes électromagnétiques différentes (fig II-19). Afin d'obtenir le tenseur complètement dégénéré, les expérimentateurs observent la polarisation non linéaire de fréquence ω induite par des champs électriques à la même fréquence ω et de même polarisation (selon ox).

Les deux champs E_2 et E'_2 intenses (dit pompes) se propagent en sens opposé, E'_2 est généralement obtenu par réflexion de E_2 sur un miroir, si bien que leurs amplitudes sont égales à l'absorption près. Le champ E_1 de faible intensité est mélangé à ces deux premières ondes au sein du matériau. Le processus de mélange à quatre ondes peut s'exprimer en terme de diffraction. En effet les champs E_1 et E_2 et les champs E'_2 et E_1 interfèrent et créent deux réseaux d'indice sur lesquels respectivement E'_2 et E_2 diffractent dans le sens de propagation de E_s .

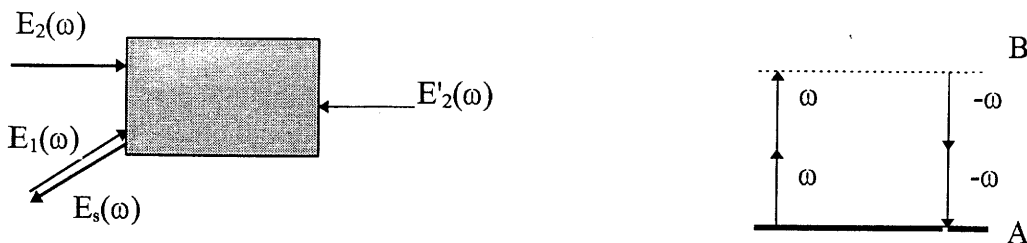


fig II-19 Technique de mesure par mélange à quatre ondes

Par cette technique, on accède au terme $\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ du tenseur. L'amplitude de la polarisation du troisième ordre contribuant au signal détecté est :

$$P^{(3)}_x(\omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)E_2^0_x(\omega)E_2^{0*}_x(-\omega)E_1^0_x(\omega)/4$$

Comme pour le mélange à trois ondes le tenseur de susceptibilité d'ordre 3 est trois fois dégénéré. D'après l'expression de l'indice non linéaire dans le système d'unité SI, on obtient :

$$n_2^I = 3\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)/4n_0^2c\epsilon_0$$

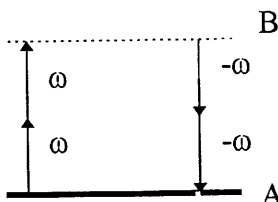
II.3.2.2 2nd groupe de technique :

Analyse de la phase de l'onde non linéaire

Interférométrie

Les interféromètres de Mach Zehnder et de Michelson sont utilisés actuellement par quelques groupes pour la mesure des non linéarités optiques du troisième ordre. Dans de tels dispositifs une source laser est séparée en deux faisceaux (bras de l'interféromètre) qui parcourent le même chemin optique. L'introduction d'un échantillon sur un bras dit sonde, produit un retard proportionnel à l'indice de réfraction. Ceci se traduit à la recombinaison des faisceaux par des interférences à la sortie de l'interféromètre. Une variation d'indice peut être étudiée par l'analyse des interférences donc de la phase enregistrée.

La variation d'indice par effet Kerr provient de l'action d'un faisceau intense indépendant dit faisceau pompe sondée par un faisceau sonde. Dans le cas où les champs ont même fréquence ω et sont polarisés selon ox , la composante du tenseur de susceptibilité de rang 4 mise en jeu est :

$$\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$$


L'amplitude de la polarisation non linéaire dans le système d'unité SI s'écrit :

$$P^{(3)}_x(\omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)E_2^0_x(\omega)E_2^{0*}_x(-\omega)E_1^0_x(\omega)/4$$

et l'indice non linéaire prend la forme :

$$n_2^I = 3 \chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) / 4n_0^2 c \epsilon_0$$

II.3.2.3 Discussion

De toutes ces techniques il ressort que le terme indépendant du dispositif de mesure est la composante du tenseur de susceptibilité de troisième ordre.

Toutes les méthodes de mesures ont des caractéristiques différentes. Pour celles qui sont basées sur la mesure de la génération de troisième harmonique, sur le mélange à quatre ondes ou sur l'effet Kerr, le carré du tenseur de susceptibilité d'ordre trois est mesuré par le biais de l'intensité lumineuse. Ainsi, en mesurant le carré du champ électrique, on augmente les effets de bruits éventuels et la sensibilité s'en trouve altérée. D'une manière générale, les techniques basées sur la mesure d'intensité restent moins précises que les techniques interférométriques.

Un dispositif interférométrique peut permettre d'obtenir la valeur absolue du terme $\chi^{(3)}_{xxxx}$ avec une très bonne précision grâce à un bon contrôle de la propagation et de la forme des faisceaux.

II.3.3. Choix de la technique de mesure

(fig II-20) (Canioni 1994, Sarger 1994)

Le CPMOH a opté pour une technique du type interférométrique (Mach Zehnder pompe sonde). La source utilisée est un laser saphire titane (cohérent Mira 900) fonctionnant en modes bloqués délivrant des impulsions de 300 fs polarisées linéairement autour de 800 nm avec une puissance crête de 100 kW et un taux de répétition de 76 MHz.

Sa principale propriété est d'avoir une amplitude et une largeur d'impulsion très stable permettant une caractérisation parfaite de l'onde. Ceci autorise des mesures **absolues** et **résolues en temps**. La puissance crête disponible est suffisante pour l'étude de nos matériaux. Enfin, la mesure de susceptibilité de troisième ordre hors résonance sur des milieux vitreux exige un appareillage de haute sensibilité. Dans notre cas il a été donc nécessaire d'isoler le montage de toutes vibrations extérieures par un asservissement performant.

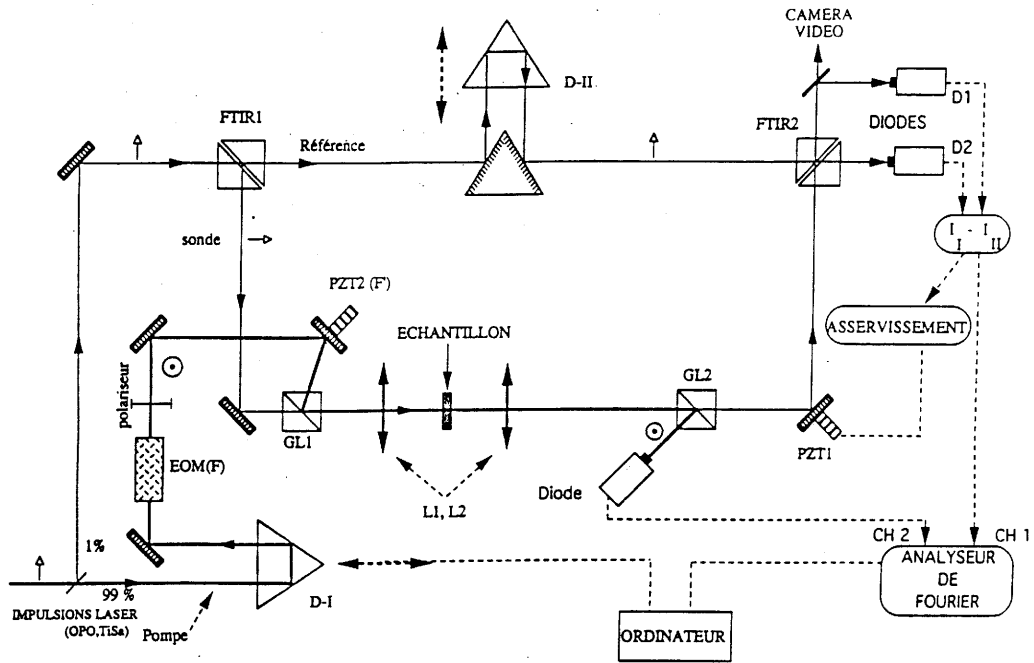


fig II-20 Dispositif expérimental de mesure de $\chi^{(3)}$
(Ce schéma est commenté en annexe II-A)

II.3.3.1 Principe de l'interféromètre de Mach Zehnder

Revenons sur le principe de l'interféromètre de Mach Zehnder où l'on observe la génération d'interférences en fonction du retard de phase entre deux faisceaux. (fig II-21)

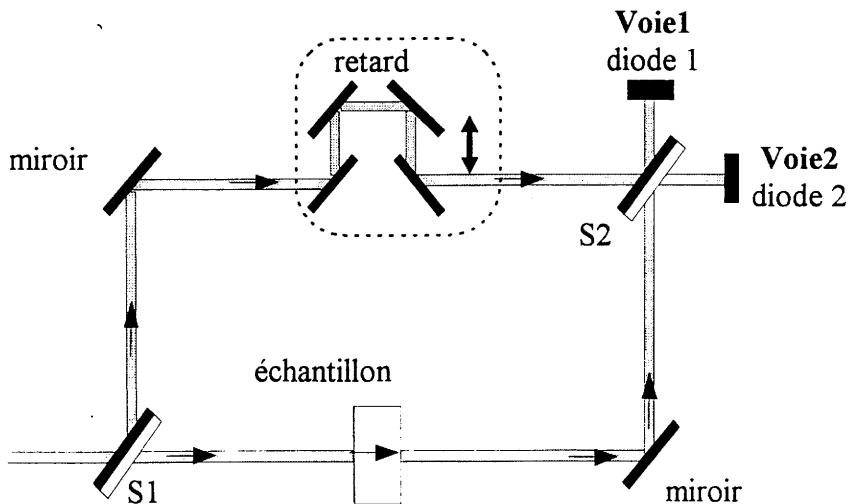


fig II-21 Principe de l'interféromètre de Mach Zehnder

A partir d'une source cohérente on crée deux faisceaux de même intensité (séparatrice S1) formant ainsi les deux bras de l'interféromètre (bras sonde et référence). Un retard sur le bras référence permet d'égaliser les chemins optiques des deux faisceaux de l'interféromètre. Sans échantillon, il est donc possible de superposer les deux faisceaux en phase au niveau de la deuxième séparatrice S2. Lorsqu'un milieu d'indice différent de celui de l'air est placé dans le bras sonde il se produit un déphasage entre les faisceaux sonde et référence, détecté par le dispositif électronique composé de deux diodes en sortie de montage.

Le rôle des séparatrices est primordial. Elles permettent de séparer un faisceau incident en deux composantes dont l'une est transmise et l'autre réfléchi. En vertu des règles de Fresnel, la phase de l'onde diffère selon que le faisceau réfléchi arrive directement sur la face semi-réfléchissante, représentée en noir (figure II-22), ou traverse la face arrière.

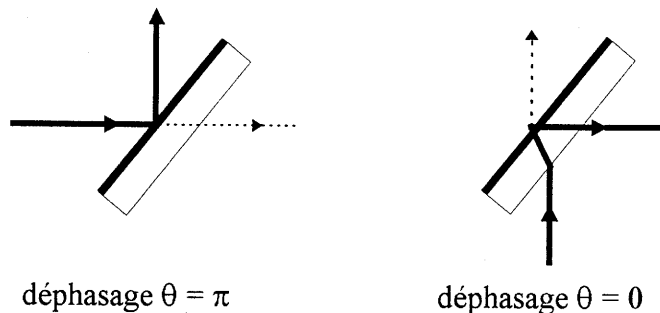


fig II-22 Schéma du trajet optique de l'onde dans la séparatrice

Afin de rendre compte du fonctionnement obtenu de l'interféromètre, écrivons simplement le signal collecté en sortie sur les diodes en considérant que le champ électrique délivré par la source laser est E_0 et que le déphasage introduit par l'échantillon est ϕ . L'expression des champs détectés sur les deux voies de sortie 1 et 2 peut s'écrire en tenant compte des déphasages introduits par les séparatrices :

$$\begin{aligned} \text{Voie 1} \quad E_1 &= \frac{E_0}{\sqrt{2}} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp(i\phi) \\ \text{Voie 2} \quad E_2 &= -\frac{E_0}{\sqrt{2}} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp(i\phi) \end{aligned}$$

La différence d'intensité entre la voie 1 et la voie 2 est réalisée par à un branchement en opposition des deux diodes D1 et D2.

$$I_1 - I_2 = I_0 \sin\phi \quad \text{avec } I_i = \varepsilon_0 n_o c |E_i|^2 / 2$$

Pour de faibles déphasages cette expression peut donc s'écrire :

$$I_1 - I_2 = I_0 \phi$$

Un tel montage permet donc de détecter directement un déphasage entre les deux bras induit par la présence sur l'un des bras d'un milieu d'indice de réfraction différent de celui de l'air. Ainsi, ce dispositif de mesure permet de mesurer une variation d'indice lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau intense.

II.3.3.2 Interféromètre de Mach Zehnder modifié

Le montage de l'interféromètre est décrit schématiquement à la figure II-23.

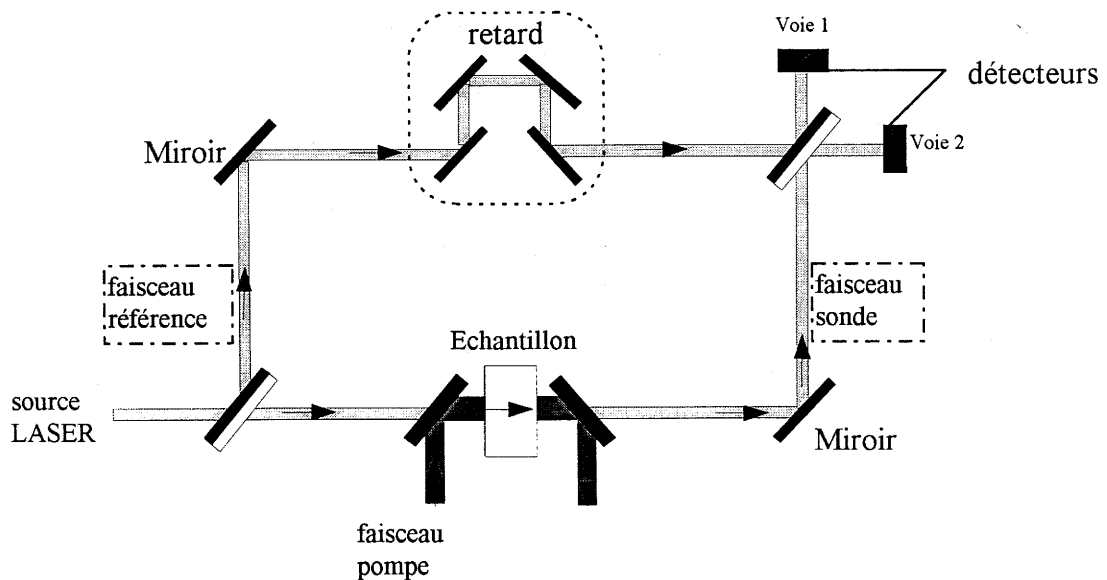


fig II-23 Interféromètre Mach Zehnder modifié

Pour réaliser la mesure de non linéarité, un faisceau intense dit faisceau **pompe** interagit avec l'échantillon et provoque un retard de phase lu par une onde dite **sonde**. Ce retard de phase résulte de la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité du faisceau pompe (effet Kerr optique).

Afin d'isoler le signal non linéaire on cherche à s'affranchir de l'effet linéaire. Pour cela l'échantillon est placé dans le bras sonde sans appliquer le faisceau pompe et les chemins

optiques dans les deux bras sont égalisés à l'aide du retard sur le bras référence. La source laser étant impulsionnelle et donc polychromatique, elle est sensible à l'indice de réfraction et à sa dispersion, si bien que le déphasage correspondant à l'effet linéaire correspond à la variation de vitesse de groupe de l'onde dans le vide et dans l'échantillon. Rappelons que la vitesse de groupe est la vitesse à laquelle se déplace l'enveloppe de l'impulsion (cf § II.3.6).

Ainsi l'étude de la phase du faisceau sonde par rapport au faisceau de référence permet de réaliser la mesure de non linéarité. Afin de mesurer dans de bonnes conditions le $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ ce système doit vérifier trois critères :

- les champs électriques doivent être à la même fréquence.
- les champs pompe et sonde doivent être superposés spatialement et temporellement afin de permettre la modélisation.
- le champ pompe doit être éjecté du système à la sortie de l'échantillon pour ne pas perturber la lecture du faisceau sonde.

La première de ces conditions est satisfaite en utilisant la même source pour le champ pompe et le champ sonde. La superposition spatiale des champs pompe et sonde est assurée par le fait qu'ils sont copropageants. Pour permettre la superposition temporelle une ligne à retard pilotée par un moteur pas à pas est introduite sur le trajet du faisceau pompe. Elle permet de faire varier le temps qui sépare les deux impulsions et d'obtenir leur superposition. Lors de la mesure ce temps varie typiquement de -500 fs à 500 fs. L'éjection du faisceau pompe est facilitée en choisissant une configuration où les faisceaux pompe et sonde polarisés linéairement sont perpendiculaires, ainsi il devient possible de séparer les deux champs à la sortie de l'échantillon.

II.3.3.3 Analyse théorique du signal

A - Polarisation non linéaire sondée

Rappelons la configuration expérimentale : deux champs, un champ sonde \vec{E}_s et un champ pompe \vec{E}_p , décalés d'un temps τ contrôlé, sont polarisés linéairement et perpendiculairement. Le faisceau pompe est choisi polarisé selon oy et le faisceau sonde selon ox. Etant issus de la

même source ils sont donc dégénérés en fréquence ; ils sont choisis également dégénérés en vecteur d'onde (fig II-24).

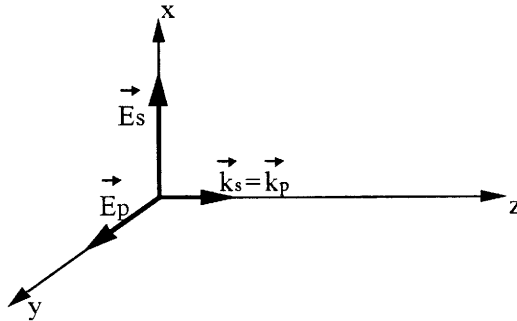


fig II-24 Configuration de l'interféromètre de Mach Zehnder modifié

Le champ sonde portant le signal, on observe la polarisation engendrée dans le matériau suivant l'axe ox et à la fréquence ω de la source laser. Le dispositif mesurera la composante $\chi^{(3)}_{xyyx}$ du tenseur de susceptibilité non linéaire. Afin de faciliter les comparaisons avec les études faites par d'autres équipes, nous nous ramènerons à la composante totalement symétrique $\chi^{(3)}_{xxxx}$.

Pour décrire les phénomènes, il faut donc retrouver tous les termes non linéaires, qui à partir du champ total traversant l'échantillon $\vec{E}_s(t) + \vec{E}_p(t + \tau)$ induisent une telle polarisation.

Les expressions réelles des champs électriques selon les vecteurs unitaires \vec{x} et \vec{y} des axes sont alors :

$$\begin{aligned} \vec{E}_s &= 1/2 [\mathcal{E}_s(r,t) + \mathcal{E}_s^*(r,t)] \vec{x} & \mathcal{E}_s(r,t) &= \mathcal{E}_{Os}(r,t) \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) \\ & & \mathcal{E}_s^*(r,t) &= \mathcal{E}_{Os}^*(r,t) \exp(-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})) \\ \vec{E}_p &= 1/2 [\mathcal{E}_p(r,t+\tau) + \mathcal{E}_p^*(r,t+\tau)] \vec{y} & \mathcal{E}_p(r,t+\tau) &= \mathcal{E}_{Op}(r,t+\tau) \exp(i(\omega(t+\tau) - \vec{k}\vec{r})) \\ & & \mathcal{E}_p^*(r,t+\tau) &= \mathcal{E}_{Op}^*(r,t+\tau) \exp(-i(\omega(t+\tau) - \vec{k}\vec{r})) \end{aligned}$$

Le temps τ rendant compte du décalage temporel, que l'on contrôle expérimentalement avec le retard DI (fig II-20), permet pour une valeur nulle, d'obtenir l'indice non linéaire. La polarisation d'ordre trois associée à l'onde progressive peut s'écrire sous forme complexe :

$$1/2 P_x^{nl}(t) = 1/2 \Phi_0^{nl}(r,t) \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{r}))$$

A partir de ces éléments, essayons de faire l'inventaire des termes du tenseur de susceptibilité du troisième ordre engendrant la polarisation étudiée (c'est à dire en $\exp(i\omega t)$). Pour cela, il faut inventorier toutes les permutations de champs possibles donnant lieu à un signal à la bonne fréquence et se propageant dans la bonne direction.

$$\begin{aligned}
 & \chi^{(3)}_{xxyy} E_S(r,t) E_P^*(r,t + \tau) E_P(r,t + \tau) \\
 & \chi^{(3)}_{xyxy} E_S(r,t) E_P(r,t + \tau) E_P^*(r,t + \tau) \\
 & \chi^{(3)}_{xyyx} E_P(r,t + \tau) E_S(r,t) E_P^*(r,t + \tau) \quad \text{Effet Kerr} \\
 & \chi^{(3)}_{xyxy} E_P^*(r,t + \tau) E_S(r,t) E_P(r,t + \tau) \\
 & \chi^{(3)}_{xyyx} E_P^*(r,t + \tau) E_P(r,t + \tau) E_S(r,t) \\
 & \chi^{(3)}_{xyyx} E_P(r,t + \tau) E_P^*(r,t + \tau) E_S(r,t) \\
 & \chi^{(3)}_{xyxy} E_P(r,t + \tau) E_S^*(r,t) E_P(r,t + \tau) \\
 & \chi^{(3)}_{xyyx} E_P(r,t + \tau) E_P(r,t + \tau) E_S^*(r,t) \quad \text{Effets cohérents} \\
 & \chi^{(3)}_{xxyy} E_S^*(r,t) E_P(r,t + \tau) E_P(r,t + \tau)
 \end{aligned}$$

Les six premiers termes font apparaître $|E_P|^2 = |E_P E_P^*|$, représentant l'intensité du faisceau pompe et sont donc à l'origine de l'**effet Kerr optique** (variation de l'indice de réfraction sous l'action d'un champ pompe intense). Les trois derniers termes génèrent les effets cohérents dus au fait que les ondes pompe et sonde se recouvrent temporellement et spatialement dans le milieu non linéaire. En nous nous plaçant dans l'approximation d'une réponse électronique (relation I-21), la polarisation non linéaire observée par le faisceau sonde peut donc s'exprimer comme :

$$1/2 P^{(3)}(r,t) = 1/8 \epsilon_0 [6 \chi^{(3)}_{xxyy} |E^o_s(t)| |E^o_p|^2(t+\tau) + 3 \chi^{(3)}_{xyxy} |E^o_s(t)| |E^o_p|^2(t+\tau) \exp(2i\omega\tau)]$$

Il apparait un terme en $\exp(2i\omega\tau)$ qui va ajouter au signal une oscillation en fonction de τ à la fréquence optique 2ω . Ces franges sont baptisées franges non linéaires car elles résultent de la non linéarité du milieu. Ainsi la polarisation réelle non linéaire s'écrit :

$$P^{(3)}(r,t) = 3 \epsilon_0 / 4 \chi^{(3)}_{xxyy} |E^o_s(t)| |E^o_p|^2(t+\tau) [2 + \cos(2\omega\tau)]$$

B - Variation d'intensité détectée par les diodes

Relions la variation d'indice mesurée au terme du tenseur $\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$. Pour cela réécrivons l'induction électrique \vec{D} selon l'axe x :

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &= \varepsilon_0 \mathcal{E} + \mathcal{P} \\ &= \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}_{xx} + \chi^{(3)}_{xxxx} / 4 |\mathcal{E}^o_p|^2 (t + \tau) [2 + \cos(2\omega\tau)] |\mathcal{E}^o_s(t)| \exp(i\omega t) \vec{x} \end{aligned}$$

$$\text{avec } n_o^2 = 1 + \chi^{(1)}_{xx} \quad \text{et} \quad \chi^{(3)}_{xxxx} = 3 \chi^{(3)}_{xxyy}$$

dans ce cas l'indice de réfraction s'exprime :

$$n^2 = \varepsilon_r = n_o^2 + \chi^{(3)}_{xxxx} / 4 |\mathcal{E}^o_p|^2 (t + \tau) [2 + \cos(2\omega\tau)]$$

La variation d'indice du matériau relative à l'effet non linéaire est :

$$\Delta n = \chi^{(3)}_{xxxx} \mathcal{E}^o_p{}^2 (t + \tau) [2 + \cos(2\omega\tau)] / 8n_o$$

$$\text{Or } I_p(t + \tau) = 1/2 c n_o \varepsilon_0 |\mathcal{E}^o_p|^2 (t + \tau)$$

$$\text{d'où } \Delta n = \chi^{(3)}_{xxxx} I_p(t + \tau) [2 + \cos(2\omega\tau)] / 4c \varepsilon_0 n_o^2 \quad \text{II-6}$$

Enfin la variation d'intensité entre les deux diodes en sortie de l'interféromètre dans le cas d'une onde plane monochromatique et pour un détecteur possédant un temps de réponse instantané peut s'écrire :

$$\Delta I = I_o \Delta\phi = I_o (2\pi/\lambda) l \Delta n \quad l : \text{épaisseur de l'échantillon}$$

Les impulsions utilisées sont assimilables à des gaussiennes. Ainsi, par l'intermédiaire de l'intensité du champ, l'indice non linéaire présente une amplitude fonction de la distance r à l'axe de propagation. Pour obtenir la réponse totale on somme les différentes contributions infinitésimales de surface ds de l'échantillon perpendiculairement à la direction de propagation, qui vont participer à la variation d'indice $\Delta n(t + \tau) ds$. Le déphasage pour un volume $d\mathbf{s}dz$ est :

$$d(\Delta\phi) = (2\pi/\lambda) \Delta n(t + \tau) ds dz$$

Il faut ensuite tenir compte du temps d'intégration élevé des diodes devant la largeur d'impulsion. Ces diodes détectent en effet le recouvrement des impulsions sonde et pompe sur tout leur profil temporel. La variation d'intensité détectée par les diodes par le volume $d\mathbf{s}dz$ peut donc s'écrire :

$$d(\Delta I) = (2\pi/\lambda) \left[\int \Delta n(t + \tau) I_o(r, z, t) dt \right] dsdz \text{ avec } r^2 = x^2 + y^2$$

(Le signe somme tient compte du temps d'intégration élevé des diodes).

Ainsi
$$d(\Delta I) = (2\pi/\lambda) \left[\int I_p(t + \tau) I_o(t) dt \right] \chi^{(3)} [2 + \cos(2\omega\tau)] dsdz / 4c\epsilon_0 n_o^2$$

Cette relation est le produit de corrélation de l'intensité sonde et de l'intensité pompe décalées d'un temps τ (fig II-25)

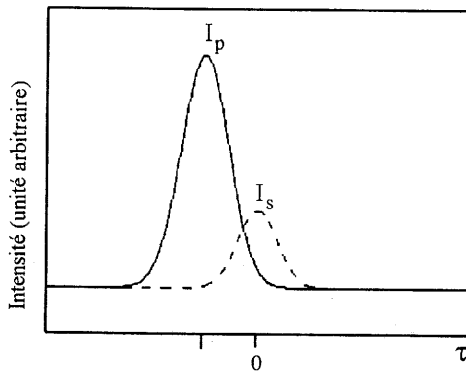


fig II-25 intercorrélation de l'intensité de l'onde sonde et de l'onde référence

Après avoir obtenu l'expression de la variation d'intensité obtenue pour un volume infinitésimal, introduisons la forme des impulsions. Comme nous l'avons rappelé les champs pompe et sonde ont des profils gaussiens, leurs intensités s'expriment comme :

$$I_j(r, z, t) = 2P_j^c \exp(-2r^2/\omega^2(z)/[\pi \omega^2(z)]) \exp(-t^2/\tau_j^2)$$

- P_j^c puissance crête
- $\omega(z)$ taille du faisceau
- τ_j durée de l'impulsion j

Ainsi on obtient dans le cas électronique qui nous intéresse :

$$d(\Delta I) = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\chi^{(3)}}{2cn_o^2\epsilon_o} I_o(r, z) I_p(r, z) \frac{\tau_s \tau_p}{\sqrt{\tau_s^2 + \tau_p^2}} \sqrt{\pi} \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_s^2 + \tau_p^2}\right) (2 + \cos 2\omega\tau) dsdz$$

II-7

Soit en sommant sur le volume utile on obtient la variation d'intensité créée par le déphasage. La forme du signal est rappelée à la figure II-26.

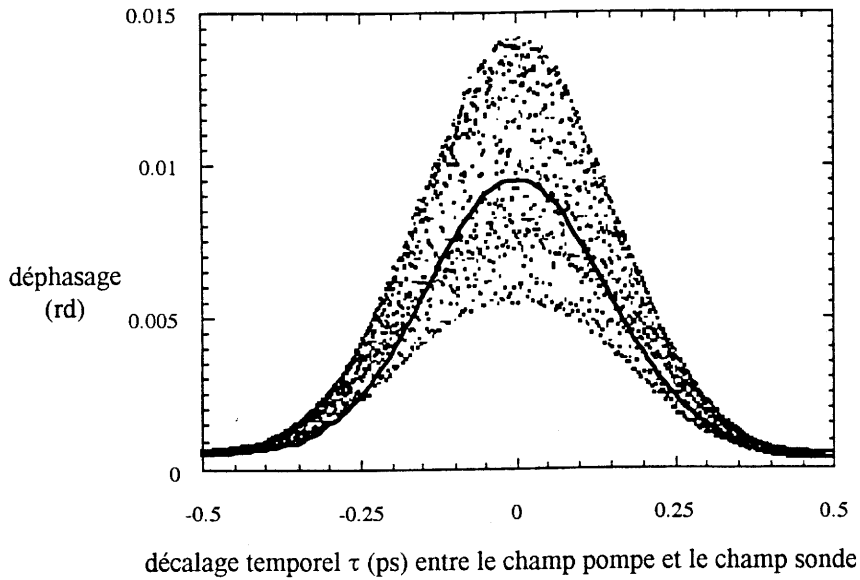


fig II-26 Amplitude du signal non linéaire détecté par les diodes

Le nuage de points expérimentaux correspond à des oscillations entre une valeur supérieure et inférieure. Ces oscillations (franges non linéaires) proviennent du phénomène de cohérence entre le champ pompe et sonde et sont représentées dans l'expression II-7 par le terme $\cos(2\omega\tau)$. Il nous suffit donc de moyenner le signal pour obtenir uniquement la contribution due à l'effet Kerr représentée par le tracé en gras sur le graphe (fig II-26).

C - Obtention du $\chi^{(3)}$

La valeur du $\chi^{(3)}_{xxxx}$ est obtenue de façon absolue pour une parfaite superposition spatiale et temporelle du champ pompe et du champ sonde, soit pour $\tau = 0$.

On exprime la valeur du déphasage introduit par l'échantillon par un rapport de proportionnalité en terme d'intensité entre la valeur mesurée et celle correspondant à la valeur maximale entre les deux diodes mesurée pour un déphasage de $\pi/2$.

$$\delta\Phi = V_d/V\pi/2$$

La mesure de la puissance du faisceau pompe nous permet alors d'intégrer l'équation II-7 et d'en déduire l'expression de $\chi^{(3)}_{xxxx}$:

$$\chi^{(3)}_{xxxx} = \frac{2\delta\Phi\lambda^2cn^2\varepsilon_o\sqrt{1+\frac{\tau_p^2}{\tau_s^2}}}{P_p^c 4\pi\arctg\left(\frac{l\lambda n_o}{2\pi\omega^2}\right)}$$

P_p^c : puissance crête du faisceau pompe
 ω_o : largeur du faisceau dans la zone d'interaction

Les paramètres P_p^c , ω_o , λ , l , sont mesurés précisément. La configuration adoptée donne en réalité accès à la composante $\chi^{(3)}_{xyxy}(-\omega,\omega,\omega,-\omega)$ du tenseur de susceptibilité non linéaire, alors que pour une même intensité, une configuration où toutes les polarisations des champs sont parallèles, donnera directement accès à $\chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega,\omega,\omega,-\omega)$. Afin d'établir l'équation II-7 nous avons dû considérer que ces deux composantes de la susceptibilité étaient distinctes d'un facteur trois (relation I-21). L'indice non linéaire n_{2xyxy} que nous mesurons est trois fois plus petit que n_{2xxxx} généralement publié, nous donnerons systématiquement les valeurs de n_{2xxxx} obtenues à partir des n_{2xyxy} mesurés après multiplication par un facteur trois.

II.3.4. Conclusion : comparaison des valeurs de $\chi^{(3)}_{xxxx}$ (SI) obtenues par différentes techniques

II.3.4.1 Cas du verre SiO₂

Comparons le $\chi^{(3)}_{xxxx}$ obtenu pour la silice fondue par différentes techniques et différents auteurs (tableau II-1). Pour des fréquences de mesure et d'observation comparables (Adair, Milam) les valeurs de $\chi^{(3)}$ pour la silice fondue peuvent être considérées aux incertitudes de mesure près comme identiques. L'absorption de la silice loin dans l'UV (<190 nm) laisse prévoir une dispersion faible dans le visible. Par ce fait on peut expliquer que la mesure réalisée par A. Owyong à la longueur d'onde de 694 nm soit la même que celle de D. Milam et Adair à 1060 nm. La mesure de Levenson quant à elle fait apparaître déjà à 525 nm une valeur du $\chi^{(3)}$ plus élevée ce qui pourrait s'expliquer par la proximité de la résonance et donc par une dispersion du $\chi^{(3)}$.

Auteurs	Technique	$\chi^{(3)}_{xxxx}$ (SI) (les longueurs d'onde sont données en nm)	Valeurs numériques
(Milam 1976)	Michelson	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-1060;1060;1060;-1060)$	$2.04 \pm 0.2 \cdot 10^{-22}$
(Adair 1987)	TWM	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-1057;1071,1071,-1060)$	$1.82 \pm 0.2 \cdot 10^{-22}$
(Owyong 1972)	Ellipse	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-694;694.;694;-694)$	$2.15 \pm 0.2 \cdot 10^{-22}$
(Levenson 1974)	TWM	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-525;525.3;525.3;-525.6)$	$3.9 \pm 0.7 \cdot 10^{-22}$
(Nasu 1994)	THG	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-633;1900;1900;1900)$	$3.9 \pm 0.4 \cdot 10^{-22}$
notre mesure	Mach Zehnder	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-840;840;-840;840)$	$2.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-22}$

tableau II-1 Différentes mesures de non linéarités sur le verre SiO₂

II.3.4.2 Cas du verre commercial SF59

Pour confirmer cette analyse observons les valeurs obtenues pour SF59, verre non linéaire et actuellement commercialisé. A nouveau pour des interférences loin d'une résonance (absorption du verre dans l'UV : 350 nm) on observe des valeurs comparables de la susceptibilité non linéaire (Hall, Friberg). Tandis que lorsque l'on se rapproche de la résonance, le signal non linéaire semble exalté (Thomazeau, notre mesure).

L'interprétation de ces résultats nécessite une grande précaution car la plupart des mesures sont relatives (Friberg, Hall, Adair, Levenson, Owyong). A la précision de mesure vient donc s'ajouter l'erreur systématique sur le composé de référence. De plus certains expérimentateurs comme S. R. Friberg et A. Owyong utilisent comme référence des milieux liquides (CS₂) où la contribution d'effets de type nucléaire peut représenter jusqu'à 30% du signal. Dans ce cas la réponse n'étant pas instantanée vis à vis de la source, la dynamique des différentes impulsions utilisées peut modifier l'amplitude du signal de référence et donc fausser la mesure relative.

Auteurs	Technique	$\chi^{(3)}_{xxxx}$ (SI) (les longueurs d'onde sont données en nm)	valeurs numériques
(Hall 1989)	DFWM	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-1060;1060;-1060;1060)$	$4.13 \pm 0.6 \cdot 10^{-21}$
(Thomazeau 1986)	Kerr	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-650;620,620,-620)$	$6.21 \pm 0.6 \cdot 10^{-21}$
(Friberg 1987)	DFWM	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-1060;1060;1060;-1060)$	$4.4 \cdot 10^{-21}$
notre mesure	Mach Zehnder	$\chi^{(3)}_{xxxx}(-840;840;-840;840)$	$6.5 \pm 0.6 \cdot 10^{-21}$

tableau II-2 Différentes mesures de non linéarité sur le verre SF59

II.3.5. Mesure de l'effet thermique

L'effet thermique défini au chapitre I (§ I.1.9.1) est donc la variation d'indice provoquée par l'échauffement du matériau lors de l'absorption de l'onde électromagnétique. On l'exprime selon la relation I-22. La caractéristique essentielle de ce phénomène est son temps de relaxation extrêmement lent (≈ 0.1 s).

Notre dispositif interférométrique mesure donc séparément la variation d'indice d'origine Kerr et d'origine thermique dont les temps caractéristiques sont très différents. Les impulsions étant à une cadence supérieure à 75 MHz, les effets thermiques sont accumulés et se matérialisent sur le signal comme un fond continu.

La mesure est effectuée dans le cas où le faisceau sonde arrive dans l'échantillon avant le faisceau pompe ; on peut alors en effet exclure la présence de tout phénomène d'origine Kerr (fig II-28). Cet effet thermique n'ayant pas été modélisé, il sera calibré par rapport à celui du verre de référence (SF59).

Nous déterminerons le facteur de mérite de nos matériaux directement par le rapport de la variation d'indice d'origine électronique sur la variation d'indice d'origine thermique par rapport au verre SF59.

II.3.6. Mesure de l'indice linéaire

La mesure de l'indice linéaire est réalisée avant d'appliquer le faisceau pompe sur l'échantillon. Elle est basée sur la mesure de la vitesse de groupe. Il s'agit de comparer la vitesse de l'impulsion dans le bras sonde où se trouve l'échantillon et la vitesse de l'impulsion dans le bras référence.

L'impulsion étant polychromatique, sa vitesse n'est pas simplement c/n_0 (avec c la vitesse de la lumière dans le vide et n_0 l'indice linéaire du matériau) mais une expression plus complexe appelée vitesse de groupe v_g et qui est fonction de la dispersion d'indice. Elle représente la vitesse de l'enveloppe de l'onde.

$$v_g(\lambda_o) = \frac{c}{n(\lambda_o) + \lambda_o \left(\frac{dn}{d\lambda}\right)_{\lambda_o}}$$

c : célérité de la lumière dans le vide (ici l'air)

λ_o : longueur d'onde centrale de l'onde

$n(\lambda_o)$: indice linéaire à la longueur d'onde λ_o

$(dn/d\lambda)_{\lambda_o}$: dispersion de l'indice linéaire à la longueur d'onde λ_o

Pratiquement la lecture du retard (cf retard D-II sur fig II-20 et § II.3.3.1) donne la variation de chemin optique Δd due à la différence de vitesse de groupe entre les deux bras. Il s'écrit en fonction d'un indice que nous baptisons indice de groupe n_g ($n_g = c/v_g$):

$\Delta d = (n_g - 1)e$ Il s'agit de la différence de chemin optique de l'impulsion traversant le matériau d'épaisseur e et celle traversant la même épaisseur d'air.

L'indice de groupe est relié comme la vitesse de groupe à l'indice linéaire et à la dispersion d'indice.

$$n_g(\lambda_o) = n_o(\lambda_o) - \lambda_o \left(\frac{dn}{d\lambda}\right)_{\lambda_o}$$

La précision de mesure sur n_g est estimée à ± 0.005 . Dans nos matériaux et pour le domaine de longueur d'onde de mesure (840 nm) la dispersion de l'indice est négative. Nous pouvons

l'estimer comme relativement faible et considérer en première approximation que l'indice de groupe est égal à l'indice linéaire. En effet la fréquence de coupure de nos matériaux se situe à la limite de l'UV et du visible et comme l'indiquent les courbes de transmission des verres de titane ou de niobium la dispersion d'indice autour de 840 nm est faible (fig III-6). Une mesure ellipsométrique sur l'un des verres de titane a donné une valeur de la dispersion de $2.4 \cdot 10^{-5}$ par nanomètre. Les valeurs mesurées de l'indice de groupe seront donc supérieures aux indices linéaires de réfraction, la différence étant estimée à 2%.

ANNEXE II : Interféromètre de Mach Zehnder modifié pour la mesure de $\chi^{(3)}$

A-1 Dispositif réel

Un schéma du dispositif conçu par le CPMOH est rappelé à la figure A-1.

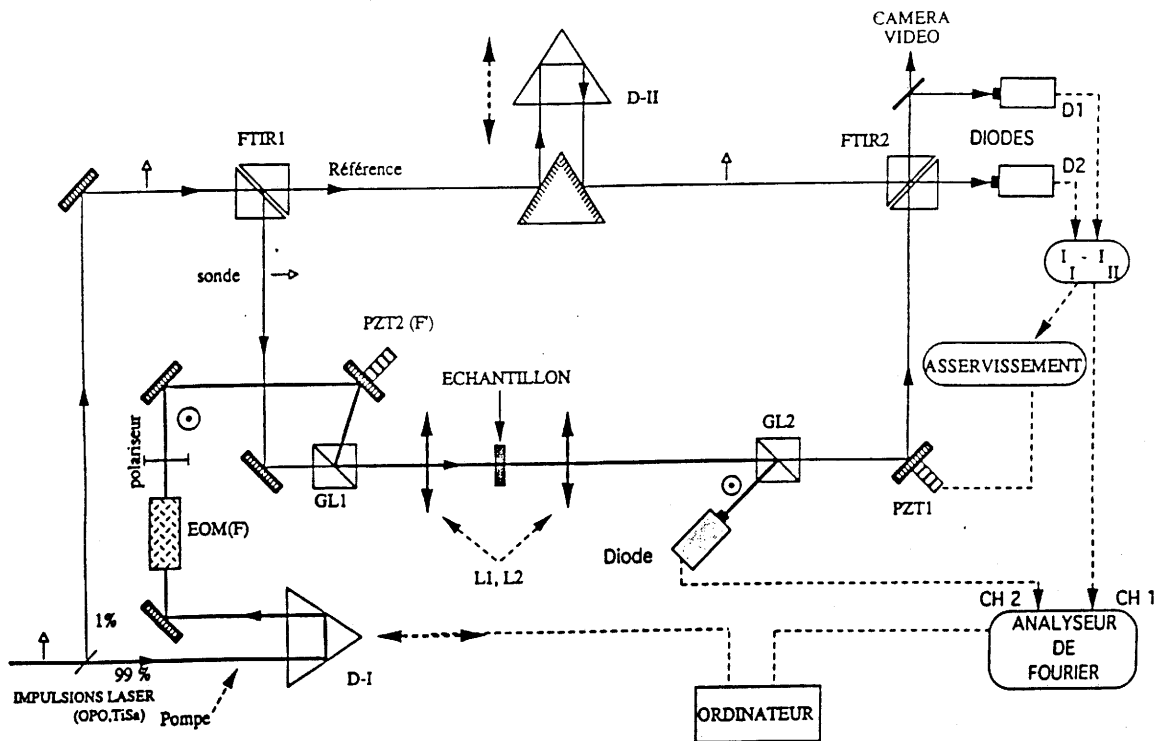


fig A-1 Dispositif expérimental interférométrique de mesure de $\chi^{(3)}$

Un faisceau issu de la cavité laser est séparé en deux parties inégales. Une partie intense (99% de l'intensité) forme le faisceau excitateur dit "pompe", l'autre composante (1% restant) sert à la création des deux bras de l'interféromètre proprement dit (faisceaux sonde et référence).

À l'entrée de l'interféromètre, la fraction correspondant à 1% du faisceau laser initial arrive sur le FTIR 1 (frustrated total internal reflectors). Un FTIR est constitué de deux prismes accolés suivant le plan de leurs hypoténuses. Son intérêt est de séparer un faisceau en deux parties en réglant continûment les intensités relatives par le contrôle de l'espace entre les deux prismes. On empêche ainsi plus ou moins la réflexion totale interne frustrée. Un tel dispositif permet de compenser les pertes par réflexion sur les nombreux éléments optiques disposés dans le bras sonde, ceci afin d'égaliser l'intensité des deux bras à la sortie de l'interféromètre et de permettre une observation des franges avec un maximum de contraste.

Le bras référence comprend un retard D II qui permet dans un premier temps d'égaliser les chemins optiques des deux bras.

Sur le trajet du faisceau sonde un système afocal formé de deux lentilles permet de considérer que l'onde se propageant dans un échantillon de quelques mm d'épaisseur est plane. En effet on considère que la courbure du faisceau est infinie au niveau de l'échantillon comme cela est représenté sur la figure A-2.

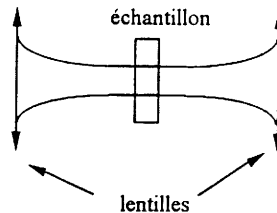


fig A-2 Système afocal

En sortie de l'interféromètre, à la recombinaison des faisceaux le FTIR2 sépare, après le mélange de l'onde sonde et référence, l'onde résultante en deux faisceaux de même intensité vers deux photodiodes. Les diodes sont branchées en opposition, d'où $\Delta I = 0$ pour une différence de phase de $k\pi/2$ entre les deux bras. On imposera un déphasage de $\pi/2$ entre le faisceau sonde et le faisceau référence dans ce dispositif. Ce point de fonctionnement correspond alors au maximum de sensibilité $S = \Delta I/I$ et la variation d'intensité peut être considérée comme linéaire en fonction du déphasage (fig A-3). En effet :

$$\begin{aligned}\Delta I &= I_0 \cos(\phi_{NL} + \pi/2) \\ &= I_0 \sin(\phi_{NL}) \approx I_0 \phi_{NL}\end{aligned}$$

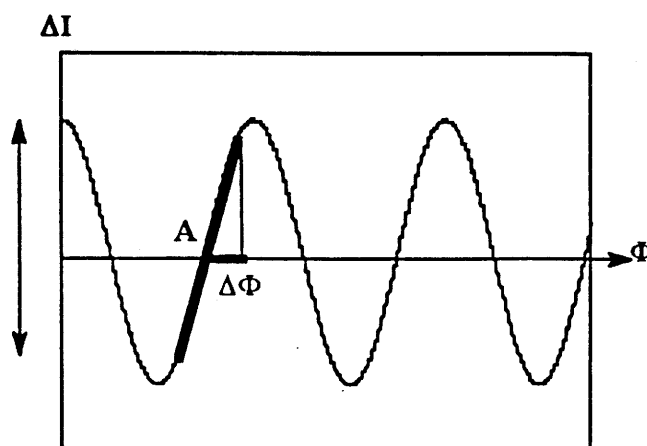


fig A-3 Point de fonctionnement du dispositif interférométrique.

La différence de phase au point de fonctionnement est stabilisée à moins de 1 mrd. Comme le déphasage mesuré correspond à $n = n_0 + n_2 I$, il faudra tout d'abord soustraire l'effet linéaire beaucoup plus intense à l'aide du retard D II.

L'objectif étant de mesurer une variation d'indice relativement faible, il faut s'affranchir des variations d'indices liées au bruit environnant. C'est le rôle du transducteur piézo-électrique 1 qui fixe l'interféromètre sur le point de fonctionnement A ($\Delta I = 0$). Un asservissement pilotant le piézo-électrique 1, dont la bande passante présente une fréquence de coupure f_c égale à 1.5 KHz, nous affranchit des bruits basse fréquence. Un codage de l'intensité du faisceau pompe (modulation de l'intensité à deux fois la fréquence ω) au dessus de f_c permet d'isoler le signal correspondant à l'effet non linéaire.

A-2 Configuration du faisceau pompe

Afin de créer un effet non linéaire mesurable, l'échantillon est traversé par le faisceau pompe, copropageant avec le faisceau sonde, afin d'obtenir le meilleur recouvrement des deux impulsions dans le milieu et de faciliter la modélisation du phénomène. Pour ne pas perturber la détection, le champ pompe E_p est polarisé perpendiculairement au champ sonde E_s . Un système de deux prismes de Glan placés avant et après l'échantillon autorise ainsi l'introduction du faisceau pompe et son éjection après traversée de l'échantillon. On mesure alors la composante $\chi^{(3)}_{xxyy}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$.

A-3 Amélioration du signal sur bruit

Les matériaux étudiés, de par leur mode d'élaboration présentent, une biréfringence intrinsèque. De plus l'extinction du faisceau pompe à la sortie de l'échantillon ne peut être parfaite. Bien que l'on puisse toujours trouver une ligne neutre (égalité des indices dans le plan perpendiculaire à la propagation) par rotation de l'échantillon, une "fuite du pompe" au niveau du deuxième prisme de Glan (Glan 2) perturbe systématiquement le signal. Ce signal "pompe résiduel" va donc interférer également avec l'onde référence. Le signal observé devient alors :

$$\Delta I = \underbrace{\text{interférences sonde référence}}_{\text{signal utile}} + \underbrace{\text{interférences pompe référence}}_{\text{signal parasite}}$$

La phase du signal utile est : $\phi = \pi/2 + \delta_{nl}$, $\pi/2$ provient du point de fonctionnement A choisi, δ_{nl} est le déphasage introduit par la variation d'indice d'origine non linéaire. Ainsi sans bruit ni interférences d'origine linéaire la différence d'intensité mesurée en sortie de l'interféromètre s'écrit :

$$\Delta I = I_0 \cos(\pi/2 + \delta_{nl})$$

I_0 : intensité des faisceaux à la sortie du FTIR2

δ_{nl} : déphasage introduit par l'effet non linéaire

le déphasage étant faible on obtient :

$$\Delta I \approx I_0 \delta_{nl} \quad \text{avec } \delta_{nl} = 2\pi(\Delta n)e/\lambda$$

et $\Delta n = n_2 I_p$

La variation d'indice Δn multipliée par l'épaisseur de l'échantillon e représente la différence de chemin optique, entre les deux faisceaux sonde et référence, d'origine non linéaire.

Le déphasage du signal parasite résulte des interférences entre les faisceaux pompe et référence. Il est proportionnel au produit de l'amplitude du champ pompe et référence et du cosinus du déphasage entre ces deux ondes.

Afin de séparer le signal utile, il apparaît que δ_{nl} étant proportionnel à l'intensité du faisceau pompe, il suffit tout en conservant la fréquence ω du champ pompe de moduler son intensité à la fréquence 2ω (fig A-4).

On réussit alors par analyse spectrale à dissocier le signal utile du signal parasite. Ce codage du signal au dessus de la fréquence de coupure du piézo-électriques 1 est effectué par effet Pockels à l'aide d'un modulateur électrooptique placé sur le trajet du faisceau pompe. Ceci permet d'obtenir une précision de 10^{-3} mrd sur le déphasage.

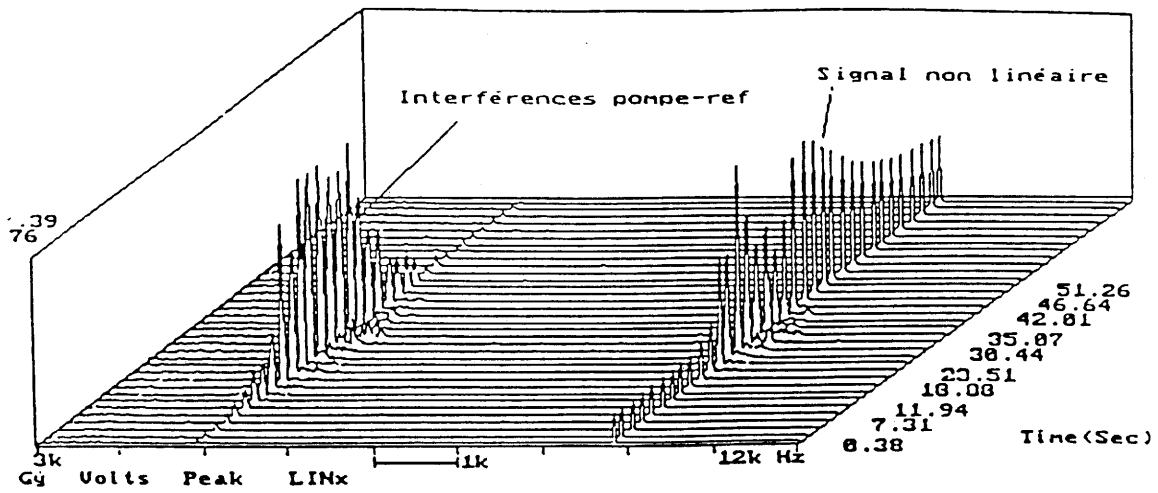


fig A-4 Codage du signal non linéaire

A-4 Acquisition du signal

Le retard D-I permet de décaler temporellement l'impulsion pompe et sonde dans l'échantillon. Ce retard est guidé par un moteur pas à pas, on peut donc visualiser la superposition progressive des deux pulses et extraire la variation d'indice pour le retard nul, soit la superposition exacte des impulsions.

Références du chapitre II

Adair R., Chase L. L., Payne S. A.
J. Opt. Soc. Am. B, 4, n°6, 875, 1987.

Canioni L., Thèse, Université de Bordeaux I, 1994.

Cartier C., Thèse, Université de Paris Sud, Centre Orsay, 1988.

Friberg S. R. and Smith P. W.
IEEE J. Quant. Electr., QE-23, n°12, 2089, 1987.

Hall D. W., Newhouse M. A., Borelli N. F., Dumbaugh W. H. and Weedman D. L.
Appl. Phys. Lett., 14, n°54, 1293, 1989.

Levenson M. D.
IEEE J. Quant. Electr., QE-10, n°2, 110, 1974.

Owyong A.
Phys. Rev. B, 5, n°5, 628, 1972.

Michalowicz A., Thèse, Université de Paris Val de Marne, 1990.

Milam D. and M. J. Weber
J. Applied Physics, 47, n°6, 2497, 1976.

Nasu H., Matsuoka J. and Kamiya K.
J. Non-Cryst. Solids, 178, 23, 1994.

Teo B. K., Lee P. A., Simons A. L., Eisenberg P. and Kinkaid B. M.
J. Am. Chem. Soc., 99, 3854, 1977.

Thomazeau, Thèse, Université de Paris Sud, 1986.

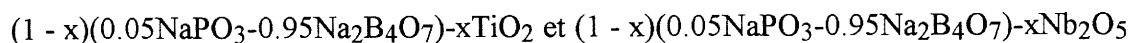
Sarger L., Segonds P., Canioni L., Adamietz F., Ducasse A., Fargin E., Duchesne C., Olazcuaga R., Le Flem G.
J. Opt. Soc. Am. B, 11, 995, 1994.

Verdaguer M., Dexpert H., Michalowicz A.
"Notice d'utilisation des programme EXAFS pour le Mac", éditée par l'école de CNRS "Structures fines d'absorption en Chimie", Garchy, 1988.

CHAPITRE III :

CARACTÉRISATION DES VERRES
BOROPHOSPHATES DE TITANE OU DE NIOBIUM

Les verres étudiés sont ceux des systèmes :



dans lesquels nous avons cherché à obtenir la concentration la plus élevée en ion de transition.

Ils sont synthétisés à l'aide du four haute température selon le processus décrit au chapitre II.

III.1. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

III.1.1. Compositions

Les dosages des verres destinés aux mesures optiques ont été effectués par le service central de Vernaison. Les résultats en pourcentages molaires sont reportés dans les tableaux III-1 et III-2 pour les deux types de verres. Afin de réaliser une étude comparative, la même matrice a été choisie pour tous les verres, le rapport molaire $\text{NaPO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est maintenu constant (égal à 19).

NaPO_3 ± 0.2 (% molaire)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ± 0.2 (% molaire)	TiO_2 ± 0.2 (% molaire)	$\text{NaPO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ± 2.0
78.3	4.0	13.9	19.6
70.3	3.4	26.3	20.6
67.6	3.4	29.0	19.8
63.1	3.6	33.3	17.5
58.3	3.2	38.5	18.2
55.0	2.8	max = 42.2	19.6

tableau III-1 Compositions des verres borophosphates de titane

NaPO_3 ± 0.2 (% molaire)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ± 0.2 (% molaire)	Nb_2O_5 ± 0.2 (% molaire)	$\text{NaPO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ± 1.5
84.1	4.6	11.3	18.3
73.7	4.7	21.6	15.7
59.8	3.2	37.0	18.7
57.7	2.9	39.4	19.9
54.2	2.8	max = 43.0	19.3

tableau III-2 Compositions des verres borophosphates de niobium

Ce rapport est effectivement conservé aux incertitudes de mesure près. Cependant les mesures physiques et les résultats structuraux obtenus sur ce verre ne laissent pas apparaître de particularités par rapport aux autres verres de niobium. On remarquera que le pourcentage molaire maximum de $\text{NbO}_{5/2}$ introduit s'élève à environ 60% alors que pour le verre le plus concentré en TiO_2 il est de 43%. L'oxyde de niobium est donc meilleur formateur de verre que l'oxyde de titane. La plus grande quantité de Nb_2O_5 introduit devrait permettre de compenser une efficacité non linéaire moindre par rapport à l'oxyde de titane comme nous allons le voir au paragraphe III.2.3 (*Vogel 1989*).

III.1.2. Analyse thermique

Les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation ont été mesurées à l'aide d'un appareillage DSC (Differential Scanning Calorimeter : DSC320, Seiko Instruments Inc.). Le domaine de température exploré s'étend de 30°C à 850°C pour une rampe en température de 10°C/mn. Le creuset renfermant l'échantillon finement broyé et celui de référence étaient en platine. Les températures de fusion de l'étain, du plomb et de l'argent ont servi à la calibration du dispositif.

Les résultats sont reportés sur les graphes III-1 et III-2 respectivement pour les verres borophosphates de titane et de niobium. Rappelons que la matrice présente une température de transition vitreuse de 325°C et qu'aucune recristallisation n'est détectable dans les conditions expérimentales choisies.

La température de transition vitreuse augmente avec le taux en ion de transition comme dans le cas des verres phosphates de titane (*Duchesne 1993*). On remarque dans les deux cas un rétrécissement de l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation. Il s'opère ainsi une déstabilisation progressive par rapport à la cristallisation pour un taux croissant en ion de transition introduit. Pour les verres borophosphates de titane, l'écart T_g-T_c évolue de 75°C à 55°C. **Pour les verres borophosphates de niobium une température de cristallisation n'est détectable qu'à partir de 37% de Nb_2O_5 introduit et l'écart T_g-T_c pour le verre le plus concentré en Nb_2O_5 est de 94°C.** Ces résultats confirment donc le caractère plus formateur de verre de l'oxyde de niobium par rapport au TiO_2 , ce

qui confère aux verres formés une plus grande "stabilité". Ce système vitreux est donc plus intéressant dans l'éventualité d'un fibrage car il offre un plus large intervalle de travail $T_g - T_c$.

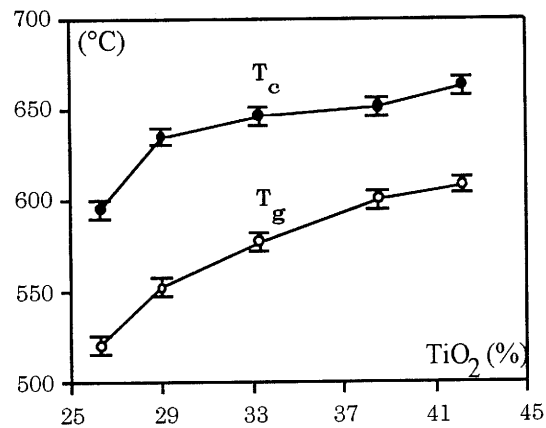


figure III-1 Température de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c pour les verres borophosphates de titane

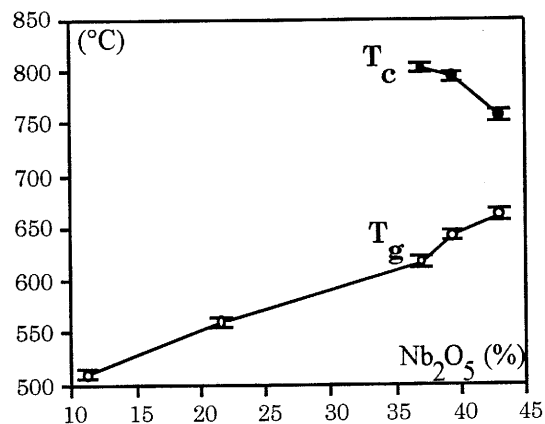


figure III-2 Température de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c pour les verres borophosphates de niobium

III.1.3. Masse volumique

Les masses volumiques pour les deux types de verres sont mesurées par une technique reposant sur le principe de poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans l'orthophtalate de diéthyl dont la masse volumique en fonction de la température est parfaitement connue. La précision de la mesure est estimée à $\pm 0.02 \text{g/cm}^3$. Les valeurs sont

reportées respectivement pour les verres borophosphates de titane ou de niobium sur la figure III-3 et III-4.

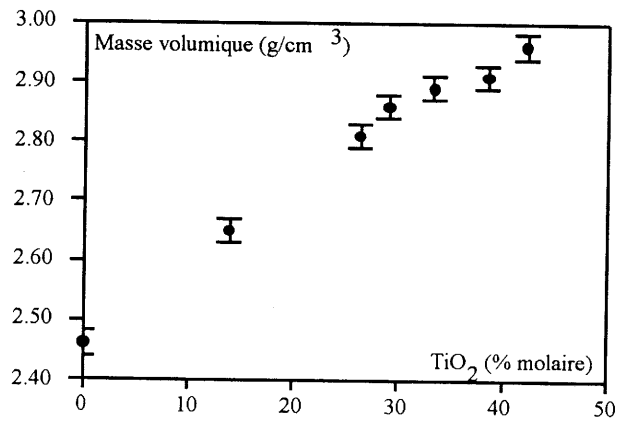


figure III-3 Masse volumique des verres borophosphates de titane en fonction de la concentration

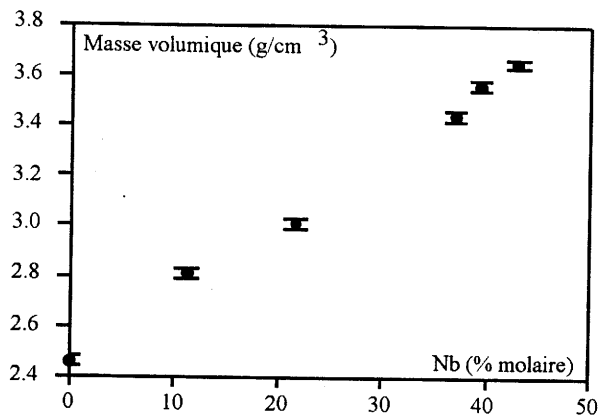


figure III-4 Masse volumique des verres borophosphates de niobium en fonction de la concentration

Les masses volumiques des verres augmentent corrélativement avec le taux en ion de transition introduit. Cette évolution sera discutée lors de l'analyse structurale au chapitre IV.

III.2. PROPRIETES OPTIQUES (Cardinal 1994, 1996)

L'étude des propriétés optiques, dont tout particulièrement l'étude de la non linéarité, justifie l'obtention d'échantillons de bonne "qualité optique". Les méthodes de caractérisation en transmission exigent une planéité et un parallélisme parfait des faces de l'échantillon. L'appareillage utilisé pour le polissage des échantillons est une polisseuse LOGITECH (PM2A) permettant d'obtenir des surfaces en regard planes à $\lambda/10$ ($\lambda = 6328\text{\AA}$) par l'utilisation successive de trois types de poudre abrasive (oxyde d'aluminium) de grains différents (30-15 μm , 9-3 μm , 0.04 μm) mélangées à de l'eau. Cette planéité est contrôlée par un interféromètre de Fizeau. La caractérisation optique comporte :

- la mesure des indices linéaires
- l'étude des propriétés de transmission
- les mesures de non linéarités d'origine Kerr
- les mesures de non linéarités d'origine thermique

III.2.1. Indices linéaires

Les indices linéaires mesurés selon la technique décrite au chapitre II sont donnés dans le tableau III-3. La grandeur volumique qui lui est directement reliée, la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$, peut être représentée en fonction de la concentration molaire volumique en ion de transition introduit dans le verre (figure III-5). L'évolution observée est pratiquement linéaire, et ceci indépendamment de la nature de l'ion de transition introduit. Cette conclusion est tout à fait en accord avec ce qui a déjà été publié (Duchesne 1993, Vogel 1989) concernant des verres phosphates de titane et des verres silicates de titane ou de niobium. La polarisabilité la plus élevée est obtenue pour le verre le plus concentré en oxyde de niobium.

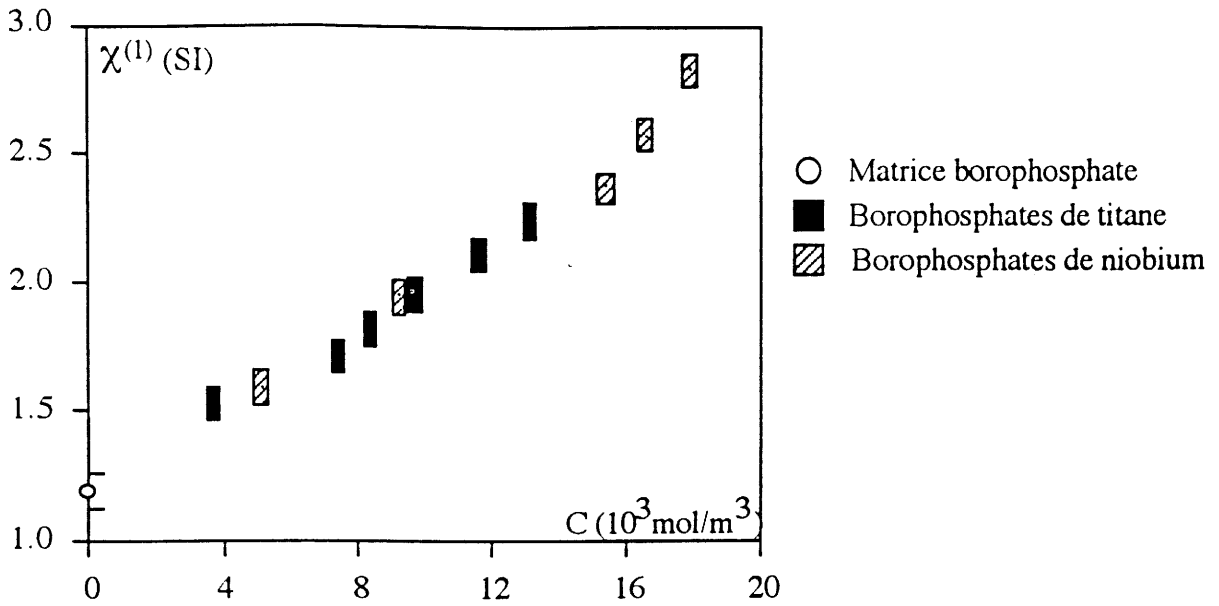


figure III-5 Susceptibilité linéaire des verres borophosphates en fonction de la concentration en ions de transition introduits

	n_0 (SI) ± 0.02	$\chi^{(1)}$ (SI) ± 0.07	Concentration volumique (10^3 mol/m^3) ± 0.2
Matrice borophosphate	1.48	1.19	0.0
Borophosphates de titane			
13.9% TiO ₂	1.59	1.53	03.7
26.3% TiO ₂	1.65	1.72	07.4
29.0% TiO ₂	1.68	1.82	08.4
33.3% TiO ₂	1.72	1.96	09.8
38.5% TiO ₂	1.76	2.10	11.6
42.2% TiO ₂	1.80	2.24	13.1
Borophosphates de niobium			
11.3% Nb ₂ O ₅	1.61	1.59	5.1
21.6% Nb ₂ O ₅	1.72	1.96	9.2
37.0% Nb ₂ O ₅	1.84	2.38	15.4
39.4% Nb ₂ O ₅	1.89	2.57	16.6
43.0% Nb ₂ O ₅	1.96	2.84	17.9

tableau III-3 Indices et susceptibilités linéaires mesurés à 840 nm et concentrations volumiques en ion de transition des verres borophosphates

III.2.2. Spectrophotométrie

Les spectres de transmission sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceaux UV-Vis-PIR CARY 2415 (VARIAN). Ils ont une allure similaire à celui représenté sur la figure III-6 correspondant au verre borophosphate de titane comportant 42.2% molaire de TiO_2 .

Dans un premier temps nous allons nous intéresser au domaine de transmission autour de 800 nm dans lequel sont mesurés les indices linéaires et non linéaires et les effets thermiques. Puis nous considérerons le domaine autour de 350 nm, correspondant à une forte absorption du rayonnement électromagnétique par le verre, afin d'étudier l'évolution du gap optique avec la concentration en oxyde métallique.

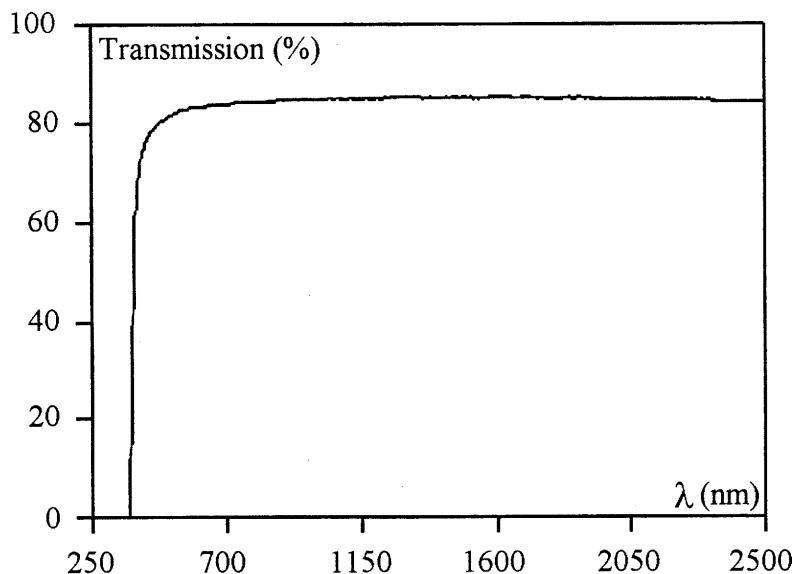


figure III-6 Spectre de transmission du verre borophosphate de titane contenant 42.2% molaire de TiO_2

Fenêtre optique : contenant $\lambda = 800$ nm

Dans le domaine compris entre 400 nm et 2.5 μm les verres sont parfaitement transparents. En effet, le spectrophotomètre dont la précision de mesure en transmission est estimée à 2% ne permet pas de déceler une quelconque absorption. Les pourcentages de transmission dont les valeurs se situent entre 80% et 90% s'expliquent par les réflexions sur la face avant et arrière

de l'échantillon. Un modèle simple de réflexion multiple sur les faces avant et arrière de l'échantillon, reposant sur le principe de la réflexion de Fresnel et utilisant la mesure de l'indice linéaire du paragraphe précédent permet de le montrer. Ainsi, à 800 nm la transmission théorique calculée par ce modèle ($T=2n_0/(n_0^2+1)$) est égale à la valeur expérimentale aux erreurs de mesure près (tableau III-4).

	λ_c (nm)	E_c (eV)	Transmission théorique (%) ± 2	Transmission expérimentale (%) ± 1
Matrice borophosphate	265	4.7	93	92
Borophosphates de titane				
15.0% TiO ₂	349	3.6	90	90
26.3% TiO ₂	359	3.45	89	85
29.0% TiO ₂	363	3.4	88	88
33.3% TiO ₂	367	3.4	87	88
38.5% TiO ₂	371	3.35	86	86
42.2% TiO ₂	374	3.3	85	86
Borophosphates de niobium				
11.3% Nb ₂ O ₅	310	4.0	90	90
21.6% Nb ₂ O ₅	328	3.8	89	87
37.0% Nb ₂ O ₅	346	3.6	84	84
39.4% Nb ₂ O ₅	352	3.5	83	84
43.0% Nb ₂ O ₅	358	3.5	81	82

(λ_c : longueur d'onde de coupure, E_c : énergie correspondant à la longueur d'onde de coupure)

tableau III-4 Fréquence de coupure et transmission à 800 nm des verres borophosphates

Absorption des verres : autour de 350 nm

Les enregistrements ont été réalisés pour tous les échantillons dans les mêmes conditions, leurs épaisseurs étant voisines de 1mm. Pour pouvoir les comparer, les spectres d'absorption ont été corrigés afin de se ramener à une épaisseur standard de 1 mm. Dans ces conditions, les spectres obtenus mettent en évidence une évolution de la courbe d'absorption avec le taux en

ion de transition introduit dans le verre (fig III-7, III-8). En effet, la longueur d'onde de coupure du verre, étant définie par l'intersection de la pente caractéristique de l'absorption et de l'axe des abscisses, augmente avec un taux croissant en ion de transition (tableau III-4). Il ne fait aucun doute que cette absorption est liée à la présence d'un ion de transition car le spectre corrigé de la matrice montre une longueur d'onde de coupure nettement plus faible. Cela correspond à la bande de transfert de charge pour la transition d'un électron des orbitales essentiellement 2p de l'oxygène vers les orbitales vides essentiellement 3d du titane ou 4d du niobium. Les fréquences de coupure, à concentration en ion de transition égale, sont plus faibles (gap optique plus grand) dans le cas des borophosphates de niobium que dans le cas des verres de titane.

Dans la matrice borophosphate, le gap observé correspond probablement à des transitions électroniques depuis une bande de valence constituée d'orbitales essentiellement 2p des oxygènes vers une bande de conduction constituée essentiellement d'orbitales 3p du phosphore et (ou) du sodium. L'introduction de l'ion de transition dans cette matrice engendre la formation de deux nouvelles bandes, l'une d'elle étant formée d'orbitales 2p des oxygènes liés au titane et plus haute en énergie que la bande de valence de la matrice (la charge portée par les oxygènes liés à l'ion de transition est en effet moins grande ce qui est à corrélérer à un degré de covalence important de la liaison Ti-O ou Nb-O), l'autre bande étant formée d'orbitales 3d du titane ou 4d du niobium et plus basse en énergie que la bande de la matrice. Les transitions électroniques d'énergie les plus basses correspondent au transfert de charge entre la bande des oxygènes liés aux ions de transition et les bandes 3d ou 4d de Ti ou Nb. Ces transitions étant permises, une forte absorption apparaît dès l'adjonction d'un faible taux de TiO_2 ou de Nb_2O_5 , et ceci pour une énergie de coupure plus faible que pour la matrice.

D'autre part, pour des pourcentages molaires faibles en TiO_2 ou en Nb_2O_5 , l'ion de transition est a priori présent dans des sites isolés TiO_6 , TiO_5 ou NbO_6 , (ch IV) les états d'énergie correspondant sont donc très localisés et les bandes probablement très étroites. Lorsque le taux en TiO_2 ou en Nb_2O_5 augmente, il se forme des enchaînements du type Ti-O-Ti ou Nb-O-Nb amenant un élargissement de ces bandes.

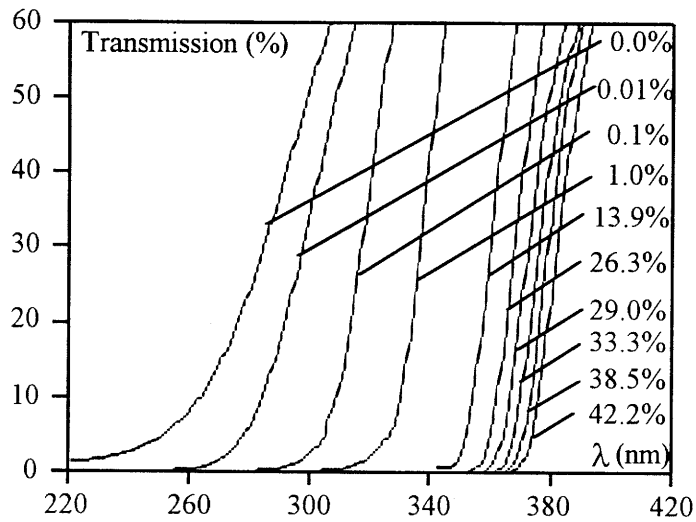


fig III-7 spectres de transmission des verres borophosphates de titane

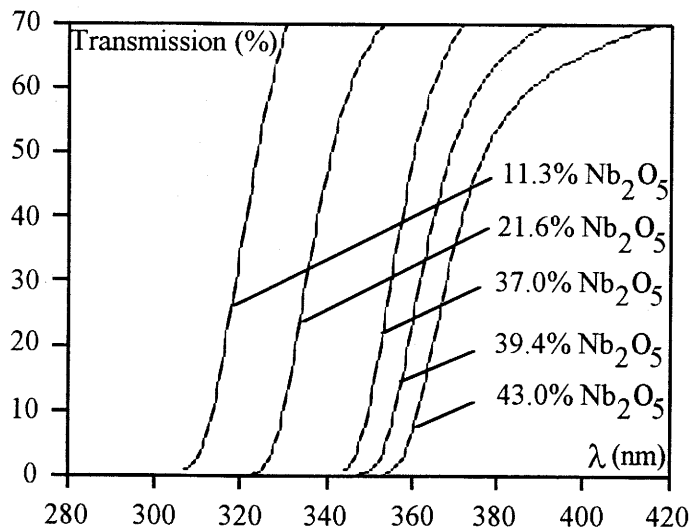


fig III-8 Spectres de transmission des verres borophosphates de niobium

Notons qu'un simple calcul LCAO dans le cas du titane montre que la formation d'enchaînements d'octaèdres à sommets communs avec alternance de liaisons Ti-O courtes et longues (situation dans les borophosphates de titane cf § IV.2) entraîne la formation d'un gap plus large que pour un enchaînement où les liaisons Ti-O sont toutes de même longueur. En effet, les niveaux d'énergie les plus bas de la bande de conduction, correspondant à des recouvrements d'orbitales $t_{2g}(\pi^*)$ (figure III-9), sont faiblement antiliants pour une chaîne

distordue et nonliants dans le second cas. Pour ce qui est de la bande de valence (origine de la transition) il est fort probable que compte tenu de l'établissement d'un réseau titane oxygène ils soient formés d'un recouvrement des bandes associées aux niveaux t_{1g} , t_{2u} et $t_{1u}(\sigma, \pi)$ de l'octaèdre TiO_6 (figure III-10).

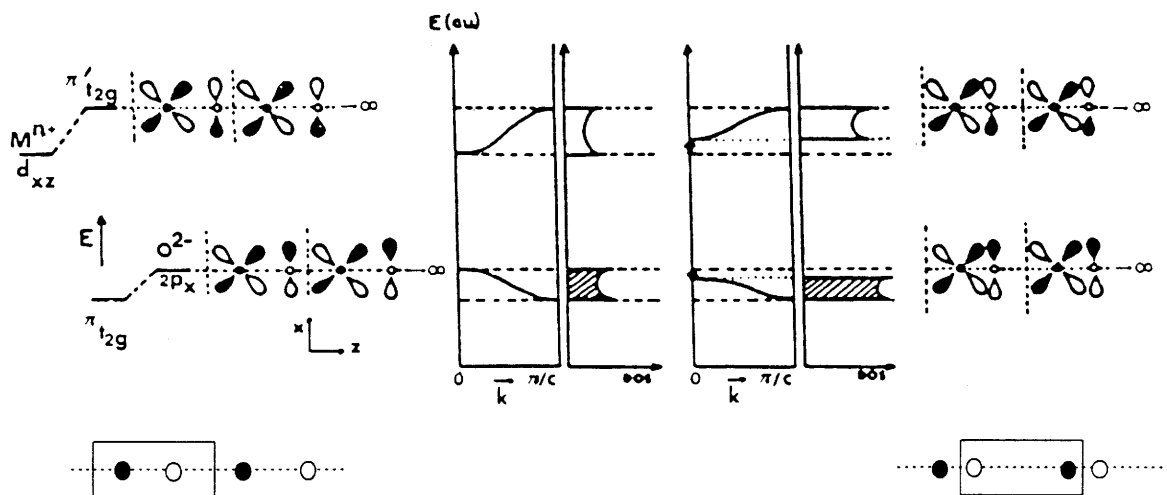


fig III-9 Représentation de la structure et du profil de bande dans le cas d'une chaîne Ti-O-Ti-O régulière ou distordue.

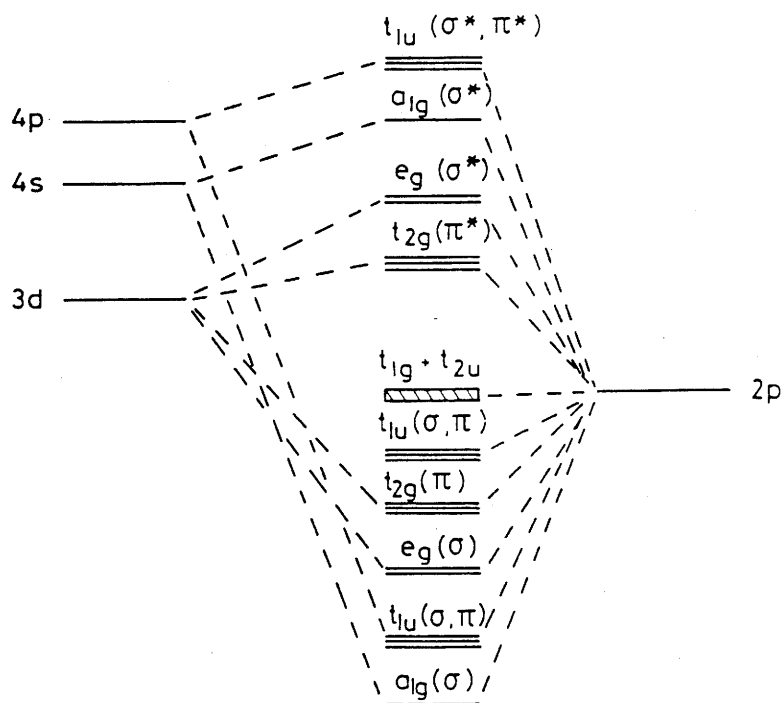


fig III-10 Diagramme d'orbitale moléculaire schématique d'un octaèdre TiO_6

Le gap optique augmenterait donc du fait de la déstabilisation des orbitales $t_{2g}(\pi^*)$. Les travaux de J. Ravez sur les pérovskites du type AMO_3 sont en accord avec cette analyse (Ravez 1991). Ceci pourrait expliquer pourquoi le gap optique de $SrTiO_3$ (3.3eV) (Scaife 1980) est plus faible que celui de KTP (3.45eV) (Bierlein 1989).

En conclusion, la diminution du gap optique avec le taux en oxyde de titane introduit dans les verres n'est certainement pas aisée à interpréter rigoureusement, mais on peut certainement affirmer qu'elle traduit la formation de groupements d'oxyde de titane à l'intérieur du verre corrélativement à un effet de concentration.

Il est à noter que la coloration jaune pâle des verres apparaissant pour des concentrations élevées en ion de transition aurait pour origine ce déplacement de la fréquence de coupure vers la limite UV-Visible (violet).

III.2.3. Susceptibilité non linéaire

Les indices non linéaires sont mesurés par interférométrie à l'aide du dispositif décrit au chapitre II. La configuration adoptée permet d'obtenir à 840 nm la composante $\chi^{(3)}_{xxxx}$ du tenseur de susceptibilité du troisième ordre. Les résultats obtenus pour les verres borophosphates sont reportés dans le tableau III-5.

La figure III-11, représentant la variation de la susceptibilité d'ordre trois en fonction de la concentration en ion de transition, montre que, pour les verres borophosphates de titane comme pour les verres borophosphates de niobium, l'augmentation de l'hyperpolarisabilité est corrélée à la présence de l'élément de transition. En effet pour les verres les plus concentrés la non linéarité augmente d'un facteur supérieur à 10 par rapport à la matrice. Cependant pour les deux types de verre l'évolution n'est pas linéaire avec la concentration. **Une exaltation de la non linéarité est observée pour des taux croissants en Titane ou en Niobium**, probablement consécutive à des interactions entre les entités hyperpolarisables alors plus proches. Un simple modèle de sommation des contributions d'entités élémentaires sans tenir compte de l'environnement immédiat ne peut pas expliquer la réponse obtenue pour les concentrations en métal les plus élevées. Toute la difficulté est d'estimer ces interactions, ce qui sera développé ultérieurement au chapitre V.

	n_2 (m^2/W) $\pm 10\%$	$\chi^{(3)}$ (SI) $\pm 10\%$
Matrice borophosphate	$0.9 \cdot 10^{-19}$	$0.4 \cdot 10^{-21}$
Borophosphates de titane		
13.9% TiO_2	$1.6 \cdot 10^{-19}$	$0.8 \cdot 10^{-21}$
26.3% TiO_2	$3.0 \cdot 10^{-19}$	$1.4 \cdot 10^{-21}$
29.0% TiO_2	$3.8 \cdot 10^{-19}$	$1.9 \cdot 10^{-21}$
33.3% TiO_2	$4.1 \cdot 10^{-19}$	$2.2 \cdot 10^{-21}$
38.5% TiO_2	$5.6 \cdot 10^{-19}$	$3.1 \cdot 10^{-21}$
42.2% TiO_2	$6.9 \cdot 10^{-19}$	$4.0 \cdot 10^{-21}$
Borophosphates de niobium		
11.3% Nb_2O_5	$2.2 \cdot 10^{-19}$	$1.0 \cdot 10^{-21}$
21.6% Nb_2O_5	$2.7 \cdot 10^{-19}$	$1.4 \cdot 10^{-21}$
37.0% Nb_2O_5	$5.2 \cdot 10^{-19}$	$3.1 \cdot 10^{-21}$
39.4% Nb_2O_5	$7.3 \cdot 10^{-19}$	$4.6 \cdot 10^{-21}$
43.0% Nb_2O_5	$8.0 \cdot 10^{-19}$	$5.4 \cdot 10^{-21}$

tableau III-5 Grandeurs non linéaires mesurées à 840 nm sur les verres borophosphates

L'autre information que l'on peut tirer de l'analyse de la figure III-11, en accord avec les travaux de E. M. Vogel (Vogel 1989), concerne la différence d'efficacité de l'oxyde de titane et de l'oxyde de niobium dans les verres étudiés. Il se produit en effet un décalage entre les deux courbes pour des concentrations volumiques en ion de transition avoisinant les $9 \cdot 10^3 mol/m^3$. **Ainsi, on peut supposer, soit que l'oxyde de titane est plus hyperpolarisable que l'oxyde de niobium, soit que le titane forme, pour de fortes concentrations, un environnement plus propice à la non linéarité.** Cette différence pourrait également être corrélée au fait que le gap optique est plus grand dans les matériaux à base d'oxyde de niobium que dans ceux à base d'oxyde de titane.

Étant donné que les évolutions de la susceptibilité d'ordre 1 en fonction de la concentration en métal dans le verre sont identiques pour le titane et le niobium il n'est pas possible de relier simplement $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(3)}$ (fig III-12). **Lors d'une modélisation du $\chi^{(3)}$, la nature du cation devra être prise en compte.**

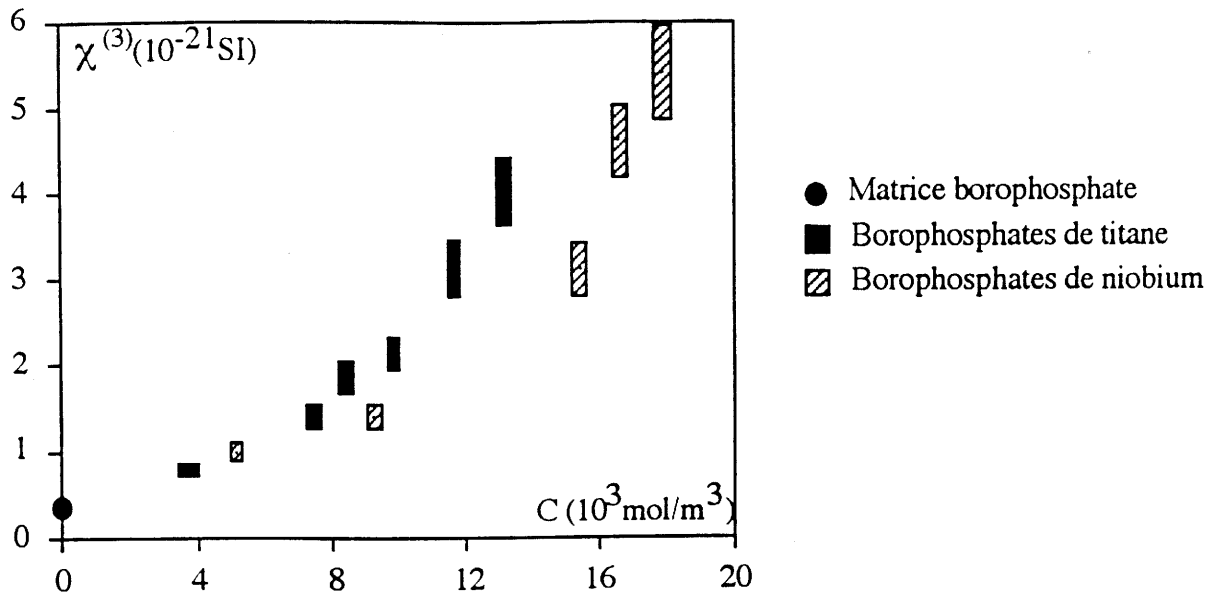


fig III- 11 Susceptibilité d'ordre trois en fonction de la concentration c en ion de transition (Ti, Nb) introduit dans la matrice borophosphate.

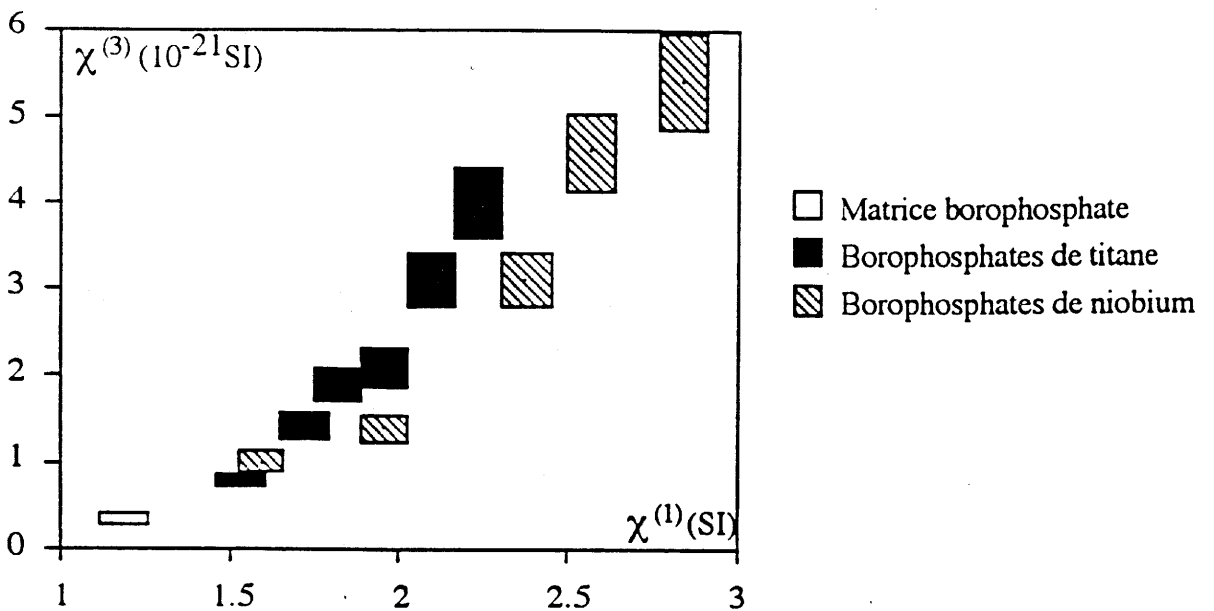


fig III-12 Susceptibilité non linéaire d'ordre trois en fonction de la susceptibilité linéaire

III.2.4. Originalité des verres boophosphates de titane ou de niobium

Dans le but de comparer et de comprendre la non linéarité de l'oxyde de titane et de l'oxyde de niobium dans les verres borophosphates, une série de mesure a été réalisée sur des verres silicates présentant les mêmes ions de transition.

On remarque sur la figure III-13 donnant les indices non linéaires en fonction de la concentration de Ti ou de Nb introduit le caractère original des verres borophosphates. Pour les concentrations les plus élevées en titane et en niobium les verres borophosphates présentent des non linéarités plus grandes que les silicates.

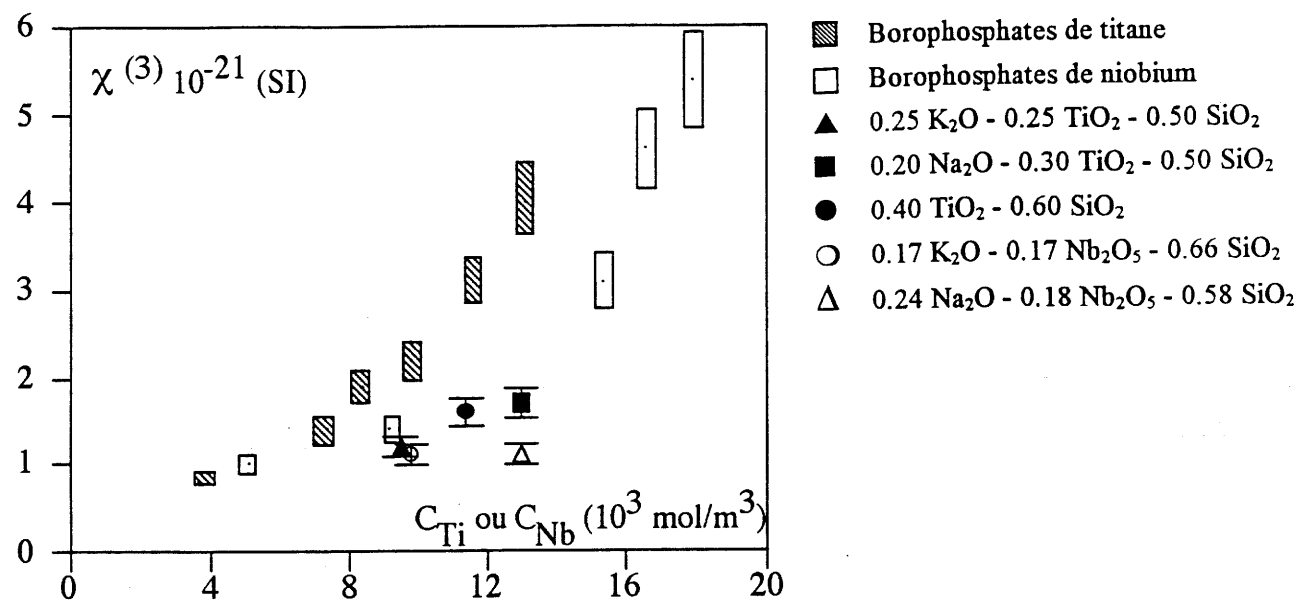


fig III-13 Evolution de la non linéarité en fonction de la concentration c de Ti ou de Nb introduit dans les verres borophosphates et silicates

III.2.5. Mesure de l'effet thermique

Le dispositif de mesure ne nous permet pas actuellement de mesurer le coefficient d'absorption du verre, comme il a été mentionné au chapitre II. Cependant il est possible d'obtenir la variation d'indice d'origine thermique résultant de l'absorption de l'onde électromagnétique. Nous prendrons comme référence un verre fortement non linéaire et commercialisé, le SF59 (silicate de plomb) (tableau III-6). Pour tous les verres borophosphates étudiés, l'effet thermique est plus faible que celui du verre de référence SF59. Les verres borophosphates absorbent plus loin dans l'UV que le SF59.

III.2.6. Facteur de mérite

Nous ne disposons pas des coefficients d'absorption qui permettraient le calcul du facteur de mérite défini selon la relation I-29. Cependant il est possible de définir un nouveau facteur de mérite sous la forme du rapport de la variation d'indice d'origine Kerr sur la variation d'origine thermique du verre étudié. L'origine du phénomène Kerr étant électronique dans tous les cas, les temps de réponse sont considérés égaux, le calcul de F/F_{SF59} à 840 nm se résume au rapport :

$$\frac{F}{F_{SF59}} = \frac{n_{2verre}}{n_{2SF59}} \frac{\Delta n_{thSF59}}{\Delta n_{thverre}}$$

L'examen des valeurs du tableau III-6 montre que **les verres borophosphates ont un facteur de mérite supérieur à celui du verre SF59** qui peut être nettement amélioré compte tenu de nos conditions d'élaboration.

	$\Delta n_{thverre} / \Delta n_{thSF59}$ ±10%	F/F_{SF59} ±20%
Borophosphates de titane		
13.9% TiO ₂	0.69	0.2
26.3% TiO ₂	0.30	1.0
29.0% TiO ₂	0.08	4.8
33.3% TiO ₂	0.09	4.7
38.5% TiO ₂	0.32	1.8
42.2% TiO ₂	0.21	3.3
Borophosphates de niobium		
11.3% Nb ₂ O ₅	0.21	1.0
21.6% Nb ₂ O ₅	0.14	1.9
37.0% Nb ₂ O ₅	0.08	6.5
39.4% Nb ₂ O ₅	0.12	6.1
43.0% Nb ₂ O ₅	0.15	5.3

tableau III-6 Facteurs de mérite des verres borophosphates de titane ou de niobium

III.3. CONCLUSION

Les verres borophosphates de titane ou de niobium semblent très prometteurs pour des applications d'optique non linéaire. Ils possèdent les meilleures non linéarités obtenues pour des verres à base de TiO_2 ou de Nb_2O_5 et sont totalement transparents dans le domaine de longueur d'onde requis (1 μm - 2 μm). Ils peuvent ainsi concurrencer les meilleurs verres non linéaires. L'autre point important est leur facilité d'élaboration et leur remarquable stabilité face à la cristallisation qui en font de bons candidats pour un programme d'élaboration de guides d'onde par fibrage ou par couche mince (absence de température de cristallisation pour les verres borophosphates de niobium en dessous de 37% de Nb_2O_5).

Références du chapitre III

Bierlein J. D., Vanherzeele H.

J. Opt. Soc. Amer. B, 6, 622, 1989

Cardinal T., Fargin E., Le Flem G., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Adamietz F., Ducasse A.

Eur. J. Solids State Inorg. Chem., t31, 935, 1994.

Cardinal T., Fargin E., Le Flem G., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Adamietz F., Ducasse A.

Eur. J. Solid State Inorg. Chem., t33, 597, 1996.

Duchesne C., thèse, Université de Bordeaux I, 1993.

Ravez J., Pouchard M., Hagenmuller P.

Eur. J. Solid State Inorg. Chem., t28, 1107, 1991.

Scaife D. E.

Sol. Energy, 25, 41, 1980

Vogel E. M., Kosinski S. G., Krol D. M., Jackel J. L., Friberg S. R., Olivier M. K. et Powers J. D.

J. Non-Cryst. Solids, 107, 244, 1989.

CHAPITRE IV :

ANALYSE STRUCTURALE

Ce chapitre structural a deux objectifs essentiels :

A Etudier l'évolution de l'environnement de l'ion de transition lors de son introduction en proportion croissante dans la matrice borophosphate afin de comprendre l'origine de l'augmentation de la non linéarité et de tenter une modélisation.

B Comparer la structure locale de l'ion de transition dans les borophosphates avec celle présente dans les silicates pour démontrer l'originalité de nos verres et comprendre les différences de non linéarités mesurées.

L'étude "structurale" dans les milieux vitreux est problématique. La plupart des techniques de diffraction classiquement utilisées sont inadaptées. Pour l'étude d'un milieu aussi désordonné il faut recouper les résultats de différentes techniques. Nous avons opté pour deux techniques susceptibles de décrire l'environnement local : la spectrométrie d'absorption X (XANES-EXAFS) et la spectrométrie Raman.

Le principe de la spectrométrie d'absorption X a été préalablement donné au chapitre II.

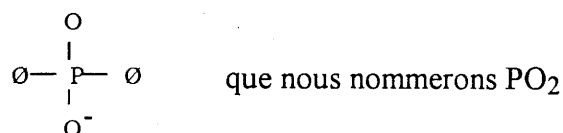
La spectrométrie Raman repose sur une analyse des modes de vibration. Dans un cristal, les modes de réseau peuvent être décrits dans un modèle harmonique par des phonons. Cette notion est habituellement basée sur la périodicité d'un cristal, une situation que l'on ne retrouve évidemment pas dans les milieux vitreux. Les modes de vibrations observés dans les verres sont considérés comme localisés et correspondent à un mouvement particulier d'un groupe d'atome. L'observation de la fréquence de la raie et sa forme donnent des indications sur la structure locale. Les résultats obtenus sur les cristaux sont comparés aux spectres de diffusion Raman obtenus sur les verres étudiés.

Ce chapitre se subdivise en trois parties.

- Un rappel des travaux réalisées par J. F. Ducel (**Ducel **Ducel 1993, Ducel 1994*) concernant l'analyse RAMAN des bandes de vibration de la matrice borophosphate.
- Une étude des verres borophosphates de titane menée en comparaison avec celle de verres phosphates et silicates de titane.
- Une étude des verres borophosphates de niobium menée en relation avec celle de verres silicates de niobium.

IV.1. MATRICE BOROPHOSPHATE

La matrice appartient au système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ et a pour composition $0.95\text{NaPO}_3-0.05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Elle est ainsi riche en phosphate, aussi s'attend on à retrouver les chaînes phosphatées infinies caractéristiques ($\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}$) formées d'unités



En fait ces chaînes sont brisées par des atomes de bore en coordinence IV qui les interconnectent entre elles. Ceux-ci ramifient la "structure vitreuse unidimensionnelle" du NaPO_3 en une "structure tridimensionnelle".

Par une confrontation des résultats de spectrométries RAMAN, Infrarouge et RMN, les bandes du spectre de diffusion RAMAN de ce matériau, utilisé en tant que matrice, ont été indexées précisément.

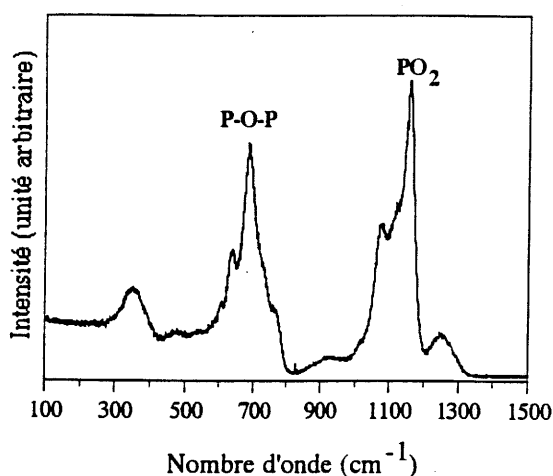


fig IV-1 Spectre Raman de la matrice borophosphate de sodium

Le spectre RAMAN est formé de deux bandes intenses à 1164 cm^{-1} et 685 cm^{-1} précédées de deux massifs d'intensité plus faible, entre 1000 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} et entre 630 et 730 cm^{-1} (fig IV-1). Enfin, une bande plus faible en intensité est présente entre 1210 cm^{-1} et 1270 cm^{-1} . J. F. Ducel attribue la bande à 1164 cm^{-1} aux vibrations symétriques des entités ($\nu_s\text{PO}_2$) existant dans les chaînes phosphatées. La bande à 685 cm^{-1} a pour origine les vibrations symétriques des groupements $\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}$ dans les chaînes.

La bande entre 1000 et 1100 cm^{-1} est attribuée aux entités PO_2 dont l'environnement, perturbé par les atomes de bore, est différent de celui des chaînes infinies phosphatées. Le massif entre 630 et 730 cm^{-1} est dû à des vibrations de groupements O-B-O-P-O .

En ce qui concerne la bande vers 1250 cm^{-1} elle pourrait être issue de deux types de vibrations : soit la vibration antisymétrique $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ soit la vibration due à la présence de groupements phosphates avec un seul oxygène non pontant.

IV.2. ETUDE STRUCTURALE DE VERRES COMPORTANT DU TiO₂

Cette étude a pour but de comparer les verres borophosphates aux verres phosphates étudiés par C. Duchesne (*Duchesne 1993*) et à quelques verres silicates (tableau IV-1).

Silicates	Phosphates (<i>Duchesne 1993</i>)	Borophosphates
0.20Na ₂ O-0.30TiO ₂ -0.50SiO ₂	0.59Na ₂ O-0.08TiO ₂ -0.33P ₂ O ₅	13.9% TiO ₂
0.25K ₂ O-0.25TiO ₂ -0.50SiO ₂	0.47Na ₂ O-0.19TiO ₂ -0.34P ₂ O ₅	26.3%TiO ₂
0.33TiO ₂ -0.67SiO ₂	0.45Na ₂ O-0.24TiO ₂ -0.31P ₂ O ₅	29.0%TiO ₂
	0.40Na ₂ O-0.33TiO ₂ -0.27P ₂ O ₅	33.3%TiO ₂
		38.5%TiO ₂
		42.2%TiO ₂

tableau IV-1 Compositions des verres de titane étudiés

Nous rappellerons les principales conclusions des travaux les plus récents décrivant les unités structurales des verres phosphates et silicates.

- Les verres du système SiO₂-TiO₂ (*Gregor 1983, Imamura 1995, Best 1985*) comportent selon les auteurs deux types de sites du titane. Pour de faibles concentrations celui-ci se trouve préférentiellement en site tétraédrique, puis lorsque le taux en TiO₂ augmente apparaissent des sites de coordinence 6. Enfin, pour de fortes concentrations en titane, ces derniers sont à l'origine d'une démixion conduisant à la formation de cristallites de rutile.
- L'étude des verres Na₂O-SiO₂-TiO₂ donne des résultats controversés. Ainsi selon L. A. Farrow (*Farrow 1992*) les spectres Raman indiquent que le titane est en site octaédrique ou tétraédrique. En revanche A. A. Loshmanov (*Loshmanov 1974*), à la suite d'une étude par diffusion de neutrons conclut que le titane passe d'une coordinence 6 à 5 lorsque le taux en oxyde de titane augmente. C. W. Ponader confirme la présence de ces deux sites à la suite d'une étude EXAFS au seuil K du titane et précise que la proportion de pyramides à base carrée augmente avec le rapport TiO₂/Na₂O (*Ponader 1996*).
- Pour le verre K₂O-TiO₂-2SiO₂, C. A. Yarker (*Yarker 1986*) a corrélié les résultats obtenus en diffusion de neutron et en spectroscopie d'absorption X pour conclure que le

titane se trouve **exclusivement en site pyramidal à base carrée**. La liaison courte Ti-O apicale dans ce site serait engagée dans une liaison ionique avec le potassium. Il décèle de plus la présence d'une distance Ti-Ti d'environ 3.4 Å. Il fait ainsi l'hypothèse de pyramides à base carrée liées par les sommets dans le plan équatorial formant un angle Ti-O-Ti voisin de 120°. **Ce verre nous servira de référence pour le site pyramidal à base carrée tout au long de cette l'étude.**

- La structure locale des verres phosphates de titane a été étudiée en détail par C. Duchesne et E. Fargin (*Duchesne 1993, Fargin 1994*). A partir d'une étude de spectrométrie Raman et d'absorption X, des sites octaédriques et pyramidaux à base carrée ont été mis en évidence. La proportion du dernier site augmente avec le taux en oxyde de titane introduit. Pour de fortes concentrations molaires de TiO₂ (> 20%), il apparaît également des enchaînements Ti-O-Ti dans le verre ($d_{\text{Ti-Ti}} \approx 3.4\text{Å}$) (*Fargin 1994*).

IV.2.1. Spectrométrie d'absorption X

(*Cardinal 1995, **Cardinal 1995)

IV.2.1.1 Composés de référence

Pour calibrer les expériences d'absorption X, certains matériaux de structures connues ont été analysés.

- Ba₂TiO₄ est l'une des rares phases où le titane présente un site tétraédrique (*Bland 1961*). Le site est distordu et les distances Ti-O sont comprises entre 1.63 Å et 1.82 Å (figure IV-2).

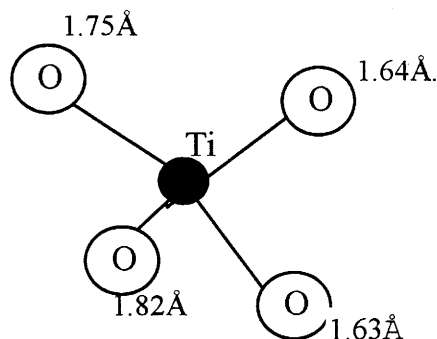


fig IV-2 Site tétraédrique du titane dans Ba₂TiO₄

Le composé Ba_2TiO_4 a servi également à la calibration en énergie par la connaissance de l'énergie E_0 du premier pic d'absorption et à assurer une précision en énergie de 0.3 eV.

● les composés TiO_2 (anatase) et $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ont permis de tester les paramètres de phase et d'amplitude de B. K. Teo que nous avons utilisés pour la simulation des oscillations EXAFS. L'anatase (TiO_2) ne comporte que des sites octaédriques relativement réguliers autour du titane. Ils sont formés de deux distances Ti-O à 1.91 Å et de quatre distances à 1.94 Å (*Fahmi 1993*). Le composé vitreux $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ne présente que des pyramides à base carrée (*Yarker 1986*).

IV.2.1.2 Traitement et analyse du signal XAFS

Pour l'analyse des oscillations EXAFS selon le processus décrit dans le chapitre II nous avons donc utilisé les fonctions de phase et d'amplitude obtenues par B. K. Teo (*Teo 1977*). Le paramètre ΔE , tenant compte de la différence entre l'énergie de seuil expérimental et celle utilisée pour les calculs, assure le transfert des phases et d'amplitudes théoriques à nos matériaux. La variable rendant compte du libre parcours moyen de l'électron, Γ , devra rester proche de celle des composés de référence.

Les paramètres que l'on se propose d'obtenir par les simulations sont le nombre de premiers voisins oxygènes, le facteur de Debye Waller σ et les distances titane-premiers voisins.

A-XANES

Les spectres XANES, et en particulier le préseuil donnent des indications qualitatives sur l'environnement de l'atome de titane. Une absorption dans le préseuil est due à une transition du photoélectron du niveau 1s vers un niveau vacant, mélange d'orbitales 4s 4p et essentiellement 3d du titane avec l'orbitale 2p de l'oxygène. Ces transitions sont donc sensibles au champ cristallin autour du titane (*Wong 1984, Babonneau 1988, Lytle 1988*). Les spectres

XANES des composés de référence (fig IV-3) pourront être comparés à ceux des verres (fig IV-4).

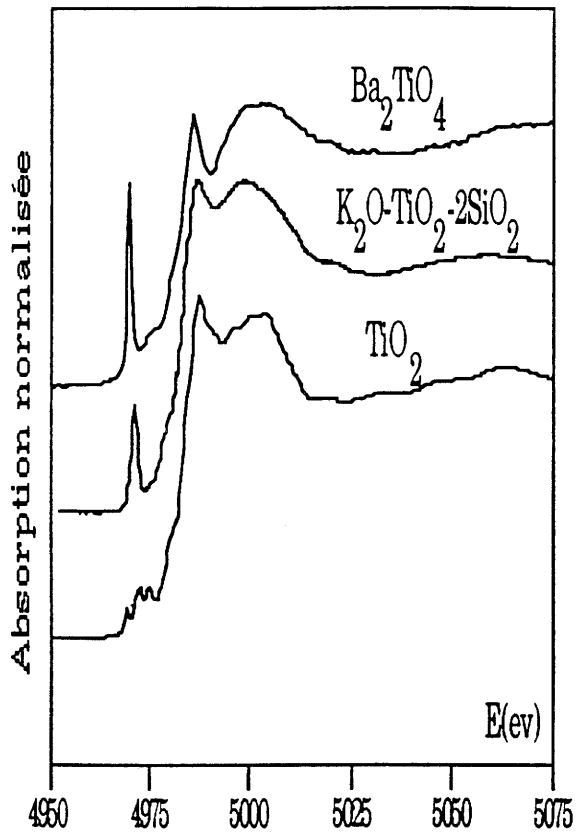


fig IV-3 Spectres XANES des composés de référence

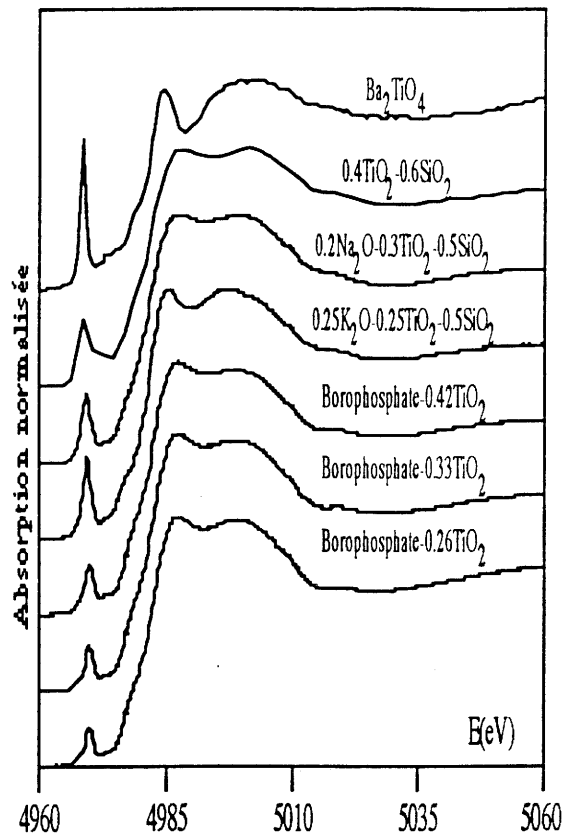


fig IV-4 Spectres XANES des verres de titane étudiés et du composé Ba_2TiO_4

Les spectres XANES présentent tous des pics d'absorption dans le préseuil.

Dans un site présentant un centre d'inversion comme l'octaèdre dans l'anatase, les règles de sélection indiquent une très faible probabilité de transition. L'attribution des trois pics traduisant une levée partielle de celles-ci reste ambiguë (probablement un couplage quadripolaire).

Par contre dans les composés Ba_2TiO_4 et $K_2O-TiO_2-2SiO_2$ l'absence de centre d'inversion, respectivement dans le tétraèdre distordu et dans la pyramide à base carrée, justifie la présence d'un pic dans le préseuil relativement intense. La précision en énergie de la mesure (0.3 eV) permet de séparer les positions des pics correspondant aux différents types de sites.

La position des pics d'absorption et leur hauteur sont données dans le tableau IV-2 pour les différents matériaux.

Pour les verres $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ et borophosphates de titane, le pic intense présent dans le préseuil correspond tout à fait à celui du verre $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-2SiO}_2$. L'un des sites du titane serait donc le site pyramidal à base carrée. On observe de chaque côté de ces pics deux épaulements à la même énergie que les pics présents dans le spectre de l'anatase. On peut donc en déduire que le titane adopte les deux types de sites, soit pyramidal à base carrée, soit octaédrique.

MATERIAUX	POSITION DU PIC ($\pm 0.3\text{eV}$)	HAUTEUR DU PIC (± 0.02)
Références		
Ba_2TiO_4	4968.2	0.81
Verre $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-2SiO}_2$	4969.5	0.43
TiO_2 anatase	4967.5	0.11
	4970.7	0.20
	4972.8	0.19
Silicates		
$0.4\text{TiO}_2\text{-0.6SiO}_2$	4968.5	0.32
$0.2\text{Na}_2\text{O-0.3TiO}_2\text{-0.5SiO}_2$	4969.1	0.36
Borophosphates		
26.3% TiO_2	4969.8	0.20
33.3% TiO_2	4969.8	0.23
42.2% TiO_2	4969.8	0.27

tableau IV-2 Paramètres du préseuil pour les verres de titane et les composés de référence

Dans le cas du verre $0.6\text{SiO}_2\text{-0.4TiO}_2$ le pic du préseuil est à la même énergie que celui du composé de référence Ba_2TiO_4 , ce qui est en accord avec l'analyse de S. Imamura sur la présence de titane en site tétraédrique (*Imamura 1995*). De plus l'élargissement du pic laisse entrevoir également la présence de sites de coordination 6 autour du titane.

Les spectres ayant été normalisés, la hauteur de ces pics pour les verres borophosphates rapportée à celles des composés de référence permet d'estimer le pourcentage de sites non centrosymétriques et donc de sites octaédriques. Les résultats sont donnés dans le tableau IV-3.

Matériaux	tétraèdre	pyramide	octaèdre
	(%)	(%)	(%)
K ₂ O-TiO ₂ -2SiO ₂	0	100	0
0.4TiO ₂ -0.6SiO ₂	40	0	60
0.2Na ₂ O-0.3TiO ₂ -0.5SiO ₂	0	85	15
Borophosphates			
26.3% TiO ₂	0	46	54
33.3% TiO ₂	0	53	47
42.2% TiO ₂	0	63	37

Tableau IV-3 Proportion des différents sites dans les verres de titane ($\pm 4\%$)

On conclura donc à la présence de site pyramidaux à base carrée dans les verres borophosphates dont le pourcentage augmente avec le taux en TiO₂. Le deuxième point à dégager est la forte proportion de ce même type de site dans le verre silicate de sodium comparativement à ce qui est observé pour le verre borophosphate ayant une concentration volumique en TiO₂ voisine (42.2%). Cette analyse est en accord avec les travaux très récents publiés par C. W. Ponader (*Ponader 1996*).

Pour le verre SiO₂-TiO₂ la présence simultanée des sites tétraédriques et octaédriques est tout à fait en accord avec les travaux publiés (*Best 1985*).

B-EXAFS

L'analyse du signal EXAFS va confirmer les résultats XANES et permettre d'accéder aux distances Ti-O dans chaque matériau. Les transformées de Fourier des spectres expérimentaux $k^3\chi(k)$ dans l'espace des nombres d'onde sont donnés à la figure IV-5.

Nous obtenons une fonction radiale où chaque pic correspond à une sphère de coordination correspondant à un nombre de voisins N_i de l'atome absorbeur (Ti) à une distance R_i . Cette fonction n'est pas corrigée par les paramètres de phase des atomes si bien que les valeurs en abscisse des pics ne donnent pas directement les distances R_i .

Dans chaque transformée de Fourier, le premier pic, qui est aussi le plus intense, est celui de la première sphère de coordination, c'est à dire des atomes d'oxygène premiers voisins.

Un autre pic apparaît à une distance plus élevée excepté pour le verre 0.4TiO₂-0.6SiO₂. Il est dû à la rétrodiffusion de l'onde par un atome de titane présent dans la deuxième sphère de coordination. En effet l'amplitude des oscillations EXAFS après transformée de Fourier

inverse de cette couche est importante autour de 6\AA^{-1} . Or, l'examen des amplitudes de rétrodiffusion calculées pour le phosphore, le sodium, et le titane (Teo 1977) montre que la seule courbe présentant ce phénomène est celle du titane (fig IV-6). Il se formerait donc des liaisons du type Ti-O-Ti-O.

Les simulations sont réalisées sur les oscillations correspondant aux différentes couches. Elles sont obtenues après filtrage du pic dans la transformée de Fourier et une opération de transformée de Fourier inverse.

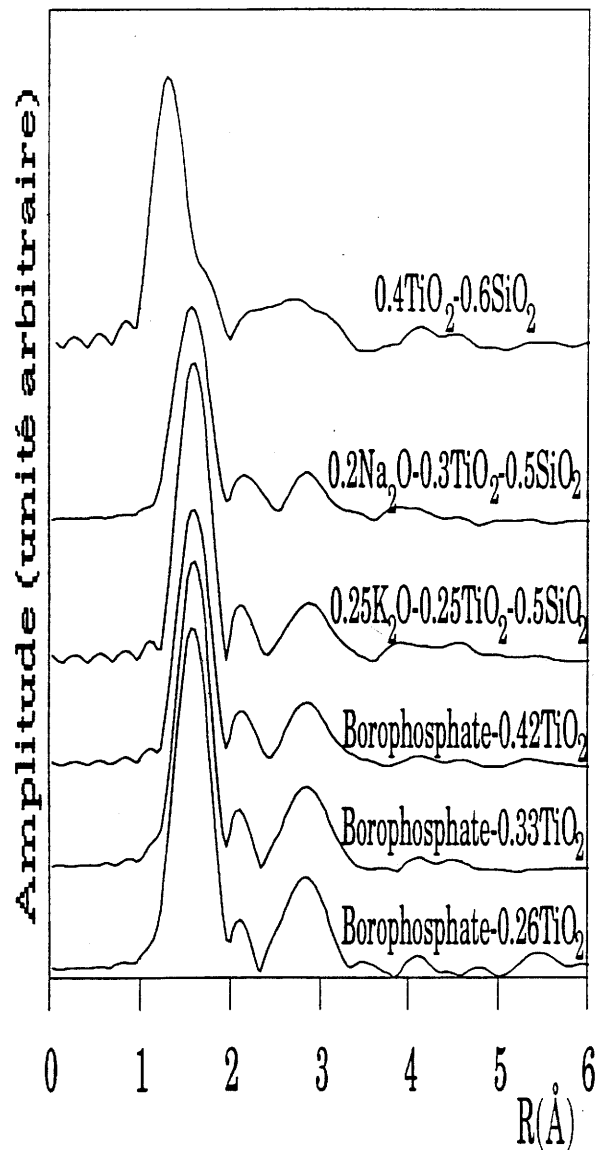


fig IV-5 transformées de Fourier $k^3\chi(k)$ des spectres des verres de titane

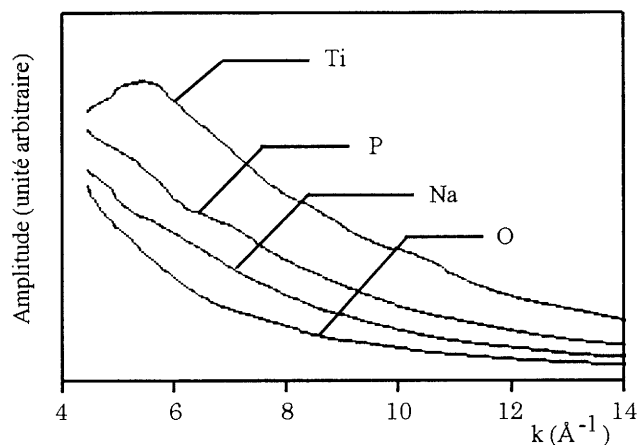


fig IV-6 Amplitude de rétrodiffusion des éléments étudiés (Teo 1977)

Première sphère de coordination

Les paramètres de phase et d'amplitude calculés par B. K. Teo (Teo 1977) ont été tout d'abord testés sur les composés de référence (TiO_2 , verre silicate de potassium). Dans tous les cas, la connaissance de la coordinence du titane a permis de fixer les nombres de voisins (6 pour l'anatase, 4 dans le plan de la base carrée et 1 dans la direction axiale pour le verre silicate). Les paramètres E_0 , σ^2 , Γ et R étaient autorisés à varier (pour le verre silicate deux distances différentes R_1 et R_2 ont été introduites pour tenir compte de la distance courte en conservant le même E_0 , σ^2 , Γ dans les deux cas pour satisfaire la relation II-5). Les distances obtenues pour les meilleures simulations sont en accord avec celles publiées à 0.02Å près (Yarker 1986, Fahmi 1993).

Dans un premier temps, les simulations ont été réalisées avec une seule distance Ti-O. Les distances obtenues pour les meilleures simulations se situent entre 1.96 et 1.98 Å pour un nombre de voisins compris entre 5 et 6. Cependant comme le montre par exemple la figure IV-7 le spectre simulé $k^3\chi(k)$ du verre borophosphate contenant 42.2% de TiO_2 possède une période trop longue pour les faibles valeurs de k et trop courte pour les grandes valeurs de k . Ceci est généralement observé lorsqu'un faible pourcentage des voisins se trouve à une distance plus courte (Fargin 1994, Teo 1986).

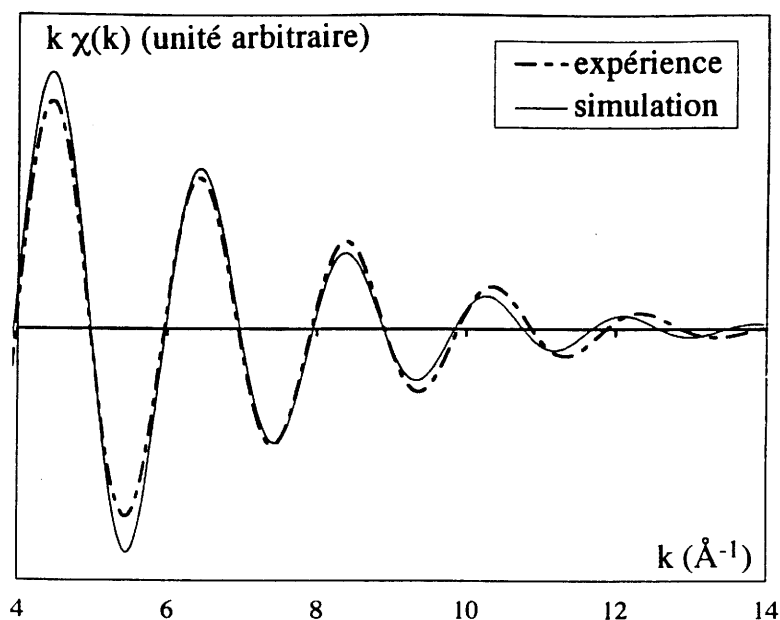


fig IV-7 Simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre borophosphate présentant 42.2% TiO_2 pour une seule distance.

Une distance Ti-O courte a donc été introduite dans cette sphère, en accord avec les résultats XANES, c'est à dire pour tenir compte de la présence de sites pyramidaux à base carrée. La limitation du nombre de variables indépendantes à 5 (relation II-5) restreint le nombre de paramètres pouvant varier lors de la simulation. Les nombres de voisins oxygène ont donc été fixés à partir des résultats XANES. Les mêmes paramètres de B. K. Teo ont été utilisés pour les distances courtes et longues, les valeurs de E_0 , σ^2 et Γ devraient donc être différentes pour les deux types de distances. Cependant, afin d'assumer la limitation des variables à cinq, elles sont maintenues identiques. Ceci peut expliquer pourquoi certaines simulations, en particulier celle du verre $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-2SiO}_2$, ne sont pas parfaitement optimisées (fig IV-8). L'addition de la distance courte améliore significativement la simulation pour les verres borophosphates de titane et le verre $0.2\text{Na}_2\text{O-0.3TiO}_2\text{-0.5SiO}_2$. Les valeurs de E_0 , σ^2 et Γ évoluent très peu avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 dans les borophosphates et sont comparables à celles des composés de référence : TiO_2 anatase et le verre $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-2SiO}_2$, ainsi que celles du verre silicate de sodium.

Les résultats des meilleures simulations (fig IV-8) sont donnés dans le tableau IV-4.

Matériaux	N ₁	N ₂	R ₁ (Å)	R ₂ (Å)	σ^2 (10 ³ Å ²)	E ₀ (eV)	facteur d'accord ρ (cf relation II-4)
TiO ₂ anatase	6.0		1.93		6.3	4998.1	5.48 10 ⁻³
K ₂ O-TiO ₂ -2SiO ₂	4.0	1.0	1.94	1.67	5.7	4998.5	1.68 10 ⁻²
0.40TiO ₂ -0.60SiO ₂	2.6	2.0	1.96	1.80	3.4	4998.2	5.48 10 ⁻³
0.2Na ₂ O-0.3TiO ₂ -0.5SiO ₂	4.3	0.9	1.94	1.68	7.1	4996.4	1.73 10 ⁻²
Verres borophosphates							
26.3% TiO ₂	5.1	0.5	1.96	1.76	6.5	4997.2	4.03 10 ⁻³
33.3% TiO ₂	5.0	0.5	1.97	1.69	7.2	4997.9	4.44 10 ⁻³
42.2% TiO ₂	4.8	0.6	1.97	1.70	6.7	4997.8	1.29 10 ⁻²

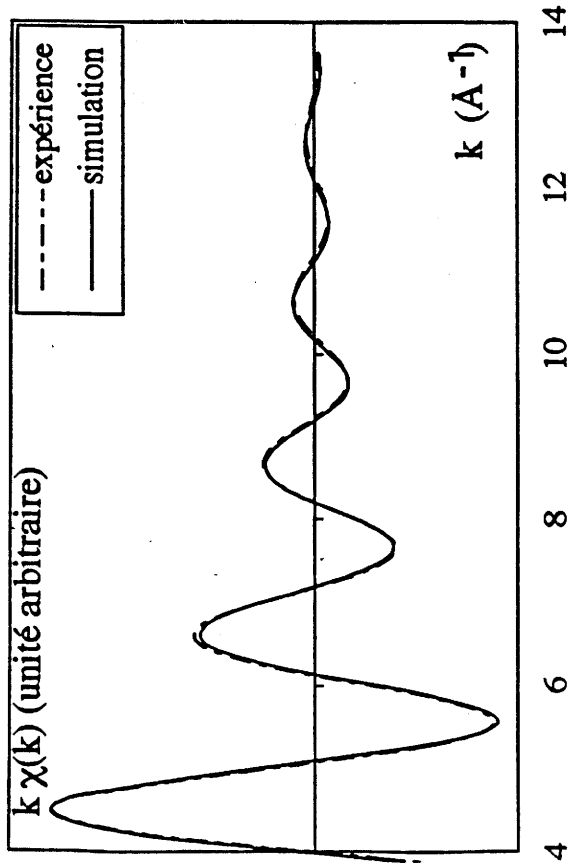
R_1 et R_2 sont définies comme les deux distances Ti-O de la première sphère de coordination de l'atome de titane, N_1 et N_2 sont les nombres d'oxygènes respectifs, σ est le facteur de Debye Waller et E_0 l'énergie de seuil.

tableau IV-4 Paramètres obtenus pour les meilleurs simulation de la première sphère

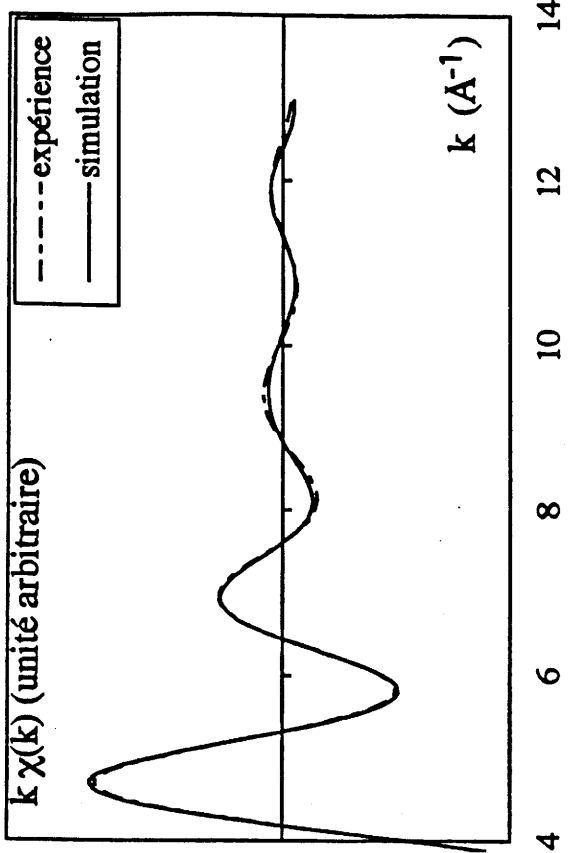
En conclusion de l'étude de la première sphère de coordination, il faut retenir la valeur relativement élevée de σ^2 , parfaitement justifiée dans les milieux vitreux où le désordre introduit une grande distribution de distances autour d'une valeur moyenne. Les résultats des simulations sur les verres borophosphates indiquent que la distance apicale Ti-O de la pyramide n'est pas invariante avec le taux de TiO₂ introduit. Un taux croissant en titane semble provoquer un raccourcissement de cette liaison.

La distance courte obtenue pour la meilleure simulation du verre 0.2Na₂O-0.3TiO₂-0.5SiO₂, où le site pyramidal à base carrée est dominant, est identique, à l'incertitude de mesure près (0.02Å), à celle que l'on retrouve dans le verre de référence K₂O-TiO₂-2SiO₂.

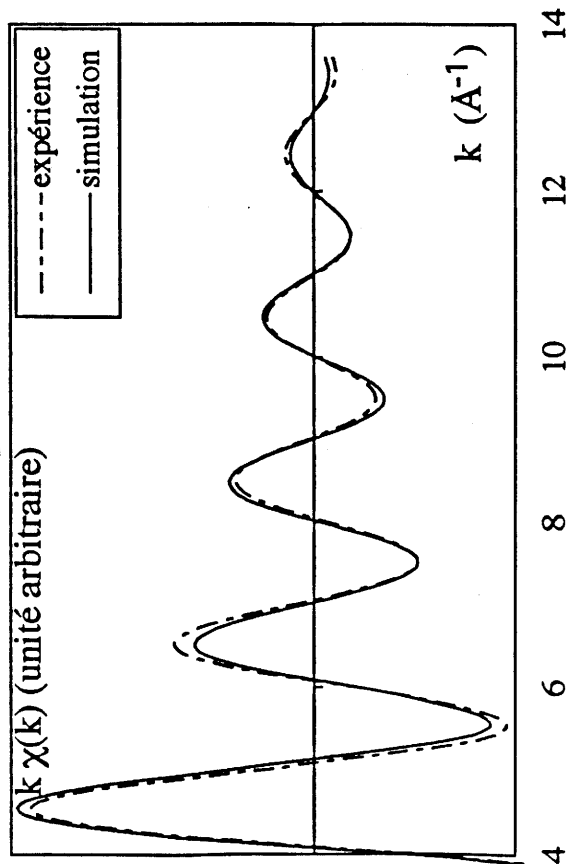
Pour le verre TiO₂-SiO₂ il y a bien deux distances différentes, la plus courte correspondant aux liaisons Ti-O dans un tétraèdre et la plus longue dans l'octaèdre. Elles sont en accord avec celles obtenues par S. Imamura (Imamura 1995).



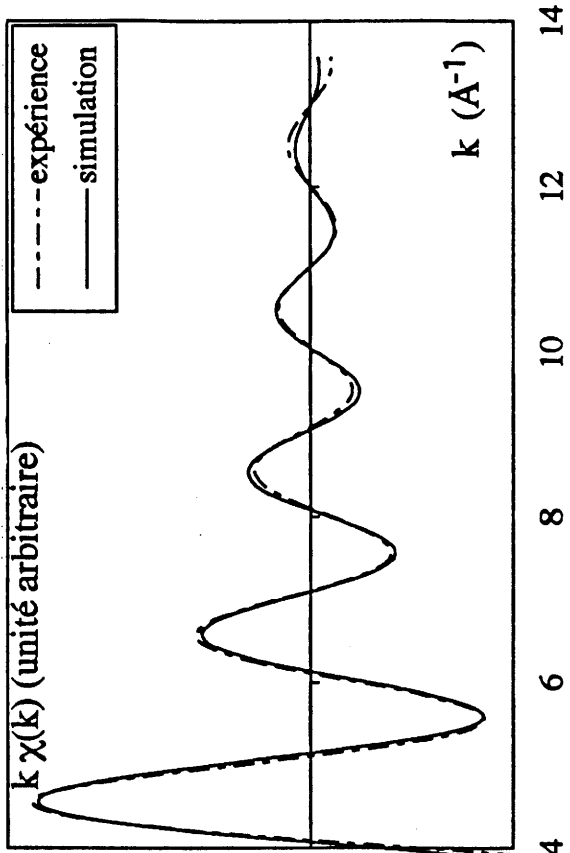
4 6 8 10 12 14



4 6 8 10 12 14



4 6 8 10 12 14



4 6 8 10 12 14

fig IV-8a Simulations des oscillations EXAFS de la première sphère de coordination

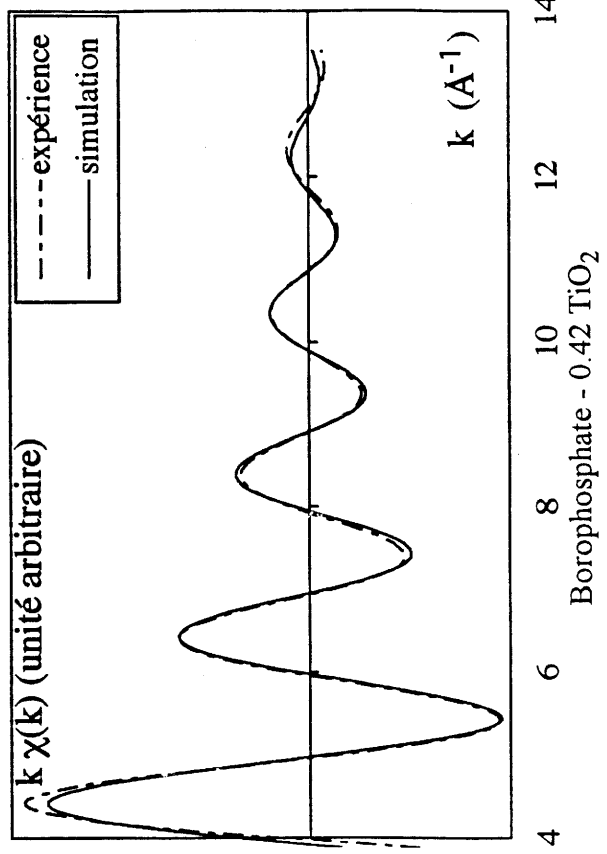
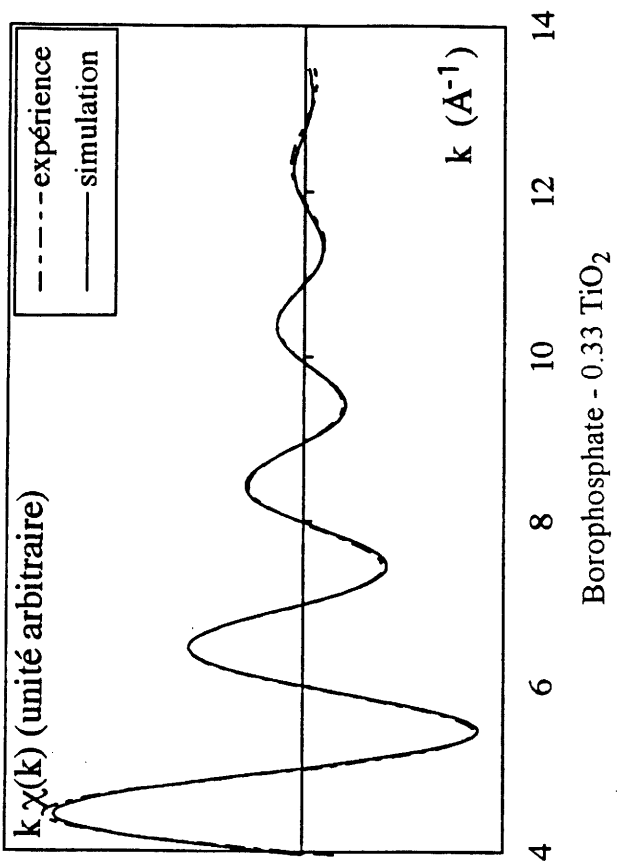
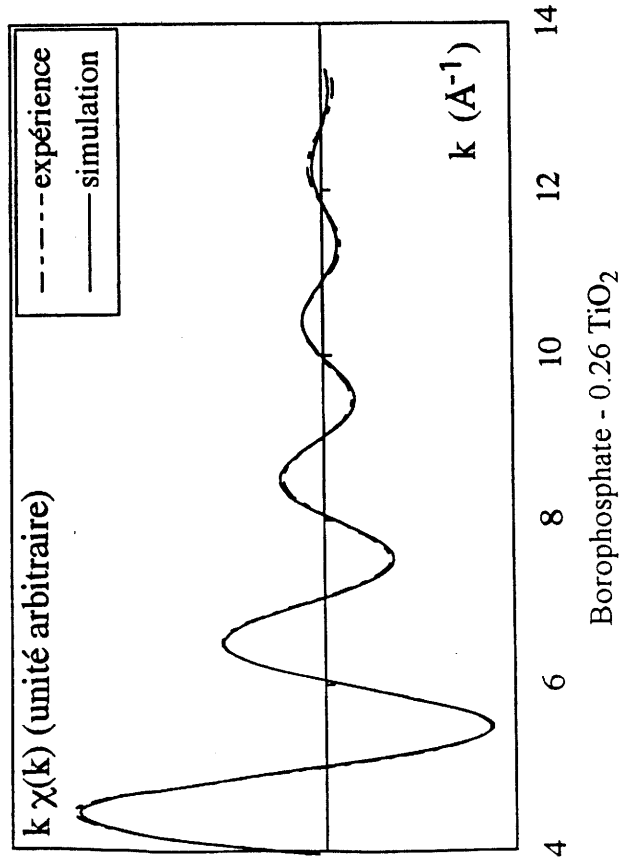


fig IV-8b Simulations des oscillations EXAFS de la première sphère de coordination

Deuxième sphère de coordination

En l'absence de références appropriées, la deuxième couche a été filtrée et simulée pour les verres présentant un pic exploitable dans la transformée de Fourier : c'est à dire les verres borophosphates, le verre silicate de sodium et le verre de référence silicate de potassium. Dans tous ces verres une distance Ti-Ti voisine de 3.4 Å a été mise en évidence.

La présence d'oscillations EXAFS dans un verre pour une distance si importante est rare. Elle peut s'expliquer par l'exaltation du signal lorsqu'un atome d'oxygène est placé entre les deux atomes de titane et est quasiment aligné avec ceux-ci (*Teo 1986, Teo 1981*). Les valeurs de N et de σ^2 ne sont pas significatives. Une étude en diffusion de neutrons comme celle réalisée par C. A. Yarker sur le verre silicate de potassium donnerait des indications plus précises sur cette deuxième sphère de coordination. Les simulations des oscillations de la deuxième sphère sont présentées à la figure IV-9 pour le verre borophosphate comportant 42.2% de TiO_2 et les verres silicates de sodium et de potassium.

C-Discussion

La combinaison des résultats XANES et EXAFS permet donc de déterminer l'environnement local du titane au sein des verres étudiés et donne quantitativement les différentes distances Ti-O formées. En particulier **pour les verres borophosphates, la proportion des sites pyramidaux augmente au détriment des sites octaédriques.**

Le deuxième résultat intéressant est la mise en évidence d'une **distance Ti-Ti** dans tous les verres sauf le verre $0.4\text{TiO}_2\text{-}0.6\text{SiO}_2$. C. Duchesne observe également ce type de signal dans les verres phosphates de sodium pour des taux en TiO_2 supérieurs à 20% (*Duchesne 1993, Fargin 1994*). La présence de cette distance laisse supposer l'association d'au moins deux sites du titane, qui pour une valeur moyenne de la liaison Ti-O de 1.94 Å donne un angle Ti-O-Ti voisin de 120° . **Dans le verre $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-}2\text{SiO}_2$, C. A. Yarker envisage un enchaînement de pyramides à base carrée par la mise en commun des sommets des plans des bases (*Yarker 1986*). Il est également possible d'imaginer un enchaînement axial de pyramides, alternant ainsi liaisons Ti-O courtes (apicale $\cong 1.7\text{Å}$) et longues (indétectables en EXAFS).**

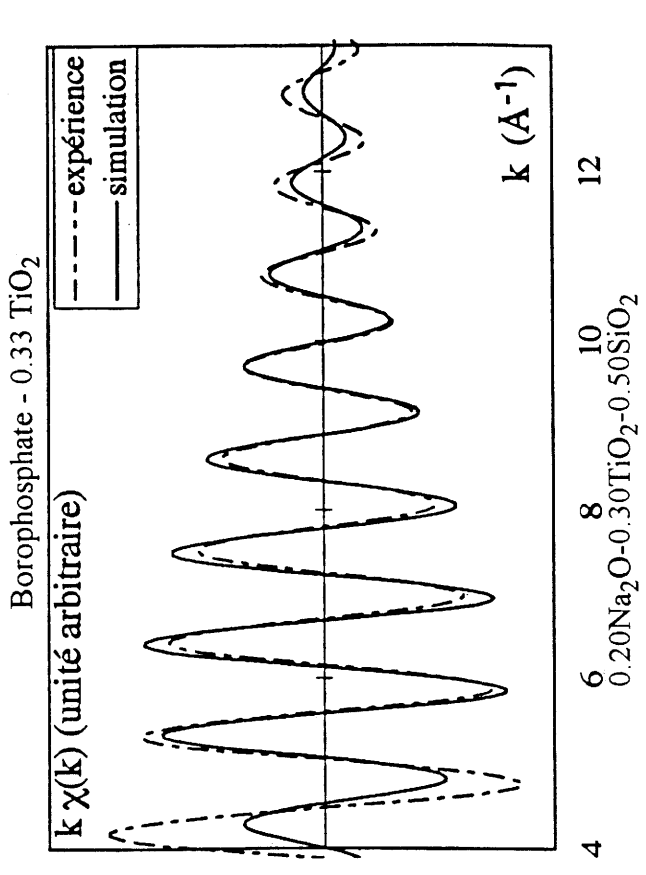
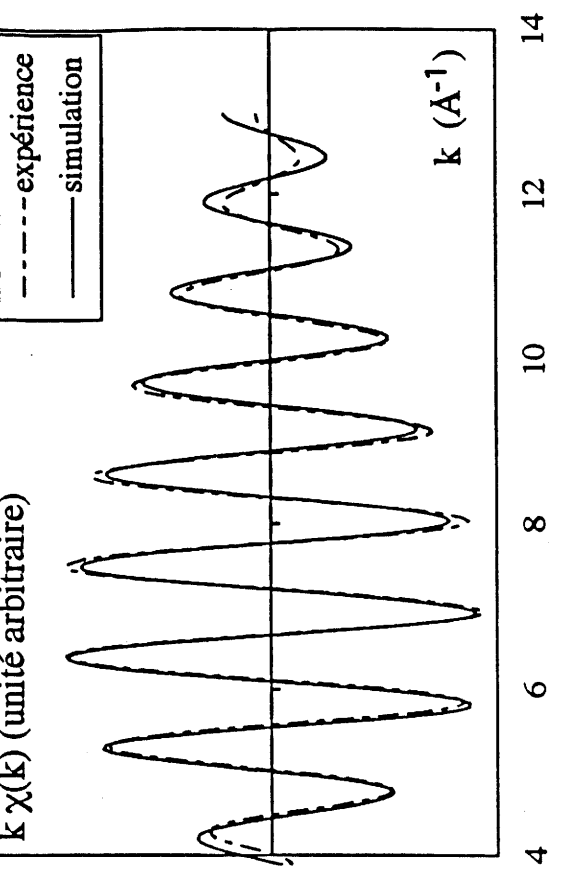
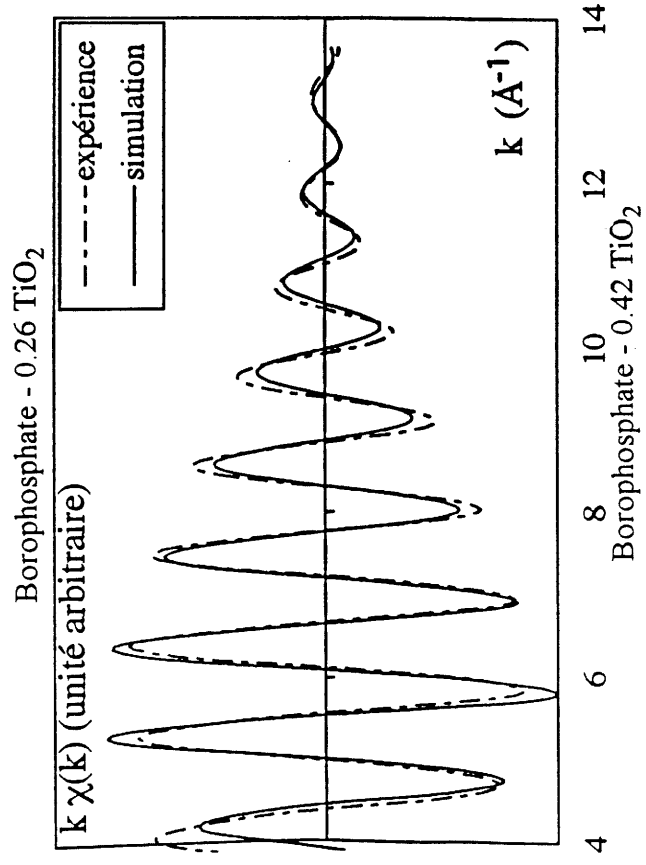
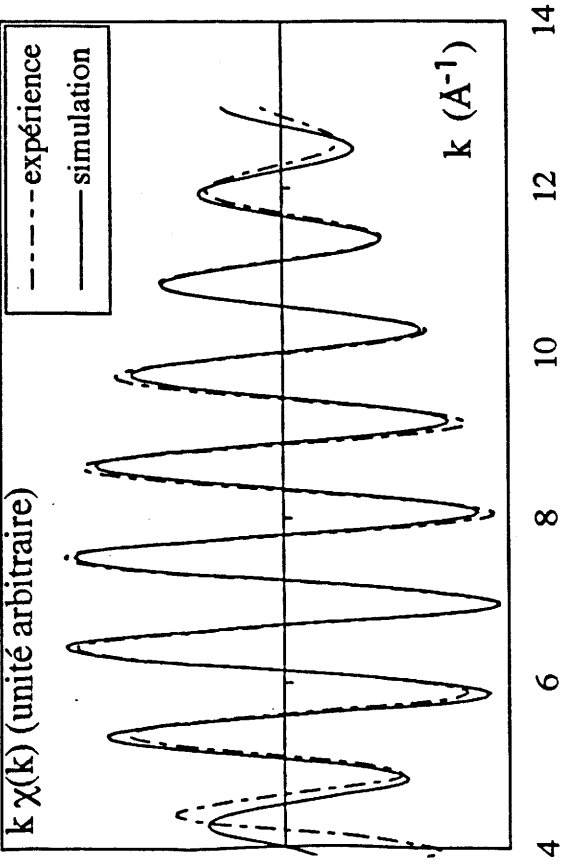


fig IV-9 Simulations des oscillations EXAFS de la deuxième sphère de coordination

IV.2.2. Analyse par spectrométrie Raman

Il s'agit de valider les résultats obtenus par l'analyse des spectres d'absorption et d'apporter des éléments complémentaires. Intéressons-nous tout d'abord à la bibliographie sur les matériaux inorganiques à base de TiO_2 susceptibles de faciliter l'attribution des bandes observées.

IV.2.2.1 Bibliographie

A- Coordination du titane IV dans les oxydes cristallisés

Dans les phases cristallisées on relève trois types de sites pour le titane IV dans les oxydes :

- le site tétraédrique est présent dans Ba_2TiO_4 où les tétraèdres sont fortement distordus et isolés entre eux par des atomes de baryum (*Bland 1961*). La raie Raman, observée vers 760 cm^{-1} , est caractéristique de ces sites tétraédriques (*Sakka 1989*).

- le site octaédrique, plus ou moins distordu, est le site le plus répandu. Le composé $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ est un cas particulier avec une structure du type pérovskite où le magnésium et le titane occupent des sites octaédriques avec un ordre 1-1 dans les trois directions de l'espace. Les octaèdres TiO_6 peuvent être considérés comme **réguliers**. Ils sont **isolés**, c'est à dire que les atomes d'oxygène ne pontent pas deux atomes de titane. La bande associée est observée à 725 cm^{-1} .

En général, il est possible de donner un classement suivant la distorsion de l'octaèdre TiO_6 des différents composés en séparant les bandes Raman associées en deux ensembles.

Le premier groupe correspond à des **sites octaédriques peu ou très peu distordus**. En effet, dans les composés comme le rutile (TiO_2), l'anatase (TiO_2), Li_2TiO_3 , BaTiO_3 , ou $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, la distance la plus courte que l'on puisse relever est de 1.90 \AA . Les bandes significatives associées aux vibrations des groupements TiO_6 sont situées **en dessous de 660 cm^{-1}** (*Sakka 1989, Bertoluzza 1981, Bamberger 1988*).

Lorsque les sites sont très distordus, les bandes Raman sont observées à de plus grands nombres d'onde. Dans $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (*Anderson 1961*), $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (*Anderson 1962*) ou BaTi_4O_9 (*Templeton 1960*) où les distances Ti-O les plus courtes sont respectivement de 1.71 \AA ,

1.81 Å et 1.77 Å, les bandes Raman de plus faible énergie associées aux groupements TiO_6 se situent entre 850 et 900 cm^{-1} (Sakka 1989, Bamberger 1987). Certains auteurs, comme S. Sakka, relient directement la présence de vibrations dans ce domaine de longueur d'onde à l'existence de liaisons Ti-O courtes (Sakka 1989). De la même manière pour le composé NaLaTiO_4 , G. Blasse attribue le nombre d'onde élevé à 900 cm^{-1} à la forte déviation de la symétrie cubique du site octaédrique du titane qu'il assimile à une coordinence 5 (Blasse 1974).

- le site pyramidal à base carrée est présent par exemple dans les composés Y_2TiO_5 (Mumme 1968) et $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (Markgraf 1985). Ces matériaux se caractérisent par l'existence de liaisons Ti-O courtes apicales (Y_2TiO_5 : 1.78 Å, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$: 1.66 Å). La fresnoïte, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ est formée de plan de pyramides à base carrée TiO_5 liées par les sommets à des groupements Si_2O_7 comme le montre la figure IV-10.

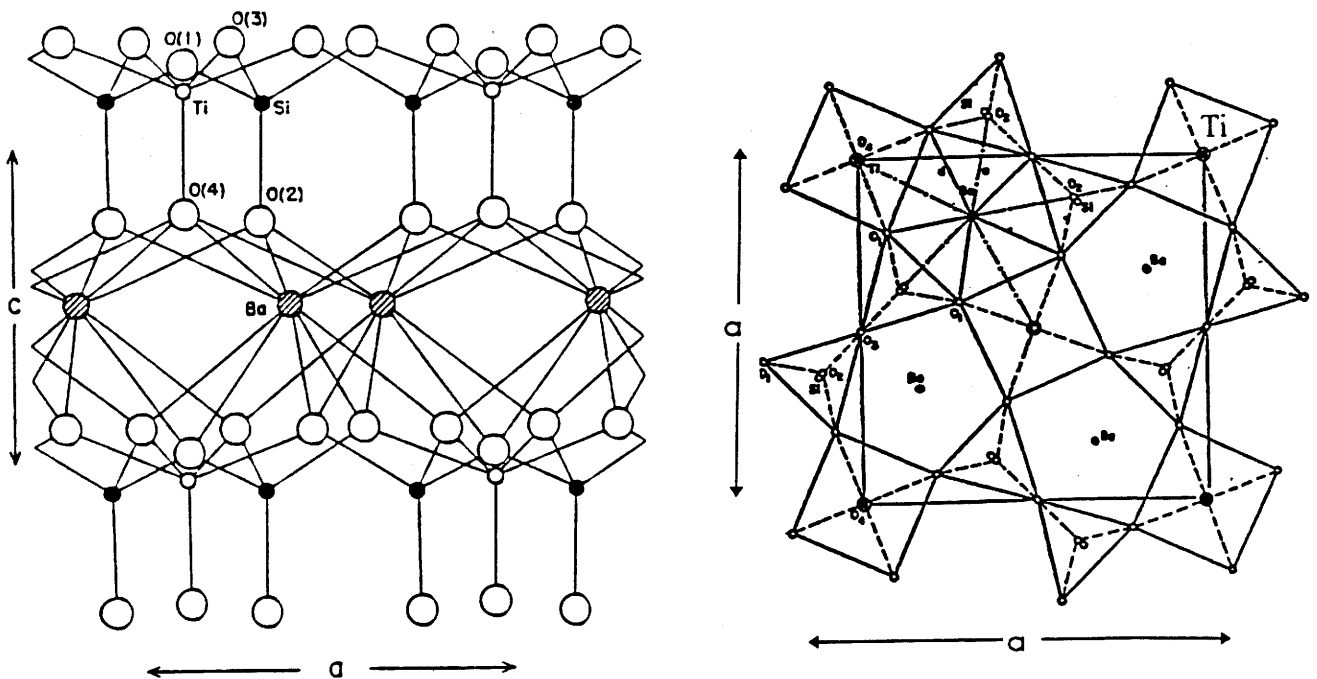


fig IV-10 Structure de la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$

Les bandes de vibrations assignées aux vibrations Ti-O sont respectivement pour Y_2TiO_5 810 cm^{-1} et pour la fresnoïte 825 cm^{-1} (Sakka 1989, Markgraf 1992). Dans ces deux cas un nombre d'onde aussi élevé est caractéristique de l'existence d'une liaison Ti-O courte apicale.

Dans le matériau $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ les sites octaédriques du titane forment des chaînes régulières (angle Ti-O-Ti = 180°) reliées par des tétraèdres SiO_4 avec alternance de liaisons Ti-O courtes (1.69Å) et très longues (2.7 Å) (Ziadi 1994). Ces sites peuvent donc être assimilés à des pyramides à base carrée isolées (fig IV-11).

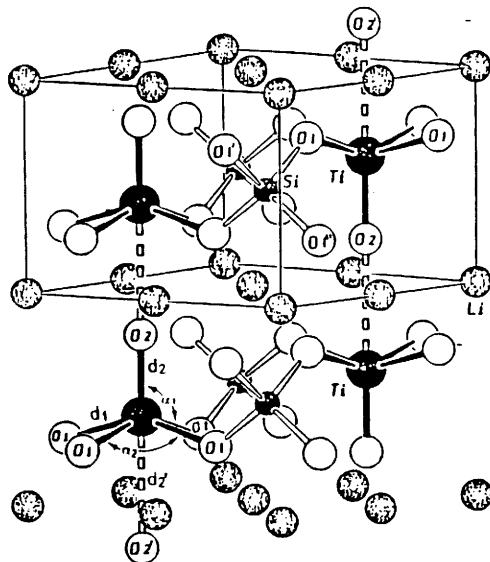


fig IV-11 Vue tridimensionnelle de la structure de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$

La bande Raman intense que nous avons mesurée à 830 cm^{-1} est identique à celle observée dans le spectre de la fresnoïte (fig VI-12) où les sites sont isolés. Elle serait donc caractéristique d'une liaison Ti-O courte très covalente.

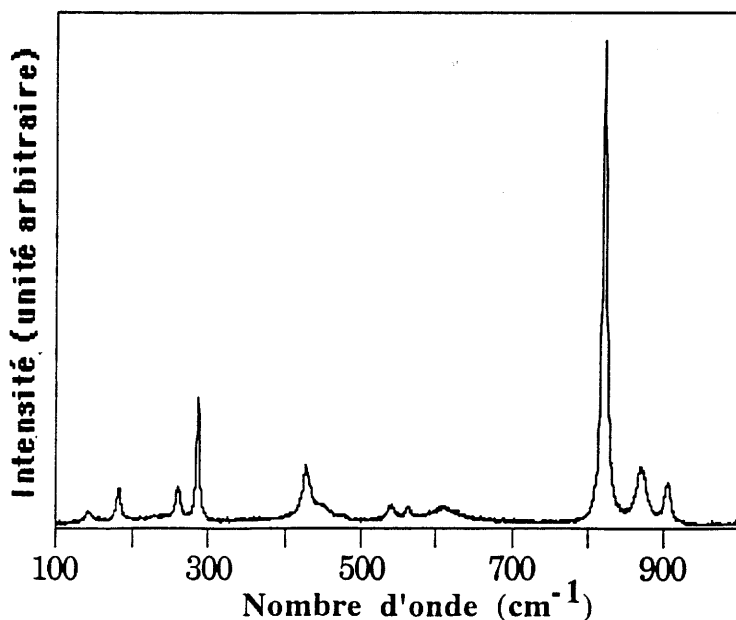


fig IV-12 Spectre Raman de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$.

Dans $K_2Ti_2O_5$ le titane est également en coordinence 5 mais occupe une bipyramide trigonale avec une liaison Ti-O extrêmement courte (1.57 Å). Cette liaison est associée à la bande Raman située à 905 cm^{-1} (Sakka 1989).

- Cas particulier : dans $K(TiO)(PO_4)$ (Kugel 1988) les atomes de titane sont associés sous forme de chaînes Ti-O-Ti-O. C'est un monophosphate constitué d'octaèdres TiO_6 et de tétraèdres PO_4 liés par les sommets. La structure peut être décrite par des chaînes d'octaèdres TiO_6 reliées par des tétraèdres PO_4 . Le site du titane distordu donne lieu à une distance Ti-O courte ($\approx 1.72\text{Å}$) et longue ($\approx 2.1\text{Å}$) alternant le long de chaînes ondulées suivant le schéma de la figure IV-13 avec des angles Ti-O-Ti inférieurs à 180° (Tordjman 1974). La distorsion du site du titane étant moindre que dans Li_2TiSiO_5 , il n'est pas possible de les assimiler à des pyramides à base carrée isolées.

La bande Raman caractéristique à 745 cm^{-1} peut être associée à la présence de ces chaînes Ti-O-Ti-O particulières comme le signale C. E. Bamberger pour le composé $Na(TiO)(PO_4)$ (Bamberger 1988).

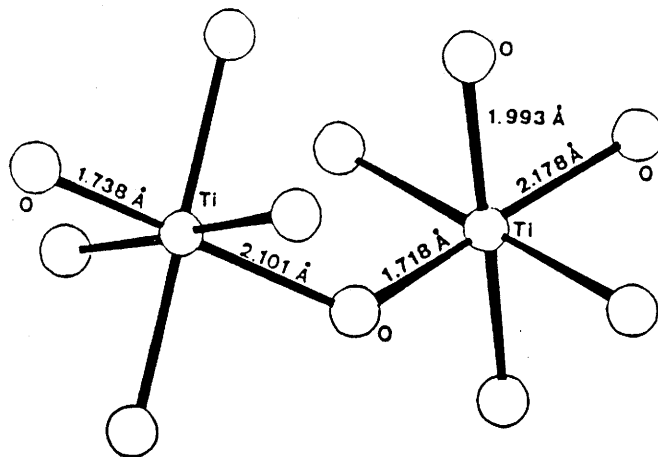


fig IV-13 Enchaînement Ti-O-Ti-O dans le KTP

B - Coordination du titane IV dans des verres

Système M_2O-TiO_2

Concernant les verres du système K_2O-TiO_2 une étude préalable en diffraction X a permis à S. Sakka (Sakka 1989) de démontrer que le titane se trouvait dans ce type de matériau en majorité en coordinence 4 avec une faible proportion de sites octaédriques. Il a pu donc

attribuer, dans les spectres Raman des verres, la bande à 650 cm^{-1} aux sites octaédriques et celle vers 880 cm^{-1} aux sites tétraédriques. Le pourcentage respectif des deux sites peut être estimé par l'intensité relative des raies, ce qui permet de déduire que, dans les verres du système $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$, le titane se trouve également majoritairement en site tétraédrique.

Silicates

Relevons tout d'abord une étude en spectroscopie Raman sur le verre de même composition que la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ montrant que la bande la plus intense observée à 830 cm^{-1} correspond exactement à celle du composé cristallisé (*Markgraff 1992*). Elle est attribuée aux liaisons apicales Ti-O courtes. Ainsi on peut penser que le verre adopte une structure locale autour du titane du même type que celle rencontrée dans la phase cristallisée.

Citons en dernier lieu les verres du système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ où la bande attribuée aux octaèdres TiO_6 apparaît à 650 cm^{-1} tandis que la bande attribuée aux tétraèdres TiO_4 se situe aux environs de 750 cm^{-1} (*Best 1985*).

IV.2.2.2 Analyse des spectres Expérimentaux

A- Verre de référence $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-2SiO}_2$

Le spectre de diffusion Raman du verre silicate de potassium a la particularité de ne posséder qu'une seule bande intense et étroite autour de 900 cm^{-1} (fig IV-14).

Cette bande paraît similaire à celle observée simultanément dans la fresnoïte $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ et dans le verre de même composition (*Markgraf 1992*). De plus, l'EXAFS n'ayant mis en évidence que des sites pyramidaux à base carrée, **il est justifié d'attribuer cette bande à la liaison courte Ti-O apicale engagée dans une liaison ionique avec le potassium**. Ce nombre d'onde sera considéré par la suite comme la signature de ce type de site.

B- Verres borophosphates de titane

Une série de spectres a été enregistrée pour des verres de plus en plus riches en titane. (fig IV-14)

Effet de l'introduction du titane dans la matrice

La matrice est considérablement modifiée lors de l'introduction du titane. Dès l'introduction de 15% de TiO_2 , il ne subsiste que les bandes autour de 1150 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} attribuées aux groupements borophosphates. La première traduit les vibrations symétriques d'entités PO_2 et la seconde correspond à des vibrations symétriques de groupements P-O^- (*Ducel 1993). La bande aux alentours de 685 cm^{-1} caractéristique des chaînes phosphates n'est plus visible. Pour 25% de TiO_2 introduit il ne reste plus que la bande à 1250 cm^{-1} qui va, par ailleurs, se déplacer vers les grands nombres d'onde avec l'augmentation du taux en TiO_2 .

Les chaînes phosphates sont brisées par l'introduction du titane et les groupements PO_2 ne sont certainement plus "isolés". La persistance des vibrations P-O^- , alors que les vibrations PO_2 n'existent plus, peut s'expliquer par le fait que dans l'anatase, utilisé comme produit de départ la coordinence de l'oxygène est trois, or, dans le verre, il adopte sans aucun doute une coordinence deux. Les seuls oxygènes "non engagés" sont ceux des groupements PO_2 , ainsi la création d'une liaison Ti-O-P conduit à la formation d'un groupement isolé P-O^- .

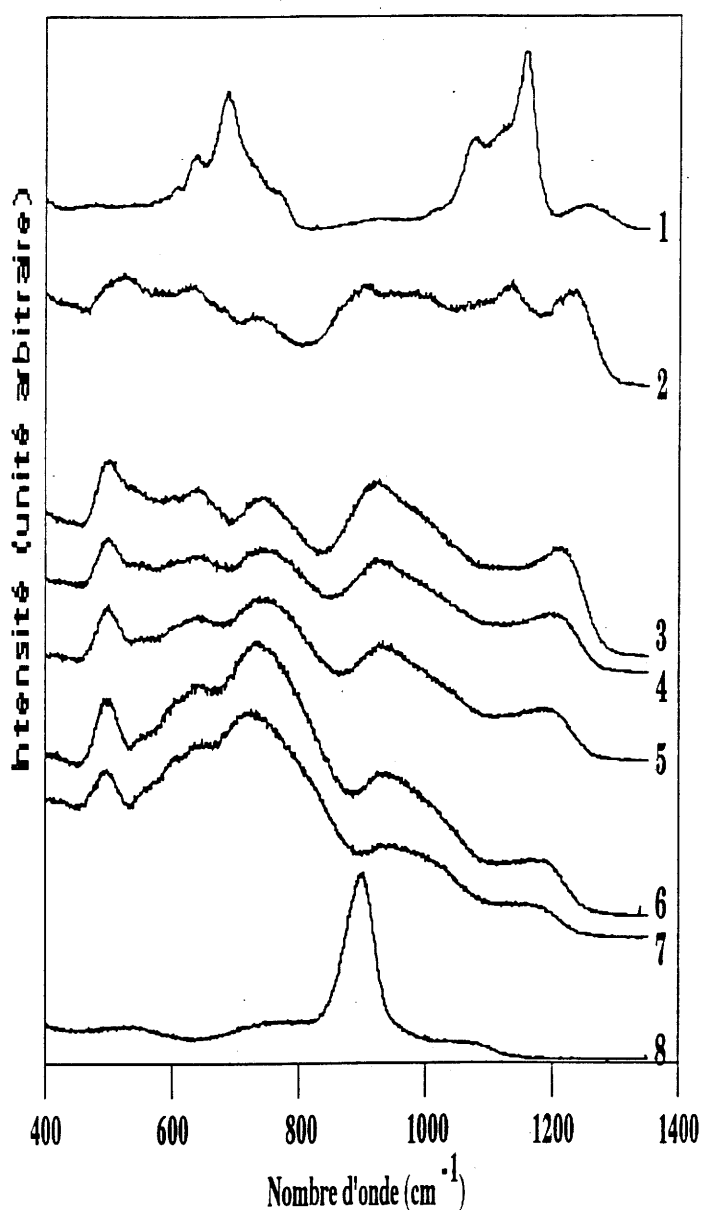
La conclusion essentielle est que le verre devient réellement un phosphotitanate. Le titane participe activement à la formation du "réseau" vitreux et détruit progressivement au fur et à mesure de son introduction la "structure" de la matrice. Le rôle du bore n'apparaît pas en raison de sa faible quantité.

Agencement de l'oxyde de titane dans la matrice

Toutes les bandes apparaissant entre 400 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} sont directement corrélées à la présence de l'oxyde de titane. En effet, elles prennent de l'importance en intensité relative lorsque le taux en TiO_2 augmente. Elles sont d'ailleurs prépondérantes dès 15% d'oxyde de titane introduit. Deux bandes ont pu être indexées précisément en corrélant l'analyse bibliographique précédente et les résultats EXAFS, elles se situent à 930 cm^{-1} et à 745 cm^{-1} .

La partie XANES du spectre d'absorption X nous ayant permis d'écarter l'existence de sites tétraédriques, la vibration à 930 cm^{-1} peut être reliée à la fréquence Raman observée dans le verre silicate de potassium et attribuée à la liaison courte Ti-O apicale dans un site pyramidal à base carrée. En effet, la position en nombre d'onde et le profil étroit des deux bandes sont tout

à fait similaires. L'existence d'une telle bande est en accord avec l'analyse EXAFS qui indique la présence de ce type de site.



1 : matrice borophosphate, 2 : borophosphate 15% TiO_2 , 3 : borophosphate 26.3% TiO_2 ,
 4 : borophosphate 30% TiO_2 , 5 : borophosphate 35% TiO_2 , 6 : borophosphate 40% TiO_2 ,
 7 : borophosphate 42.2% TiO_2 , 8 : $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-2SiO}_2$

fig IV-14 Spectres Raman des verres borophosphates de titane

La vibration observée à 745 cm^{-1} s'apparente à celles rencontrées dans les spectres de diffusion Raman des composés $\text{NaTiO}(\text{PO}_4)$ et $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$ que nous avons associées à la présence de chaînes d'octaèdres plus ou moins distordues. Ainsi l'évolution des intensités

relatives des deux bandes à 930 et 745 cm^{-1} montre l'évolution de la structure locale du titane lorsque sa concentration augmente. L'intensité correspondant à la vibration attribuée aux pyramides à base carrée est prépondérante pour les plus faibles taux en TiO_2 introduit. L'augmentation de la concentration en oxyde de titane entraîne la diminution de cette bande et son déplacement vers les grands nombres d'onde tandis que celle associée aux enchaînements devient plus intense. La dérive en fréquence indique un changement d'environnement autour de la liaison courte de la pyramide à base carrée. L'émergence de la bande à 745 cm^{-1} traduirait donc à un arrangement unidimensionnel des sites du titane, type KTP.

D'après l'analyse bibliographique, les bandes à 500 cm^{-1} et à 650 cm^{-1} sont caractéristiques d'octaèdres relativement symétriques (Li_2TiO_3 , BaTiO_3).

En conclusion, l'enrichissement en titane des verres borophosphates correspond à une association progressive des groupements TiO_5 pour former des chaînes Ti-O-Ti avec alternance d'une liaison Ti-O longue et Ti-O courte (type KTP).

C- Verre 0.2Na₂O-0.3TiO₂-0.5SiO₂

Le spectre de diffusion Raman obtenu pour ce verre est superposable à celui publié par L. A. Farrow (*Farrow 1992*). Selon l'étude EXAFS, l'oxyde de titane se trouve en site pyramidal à base carrée. La bande Raman à 930 cm^{-1} que nous avons associée à ce type de site est bien présente et son profil est comparable à celui observé pour le verre silicate de potassium. Les bandes entre 700 cm^{-1} et 800 cm^{-1} , bien qu'étant corrélées à la présence de l'oxyde de titane, n'ont pu être attribuées précisément (fig IV-15). Enfin, il n'apparaît aucune bande à 745 cm^{-1} .

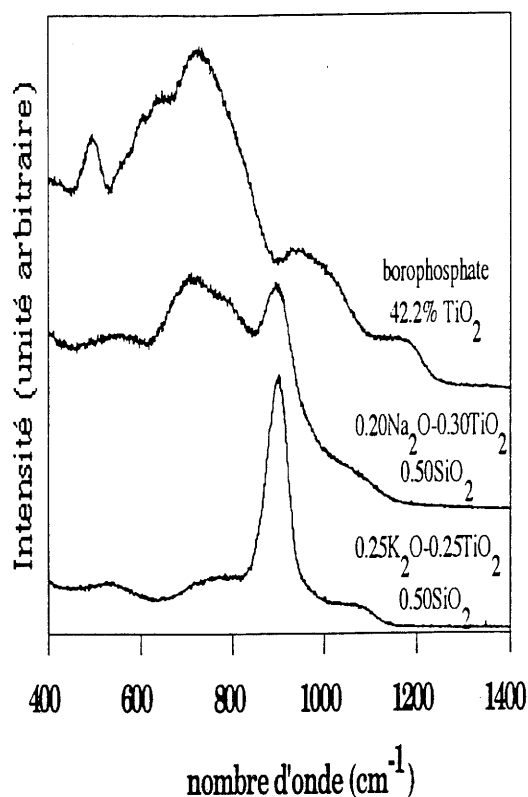


fig IV-15 Spectre Raman du verre $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{TiO}_2-0.5\text{SiO}_2$ et du verre borophosphate présentant une concentration en TiO_2 identique. (Le spectre du $0.25\text{K}_2\text{O}-0.25\text{TiO}_2-0.5\text{SiO}_2$ est redonné pour référence)

IV.2.3. Particularités structurales des verres borophosphates de titane

Notons en premier lieu que les résultats obtenus sur les borophosphates sont équivalents à ceux des verres phosphates étudiés par C. Duchesne (*Duchesne 1993*). En effet pour une concentration équivalente en TiO_2 les deux types de verres présentent des spectres Raman comparables (fig IV-16 phosphate- 0.33TiO_2 et borophosphate- 0.33TiO_2) et des résultats EXAFS très proches. On peut donc en conclure que l'oxyde de titane s'insère de façon absolument similaire dans les deux matrices vitreuses.

L'étude des verres borophosphates a permis d'observer l'agencement des sites du titane au sein des verres pour des taux en TiO_2 jusqu'à 43.3% molaire. La bande à 745 cm^{-1} prend alors encore plus d'ampleur en intensité relative par rapport à la bande à 900 cm^{-1} , ce qui traduit une proportion plus grande d'enchaînements (fig IV-16).

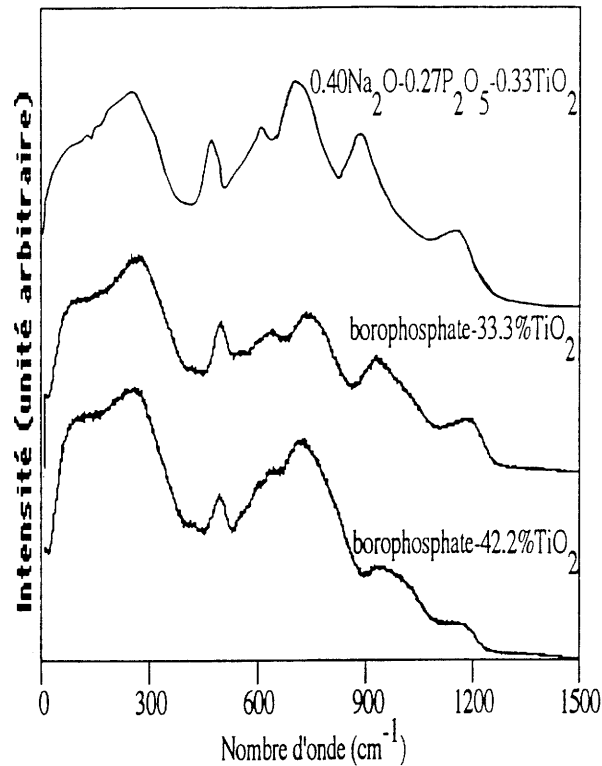


fig IV-16 Spectre Raman du verre phosphate de titane le plus concentré en TiO_2 et de verres borophosphates de titane

Confrontons à présent les résultats structuraux des verres phosphates et borophosphates avec ceux des trois verres silicates étudiés.

Au niveau de la première sphère de coordination, la seule différence notable entre ces verres concerne le verre $0.67\text{SiO}_2-0.33\text{TiO}_2$ avec la présence de sites tétraédriques.

Pour les autres verres on observe deux types de sites, le site pyramidal à base carrée et le site octaédrique. De plus, ils présentent tous des distances Ti-Ti autour de 3.4Å .

Il nous faut donc pousser plus loin l'analyse afin de mettre en évidence des différences structurales. Tout d'abord, dans les verres silicates le site pyramidal semble se former préférentiellement pour des forts taux en TiO_2 (Ponader 1996). C. A. Yarker a montré que dans le cas du verre $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-2\text{SiO}_2$ les sites pyramidaux à base carrée étaient liés entre eux par mise en commun des sommets du plan de base (Yarker 1986). Cette situation est différente de celle des verres borophosphates de titane où les enchaînements Ti-O-Ti-O seraient plutôt axiaux du type KTP (fig IV-17).

En ce qui concerne le verre $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{TiO}_2-0.5\text{SiO}_2$, on peut déduire de la figure IV-15 qu'il présente des liaisons Ti-O courtes isolées en proportion importante comparativement au

verre borophosphate de concentration équivalente en titane. D'autre part, il n'apparaît pas d'enchaînements axiaux. Il semble que dans le verre silicate de sodium, on retrouve le même agencement des pyramides TiO_5 que dans le silicate de potassium (fig IV-17).

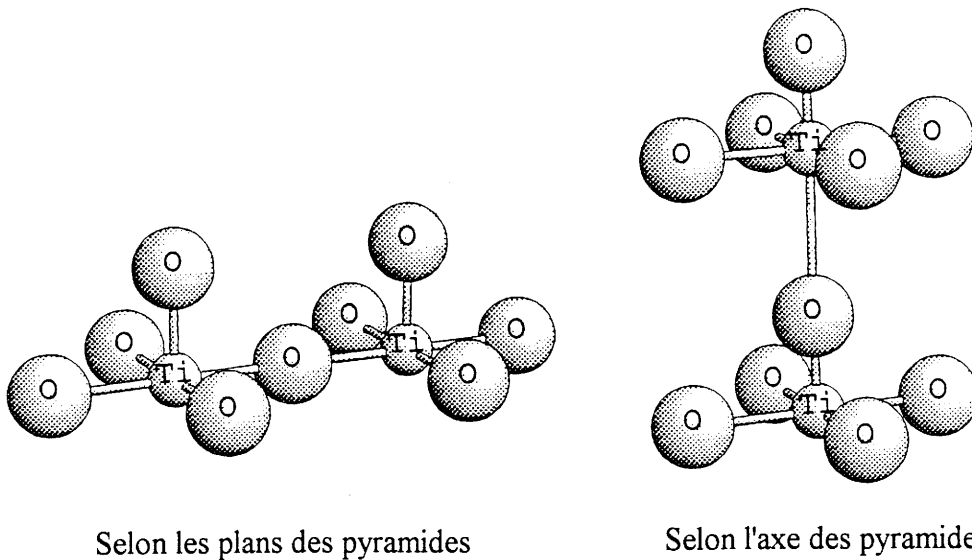


fig IV-17 Deux types d'enchaînements envisagés dans les verres

IV.2.4. Conclusion structurale des verres de titane

L'introduction de TiO_2 modifie profondément la "structure" de la matrice, le titane étant localisé au sein de sites octaédriques ou pyramidaux à base carrée. Pour de fortes concentrations en Ti les sites pyramidaux se forment avec une plus grande fréquence et participe à la formation d'enchaînements Ti-O-Ti avec alternance de liaisons longues et courtes.

En ce qui concerne les verres silicates de sodium ou de potassium, les sites pyramidaux à base carrée sont plus nombreux que les sites octaédriques. A la différence des verres borophosphates, ceux-ci se lient par le plan des bases pour des concentrations suffisamment élevées en Ti.

Le verre $0.4\text{TiO}_2-0.6\text{SiO}_2$ représente un cas à part en raison de la présence de sites tétraédriques.

IV.3. ETUDE STRUCTURALE DE VERRES COMPORTANT DU Nb₂O₅

De même que pour les borophosphates de titane, cette étude a pour but de définir la structure locale autour de l'ion de transition afin de la corrélérer aux propriétés optiques non linéaires. La plus grande partie de ce travail consistera à étudier l'évolution de la structure locale du niobium dans les verres borophosphates en fonction de la concentration en Nb₂O₅. Puis nous comparerons les résultats obtenus pour les borophosphates avec ceux de deux verres silicates. Les verres étudiés sont reportés dans le tableau IV-5.

Silicates	Borophosphates
0.17K ₂ O-0.17Nb ₂ O ₅ -0.66SiO ₂	11.3% Nb ₂ O ₅
0.24Na ₂ O-0.18Nb ₂ O ₅ -0.58SiO ₂	21.6% Nb ₂ O ₅
	37.0% Nb ₂ O ₅
	43.0% Nb ₂ O ₅

tableau IV-5 Composition des verres de niobium étudiés

L'étude EXAFS au seuil K du niobium étant nettement moins riche en information que pour le titane, nous commencerons par la spectrométrie Raman, puis nous confirmerons nos résultats en faisant appel aux indications complémentaires apportées par la spectrométrie d'absorption X.

IV.3.1. Spectrométrie RAMAN des verres de niobium

Les spectres de diffusion RAMAN des verres borophosphates de niobium donnent de nombreuses informations sur l'évolution progressive de la structure locale lors de l'introduction croissante d'oxyde de niobium. Une étude bibliographique préalable concernant les travaux réalisés sur des cristaux à base de cet oxyde nous a permis d'établir des analogies avec les bandes observées pour les verres étudiés. Les nombres d'onde RAMAN attribués au niobium s'étalent de 250 cm⁻¹ à 900 cm⁻¹.

IV.3.1.1 Analyse bibliographique des cristaux

L'oxyde de niobium adopte généralement deux types de sites dans les structures cristallines : un site tétraédrique ou un site octaédrique.

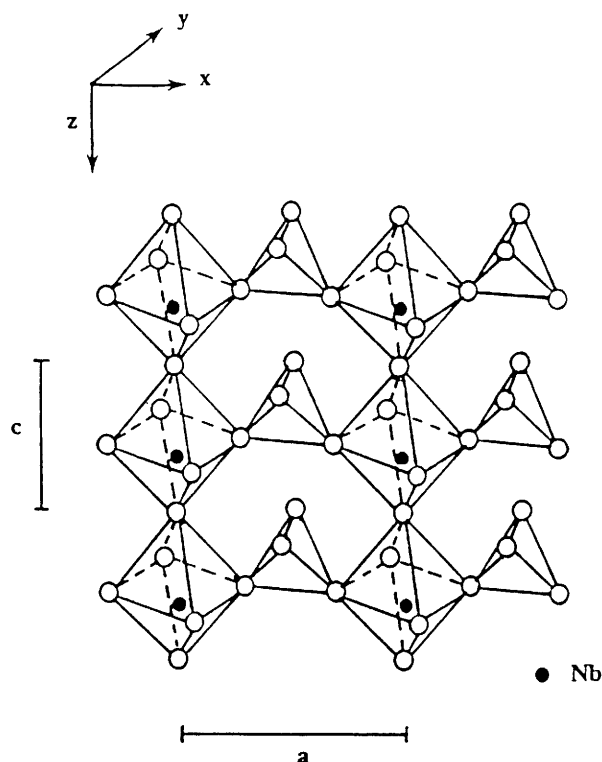
Le site tétraédrique est exceptionnel, il ne se trouve que dans quelques structures particulières telles que YNbO_4 et $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. Pour YNbO_4 la bande à 830 cm^{-1} du spectre de diffusion RAMAN peut leur être attribuée alors que pour $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, constitué de blocs ReO_3 , c'est la fréquence RAMAN autour de 990 cm^{-1} qui leur est associée (**Blasse 1973, Hardcastle 1991*). Les sites tétraédriques sont très distordus dans ce matériau et sont occupés par un atome de niobium sur 28. Cette structure sera décrite dans le paragraphe IV.3.2.1.

Le site octaédrique est le plus répandu dans les différentes structures cristallines. Cependant il peut être plus ou moins distordu et avoir différents types d'arrangements : sommets communs, côtés communs ou faces communes. L'observation de la position de la bande Raman de plus haute énergie associée au niobium dans les cristaux peut être reliée à la distorsion ou l'environnement du site octaédrique.

Dans SrLaMgNbO_6 les ions magnésium et niobium se distribuent avec un ordre 1-1 dans les sites octaédriques. Les octaèdres NbO_6 sont entourés d'octaèdres MgO_6 et sont réguliers (O_h). La bande Raman de plus haute énergie associée à ces sites est 790 cm^{-1} (***Blasse 1974*). **De part et d'autre de ce nombre d'onde que l'on peut considérer comme central se dégagent deux évolutions.**

- **Un déplacement de la bande de plus haute énergie vers les grands nombres d'onde qui a pour origine une nette déviation de la symétrie O_h du site selon le nombre de liaisons pontantes et non pontantes (*Fukumi 1988*).**

- Dans $\alpha\text{-NbPO}_5$, la bande à 800 cm^{-1} est associée à la présence de chaînes d'octaèdres liés par les sommets avec alternance de liaisons Nb-O courtes (1.78 \AA) et longues (2.32 \AA) (fig IV-18) (*McCommel 1976, Longo 1966*).

Fig IV-18 Enchaînements d'octaèdres dans α -NbPO₅

- Pour les composés NaNbO₃ et KNbO₃ où le site octaédrique est également très distordu, les écarts entre les distances Nb-O courtes et longues sont respectivement 1.86 Å - 2.11 Å et 1.87 Å - 2.17 Å, on observe une bande respectivement à 800 cm⁻¹ et à 830 cm⁻¹ (Sakowski-Cowley 1969, Katz 1967, Hardcastle 1991).

- Dans Li₃NbO₄, formé d'octaèdres NbO₆ entourés de trois octaèdres LiO₆ et trois octaèdres NbO₆, la bande à 840 cm⁻¹ est associée à l'existence d'octaèdres NbO₆ très distordus présentant une symétrie C_{3v}. Cette structure se caractérise par deux distances Nb-O différentes, une à 1.79 Å antagoniste à une liaison Li-O et l'autre à 2.14 Å antagoniste à des liaisons Nb-O (**Blasse 1973, Grenier 1964). La même fréquence apparaît dans la pérovskite 1:2 Sr₃MgNb₂O₉ où le niobium est entouré de trois octaèdres NbO₆ et de trois octaèdres MgO₆ (Fukumi 1988).

- Dans les composés ANb₂O₆ (A = Sr, Ba, Pb), type "bloc 1*2" dérivant de la structure pérovskite, les octaèdres sont accolés par une arête et s'associent par mise en commun de leurs sommets libres. Le spectre Raman possède une bande à 850 cm⁻¹ associée aux liaisons Nb-O liant les couches d'octaèdres (Repelin 1979). Cette même bande est observée pour une situation similaire dans le matériau TiNb₇O₁₈ (Bhide 1980).

- Les bandes vers 900 cm^{-1} sont généralement attribuées à un octaèdre très distordu ayant une liaison courte Nb-O non pontante. On retrouve cette bande dans les columbites MNb_2O_6 ($M = \text{Mg, Ca, Mn, Ni, Zn, Cd}$) où les octaèdres sont associés en chaînes parallèles à l'axe c de telle façon que chaque octaèdre NbO_6 ne comporte qu'un sommet libre correspondant à une liaison courte. Il reste donc une liaison courte non pontante ($\text{Nb-O} = 1.77\text{Å}$ pour $M = \text{Ca}$) qui serait à l'origine de la bande aux environs de 900 cm^{-1} (Fukumi 1988, Husson 1977).

- La présence de bandes en dessous de 790 cm^{-1} traduit l'existence d'octaèdres généralement moins distordus avec tous les oxygènes pontant deux atomes de niobium (Fukumi 1988).

- Dans les composés ANb_2O_6 ($A = \text{Sr, Ba, Pb}$) les bandes entre 750 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons Nb-O où l'oxygène pontant deux atomes de niobium (Repelin 1979, Husson 1983).

- Dans les composés LiNbO_3 et $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (structure type bronze de tungstène) les bandes de plus haute énergie associées au niobium se situent respectivement à 680 cm^{-1} et 650 cm^{-1} et sont caractéristiques d'oxygène pontant (Nb-O-Nb) (Jamieson 1969, Ross 1970, Burns 1969).

Ces éléments bibliographiques vont nous permettre d'analyser les spectres de diffusion Raman enregistrés sur les borophosphates de niobium.

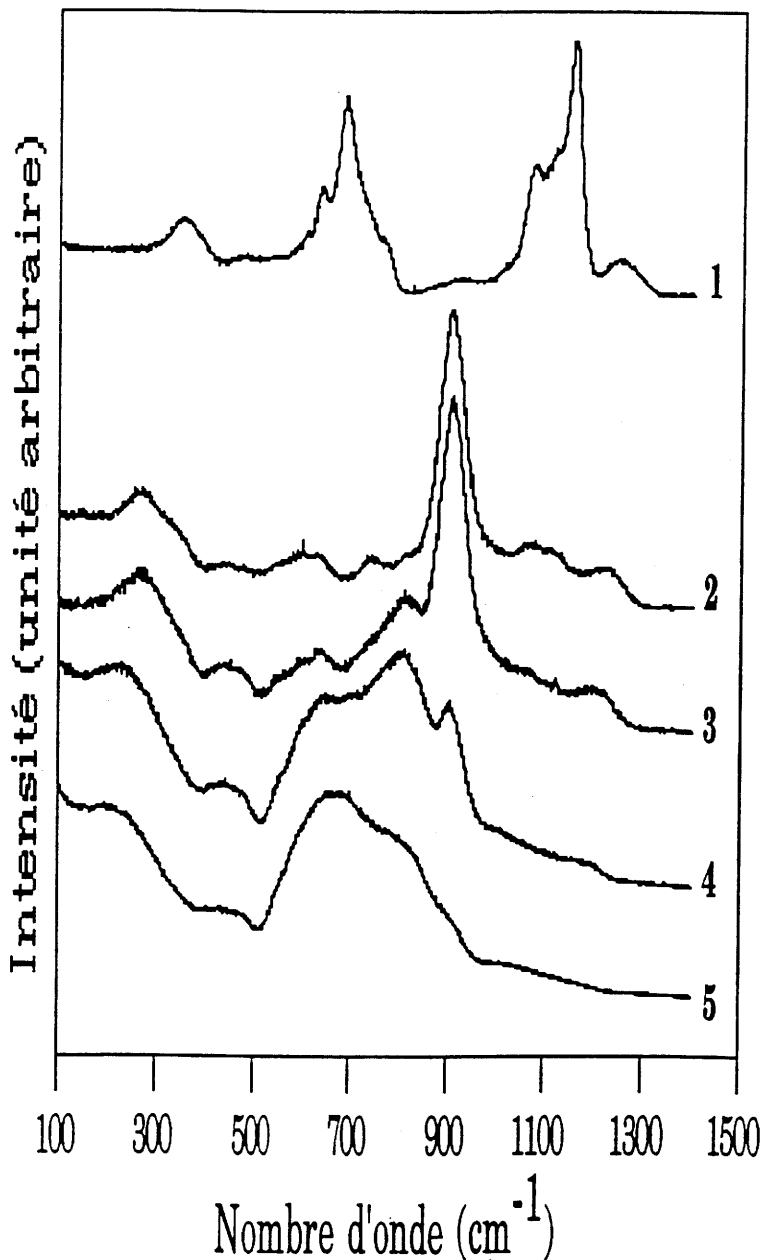
IV.3.1.2 Spectres RAMAN expérimentaux

A- Verres borophosphates de niobium (fig IV-19) (Cardinal 1996)

Effet de l'introduction du niobium sur la matrice

Dès 21.6% de Nb_2O_5 introduit, les bandes intenses du spectre de la matrice (685 et 1150 cm^{-1}) ne sont pratiquement plus visibles (respectivement les vibrations O-P-O-P-O et PO_2). Il ne subsiste que la bande à 1210 cm^{-1} pour de fortes concentrations en oxyde de

niobium bien que son intensité relative diminue avec l'introduction du niobium. Cette vibration est attribuée soit à des vibrations antisymétriques PO_2 soit à des groupements phosphatés où un seul oxygène participe à une liaison ionique avec un atome de sodium (P-O^-) (*Ducel 1993). Tandis que le taux en oxyde de Niobium augmente, cette bande se déplace vers les plus basses fréquences et voit son intensité relative diminuer et disparaître pour 43% de Nb_2O_5 introduit.



1 : matrice borophosphate, 2 : borophosphate 11.3% Nb_2O_5 , 3 : borophosphate 21.6% Nb_2O_5 , 4 : borophosphate 37.0% Nb_2O_5 , 5 : borophosphate 43.0% Nb_2O_5 .

fig IV-19 Spectres Raman des verres borophosphates de niobium

Agencement de l'oxyde de niobium dans la matrice

L'introduction de l'oxyde de niobium en quantité croissante se caractérise par l'émergence de cinq massifs ($\approx 900 \text{ cm}^{-1}$, 820 cm^{-1} , 650 cm^{-1} , 250 cm^{-1}) que l'on attribue à la présence de l'oxyde de niobium. L'intensité de ces bandes évolue avec le taux de Nb_2O_5 . L'hypothèse d'un site tétraédrique est a priori écarté, celui-ci ne pouvant se former qu'en très faibles pourcentages ce qui sera confirmé par l'analyse EXAFS. Pour les plus faibles concentrations la bande la plus intense est celle vers 900 cm^{-1} . Elle est caractéristique d'un octaèdre distordu avec au moins une liaison courte antagoniste à une liaison ionique avec un atome alcalin comme dans les columbites. Lorsque le taux en Nb_2O_5 augmente (21.6%-43.0%) les bandes vers 830 , 650 et 250 cm^{-1} gagnent en importance. La bande à 830 cm^{-1} est attribuée aux octaèdres distordus possédant plusieurs liaisons non pontantes, les autres étant pontantes avec des atomes de Nb en formant ainsi un réseau à 1, 2 ou 3 dimensions de cet oxyde.

La bande à 670 cm^{-1} par contre, est caractéristique d'octaèdres moins distordus. Elle se retrouve en effet dans les structures plus symétriques possédant un réseau à 3 dimensions niobium-oxygène ($\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$). L'émergence de cette bande reflète donc la formation d'un réseau 3D Nb-O. La bande à 830 cm^{-1} est la plus intense pour des concentrations inférieures à 40% et la tendance est inversée pour des concentrations supérieures. On peut donc supposer que pour un taux croissant en Nb_2O_5 il se crée tout d'abord un arrangement 1D ou 2D de sites distordus, probablement du type $\alpha\text{-NbPO}_5$. Puis pour des taux supérieurs à 40% la bande à 670 cm^{-1} indique la formation de structures locales 3D. L'évolution de la bande à 250 cm^{-1} confirme cette tendance. Au fur et à mesure que le taux en Nb_2O_5 augmente cette bande voit son intensité relative croître pour devenir comparable à celle de la bande à 650 cm^{-1} comme dans les structures type bronze de tungstène ($\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) (*Burns 1969*).

Durant toute cette évolution en concentration, la bande vers 900 cm^{-1} voit son intensité relative diminuer, ce qui permet de penser que cette bande est caractéristique d'entités isolées NbO_6 au sein de la matrice borophosphate.

En conclusion, les informations que nous donne la spectrométrie Raman sont donc les suivantes.

- Pour de faibles pourcentages molaires (10% à 20%) les octaèdres semblent isolés et très distordus.

- Puis le site devient plus symétrique et l'on passe progressivement à une structure locale 1D ou 2D d'octaèdres NbO_6 liés par les sommets.
- Finalement pour de fortes concentrations en Nb la "structure" prend un caractère local 3D d'octaèdres NbO_6 liés par les sommets.

B- Verres silicates de niobium

$(0.17\text{K}_2\text{O}-0.17\text{Nb}_2\text{O}_5-0.66\text{SiO}_2)$ et $(0.2\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{Nb}_2\text{O}_5-0.5\text{SiO}_2)$

Les bandes attribuées à des vibrations mettant en jeu des liaisons Nb-O sont celles aux alentours de 900 cm^{-1} et 800 cm^{-1} (fig IV-20).

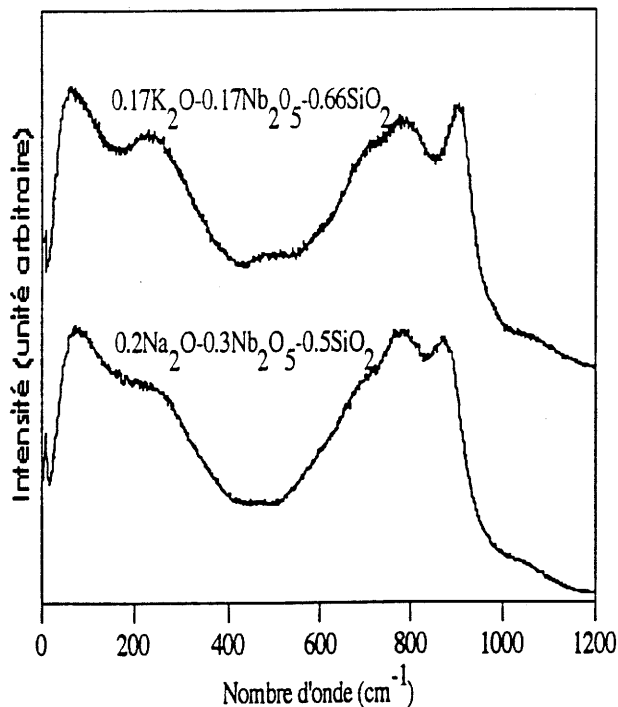


fig IV-20 Spectres Raman des verres silicates de niobium

La première bande est donc attribuée à des liaisons courtes Nb-O non pontantes et la seconde à des octaèdres distordus pouvant former un réseau local Nb-O à 1 ou 2 dimensions. La bande caractéristique d'un réseau local à 1 ou 2 dimensions est pour le verre $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{Nb}_2\text{O}_5-0.5\text{SiO}_2$ plus intense en intensité relative que la bande à 900 cm^{-1} . L'explication d'un tel phénomène peut venir de la concentration volumique en niobium ici plus élevée.

Les spectres obtenus semblent comparables à celui du verre borophosphate de niobium comportant 30% de Nb_2O_5 . En effet les deux bandes des silicates se retrouvent dans le cas des borophosphates avec des intensités relatives similaires. Cependant le spectre du borophosphate présente la bande supplémentaire à 650 cm^{-1} associée à la formation d'un réseau local Nb-O à trois dimensions du type bronze de tungstène.

IV.3.1.3 Conclusion

La spectrométrie Raman est dans le cas présent très riche en informations. Elle permet de formuler des hypothèses sur **l'organisation progressive d'un réseau local d'octaèdres NbO_6 à 1D, 2D puis finalement de type bronze de tungstène (3D) dans le cas des borophosphates**. Pour les deux verres silicates, les arrangements des octaèdres NbO_6 semblent plutôt du type 1D ou 2D alors que pour des concentrations équivalentes en niobium, les borophosphates forment déjà un réseau 3D (borophosphate-30% Nb_2O_5).

La matrice borophosphate présente à nouveau un caractère original dans la mesure où elle semble propice à l'organisation d'un réseau d'octaèdre NbO_6 .

IV.3.2. EXAFS des verres de niobium

L'énergie élevée du seuil K du niobium (19010 eV) et la précision en énergie (2 eV) ne permettent pas d'obtenir des informations dans la partie XANES du spectre. Toutes les informations seront donc issues du traitement des oscillations EXAFS. L'analyse du signal est réalisée en suivant le processus décrit dans le chapitre II. Les fonctions de phase et d'amplitude théoriques calculées par B. K. Teo ont été utilisées pour tous les spectres (Teo 1977). Le paramètre ΔE assurera donc le transfert de ces paramètres pour chaque matériau. Les oscillations EXAFS ont été étudiées entre 19030 et 20100 eV.

IV.3.2.1 Verres borophosphates de niobium

Les transformées de Fourier du signal expérimental $k^3\chi(k)$ sont présentées à la figure IV-21. Elles ont été obtenues dans les mêmes conditions, afin de permettre une comparaison entre les spectres des différents composés. Etant donné que nous n'avons pas encore tenu compte des fonctions de phase et d'amplitude de l'absorbeur et du rétrodiffuseur, elles ne donnent pas directement des informations quantitatives, mais il est possible d'en extraire **quelques éléments qualitatifs** comme pour le titane.

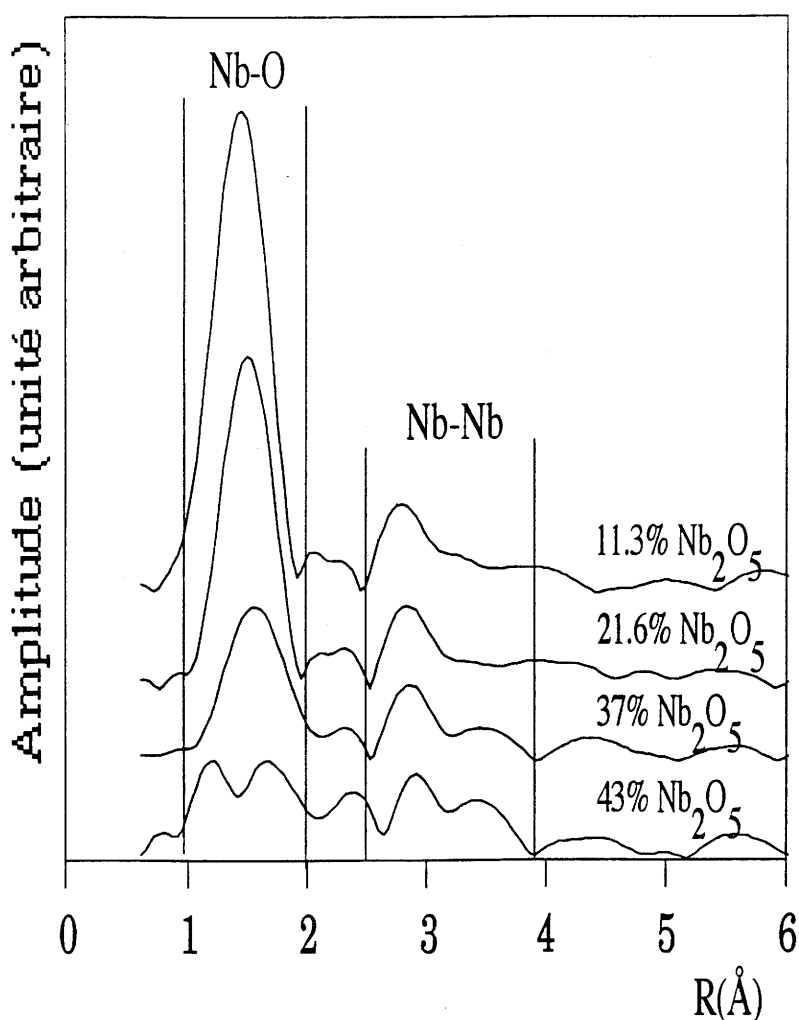


fig IV-21 Transformées de Fourier $k^3\chi(k)$ des verres borophosphates de Niobium

Afin d'établir des comparaisons avec les verres étudiés nous avons enregistré le spectre du composé $H-Nb_2O_5$ (variété haute température). Celui-ci est constitué de blocs d'octaédres de

structure ReO_3 (Gatehouse 1964). A la côte $y=0$ le premier bloc 3×5 d'octaèdres est relié à un deuxième bloc 3×4 , à la côte $y=1/2$, par les côtés communs des octaèdres. Un atome de niobium sur 28 occupe un site tétraédrique dans l'espace vacant entre les blocs fig IV-22. Les distances Nb-O dans les différents octaèdres distordus vont de 1.73 Å à 2.26 Å.

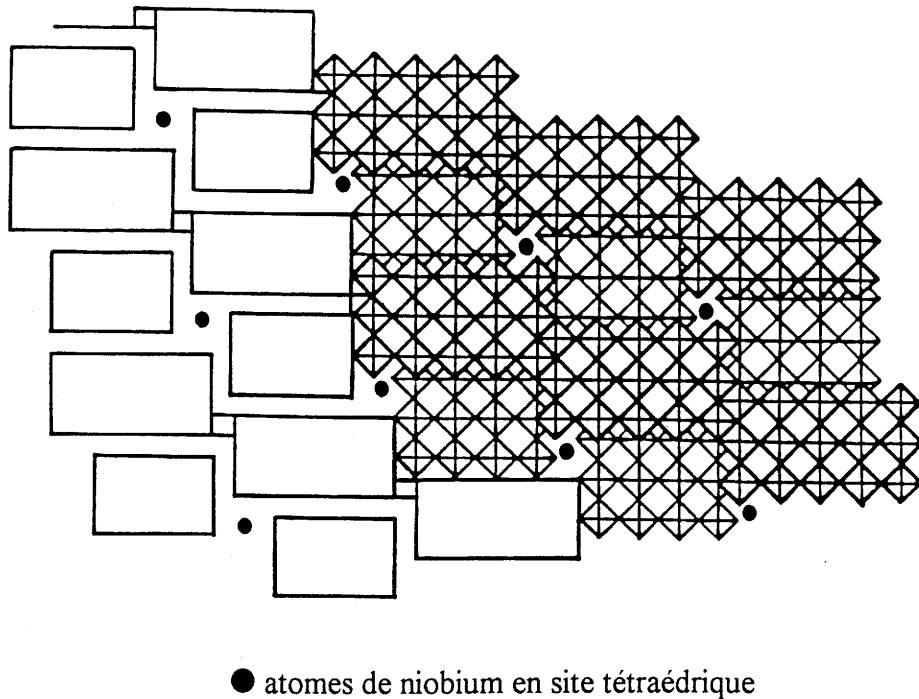


fig IV-22 Structure de $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ projetée dans le plan (010)
montrant des blocs d'octaèdres (5×3) et (4×3)

Première sphère de coordination

Le premier pic de la transformée de Fourier correspond aux premiers voisins oxygènes (fig IV-21 et fig IV-23).

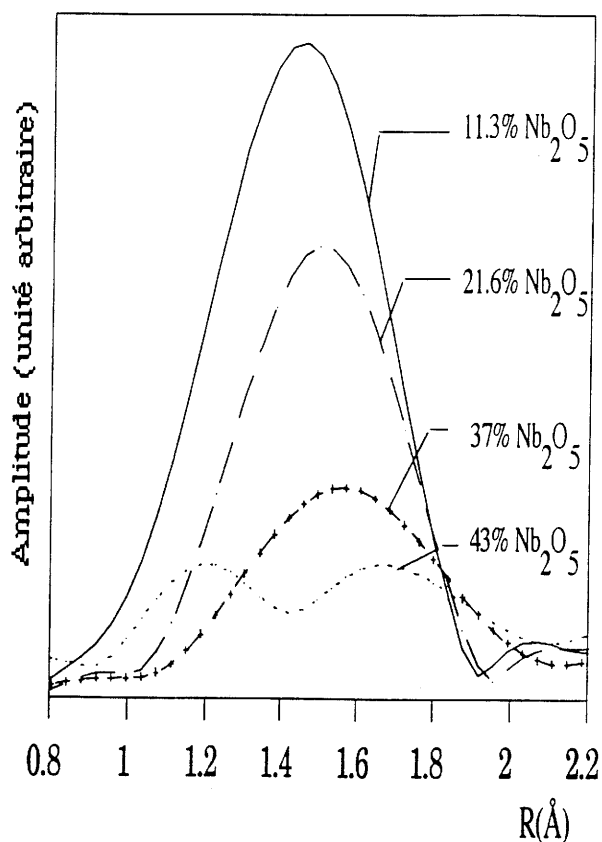


fig IV-23 filtrage de la première sphère de coordination dans la transformée de Fourier

L'amplitude diminue avec l'augmentation du taux en Nb_2O_5 . Ce phénomène peut s'interpréter par une dispersion plus grande des distances Nb-O autour d'une valeur moyenne, rendant ainsi compte d'une grande dispersion de la géométrie des sites formés. Ces considérations devraient donc se traduire par une augmentation du paramètre σ^2 lors de la simulation des oscillations EXAFS.

Un autre point à souligner est l'évolution de ce pic vers des valeurs plus élevées de la distance Nb-O pour des concentrations croissantes en Nb_2O_5 . Pour un taux de 43% le pic se scinde, laissant apparaître clairement l'existence de deux groupes de liaisons Nb-O, comme dans le composé de référence H- Nb_2O_5 où les résultats sont en accord avec les données bibliographiques (fig IV-24 et fig IV-25).

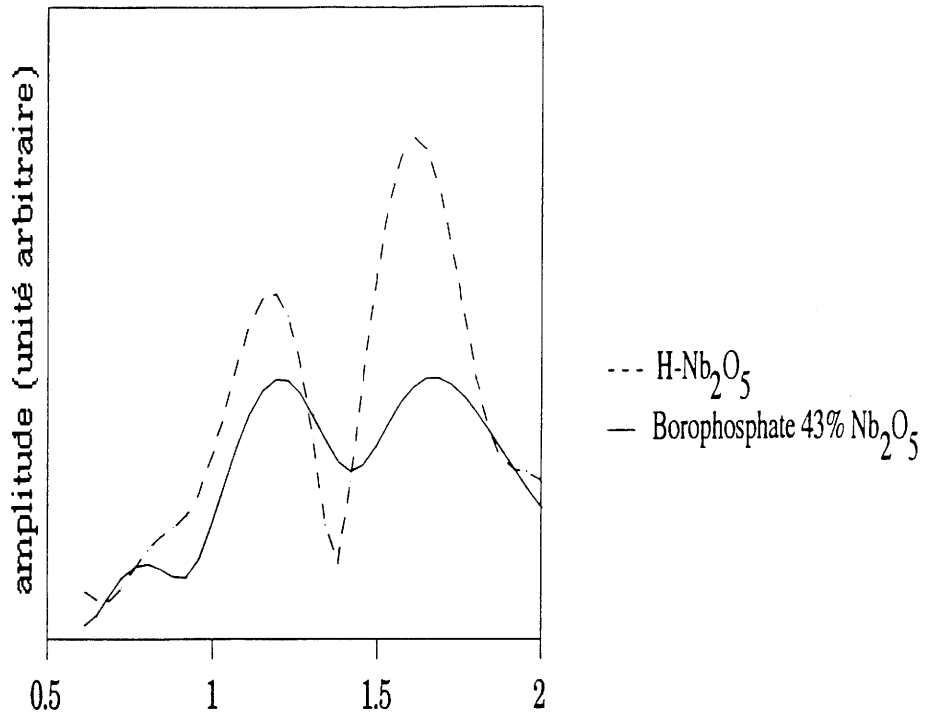


fig IV-24 filtrage de la première sphère de coordination dans la transformée de Fourier pour le composé $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ et le borophosphate présentant 43% de Nb_2O_5

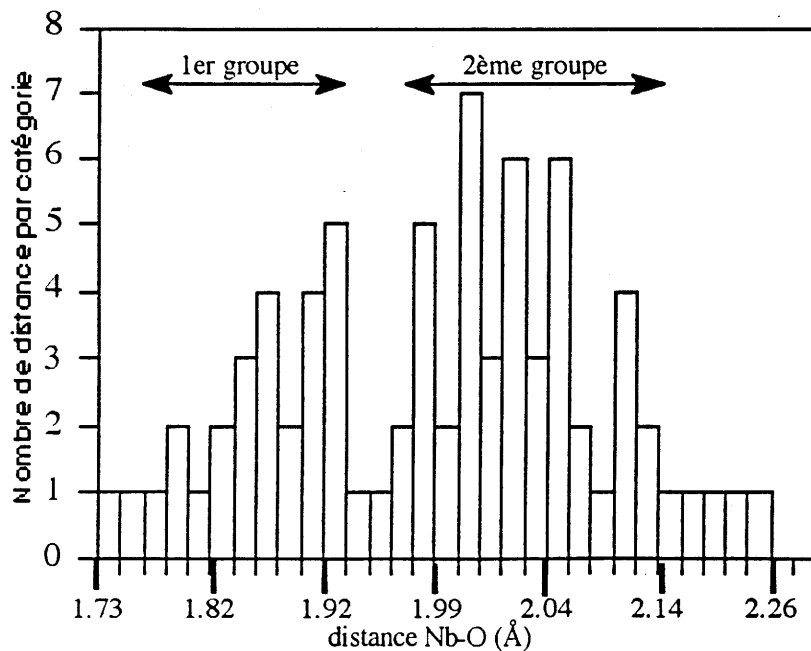


fig IV-25 Histogramme des distances Nb-O dans une maille du composé $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$.

Les simulations des oscillations EXAFS ont été réalisées en utilisant les paramètres de B. K. Teo (Teo 1977).

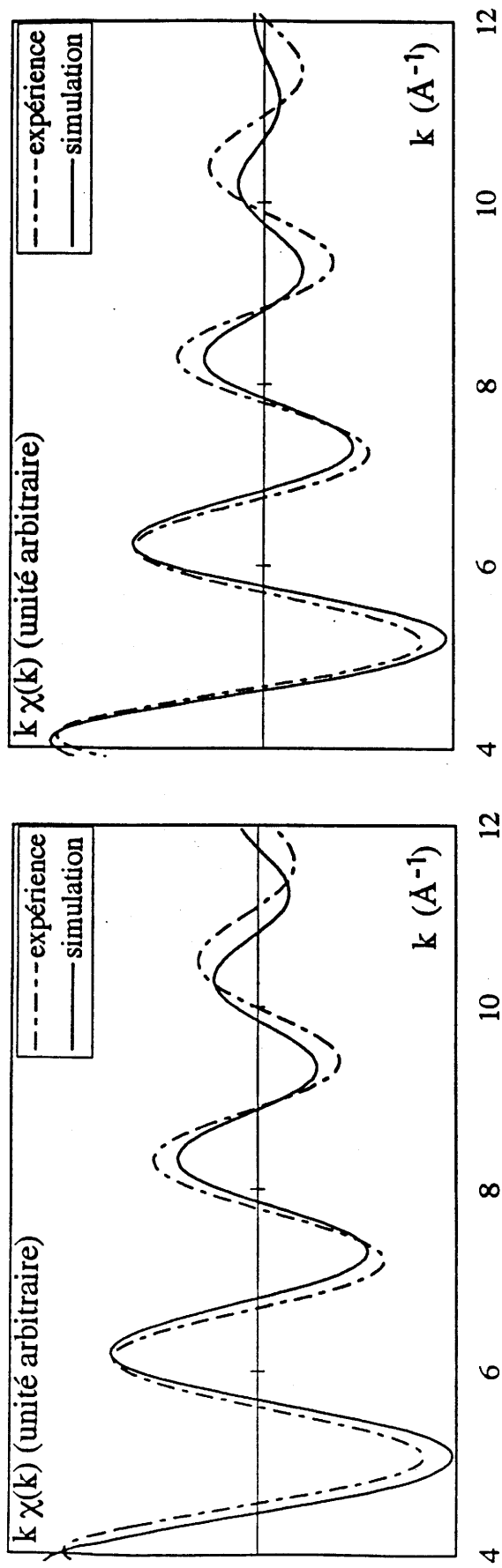
Tout d'abord, afin de définir le type de site prépondérant dans le verre, nous avons tenté de déterminer l'ordre de grandeur moyen des distances Nb-O par une simulation avec une seule distance Nb-O. Les résultats sont présentés à la figure IV-26 pour les verres comportant 11.3%, 21.6% et 37% de Nb₂O₅. Aucun résultat n'est présenté pour le verre à 43% car l'existence d'un battement dans le signal EXAFS laisse déjà entrevoir deux distances Nb-O en proportions équivalentes.

Les distances Nb-O obtenues se situent entre 2.04Å et 2.1Å, ce qui ne peut pas correspondre à un site tétraédrique pour l'atome de niobium. Les simulations présentent une période trop grande pour les faibles nombres d'onde et une période trop courte aux grands nombres d'onde. Ce phénomène est caractéristique de l'existence de liaisons Nb-O plus courtes que celles obtenues par la simulation. Ce qui est d'ailleurs en accord avec l'analyse RAMAN.

Pour tenir compte de cette liaison courte, les simulations ont été alors menées pour deux distances différentes. Les paramètres σ^2 , Γ et ΔE ont été fixés identiques pour les deux distances afin de limiter le nombre de paramètres de simulation à 5 et de satisfaire la relation II-5. Les simulations ne sont donc pas toujours parfaites et la valeur de σ^2 perd de sa signification. Nous avons donc supposé en moyenne 5 distances longues et une distance courte. Les simulations obtenues s'en sont trouvées nettement améliorées.

Celle du verre comportant 37% de Nb₂O₅ était la plus satisfaisante (fig IV-27). Les résultats de spectrométrie Raman pour les matériaux présentant des taux inférieurs à 37% nous ont amenés à envisager l'existence d'une troisième distance plus longue pour les verres à 11.3% et 21.6%. Les simulations obtenues, en tenant finalement compte de cette dernière, sont nettement plus satisfaisantes pour ces deux matériaux (fig IV-27).

Pour un taux égale à 43% de niobium introduit, une simulation avec trois distances différentes a également été tentée. Le poids d'une distance courte étant manifestement devenu plus important (apparition de deux pics distincts dans la transformée de Fourier) nous avons transgressé la règle de la relation II-5 en laissant flotter les nombres de voisins afin d'observer une tendance. Le résultat de la simulation demeure néanmoins médiocre. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau IV-6.



Borophosphate-0.22 Nb_2O_5

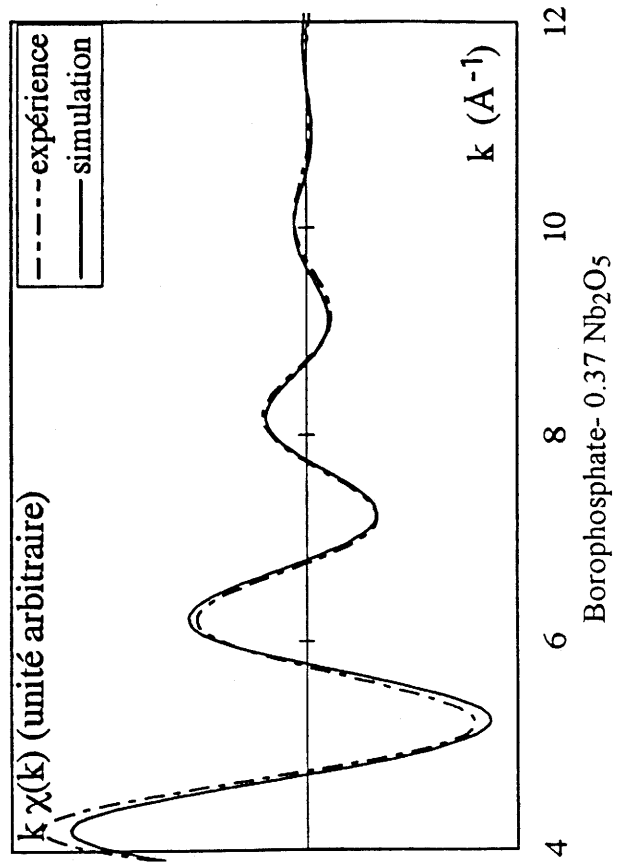


fig IV-26 Simulations des oscillations EXAFS de la première sphère de coordination pour une seule distance Nb-O

En résumé, les valeurs de σ^2 augmentent avec le taux en Nb_2O_5 , ce qui indique un désordre "structural" croissant et peut être corrélé à l'écrasement du pic correspondant dans la transformée de Fourier. Le site octaédrique moyen semble se symétriser pour le verre à 37% pour lequel la distance longue et les distances moyennes s'égalisent.

Pour le verre comportant 43% d'oxyde de niobium, la meilleure simulation obtenue (fig IV-27), bien que discutable, montre la présence de sites dont la symétrie est complètement différente, les trois distances obtenues étant en moyenne beaucoup plus proches. Il ne semble pas possible de déceler une distance courte du type de celle rencontrée dans les verres les moins concentrés en niobium, ce qui confirme l'hypothèse de sites moins distordus dans un réseau 3D observés en Raman pour cette composition.

En conclusion, l'EXAFS permet donc de confirmer que le site prépondérant pour le niobium dans les verres borophosphates est le site octaédrique. L'examen des transformées de Fourier et des résultats numériques des simulations montre **une diminution progressive de l'écart entre les distances courtes et les distances longues.**

Borophosphates de niobium	N	σ^2 (10^{-3}\AA^2)	Γ	R (± 0.02)	E	ρ facteur d'accord (cf relation II-4)
11.3% Nb_2O_5	1	3.3	1.64	1.70	19010.9	9.5 10^{-3}
	1	3.3	1.64	2.14	19010.9	
	4	3.3	1.64	2.00	19010.9	
21.6% Nb_2O_5	1	4.6	1.89	1.74	19016.2	1.0 10^{-2}
	1	4.6	1.89	2.14	19016.2	
	4	4.6	1.89	2.02	19016.2	
37.0% Nb_2O_5	1	16.6	1.43	1.76	19020.1	3.4 10^{-3}
	5	16.6	1.43	2.08	19020.1	
43.0% Nb_2O_5	2	10	1.79	1.89	19022.6	1.7 10^{-2}
	1	10	1.79	2.12	19022.6	
	3	10	1.79	2.04	19022.6	

tableau IV-6 Résultats des simulations EXAFS de la première sphère de coordination des verres borophosphates de niobium

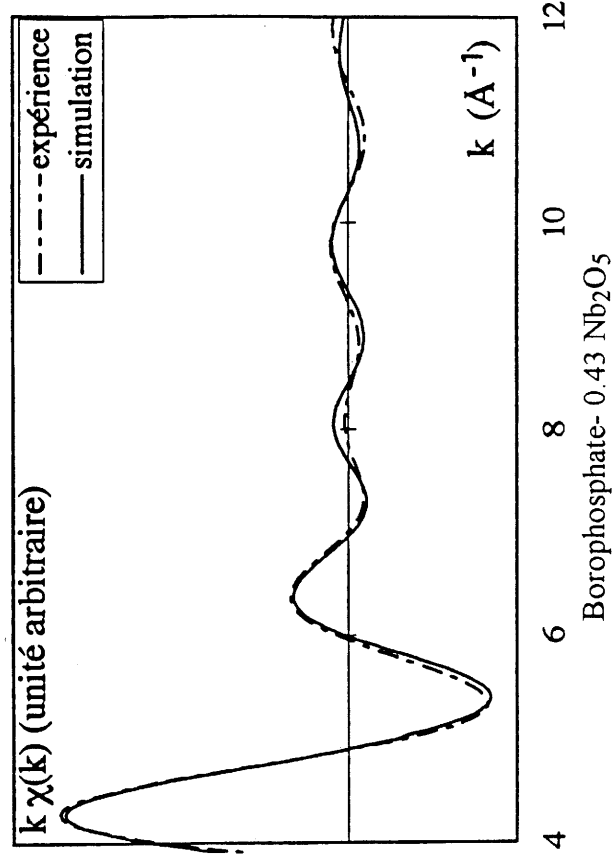
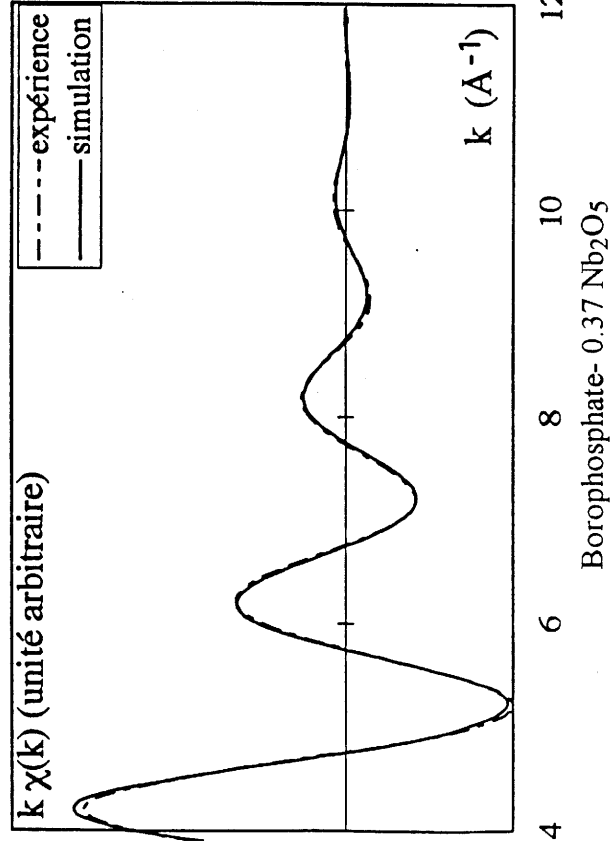
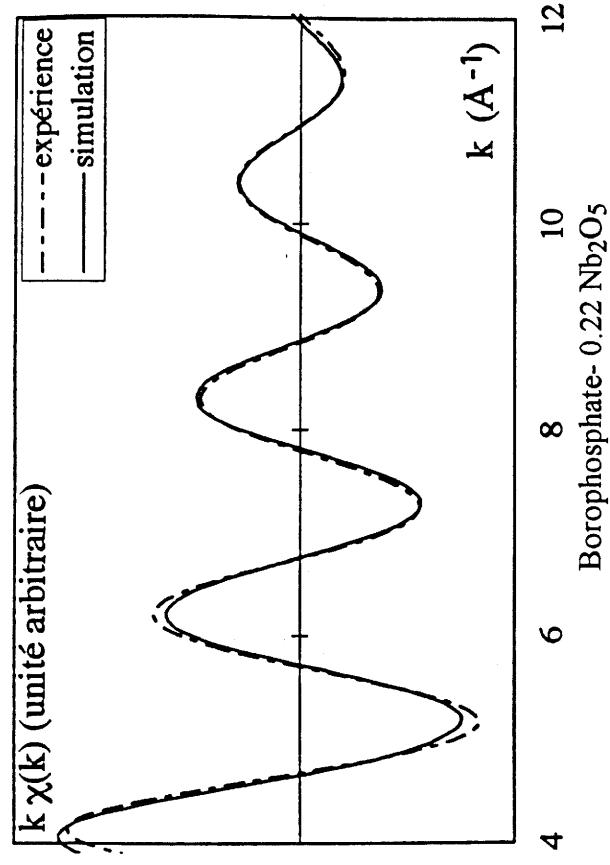
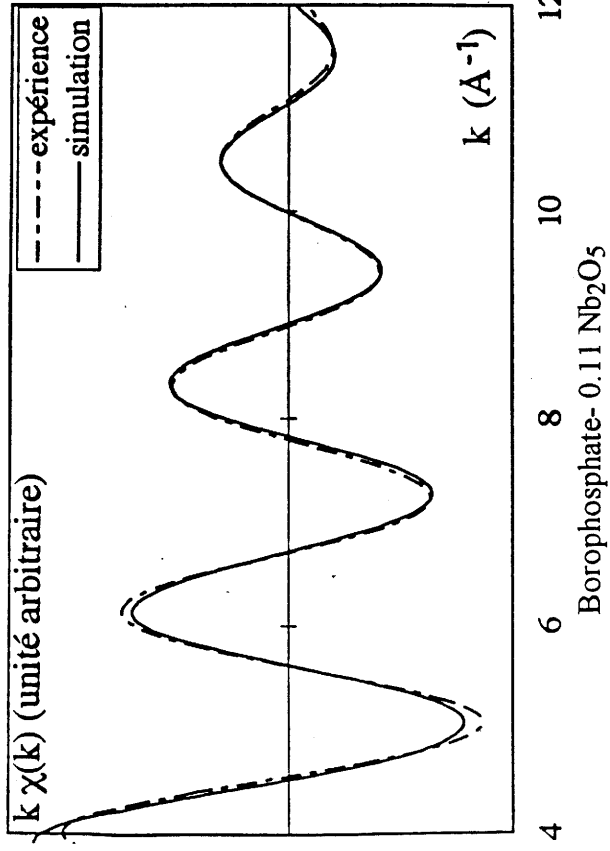


fig IV-27 Simulations des oscillations EXAFS de la première sphère de coordination

deuxième sphère de coordination

Les transformées de Fourier des verres borophosphates de niobium (figure IV-21) présentent des pics, anormalement intenses pour des composés amorphes, correspondant à l'existence d'une deuxième sphère de coordination. L'examen des amplitudes de rétrodiffusion des atomes susceptibles de se trouver à cette position permet d'en déterminer l'origine. (fig IV-28).

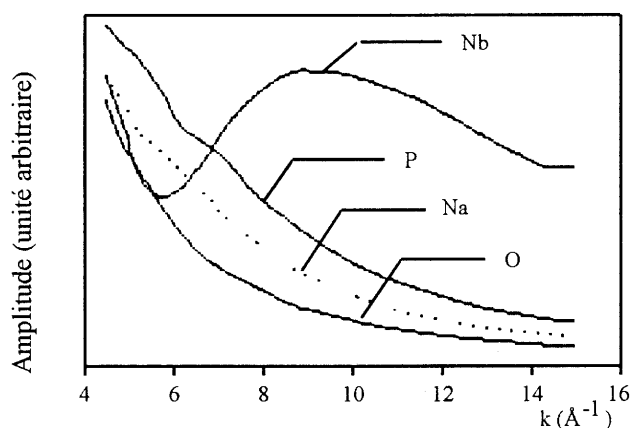


fig IV-28 Amplitude de rétrodiffusion des éléments présents dans le verre
(Teo 1977)

En effet, les oscillations associées à la deuxième sphère de coordination présentent un maximum de leur amplitude entre 7 \AA^{-1} et 10 \AA^{-1} qui correspond au maximum de l'amplitude de rétrodiffusion de l'atome de niobium. L'existence d'un signal EXAFS à une telle distance dans un verre est remarquable. La simulation sera donc effectuée.

L'examen de la partie imaginaire de la transformée de Fourier de la deuxième sphère de coordination va également dans le sens de la présence d'ions niobium. En effet, la comparaison de la partie imaginaire de la transformée de Fourier des verres borophosphates de niobium et de la phase cristallisée $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ montre une bonne superposition de ces spectres (fig IV-29). Il y a ainsi création de liaisons du type Nb-O-Nb dès l'adjonction de 10% de Nb_2O_5 . Les transformées de Fourier donnent un aperçu de l'évolution avec le taux en Nb_2O_5 (fig IV-30).

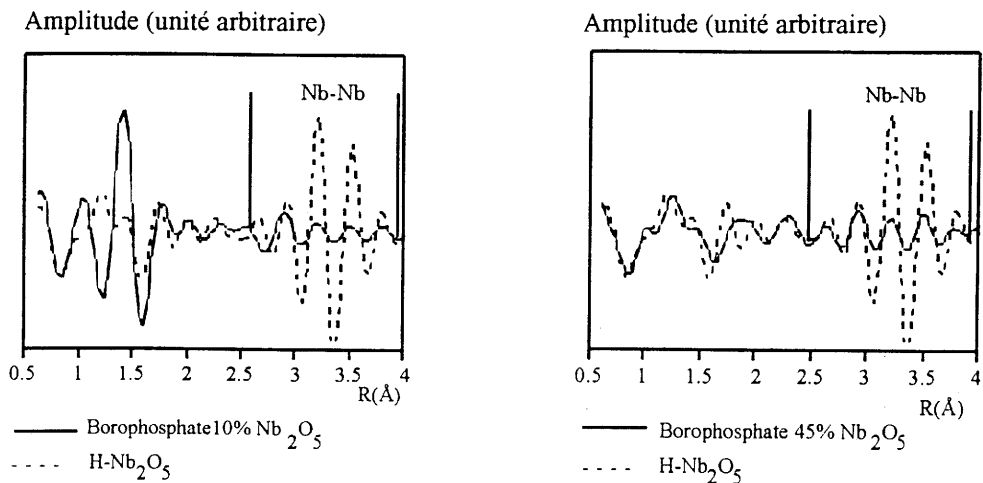


fig IV-29 Partie imaginaire des transformées de Fourier

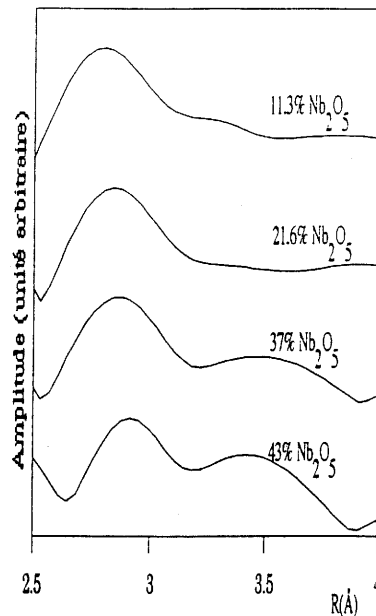


fig IV-30 Transformées de Fourier de la deuxième sphère de coordination des verres borophosphates de Niobium

Pour les verres les moins concentrés en Nb_2O_5 (11.3% et 21.6%), elles ne présentent qu'un seul pic, puis lorsque le verre comporte 37% de Nb_2O_5 apparaît un nouveau pic à une distance plus élevée augmentant en amplitude lorsque le taux en Nb_2O_5 croît (43%). L'examen des oscillations va tout à fait dans ce sens. En effet, pour 37% et 43% on observe l'existence d'un battement caractéristique de la présence en proportion similaire de deux types de distance. Les résultats obtenus pour les différentes simulations (fig IV-31) sont présentés dans le tableau IV-7.

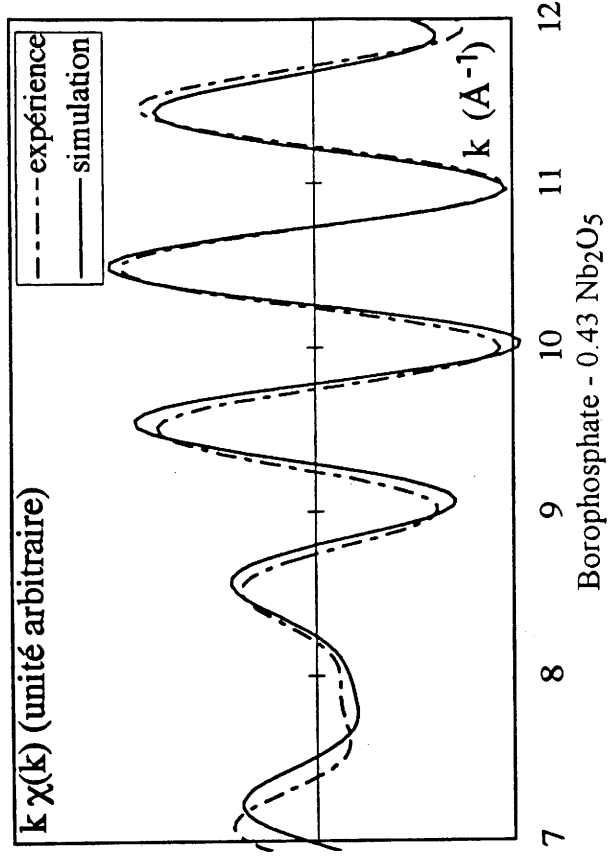
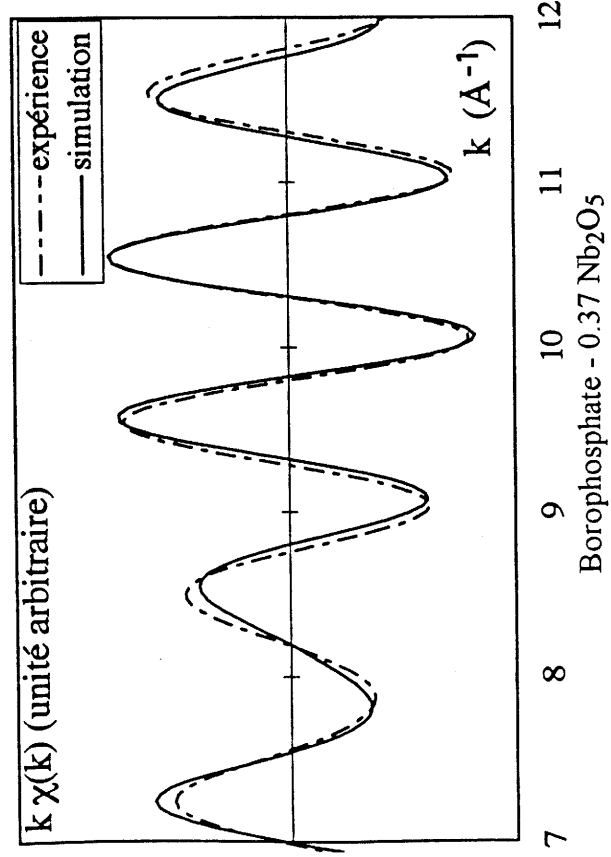
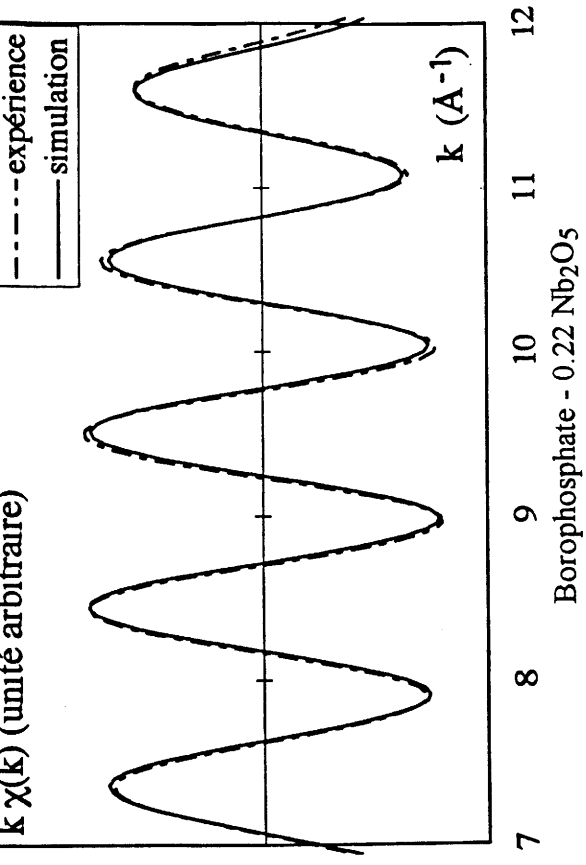
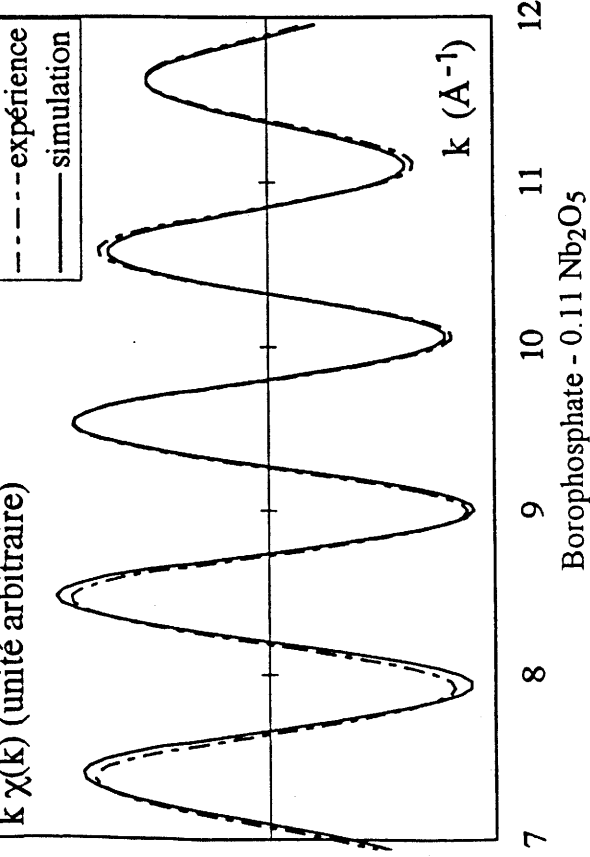


fig IV-31 Simulations des oscillations EXAFS de la deuxième sphère de coordination

Borophosphates de niobium	N	σ^2 (10^{-3}\AA^2)	Γ	R (± 0.02)	E
11.3% Nb ₂ O ₅	1	5.7	1.52	3.38	19006.0
21.6% Nb ₂ O ₅	1	4.4	2.04	3.39	19020.4
37.0% Nb ₂ O ₅	1	5.3	2.16	3.40	19006.9
	1	5.3	2.16	3.98	19006.9
43.0% Nb ₂ O ₅	1.5	5.0	2.51	3.42	19010.6
	2.0	5.0	2.51	4.00	19010.6

tableau IV-7 Résultats des simulations EXAFS de la deuxième sphère de coordination des verres borophosphates de niobium

On observe donc une distance Nb-Nb autour de 3.4 Å qui correspondrait à l'association de deux octaèdres par un sommet avec un angle Nb-O-Nb d'environ 120°. La deuxième distance laisse entrevoir un enchaînement de deux octaèdres par un sommet avec un angle Nb-O-Nb de 180°.

Cette étude EXAFS de la structure locale du niobium a donc permis de montrer l'existence pour la première sphère de coordination :

- de sites octaédriques très distordus pour des faibles concentrations en Nb₂O₅.
- d'une distorsion plus faible des sites avec l'augmentation du taux de Nb₂O₅
- d'un écart moins important entre liaison longue et courte dans les sites NbO₆ avec l'augmentation du taux de Nb₂O₅

pour la deuxième sphère de coordination

- de l'apparition préférentiellement pour les faibles concentrations en Nb₂O₅ de distances Nb-Nb de 3.4 Å avec formation d'un réseau local 1D ou 2D avec des angles Nb-O-Nb inférieurs à 180°.
- de l'apparition d'une deuxième distance Nb-Nb à 4 Å caractéristique de liaisons Nb-O-Nb avec des angles de 180°.

IV.3.2.2 Verre 0.17K₂O-0.17Nb₂O₅-0.66SiO₂

Nous avons également procédé à l'enregistrement d'un signal EXAFS sur le verre silicate de composition 0.17K₂O-0.17Nb₂O₅-0.66SiO₂. Afin de comparer les résultats de l'analyse avec ceux des verres borophosphates de niobium, le traitement des données a été effectué dans les mêmes conditions. La transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ est reportée sur la figure IV-32 ainsi que celles des verres borophosphates de niobium présentant une concentration volumique en Nb₂O₅ proche.

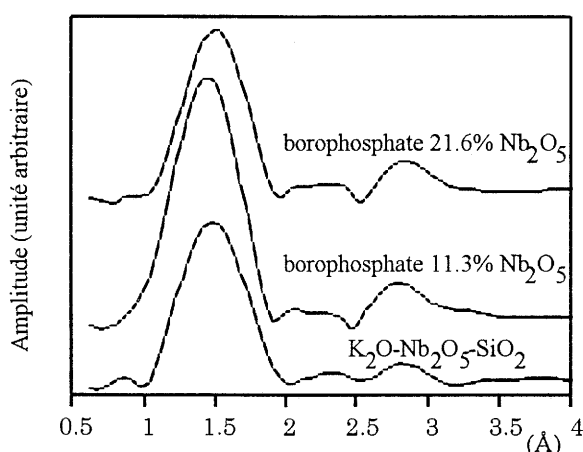


fig IV-32 Transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ du verre 0.17K₂O-0.17Nb₂O₅-0.66SiO₂

Première sphère de coordination

Comme pour les verres borophosphates, la meilleure simulation est obtenue pour un site formé d'une liaison courte (1.71 Å), d'une liaison longue (2.14 Å) et de quatre liaisons moyennes qui correspondraient à celles situées dans le plan équatorial (tableau IV-8 fig IV-33). Le site moyen semble donc similaire à celui rencontré dans les verres borophosphates pour des concentrations volumiques en Nb₂O₅ comparables. (verres borophosphates comportant 11.3% et 21.6% de Nb₂O₅).

Borophosphates de niobium	N	σ^2 (10^{-3}\AA^2)	Γ	R (± 0.02)	E
Borophosphates de niobium					
11.3% Nb ₂ O ₅	1	3.3	1.64	1.70	19010.9
	1	3.3	1.64	2.14	19010.9
	4	3.3	1.64	2.00	19010.9
21.6% Nb ₂ O ₅	1	4.6	1.89	1.74	19016.2
	1	4.6	1.89	2.14	19016.2
	4	4.6	1.89	2.02	19016.2
Silicate de potassium					
(0.17K ₂ O-0.17Nb ₂ O ₅ -0.66SiO ₂)	1	7.5	1.25	1.71	19015.9
	1	7.5	1.25	2.14	19015.9
	4	7.5	1.25	2.00	19015.9

tableau IV-8 Résultats des simulations EXAFS de la première sphère de coordination du verre 0.17K₂O-0.17Nb₂O₅-0.66SiO₂

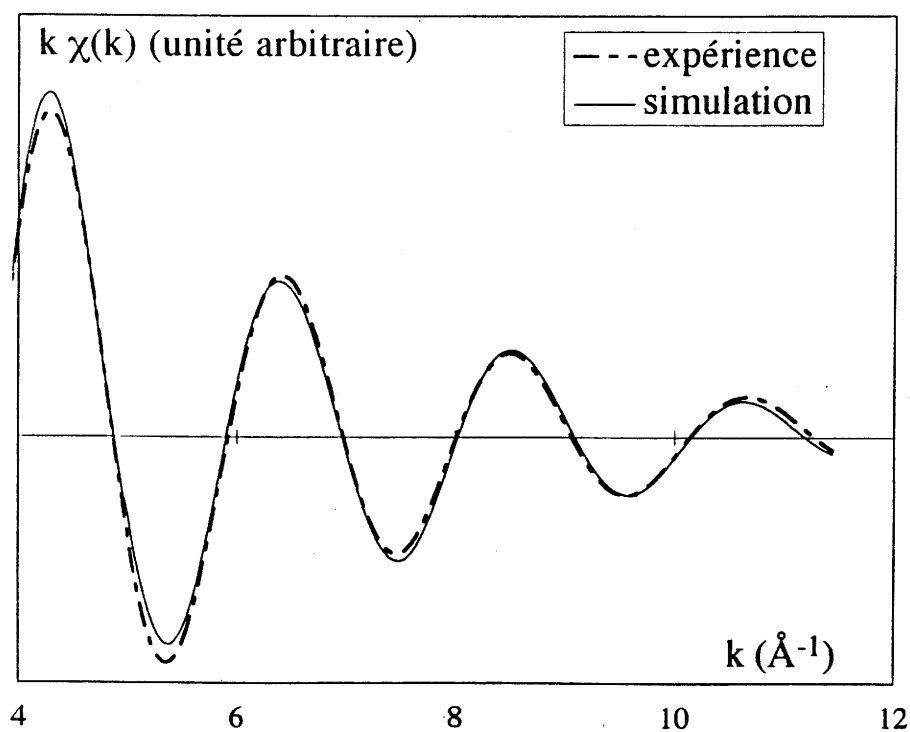


fig IV-33 Simulation de la première sphère de coordination du verre 0.17K₂O-0.17Nb₂O₅-0.66SiO₂

Deuxième sphère de coordination

L'étude de la deuxième sphère de coordination n'a pas permis de déceler la présence d'atome de niobium en tant que second voisin. D'une part, l'examen de l'amplitude de la transformée

de Fourier montre un signal entre 2.5Å et 4Å relativement faible, d'autre part, la partie imaginaire présente un déphasage entre le spectre du composé de référence H- Nb₂O₅ et du verre silicate de niobium qui indiquerait un environnement différent des verres borophosphates (fig IV-34).

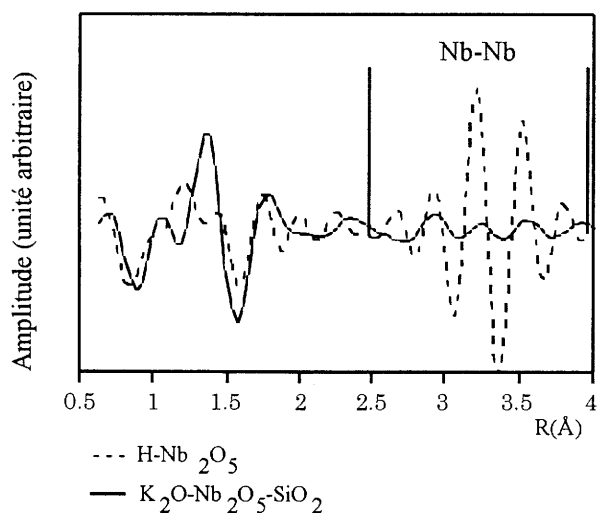


fig IV-34 Partie imaginaire des transformées de Fourier

Enfin, les oscillations EXAFS obtenues par un filtre de Fourier du pic observé dans cette zone ne présente pas d'amplification du signal entre 8 Å⁻¹ et 10 Å⁻¹ (amplification caractéristique de la rétrodiffusion par des atomes de niobium). Il existe peut-être des paires, mais en proportions trop faibles pour donner un signal EXAFS significatif par rapport au bruit.

IV.3.3. Conclusion structurale des verres de niobium

L'analyse couplée des résultats Raman et EXAFS a permis de démontrer que le niobium adopte un **site octaédrique dans les verres borophosphates de niobium** et de plus, met en évidence l'évolution de la structure locale autour de l'ion de transition avec l'augmentation du taux introduit. **Les sites du niobium deviennent de moins en moins distordus** (diminution de la fréquence Raman et écart distance courte - distance longue moins grand). **Le verre adopte progressivement une "structure uni ou bidimensionnelle"** (distance Nb-Nb de 3.4Å et bande intense en Raman autour de 830 cm⁻¹) **puis tridimensionnelle** qui s'apparenterait d'après l'analyse Raman à celle d'un niobate du type bronze de tungstène.

L'apparition, tout d'abord, d'une distance Nb-Nb vers 3.4Å puis d'une distance vers 4Å caractéristique de composés cristallisés présentant une structure bronze de tungstène ($\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) (Jamieson 1969) et la grande similitude des spectres Raman du verre le plus concentré en Nb_2O_5 avec ceux de ces matériaux autorise la comparaison. Les distances Nb-Nb les plus courtes, se formant en premier dans le verre correspondent à celles trouvées dans le plan a, b de la structure $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, par contre, les distances longues correspondent à l'association selon c des octaèdres (angle Nb-O-Nb = 180°).

Pour le verre silicate de potassium le site du niobium est également octaédrique, mais les enchaînements d'octaèdres n'ont pas pu être montrés par EXAFS. L'analyse Raman ne donne aucun élément concernant l'ébauche d'un réseau Nb-O local tridimensionnel pour aucun des deux verres silicates étudiés ($0.17\text{K}_2\text{O}-0.17\text{Nb}_2\text{O}_5-0.66\text{SiO}_2$ et $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.3\text{Nb}_2\text{O}_5-0.5\text{SiO}_2$). Il semble donc qu'à concentration égale en niobium l'agencement des octaèdres de l'ion de transition soit différent dans les verres borophosphates et silicates.

IV.4. CONCLUSION

L'analyse structurale réalisée est suffisamment précise pour envisager **une étude de corrélation structure activité optique linéaire et non linéaire**. En effet, elle permet de connaître l'environnement proche de l'ion de transition (Ti ou Nb) responsable de la réponse optique pour les différents types de verre.

Ce chapitre permet, de plus, de noter une **nette différenciation de la structure locale formée autour du titane ou du niobium dans les verres silicates et borophosphates**. Il serait donc intéressant de confronter ces observations aux susceptibilités linéaires et non linéaires mesurées.

Face à l'intérêt que peuvent susciter ces matériaux du point de vue de leur application, il serait intéressant d'étudier plus précisément la deuxième sphère de coordination autour de l'ion de transition dans différents systèmes et sa corrélation avec les valeurs non linéaires. Pour les verres borophosphates de niobium ceci pourrait donner lieu à l'enregistrement de spectres d'absorption X au seuil K du niobium couplé à de la diffusion aux grands angles (technique AWAX) et pour le titane à une étude en diffusion de neutrons.

Références du chapitre IV

Anderson S., Wadsley A. D.
Acta Cryst., 14, 1245, 1961.

Anderson S., Wadsley A. D.
Acta Cryst., 15, 194, 1962.

Babonneau F., Boeuff S., Leautic A., Sanchez A., Cartier C., Verdager M.
Inorg. Chem., 27, 3166, 1988.

Bamberger C. E., Begun G.
J. Am. Ceram. Soc., 70, C48, 1987.

Bamberger C. E., Begun G. M., Cavin O. B.
J. Solid State Chem., 73, 317, 1988.

Bertoluzza A., Marinangeli A., Morelli M. A., Simoni R.
J. Non-Cryst Solids, 45, 149, 1981

Best M. F., Condrate R. A.
J. Materials Science Letters, 4, 994, 1985.

***Blasse G.**
J. Solid State Chem., 7, 169, 1973.

****Blasse G., Van Den Heuvel G. P. M.**
Z. Phys. Chem., NF84, 114, 1973.

***Blasse G., Corsmit A. F.**
J. Solid State Chem., 10, 39, 1974.

****Blasse G., Van Den Heuvel G. P. M.**
J. Solid State Chem., 10, 206, 1974.

Bhide V., Husson E., Gasperin M.
Mat. Res. Bull., 15, 1339, 1980.

Burns G., Axe T. D., O'Kane D. F.
Solid State Comm., 7, 933, 1969.

***Cardinal T., Fargin E., Le Flem G., Couzi M. L.,**
J. of Solid State Chem., 120, 151, 1995.

****Cardinal T., Fargin E., Le Luyer Y., Le Flem G., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Adamietz F.,
Ducasse A.**
Nuclear Instruments and Methods B 97, 169, 1995.

Cardinal T., Fargin E., Le Flem G., Couzi M., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Adamietz F., Ducasse A.
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., t33, 597, 1996.

***Ducel J. F., Videau J. J., Couzi M.**
Phys. Chem. Glasses, 34, 5, 212, 1993.

****Ducel J. F.**

Thèse, Université Bordeaux I, 1993.

Ducel J. F., Videau J. J., Suh K. S., Senegas J.

Phys. Chem. Glasses, 35, 1, 212, 1994.

Duchesne C.

Thèse, Université Bordeaux I, 1993.

Fahmi A., Minot C., Silvi B., Causa M.

Phys. Rev. B, 47, 18, 11717, 1993.

Fargin E., Duchesne C., Olazcuaga R., Le Flem G., Cartier C., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Ducasse A.

J Non-Cryst Solids, 168, 132, 1994.

Farrow L. A., Vogel E. M.

J. Non-Cryst. Solids, 143, 59, 1992.

Fukumi K., Sakka S.

J. Mater. Science, 23, 2819, 1988.

Gatehouse B. M., Wadsley A. D.

Acta Cryst., 17, 1545, 1964.

Grenier J. C., Martin C., Durif A.

Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., LXXXVII, 316, 1964.

Gregor R. B., Lytle F. W., Sandstrom D. R., Wong J., Schultz P.

J. Non-Cryst. Solids, 55, 27, 1983.

Hardcastle F. D., Wachs I. E.

Solid State Ionics, 45, 201, 1991.

Husson E., Repelin Y., Nguyen Quy Dao, Brusset H.

Spectrochimica Acta, 33A, 995, 1977.

Husson E., Repelin E.

C. R. Acad. Sc. Paris, t.296, Série II, 1405, 1983.

Imamura S., Nakai T., Kanai H., Ito T.

J. Chem. Soc. Faraday Trans, 91, 1261, 1995.

Jamieson P. B., Abrahams S. C., Bernstein J. L.

J. Chemical Physics, 50, 10, 4352, 1969.

Katz L., Megaw H. D.

Acta Cryst., A22, 639, 1967.

Kugel G. E., Brehat F., Wyncke B., Marnier M. D., Nedelec C. C., Mangin J.

J. Phys. C. : Solid State Phys., 21, 5565, 1988.

Longo J. M., P. Kierkegaard.

Acta Chemica Scandinavica, 20, 72, 1966.

Loshmanov A. A., Sigaev V. N., Khodakovskaya R. Y., Pavlushkin N. M., Yamzin I. I.

Proc. 10th Int. Congr. Glass Kyoto, 12, 1974.

- Lytle F. W.**, Greegor R. B., Raistrick I. D.
J. Phys. C 8, 47, 719, 1988.
- Markgraf S. A.**, Halliyal A., Bhalla S. A., Newnham R. E., Prewitt C. T.
Ferroelectrics, 62, 17, 1985.
- Markgraf S. A.**, Sharma S. K.
J. Am. Ceram. Soc., 75, 2630, 1992.
- McConnel A. A.**, Anderson J. S., Rao G. N. R.
Spectrochimica Acta, 32A, 1067, 1976.
- Mumme W. G.**, Wadsley A. D.
Acta Cryst., B24, 1327, 1968.
- Ponader Carl W.**, Boek Heather, Dickinson Jr. James E.
J. Non-Cryst. Solids, 201, 81, 1996.
- Repelin Y.**, Husson H. E., Brusset H.
Spectrochimica Acta, 35A, 937, 1979.
- Ross S. D.**
J. Phys. C : Solid St. Phys., 3, 1785, 1970.
- Sakka S.**, Miyaji F., Fukumi K.
J. Non-Cryst Solids, 112, 64, 1989.
- Sakowski-Cowley A. C.**, Lukaszewicz K., Megaw H. D.
Acta Cryst., B25, 851, 1969.
- Teo B. K.**
"EXAFS Spectroscopy : technique and applications"
(B. K. Teo and D. C. Joy Eds), p13 plenum, New York, 1981.
- Teo B. K.**
"EXAFS : Basic Principles and Data Analysis"
ed Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- Teo B. K.**, Lee P. A., Simons A. L., Eisenberg P., Kindkai B.M.
J. Am. Chem. Soc, 99, 3854, 1977.
- Templeton D. H.**, Dauben C. H.
J. Chem. Phys., 32, 1515, 1960.
- Tordjman I.**, Masse R., Guitel J. C.
Zeitschrift für Kristallographie, Bd 139, 103, 1974.
- Wong J.**, Lytle F. W., Messmer R. P., Maylotte D. H.
Phys. Rev. B30, 5596, 1984.
- Yarker C. A.**, Johnson P. A. V., Wright A. C., Wong J., Greegor R. B.,
Lytle F. W., Sinclair R. N.
J. Non-Cryst. solids, 79, 117, 1986.
- Ziadi A.**, Thiele G., Elouadi B.
J. Solid State Chem., 109, 112, 1994.

CHAPITRE V :

MODELISATION

Ce chapitre a pour ambition de relier les propriétés optiques non linéaires à la structure locale de l'ion de transition au sein des verres étudiés. Nous proposerons tout d'abord un modèle semi-empirique pour les verres de titane et de niobium que nous chercherons à confronter dans le cas du titane à une approche *ab initio*.

V.1 MODELE SEMI-EMPIRIQUE

Des modèles empiriques ou semi-empiriques ont été proposés pour tenter de relier la réponse optique linéaire et non linéaire de différents matériaux à leur composition chimique. Dans un premier temps, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité de chaque type d'ion ont été estimées séparément et présentées sous forme de tables (*Adair 1989, Johnson 1987, Boling 1978*). Les valeurs macroscopiques sont alors obtenues par sommation des polarisabilités et hyperpolarisabilités par élément de volume des ions des différentes espèces. L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales pour certains oxydes incite à reconsidérer ce modèle en introduisant dans les calculs l'environnement direct de l'ion.

Dans cet esprit, M. E. Lines (*Lines 1990 1991*) a développé un modèle semi-empirique permettant d'estimer la réponse optique de cristaux binaires MX_n (M cation métallique, X anion) par le calcul de la polarisabilité de la liaison métal ligand M-X. Dans un premier temps, les orbitales de la liaison M-X sont déterminées par un calcul variationnel. Dans un deuxième temps, un calcul de perturbation de ces orbitales moléculaires sous l'effet d'un champ électrique extérieur E couple l'état fondamental avec les états excités. L'expression du moment dipolaire comporte alors des termes proportionnels à E, E^2 et E^3 . Les coefficients de proportionnalité respectifs sont les susceptibilités linéaire $\chi^{(1)}$ et non linéaires $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ pour une liaison métal ligand. Un certain nombre de paramètres intervenant dans le calcul de $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont déduits au préalable de données expérimentales concernant la permittivité diélectrique des matériaux, justifiant ainsi le caractère semi-empirique de cette méthode. Ce modèle a été appliqué par C. Duchesne (*Duchesne 1993*) aux verres phosphates de titane en supposant que la réponse non linéaire est essentiellement le résultat de la forte hyperpolarisabilité des liaisons Ti-O. Par une approche analogue nous nous proposons de reprendre le même type de modèle pour les verres borophosphates de titane et de niobium.

V.1.1 Modèle semi-empirique de M. E. Lines

Le but de ce modèle est d'estimer la réponse non linéaire de cristaux dans l'approximation des grandes longueurs d'onde par un calcul de perturbation. Dans un premier temps pour une liaison métal ligand où la contribution des orbitales d est négligeable la représentation peut se réduire à un système à deux niveaux. Puis le modèle est modifié en introduisant un troisième niveau d'énergie afin de traiter le cas des milieux où les orbitales d jouent un rôle dans la réponse optique.

Deux hypothèses, qui se sont révélées réalistes, sont formulées pour faciliter la modélisation.

- La liaison métal anion peut être assimilée à une liaison de type σ
- La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité ne sont significatives que selon l'axe de la liaison.

V.1.1.1 Système à deux niveaux

(cations dont les orbitales d ont une faible influence sur les propriétés optiques)

Ce type de calcul s'est révélé tout à fait adapté aux halogénures et chalcogénures alcalins et alcalino-terreux (*Lines 1990*). En effet, seules les orbitales s et p du cation et les orbitales p de l'anion jouent un rôle important dans la formation de la liaison. Les orbitales d dans ce type de cation sont en effet trop élevées en énergie, et leur extension radiale insuffisante pour donner un bon recouvrement et une interaction électronique avec les orbitales p de l'anion. Elles ne sont donc pas susceptibles de participer efficacement à la polarisabilité de la liaison métal anion. (*Lines 1990*)

Orbitales moléculaires

Au niveau macroscopique, on suppose que les excitations électroniques virtuelles qui sont à l'origine de la polarisabilité couplent une seule bande de valence (pleine) et une seule bande de conduction (vide). La liaison (M-X) est définie comme une combinaison linéaire de type σ de $|h_M\rangle$, la fonction d'onde atomique centrée sur le cation et $|h_X\rangle$, celle centrée sur l'anion. L'orbitale moléculaire liante de la liaison M-X est assimilée à la bande de valence et l'orbitale

moléculaire non liante à la bande de conduction. Ces orbitales, concernées par le couplage dipolaire électrique, sont à l'origine de la polarisabilité de la liaison. Les orbitales moléculaires formées s'écrivent :

$$|b_o\rangle = u_M |h_M\rangle + u_X |h_X\rangle \quad \text{V-1}$$

L'orbitale $|h_X\rangle$ est formée essentiellement des orbitales p de l'anion et l'orbitale atomique $|h_M\rangle$, d'un mélange des orbitales s et p du cation (essentiellement l'orbitale s). On définit par H_0 l'Hamiltonien monoélectronique formé de l'opérateur d'énergie cinétique et des interactions entre les nucléons du cation M et de l'anion X et les électrons. Il faut donc, avant d'effectuer le calcul de perturbation, obtenir le diagramme des orbitales moléculaires et pour cela connaître les coefficients u_M et u_X .

Cette opération est réalisée par un calcul variationnel en minimisant la quantité :

$$E = \frac{\langle b_o | H_0 | b_o \rangle}{\langle b_o | b_o \rangle} \quad \text{V-2}$$

L'origine des énergies est définie par :

$$\langle h_M | H_0 | h_M \rangle = - \langle h_X | H_0 | h_X \rangle = E_0$$

soit à la demi différence des énergies $\langle h_M | H_0 | h_M \rangle$ et $\langle h_X | H_0 | h_X \rangle$

Les termes non diagonaux de la matrice de l'hamiltonien monoélectronique sont définis de la manière suivante :

$$\langle h_M | H_0 | h_X \rangle = -M$$

Les fonctions d'onde atomiques sont normalisées si bien que les intégrales de recouvrement sont définies par :

$$\begin{aligned} \langle h_M | h_M \rangle &= \langle h_X | h_X \rangle = 1 \\ \langle h_M | h_X \rangle &= S \quad 0 \leq S \leq 1 \end{aligned}$$

Les orbitales moléculaires sont obtenues par différentiation de l'expression V-2. En accord avec la relation V-1, on obtient le système matriciel suivant :

$$\begin{bmatrix} E + E_0 & M + ES \\ M + ES & E - E_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_X \\ u_M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

La résolution fournit le diagramme moléculaire représenté sur la figure V-1 où la liaison est formée par la combinaison d'une orbitale mélangée s et p du cation et une orbitale p de l'anion.

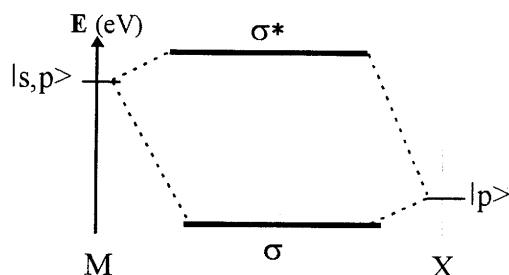


fig V-1 Diagramme d'orbitale moléculaire de la liaison M-X

Les orbitales moléculaires s'expriment comme :

$$|b_o\rangle = \sqrt{\frac{q_o - r_o}{2}} |h_M\rangle + \sqrt{\frac{q_o + r_o}{2}} |h_X\rangle \quad \text{V-3}$$

$$q_o = (1 - S\alpha)/(1 - S^2)$$

$$r_o = ((1 - \alpha^2)/(1 - S^2))^{1/2}$$

avec

$$\alpha = \frac{M}{\sqrt{M^2 + E_o^2(1 - S^2)}} \quad \text{V-4}$$

Le paramètre α peut se définir comme une mesure de la covalence de la liaison. Il varie de S à 1 . Dans le cas d'une liaison covalente l'orbitale liante a ses deux coefficients u_M et u_X égaux et $\alpha = 1$. Dans le cas d'une liaison purement ionique l'orbitale liante se résume essentiellement à celle de l'anion. ($u_X = 1$, $u_M = 0$) $\alpha = S$. D'une façon générale, pour les composés cristallins étudiés, M. E. Lines adopte la relation empirique $\alpha = (Z_X)^{1/2}S$ où Z_X est la valence formelle de l'anion.

Avant de calculer la perturbation apportée par un champ électrique, il est nécessaire de connaître le moment dipolaire de l'orbitale de liaison définie par la relation V-3. Les distances sont mesurées depuis l'anion ($x = 0$) jusqu'au cation ($x = d$). Le moment dipolaire s'exprime comme :

$$\langle b_o | e x | b_o \rangle \quad e : \text{charge électronique}$$

Le moment dipolaire est défini par rapport à une position d'origine x_o calculée par la relation suivante :

$$\langle h_M | (x - x_o) | h_X \rangle = 0$$

soit
$$x_o = \frac{\langle h_M | x | h_X \rangle}{\langle h_M | h_X \rangle}$$

Cette position est située approximativement dans la région de recouvrement maximal des orbitales cationique et anionique fig V-2.

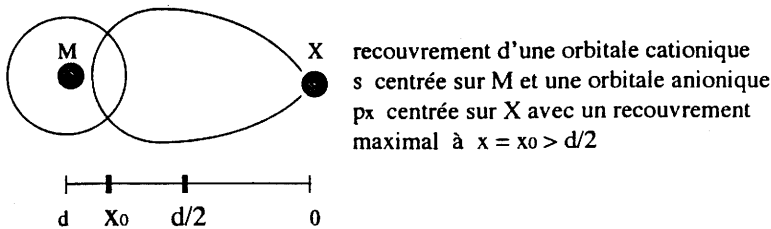
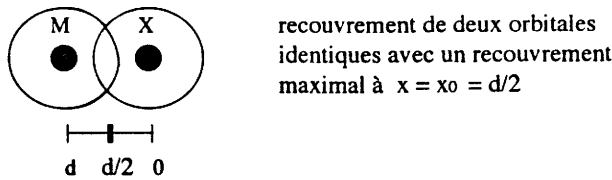


fig V-2 Position x_o du maximum de recouvrement des orbitales atomiques

L'expression du moment dipolaire p est alors :

$$p = \langle b_o | e(x - x_o) | b_o \rangle = - (e/2)(q_o \Delta + r_o d) \quad \text{V-5}$$

$$\Delta = 2x_o - d$$

$|\Delta/2|$ peut représenter l'écart moyen de la position d'équilibre x_0 par rapport à une position centrale de la densité électronique. Ainsi pour une liaison covalente : $\Delta = 0$ ($p = 0$). Le paramètre Δ est obtenu d'une façon générale par une relation empirique :

$$\Delta/d = 1 - (d/2R_M)^{1/2} \quad \text{V-6}$$

où l'on définit R_M comme le rayon du cation de telle manière que si R_X est le rayon de l'anion, les deux ions soient adjacents, c'est à dire que $R_M + R_X = d$. Ainsi par exemple on a bien pour une liaison purement covalente $\Delta = 0$ ($R_M = R_X = d/2$).

Réponse linéaire et non linéaire à un champ électrique :
théorie des perturbations

L'électron soumis à un champ électrique E va donc se déplacer de sa position d'équilibre et engendrer une modification du dipôle microscopique, fonction de E . Le champ électrique associé à l'onde électromagnétique induit une perturbation de l'état fondamental $|b_0\rangle$ liant, le nouvel état fondamental est défini par l'orbitale moléculaire $|b\rangle$. Nous allons nous intéresser à la polarisabilité et à l'hyperpolarisabilité engendrées selon l'**axe de la liaison métal anion** dans l'approximation des **grandes longueurs d'onde** ($\omega = 0$). Un calcul de perturbation va nous permettre d'accéder à ces grandeurs. L'Hamiltonien perturbé H s'écrit comme la somme de l'Hamiltonien sans perturbation H_0 et de la perturbation V due au champ électrique :

$$H = H_0 + V \quad \text{avec } V = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{loc}$$

Le moment dipolaire \vec{p} se définit comme la quantité $e(\vec{x} - \vec{x}_0)$ et le champ effectif local vu par le dipôle \vec{E}_{loc} comme $f\vec{E}$ (cf § I.1.4 et annexe I.A) Ainsi l'expression de la perturbation devient :

$$V = -efE_x(x - x_0) \quad \text{où } E_x \text{ est la composante du champ électrique selon l'axe } x \text{ de la liaison } M-X$$

La nouvelle fonction d'onde $|b\rangle$ peut se développer, comme V-3, sur la base des fonctions d'onde atomiques :

$$|b\rangle = \sqrt{\frac{q-r}{2}} |h_M\rangle + \sqrt{\frac{q+r}{2}} |h_X\rangle$$

q et r sont donc maintenant fonction de la composante du champ électrique E_X et se réduisent à q_0 et r_0 lorsque celle-ci est nulle. On obtient pour l'expression du moment dipolaire une expression analogue à V-5 :

$$p = \langle b | e(x - x_0) | b \rangle = - (e/2)(q\Delta + rd)$$

les termes r et q se développent alors comme une série de puissances de E_X et l'écriture du moment dipolaire prend la forme :

$$p = \langle b | e(x - x_0) | b \rangle = \epsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} \chi_b^{(n)} E_X^n$$

où les $\chi_b^{(n)}$ sont les susceptibilités microscopiques à l'ordre n de la liaison b. Nous obtenons donc par identification des deux membres de l'expression les composantes des tenseurs de susceptibilité $\chi_{b,xx}^{(1)}$ et $\chi_{b,xxx}^{(3)}$ d'une liaison.

$$\chi_{b,xx}^{(1)} = \frac{e^2 \alpha^2 f (d + g\Delta)^2}{\epsilon_0 2(1 - S^2) E_s} \quad \text{V-7}$$

$$\chi_{b,xxx}^{(3)} = \frac{e^4 \alpha^2 f^3 d^2 (d + g\Delta)^2 D}{\epsilon_0 4(1 - S^2)^2 E_s^3} \quad \text{V-8}$$

$$g = \frac{S\sqrt{1 - \alpha^2}}{\alpha\sqrt{1 - S^2}}$$

$$D = 4 - 5\alpha^2 - 10g\alpha^2(\Delta/d) + (S^2/(1 - S^2))(5\alpha^2 - 1)(\Delta/d)^2$$

ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, **d est la distance moyenne métal ligand** (Å). Δ est donné par la relation V-6. **E_s est défini comme le gap de Sellmeier**, il correspond au gap entre le niveau liant et le niveau antiliant dans le cas non perturbé. Ce gap est associé à celui intervenant dans l'expression de la dispersion de la permittivité relative $\epsilon_r(\omega)$ ($\epsilon_r = n_0^2$) :

$$\varepsilon_r(\omega) - 1 = \frac{\chi^{(1)} E_s^2}{(E_s^2 - \hbar^2 \omega^2)}$$

V-9

$\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité dans l'approximation des grandes longueurs d'onde ($\lambda \rightarrow \infty$ soit $\omega = 0$).

Les valeurs macroscopiques de l'indice linéaire et non linéaire ont été calculées pour les matériaux cristallisés, **halogénures alcalins et chalcogénures alcalins** de haute symétrie pour lesquels **l'approximation de la liaison ionique** peut être adoptée ($|b_0\rangle = |h_X\rangle$). De plus, comme le démontre M. E. Lines, un des choix possibles est de considérer les contributions des liaisons σ métal anion indépendantes entre elles, soit de poser $f=1$. Les grandeurs macroscopiques seront obtenues en sommant sur les électrons engagés dans ces liaisons et en considérant une distribution des orientations aléatoires de ces liaisons, ce qui est justifié dans un cristal de symétrie cubique ou encore dans un verre.

Paramétrisation des expressions permettant de calculer la réponse linéaire et non linéaire

Comme nous l'avons mentionné, la réponse linéaire va permettre de définir toutes les grandeurs intervenant dans le calcul. En effet, comme le montrent les deux relations V-7 et V-8, les composantes non nulles des tenseurs d'ordre un et d'ordre trois dépendent des mêmes paramètres. L'extrapolation de la permittivité relative expérimentale aux grandes longueurs d'onde, l'étude de la dispersion de celle-ci en fonction de la fréquence permettent d'obtenir le gap de Sellmeier. Les données cristallographiques des différents composés donnent les distances métal ligand. Cependant, ceci ne suffit pas à l'obtention de tous les paramètres. En effet, trois paramètres restent liés : le gap de Sellmeier, le facteur de champ local et l'intégrale de recouvrement S. M. E. Lines fait alors l'hypothèse d'un milieu dilué ce qui fixe le facteur f et lui permet, connaissant E_s , de déterminer S.

L'accord obtenu pour les halogénures cristallins étudiés en prenant $f=1$ est tout à fait satisfaisant, tant du point de vue de la réponse linéaire que de la réponse non linéaire. En revanche, dans le cas des chalcogénures, un écart est observé entre les valeurs non linéaires théoriques et expérimentales attribué à l'existence d'un facteur de champ local différent de 1 (*Lines 1990*).

V.1.1.2 Système à trois niveaux

(Matériaux pour lesquels la contribution des orbitales d ne peut être négligée)

Dans le cas des éléments de transition d^0 , le modèle précédent s'est révélé inadapté. Il est nécessaire de considérer, outre la contribution des orbitales s et p du cation, celle des orbitales d. En effet pour une même ligne du tableau périodique, en évoluant de gauche à droite, les orbitales nd des éléments de transition descendent progressivement sous les orbitales $(n+1)s$ et la distance cation anion diminue. Ainsi le couplage entre les orbitales d et les orbitales 2p de l'anion par le champ électrique devient plus efficace et ne peut être négligé. L'efficacité maximale est atteinte pour des distances métal anion inférieures à 2Å . Il reste donc à introduire l'orbitale d dans les calculs.

Les résultats obtenus pour le modèle à deux niveaux doivent être adaptés. Les contributions à la réponse linéaire des orbitales s et p d'une part et des orbitales d d'autre part sont considérées comme additives. La mesure expérimentale de la permittivité relative est donc la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_r(\omega=0) = 1 + \chi^{(1)}_{sp} + \chi^{(1)}_d \quad \text{V-10}$$

Orbitales moléculaires

La prise en compte d'un troisième niveau atomique $|h'_M\rangle$ correspondant à une orbitale d du métal orientée selon l'axe de la liaison permet d'introduire leur contribution dans le calcul. Ainsi les nouvelles orbitales moléculaires, combinaisons linéaires des orbitales atomiques peuvent s'écrire :

$$|b_o\rangle = u_X |h_X\rangle + u_M |h_M\rangle + u'_M |h'_M\rangle \quad \text{V-11}$$

Comme pour le système à deux niveaux, le diagramme des orbitales moléculaires est établi par un calcul variationnel. Un certain nombre de grandeurs sont définies :

$$\langle h_M | H_0 | h_M \rangle - \langle h_X | H_0 | h_X \rangle = 2E_o$$

$$\langle h'_M | H_0 | h'_M \rangle - \langle h_X | H_0 | h_X \rangle = 2E'_o$$

$$\langle h_M | H_0 | h_X \rangle = -M; \quad \langle h'_M | H_0 | h_X \rangle = -M'$$

$$\langle h_M | h_X \rangle = S; \quad \langle h'_M | h_X \rangle = S'$$

Le zéro en énergie est choisi arbitrairement par la relation :

$$\langle h_M | H_0 | h_M \rangle + \langle h_X | H_0 | h_X \rangle = 0$$

De plus $\langle h_M | H_0 | h'_M \rangle = 0$ et $\langle h_M | h'_M \rangle = 0$

Afin de simplifier les développements, la liaison est tout d'abord considérée comme ionique. Puis les résultats sont corrigés en utilisant les paramètres de covalence α et α' respectivement associés aux orbitales sp et d (relation V-4). Ainsi l'état fondamental $|\phi_1\rangle$ du système pour une liaison purement ionique s'écrit :

$$|\phi_1\rangle = |h_X\rangle$$

Le calcul variationnel donne donc les orbitales moléculaires vides suivantes :

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} (|h_M\rangle - S|h_X\rangle)$$

$$|\phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{1-S'^2}} (|h'_M\rangle - S'|h_X\rangle)$$

ϕ_2 et ϕ_3 ont essentiellement, respectivement, le caractère sp et d des orbitales du cation. Le diagramme moléculaire peut donc se schématiser comme sur la figure V-3.

Les gaps E_s et E'_s sont définis respectivement comme les gaps de Sellmeier séparant le niveau liant au niveau correspondant à l'orbitale sp du cation et le niveau liant au niveau correspondant à l'orbitale d du cation.

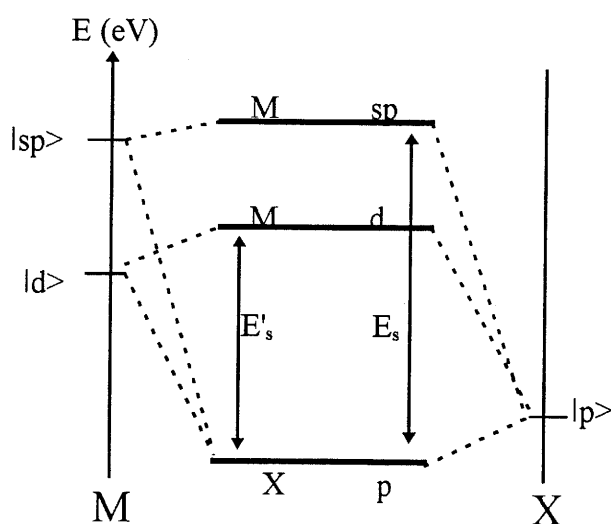


fig V-3 Diagramme d'orbitale moléculaire de la liaison M-X

Calcul de perturbation

En considérant, en première approximation, ces fonctions d'onde orthonormées, le traitement par perturbation du même type que celui effectué pour le système à deux niveaux donne accès aux polarisations linéaire et non linéaire. La perturbation s'écrit dans ce cas $V = -fexE_x$ où x représente la position de l'électron par rapport à sa position d'origine prise sur l'anion pour une **liaison ionique**, ceci sous l'effet du champ électrique. Ainsi l'orbitale perturbée $|b\rangle$ correspondant au niveau fondamental s'écrit sur la base des états ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 non perturbés comme :

$$|b\rangle = (1 + a_1)|\phi_1\rangle + a_2|\phi_2\rangle + a_3|\phi_3\rangle$$

L'identification à partir des expressions du moment dipolaire et du développement en puissance de la composante du champ électrique selon l'axe x de la liaison donne les relations suivantes :

$$\chi_{b,xx}^{(1)} = \chi_{b,xx_{sp}}^{(1)} + \chi_{b,xx_d}^{(1)} \quad \text{V-12}$$

$$\chi_{b,xxxx}^{(3)} = \chi_{b,xxxx_{sp}}^{(3)} + \chi_{b,xxxx_d}^{(3)} - f\chi_{b,xx_{sp}}^{(1)}\chi_{b,xx_d}^{(1)}\left[\frac{1}{E_s} + \frac{1}{E'_s}\right] \quad \text{V-13}$$

On intègre le caractère partiellement covalent de la liaison en utilisant les expressions de $\chi_{b,xx_{sp}}^{(1)}$ et $\chi_{b,xxxx_{sp}}^{(3)}$ analogues à V-7 et V-8. $\chi_{b,xx_d}^{(1)}$ et $\chi_{b,xxxx_d}^{(3)}$ sont obtenus de la même manière en utilisant les paramètres S', E'_s, Δ' et g' caractérisant cette fois les orbitales d . Ainsi par sommation des estimations de ces grandeurs microscopiques, les valeurs macroscopiques des susceptibilités sont accessibles et par conséquent, les réponses linéaires et non linéaires de cristaux d'oxydes d'ions de transition d^0 . Les calculs ont été effectués pour un seul électron sur l'orbitale de liaison, ainsi la valeur obtenue pour une liaison métal ligand doit être multipliée par deux pour tenir compte des deux électrons par orbitale.

$$\begin{aligned} \chi_{M-O,xx}^{(1)} &= 2 \chi_{b,xx}^{(1)} \\ \chi_{M-O,xxxx}^{(3)} &= 2 \chi_{b,xxxx}^{(3)} \end{aligned} \quad \text{V-14}$$

Paramétrisation des variables

Les deux gap E_s et E'_s sont déduits de la dispersion de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence du champ électrique. E_s sera pris égal à celui de Ca pour Ti et Sr pour Nb en supposant qu'il varie peu sur une même ligne du tableau périodique. Ces valeurs sont tirées des mesures de $\varepsilon(\omega)$ pour SrO et CaO. Puis la mesure de $\varepsilon(\omega)$ pour TiO₂ et Nb₂O₅ permet, étant donnée la valeur de E_s , d'accéder à E'_s . En effet la permittivité mesurée pour ces oxydes peut s'écrire :

$$\varepsilon_r(\omega) - 1 = \frac{\chi^{(1)} E_{s(\text{eff})}^2}{(E_{s(\text{eff})}^2 - \hbar^2 \omega^2)}$$

Aux grandes longueurs d'onde, le gap effectif mesuré $E_{s(\text{eff})}$ est lié aux gaps E_s et E'_s et aux grandeurs macroscopiques $\chi^{(1)}_{sp}$ et $\chi^{(1)}_d$ mentionnées dans la relation V-10 par l'expression :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{E_{s(\text{eff})}^2} = \frac{\chi_{sp}^{(1)}}{E_s^2} + \frac{\chi_d^{(1)}}{E_s'^2}$$

Enfin, comme dans le cas du système à deux niveaux, les paramètres E_s , E'_s , S , S' et le facteur de champ local sont liés, si bien que, dans un premier temps, l'hypothèse $f = 1$ peut être envisagée pour déterminer S et S' . Une relation empirique entre g , Δ et g' , Δ' est également établie :

$$g\Delta = g'\Delta'$$

V.1.2 Application du modèle de Lines aux verres borophosphates de titane et de niobium (Cardinal 1995, Le Boiteux)

Dans notre cas il s'agit d'estimer les susceptibilités linéaires et non linéaires de l'oxyde de titane ou de niobium introduit dans les verres étudiés. Pour cela, la contribution de la matrice est dissociée de celle des liaisons métal oxygène formées au sein du verre. Nous supposons donc, par cette approche, une interaction faible entre la matrice et l'oxyde de l'ion de transition inséré. La polarisation induite totale peut alors s'écrire comme :

$$\vec{P} = \vec{P}_{mat/verre} + \vec{P}_{M-O}$$

$\vec{P}_{mat/verre}$: polarisation induite due à la partie matrice du verre

\vec{P}_{M-O} : polarisation due aux liaisons métal oxygène

L'amplitude de la polarisation peut s'exprimer dans la direction des champs électriques supposés tous **parallèles** selon :

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)}_{mat/verre} E + \varepsilon_0 \chi^{(1)}_{M-O} E + \varepsilon_0 \sigma \chi^{(3)}_{mat/verre} EEE + \varepsilon_0 \sigma \chi^{(3)}_{M-O} EEE$$

L'amplitude du vecteur déplacement électrique suivant la direction des champs s'écrit :

$$D = \varepsilon_0 E + P$$

les hypothèses de départ se traduisent par :

$$\Rightarrow P^{(1)} = P^{(1)}_{mat/verre} + P^{(1)}_{M-O}$$

$$\text{soit } \chi^{(1)} = \chi^{(1)}_{mat/verre} + \chi^{(1)}_{M-O} \quad \text{V-15}$$

$$\text{et } n_o^2 = n_o^2_{mat/verre} + n_o^2_{M-O}$$

$$\Rightarrow P^{(3)} = P^{(3)}_{mat/verre} + P^{(3)}_{M-O}$$

$$\text{soit } \chi^{(3)} = \chi^{(3)}_{mat/verre} + \chi^{(3)}_{M-O} \quad \text{V-16}$$

Les susceptibilités linéaires et non linéaires étant des grandeurs volumiques, la contribution de la matrice est estimée en fonction de sa fraction volumique dans le verre. Afin de la quantifier et de calculer l'indice linéaire correspondant pour un verre de composition $(1 - x)\text{Matrice-}x\text{MO}_n$ nous utilisons la relation suivante en définissant la susceptibilité molaire pour une mole de matrice :

$$\chi_{mat/mole}^{(n)} = \frac{\chi_{mat}^{(n)} M_{mat}}{\rho_{mat}}$$

avec $\chi_{mat}^{(n)}$ la valeur expérimentale de la susceptibilité volumique mesurée pour la matrice seule, M_{mat} sa masse molaire et ρ_{mat} sa masse volumique. La contribution de la matrice à la susceptibilité linéaire dans le verre s'écrit donc :

$$\chi_{mat/verre}^{(n)} = \frac{\chi_{mat/mole}^{(n)} \rho_{verre}}{M_{verre}} (1-x) = \chi_{mat}^{(n)} \frac{M_{mat} \rho_{verre}}{M_{verre} \rho_{mat}} (1-x) = \chi_{mat}^{(n)} \frac{V_{mat}}{V_{verre}} (1-x) \quad \text{V-17}$$

x représente donc le pourcentage molaire de l'oxyde métallique introduit et V_{verre} et V_{mat} respectivement le volume molaire du verre et de la matrice. Par ce mode de calcul, on suppose que la structure de la matrice borophosphate n'est pas modifiée par l'introduction d'un oxyde métallique, ce qui n'est en toute rigueur pas exact, les analyses Raman sur les différents verres l'ayant montré (§ IV-3.1.2 et §IV-2.2.2). Cependant nous considérerons en première approximation que l'on peut estimer la nature de sa contribution optique inchangée et indépendante du taux en oxyde introduit.

Les valeurs des indices linéaire et non linéaire de la matrice borophosphate ont été obtenues expérimentalement. En ce qui concerne les matrices silicates, les valeurs des indices linéaires et non linéaires sont déduites des mesures sur différents verres silicates ne contenant pas d'entités hyperpolarisables.

La contribution des liaisons métal ligand est estimée quant à elle en sommant celles calculées d'après V-12 et V-13 sur toutes les liaisons présentes par unité de volume dans le verre. Nous disposons pour cela des résultats structuraux quantitatifs donnés par l'EXAFS (distances Ti-O et Nb-O, nombre de coordination).

V.1.2.1 Calcul de l'indice linéaire macroscopique des verres borophosphates (susceptibilité linéaire $\chi_{xx}^{(1)}$)

Nous présenterons ici uniquement les cas des verres borophosphates de titane ou de niobium. La susceptibilité linéaire de la liaison métal ligand est obtenue à partir des relations V-7 et V-12. Afin de rester le plus proche possible de la démarche adoptée par M. E. Lines, nous avons opté pour une distance moyenne M-O et une coordinnence moyenne déduite des résultats EXAFS. Nous avons supposé que la réponse optique des liaisons métal ligand était indépendante de l'environnement (milieu dilué), ce qui nous a permis de fixer le facteur de Lorentz à 1 en première approximation. Les autres paramètres nécessaires au calcul de la susceptibilité de la liaison Nb-O ou Ti-O sont les valeurs empiriques données par M. E. Lines pour $f = 1$ (tableau V-1) (*Lines 1991*).

Pour la liaison Ti-O nous prendrons donc E'_s et S' égaux aux valeurs moyennes entre le rutile et l'anatase, soit respectivement 0.49 et 4.65.

	S	S'	α	α'	E_s	E'_s
TiO ₂ (rutile)	0.37	0.35	0.53	0.50	10 eV	4.6 eV
TiO ₂ (anatase)	0.37	0.35	0.53	0.48	10 eV	4.7 eV
NbO _{5/2}	0.39	0.38	0.55	0.54	8.5 eV	6.0eV

tableau V-1 paramètres semi-empiriques de TiO₂ et Nb₂O₅

Les valeurs théoriques étant obtenues dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, il faut évaluer la dispersion d'indice afin de les comparer aux valeurs expérimentales mesurées à 840 nm à l'aide de l'expression suivante :

$$\chi_{b,xx}^{(1)} = \left(\frac{E_s^2}{E_s^2 - \hbar^2 \omega^2} \right) \chi_{b,xx_{sp}}^{(1)} + \left(\frac{E'_s{}^2}{E'_s{}^2 - \hbar^2 \omega^2} \right) \chi_{b,xx_d}^{(1)} \quad \text{V-18}$$

La sommation sur toutes les liaisons métal ligand par unité de volume pour accéder à la susceptibilité macroscopique est ensuite obtenue par l'expression :

$$\chi_{M-O}^{(1)} = \chi_{M-O,xx}^{(1)} \cdot N \cdot c \cdot \mathcal{N} \cdot 1/3 \quad \text{V-19}$$

$(\chi_{M-O,xx}^{(1)})$ extrait de la relation V-14 et V-18)

$c \cdot \mathcal{N}$ est le nombre d'ions de transition par unité de volume (m³) dans le verre, avec c la concentration molaire en ion de transition et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro. N est la coordinence moyenne par site de l'ion de transition. $1/3$ est un terme statistique qui rend compte de la distribution aléatoire des liaisons métal ligand par rapport au champ électrique dans le milieu vitreux.

Tous les paramètres nécessaires au calcul sont reportés dans les tableaux V-1 et V-2. Suivant l'hypothèse du paragraphe V.1.2 la contribution de la matrice borophosphate étant invariante, nous utiliserons la relation V-19 et les grandeurs concernant la matrice pure :

masse volumique : $\rho_{mat} = 2.46 \text{ g/cm}^3$
masse molaire : $M_{mat} = 106.92468 \text{ g}$
susceptibilité linéaire : $\chi_{mat}^{(1)} = 1.19$

Les résultats numériques obtenus sont reportés dans le tableau V-3. Pour les deux séries de verres, les valeurs calculées et expérimentales sont très proches et peuvent être considérées identiques aux incertitudes près (fig V-4 et fig V-5). Ceci valide les deux approximations formulées au départ, à savoir la dissociation de la contribution de la matrice de celles des liaisons métal oxygène et le fait que les liaisons soient indépendantes de leur environnement ($f = 1$).

(Nous nous sommes proposés d'estimer la valeur du facteur de champ local f à partir de l'écart entre la valeur de la susceptibilité linéaire semi-empirique et la valeur expérimentale. Les incertitudes obtenues sur une valeur de f de toute façon proche de 1 ne permettent pas d'obtenir des résultats significatifs).

Fraction molaire x en oxyde d'ion de transition	d_{moy} Å ± 0.02	N_{moy}	ρ_{verre} g/cm ³ ± 0.02	c 10 ³ mol/m ³ $\pm 0.2 \cdot 10^9$	M_{verre} g/mol	V_{verre} cm ³ /mol
Borophosphates de titane						
0.263 TiO ₂	1.94	5.58	2.81	7.4	99.574	35.44
0.333 TiO ₂	1.94	5.52	2.89	9.8	98.234	33.99
0.422 TiO ₂	1.94	5.41	2.96	13.1	95.470	32.25
Borophosphate de niobium						
0.113 Nb ₂ O ₅	1.98	6	2.81	4.6	122.813	43.71
0.216 Nb ₂ O ₅	1.99	6	3.01	9.2	142.095	47.21
0.370 Nb ₂ O ₅	2.02	6	3.44	15.4	165.735	48.18
0.430 Nb ₂ O ₅	2.03	6	3.65	17.9	175.222	48.00

d_{moy} : distance métal ligand moyenne par site ; N_{moy} : coordinence moyenne de l'ion de transition ; ρ_{verre} : masse volumique du verre ; c : concentration molaire par unité de volume ; M_{verre} : masse molaire du verre ; V_{verre} : volume molaire du verre

tableau V-2 Paramètres structuraux obtenus par analyse EXAFS, analyse chimique et mesure de densité des verres borophosphates

Fraction molaire x en oxyde d'ion de transition	$\chi^{(1)}_{\text{calc}}$ (SI) ± 0.2	$n_{0\text{calc}}$ (SI) ± 0.05	$\chi^{(1)}_{\text{exp}}$ (SI) ± 0.07	$n_{0\text{exp}}$ (SI) ± 0.02
Borophosphate de titane				
0.263 TiO ₂	1.82	1.68	1.72	1.65
0.333 TiO ₂	2.02	1.74	1.96	1.72
0.422 TiO ₂	2.26	1.80	2.24	1.79
Borophosphate de niobium				
0.113 Nb ₂ O ₅	1.61	1.61	1.59	1.61
0.216 Nb ₂ O ₅	2.01	1.73	1.96	1.72
0.370 Nb ₂ O ₅	2.67	1.91	2.38	1.84
0.430 Nb ₂ O ₅	2.97	1.99	2.84	1.96

tableau V-3 Susceptibilités et indices linéaires théoriques et expérimentaux mesurés à 840 nm

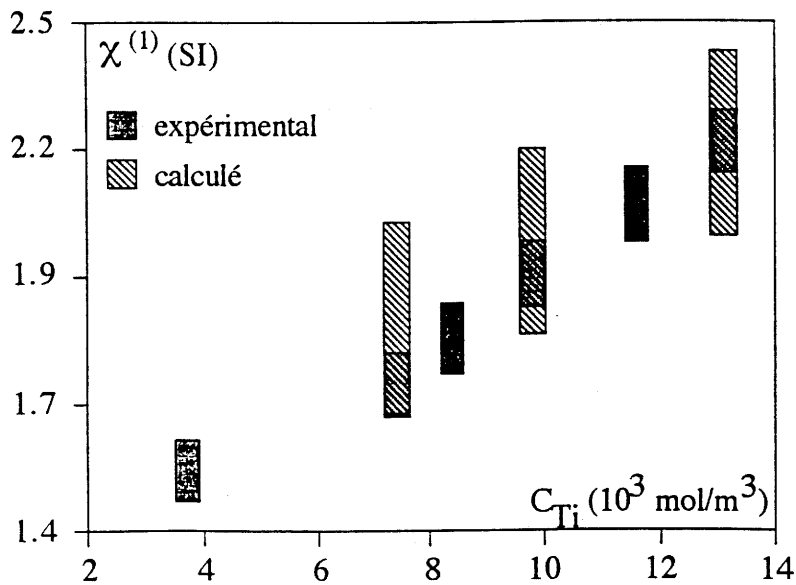


fig V-4 Susceptibilités linéaires semi-empiriques et expérimentales des verres borophosphates de titane en fonction de la concentration volumique de titane.

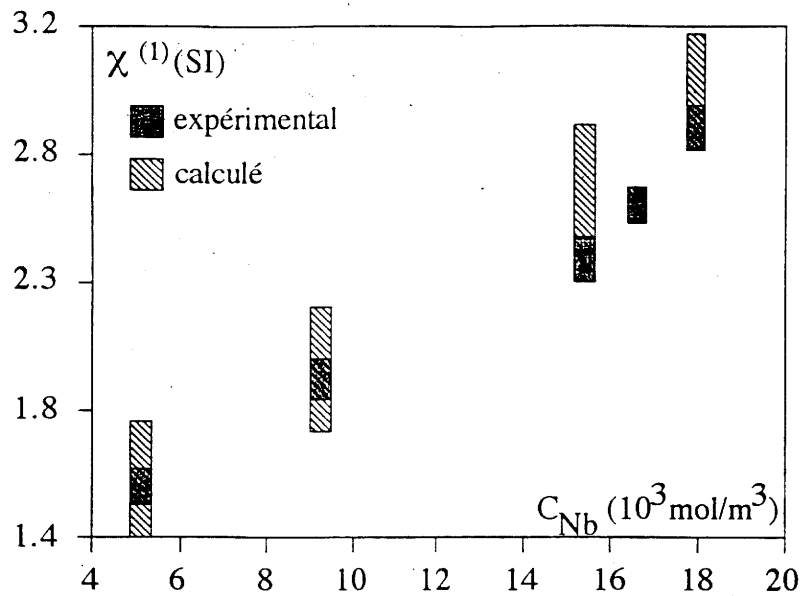


fig V-5 Susceptibilités linéaires semi-empiriques et expérimentales des verres borophosphates de niobium en fonction de la concentration volumique de niobium.

V.1.2.2 Calcul de $\chi^{(3)}$ macroscopiques des verres borophosphates et silicates

La susceptibilité du troisième ordre sera calculée pour les verres borophosphates et les verres silicates pour lesquels une étude EXAFS a été réalisée. Dans un premier temps, il s'agit de calculer la non linéarité induite par les liaisons ions de transition-oxygène. Pour le calcul de la susceptibilité du troisième ordre, les paramètres sont identiques à ceux définis pour le calcul de la partie linéaire (tableaux V-1 et V-2). Ainsi les expressions V-8, V-13 et V-14 donnent la susceptibilité du troisième ordre dans l'approximation des grandes longueurs d'onde.

Comme pour la susceptibilité linéaire, afin de comparer les susceptibilités non linéaires théoriques et expérimentales, il est nécessaire de se ramener à la longueur d'onde de mesure, c'est à dire 840 nm. L'expression permettant de tenir compte de cette dispersion se déduit de V-13 par :

$$\chi_{b,xxxx}^{(3)} = \left(\frac{E_s^2}{E_s^2 - \hbar^2 \omega^2} \right)^4 \chi_{b,xxxx,sp}^{(3)} + \left(\frac{E_s'^2}{E_s'^2 - \hbar^2 \omega^2} \right)^4 \chi_{b,xxxx,d}^{(3)} - f \left(\frac{E_s^2}{E_s^2 - \hbar^2 \omega^2} \right) \chi_{b,xx,sp}^{(1)} \left(\frac{E_s'^2}{E_s'^2 - \hbar^2 \omega^2} \right) \chi_{b,xx,d}^{(1)} \left[\frac{1}{E_s} + \frac{1}{E_s'} \right] \quad \text{V-20}$$

La susceptibilité macroscopique s'obtient donc par le calcul analogue au cas linéaire en utilisant la relation :

$$\chi_{M-O}^{(3)} = f \cdot \chi_{M-O,xxxx}^{(3)} \cdot N \cdot c \cdot N \cdot 1/5 \quad (f=1) \quad \text{V-21}$$

Le facteur 1/5 tient ici compte de la distribution aléatoire des liaisons par rapport à la direction des champs électriques parallèles mis en jeu. Les données relatives aux verres silicates sont reportées dans le tableau V-4 et celles des verres borophosphates dans le tableau V-2. Les susceptibilités non linéaires des matrices déduites expérimentalement sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{matrice borophosphate} & \quad \chi_{mat}^{(3)} = 3.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{W} \\ \text{matrices silicates} & \quad \chi_{mat}^{(3)} = 2.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{W} \end{aligned}$$

Les résultats des susceptibilités d'ordre trois calculées à partir de la relation V-16 sont reportés dans le tableau V-5.

Composition des verres	d _{moy} Å ± 0.02	N _{moy}	ρ _{verre} g/cm ³ ± 0.02	c 10 ³ mol/m ³ ± 0.2 · 10 ⁹	χ ⁽¹⁾ _{exp} ± 0.07	V _{verre} cm ³ /mol ± 0.02	V _{mat} cm ³ /mol ± 0.02
Silicates de titane							
0.25K ₂ O-0.25TiO ₂ -0.50SiO ₂	1.90	5.0	2.69	9.5	1.69	27.64	29.36
0.21Na ₂ O-0.31TiO ₂ -0.48SiO ₂	1.89	5.2	2.80	13.0	2.06	23.79	24.64
0.40TiO ₂ -0.60SiO ₂	1.89	4.6	2.31	11.4	1.86	28.84	24.72
Silicate de niobium							
0.17K ₂ O-0.17Nb ₂ O ₅ - 0.66SiO ₂	1.97	6	3.08	9.9	1.65	32.75	30.34

tableau V-4 Paramètres semi-empiriques obtenus par analyse EXAFS, analyse chimique et mesure de densité des verres silicates

Fraction molaire x en oxyde d'ion de transition	$\chi^{(3)}_{\text{calc}}$ 10 ⁻²¹ (SI) ±10%	$n_{2\text{calc}}$ 10 ⁻¹⁹ m ² /W ±10%	$\chi^{(3)}_{\text{exp}}$ 10 ⁻²¹ (SI) ±10%	$n_{2\text{exp}}$ 10 ⁻¹⁹ m ² /W ±10%
Borophosphate de titane				
0.263 TiO ₂	1.4	2.6	1.4	3.0
0.333 TiO ₂	1.6	3.0	2.2	4.0
0.422 TiO ₂	2.0	3.5	4.0	6.9
Silicates de titane				
0.25K ₂ O-0.25TiO ₂ -0.50SiO ₂	1.3	2.7	1.2	2.6
0.20Na ₂ O-0.30TiO ₂ -0.50SiO ₂	1.7	3.2	1.7	3.2
0.40TiO ₂ -0.60SiO ₂	1.4	2.7	1.6	3.2
Borophosphate de niobium				
0.113 Nb ₂ O ₅	0.7	1.4	1.0	2.2
0.216 Nb ₂ O ₅	1.0	1.9	1.4	2.7
0.370 Nb ₂ O ₅	1.5	2.4	3.1	5.2
0.430 Nb ₂ O ₅	1.7	2.5	5.4	8.0
Silicate de niobium				
0.17K ₂ O-0.17Nb ₂ O ₅ -0.66SiO ₂	1.0	2.0	1.1	2.2

tableau V-5 Susceptibilités et indices non linéaires calculés et mesurés expérimentalement à 840 nm pour $f = 1$

V.1.2.3 Commentaire des résultats

A- Verres de titane

Analyse

Pour les verres borophosphates, l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est relativement bon pour des faibles concentrations en TiO₂, par contre lorsque le taux en oxyde de titane augmente il apparaît une nette différence (fig V-6). Un bon accord pour un modèle de sommation d'entités sans interaction dans la première portion du graphe est justifié dans la mesure où les atomes de titane peuvent être considérés dilués dans le milieu. L'analyse structurale par spectrométrie Raman confirme cette hypothèse en indiquant effectivement la présence d'octaèdres et de sites pyramidaux à base carrée plutôt isolés.

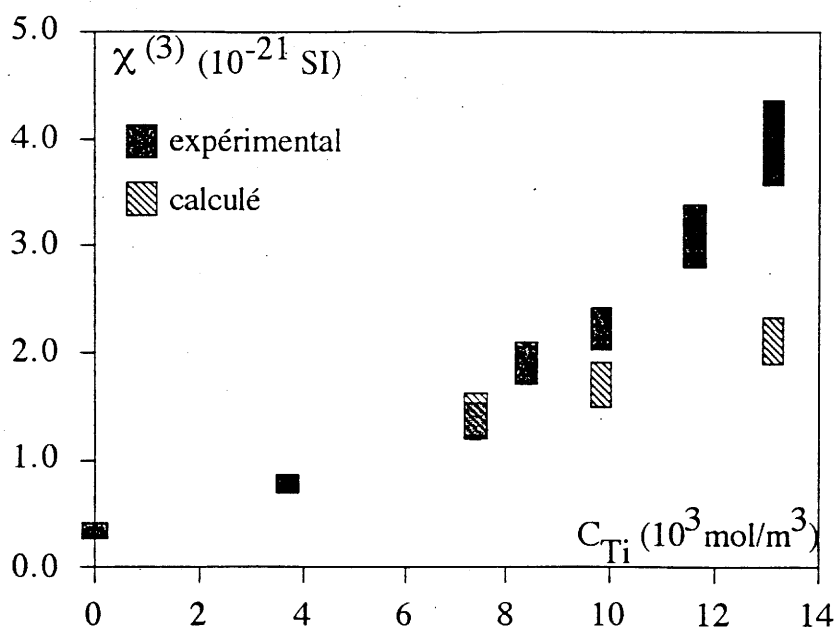


fig V-6 Susceptibilités non linéaires expérimentales et calculées des verres borophosphates de titane

Pour les verres silicates de titane les valeurs expérimentales et théoriques sont confondues bien que la concentration en oxyde de titane soit élevée. Dans ce cas, il semblerait que l'hypothèse de sommation de liaisons de longueur moyenne soit tout à fait justifiée. On pouvait s'attendre à un écart pour le verre $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ présentant d'après l'analyse structurale, un nombre important de sites tétraédriques, car les paramètres semi-empiriques étaient extraits de la phase rutile et anatase de TiO_2 où les sites du titane sont octaédriques. Cependant les valeurs théorique et expérimentale obtenues sont en bon accord.

Commentons le bon accord obtenu pour les silicates par opposition à l'écart observé dans le cas des borophosphates pour des concentrations volumiques élevées.

La seule réelle distinction structurale, mis à part dans le verre $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ où la première sphère de coordination est différente, se situe au niveau de la deuxième sphère de coordination. En effet, si l'on suppose que des enchaînements différents de sites pyramidaux se forment dans ces verres, il semble donc que les enchaînements liaisons longues liaisons courtes observés dans les borophosphates soient plus efficaces du point de vue de la non linéarité que les enchaînements dans le plan de la base carrée des silicates. Si l'on reporte sur un même graphe l'ensemble des

valeurs théoriques et expérimentales obtenues pour des verres phosphates, borophosphates et silicates de titane en fonction de la concentration il apparaît deux zones (fig V-7).

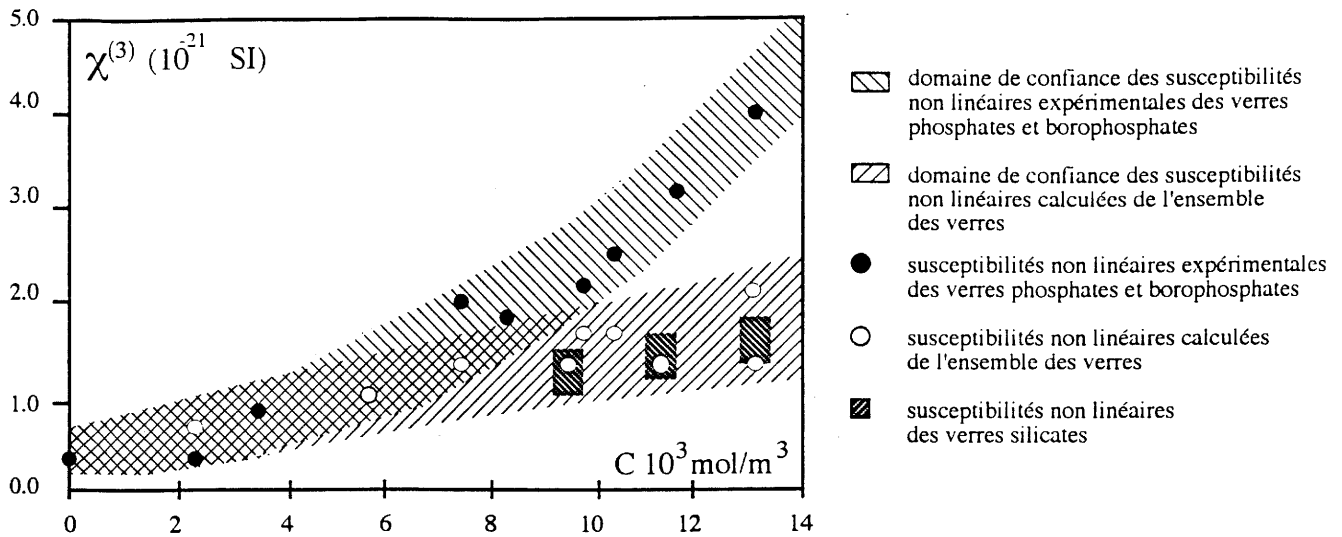


fig V-7 comparaison des valeurs théoriques et expérimentales pour l'ensemble des verres au titane étudié

Une zone approximativement linéaire où les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales des verres coïncident, et une deuxième zone incluant les verres phosphates et borophosphates où l'accord entre valeurs théoriques et expérimentales n'est pas bon. Pour ces verres de structures très proches, il apparaît le même phénomène d'exaltation de l'effet non linéaire que l'on peut attribuer à la formation de chaînes 1D alternant liaison longue et liaison courte.

Au contraire la réponse des verres silicates est bien représentée par un modèle de sommation quelle que soit la nature des sites formés autour du titane (tétraédrique, octaédrique, pyramidal à base carrée).

En conclusion, il semble que ce ne soit pas la nature des sites oxygénés du titane qui induise une réponse amplifiée à concentration élevée en titane, mais l'organisation de ceux-ci dans la matrice vitreuse.

B- Verres de niobium

Dans le cas des borophosphates de niobium, on observe le même phénomène que pour les borophosphates de titane, c'est à dire un écart des valeurs expérimentales par rapport aux valeurs théoriques calculées avec $f = 1$ (fig V-8). Si l'on se réfère à l'étude structurale précédente, cette déviation coïncide avec l'établissement dans le verre d'un réseau tridimensionnel local Nb-O-Nb du type bronze de tungstène. La non linéarité étant exaltée par cet arrangement structural, un modèle simple de sommation de liaisons devient insuffisant. Le verre silicate de potassium se positionne dans la première partie de la courbe (faible concentration volumique en niobium). Le verre $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Vogel 1989) a également été reporté sur le graphe bien qu'aucune valeur théorique n'ait pu être obtenue du fait de l'absence de données EXAFS. Pour ces deux verres la spectrométrie Raman n'indique pas la formation d'un réseau tridimensionnel Nb-O type bronze de tungstène comme dans les borophosphates de concentration équivalente en niobium.

En conclusion, il semble donc que l'exaltation de la non linéarité soit à corrélérer à la formation d'un réseau Nb-O à trois dimensions (type bronze de tungstène).

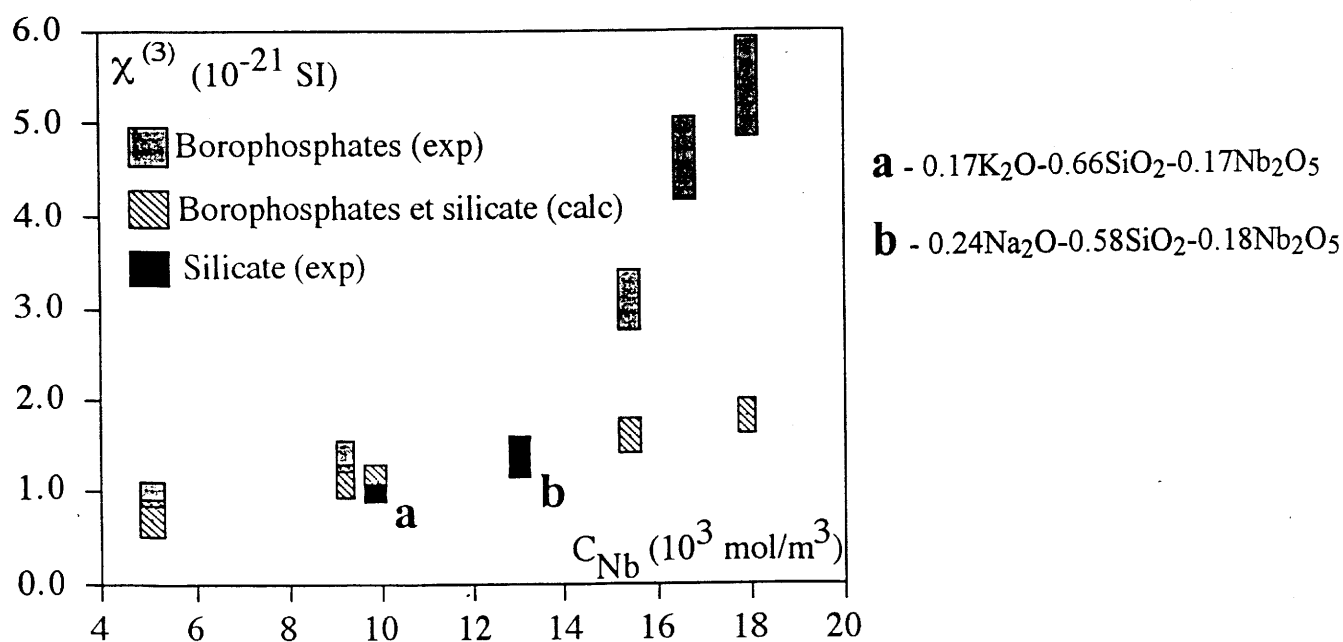


fig V-8 Susceptibilité d'ordre trois en fonction de la concentration volumique en atome de niobium

V.1.2.4 Facteur de champ local

La déviation observée entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de la susceptibilité d'ordre trois pour les verres borophosphates peut être expliquée par une mauvaise estimation du facteur de champ local f pour des concentrations élevées du métal (le milieu ne peut plus être considéré dilué). En effet, nous avons montré que le facteur de champ local a très peu d'influence sur les valeurs linéaires. En revanche, l'effet du facteur f pour des faibles écarts de la valeur 1 devient considérable sur la susceptibilité non linéaire. Ce paramètre apparaît à la puissance quatre dans l'expression théorique V-21 corrélée à V-8. Nous nous sommes donc proposés, par un processus itératif permettant à f de varier de 1 à 1.5 et en reliant selon M. E. Lines S et S' à f grâce à une loi en \sqrt{f} , d'obtenir les susceptibilités non linéaires calculées les plus proches des valeurs expérimentales. Les susceptibilités non linéaires sont alors recalculées en tenant compte de la valeur de f obtenue (tableau V-6).

Fraction molaire x en oxyde d'ion de transition	f	S	S'	$\chi^{(1)}_{\text{calc}}$ ± 0.2	$\chi^{(1)}_{\text{exp}}$ ± 0.07	$\chi^{(3)}_{\text{calc}}$ ± 0.2	$\chi^{(3)}_{\text{exp}}$ $\pm 10\%$
Borophosphate de titane							
0.263 TiO ₂	1.0	0.370	0.39	1.85	1.72	1.4	1.5
0.333 TiO ₂	1.1	0.353	0.334	2.02	1.96	2.3	2.1
0.422 TiO ₂	1.2	0.338	0.320	2.23	2.24	3.7	4.0
Borophosphate de niobium							
0.113 Nb ₂ O ₅	1.2	0.356	0.347	1.61	1.59	1.0	1.0
0.216 Nb ₂ O ₅	1.1	0.372	0.362	1.99	1.96	1.3	1.4
0.370 Nb ₂ O ₅	1.2	0.356	0.347	2.64	2.58	2.7	3.1
0.430 Nb ₂ O ₅	1.4	0.330	0.321	2.89	2.84	5.4	5.4

tableau V-6 Susceptibilités linéaires et non linéaires expérimentales mesurées à 840 nm et théoriques ajustées par $f \neq 1$

Les valeurs du facteur de champ local augmentent globalement avec le taux de métal introduit. Le facteur de champ local suit bien la loi empirique donnée par M. E. Lines $f = 0.7f_L$ (avec f_L défini comme le facteur de champ local de Lorentz, $f_L = (n_0^2 + 2)/3$). Aucune

méthode ne nous permet pour le moment de confirmer la validité de ces valeurs du facteur de champ local.

V.1.3 Conclusion

La matrice borophosphate, en dehors du fait que l'on puisse y introduire un taux très important en oxyde TiO_2 ou Nb_2O_5 , semble propice à l'organisation d'un réseau exaltant la non linéarité des ions d^0 étudiés. **Un modèle de sommation d'entités élémentaires polarisables se révèle donc insuffisant pour des concentrations élevées en ion de transition.** L'organisation de chaînes d'octaèdres distordus avec alternance de liaisons longues et courtes, dans le cas des borophosphates de titane, et la formation d'un réseau local type bronze de tungstène dans les borophosphates de niobium sont à l'origine d'une exaltation de la non linéarité.

Dans le cas des verres silicates la non linéarité macroscopique résultant d'une sommation de non linéarités microscopiques, indique que les interactions dipôle-dipôle sont faibles.

Afin d'essayer de mieux comprendre le rôle de l'environnement sur la non linéarité des sites oxygénés du titane et éventuellement confirmer l'approche de M. E. Lines, nous avons entrepris des calculs *ab initio*.

V.2. APPROCHE AB INITIO DES VERRES DE TITANE

Malgré le bon accord obtenu par le modèle de Lines, les hypothèses formulées et en particulier celles concernant la sommation des contributions de liaisons moyennes métal ligand à la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité peuvent prêter à discussion. Les développements récents des moyens de calculs ab initio et de l'optimisation des bases d'orbitales atomiques pour les éléments de transition nous ont permis d'appliquer cette méthode. Nous avons donc entrepris une étude ab initio des sites oxygénés du titane rencontrés dans les différents verres étudiés, afin de la confronter au modèle semi-empirique utilisé précédemment et de confirmer ainsi l'importance de l'agencement des sites du titane dans le verre.

La polarisabilité étant intimement corrélée à l'hyperpolarisabilité (fig III-14), les calculs, plus abordables, de polarisabilité ont été entrepris.

Les méthodes ab initio, comme leur nom l'indique, ne requièrent aucune donnée expérimentale. Cette technique repose sur l'optimisation d'une fonction d'onde susceptible de décrire le système étudié et qui soit adaptée au calcul des propriétés souhaitées (la polarisabilité). Cette fonction d'onde s'exprime classiquement sous la forme d'un développement de fonctions simples ce qui facilite les calculs numériques.

Le processus de calcul que nous avons adopté repose sur quelques approximations qu'il est nécessaire de rappeler avant tout.

V.2.1. Approximation Orbitale

En **négligeant le couplage spin-orbite**, il est possible de considérer la fonction d'onde décrivant un électron comme le produit d'une fonction d'espace que l'on notera φ et d'une fonction de spin α ou β selon que le nombre quantique m_s associé soit $1/2$ ou $-1/2$. Cette fonction d'onde est dénommée **spin-orbitale**, elle s'écrit :

$$\chi = \varphi\alpha \quad (\text{ou } \varphi\beta)$$

Dans l'approximation orbitale adoptée, la fonction d'onde ψ d'un système multiélectronique à p électrons peut s'écrire comme le produit de **p spin-orbitales monoélectroniques notées χ_p dépendant chacune des coordonnées et du spin d'un seul électron**. Cependant, afin de

respecter le postulat énonçant que la fonction d'onde d'un ensemble de fermions indiscernables doit être antisymétrique par rapport à toutes permutations de deux particules (principe d'exclusion de Pauli). Nous utilisons la fonction déterminant de Slater de rang p , définie comme :

$$\psi = (p!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \dots & \dots & \chi_p(1) \\ \chi_1(i) & \dots & \chi_i(i) & \dots & \chi_p(i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(p) & \dots & \dots & \dots & \chi_p(p) \end{vmatrix}$$

(Le chiffre i entre parenthèses indique le $i^{\text{ème}}$ électron)

Par la suite, afin de simplifier l'écriture, la fonction d'onde multiélectronique ψ sera représentée par l'expression :

$$\psi = |\chi_1 \dots \chi_p|$$

V.2.2. Aproximation de Born Oppenheimer

Dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer, c'est à dire lorsque **les noyaux sont considérés fixes lors des déplacements des électrons**, l'Hamiltonien d'un système comportant q électrons et m noyaux s'écrit comme la somme d'un Hamiltonien électronique H_{el} et d'un potentiel de répulsion internucléaire V' :

$$H = H_{el} + V'$$

avec

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_q \nabla_q^2 - \sum_m \sum_q \frac{Z_m e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{mq}} + \sum_{q' n > q'} \sum_{q'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{q'q}}$$

$$V' = \sum_{m'} \sum_{m > m'} \frac{Z_m Z_{m'} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{mm'}}$$

V-22

(m : masse de l'électron, Z_{me} : charge du noyau m)

Le premier terme de l'Hamiltonien électronique H_{el} représente l'énergie cinétique des n électrons, le deuxième terme, le potentiel d'interaction coulombien électrons noyaux et le dernier terme, le potentiel coulombien de répulsion entre les électrons. Le potentiel de répulsion entre les noyaux, V' , dans l'approximation de Born Oppenheimer se résume à une constante et n'affecte pas la fonction d'onde. Ainsi la résolution du système se résume à celle de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}$$

V-23

V.2.3. Méthode Hartree Fock et champ self consistant

V.2.3.1 Equations de Hartree-Fock

La méthode de Hartree Fock introduite par Hartree en 1928 et développée par Fock et Slater en 1930 se propose de calculer un ensemble de spin-orbitales permettant de décrire le système considéré. Le principe de cette méthode de calcul est développé dans l'annexe C.

Nous considérons un **système à couches fermées** d'où la dénomination de méthode Hartree Fock restreinte (RHF), c'est à dire où toutes les orbitales φ sont occupées par deux électrons (fig V-9) de spins opposés, c'est à dire qu'à chaque φ correspondent deux spin-orbitales $\varphi\alpha$ et $\varphi\beta$ notées φ et $\bar{\varphi}$.

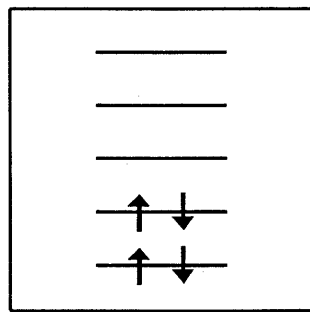


fig V-9 Couche fermée (méthode RHF)

La fonction d'onde multiélectronique pour les $2n$ électrons du système s'écrit donc sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n|$$

L'Hamiltonien électronique de la relation V-22 peut s'écrire comme la somme d'un hamiltonien de coeur H_c , somme de termes monoélectroniques $H_c(i)$:

$$H_c = \sum_{i=1}^{2n} H_c(i) \quad \text{avec} \quad H_c(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_m \frac{Z_m e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{mi}}$$

et d'un opérateur de répulsion interélectronique, somme de termes exprimant la répulsion des paires d'électrons :

$$\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

L'expression de l'énergie du système peut alors être donnée par l'expression :

$$E = \langle \psi | H_{el} | \psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n 2J_{ij} + K_{ij} \quad \text{V-24}$$

Les différents termes se définissent comme

- l'intégrale monoélectronique :

$$h_{ii} = \langle \varphi_i(1) | h(1) | \varphi_i(1) \rangle \quad \text{V-25}$$

- l'intégrale de Coulomb

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(2)\varphi_j(2) \right\rangle \quad \text{V-26}$$

- et l'intégrale d'échange :

$$K_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(2)\varphi_j(1) \right\rangle \quad \text{V-27}$$

Les orbitales sont orthogonales, c'est à dire que l'on a :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Ainsi à l'aide de ces expressions et d'un calcul variationnel minimisant la quantité :

$$E = \frac{\langle \psi | H_{el} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

la résolution du système revient à celui des **n équations** dites de **Hartree Fock** :

$$F|\varphi_i\rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} |\varphi_j\rangle$$

$$F \text{ est l'opérateur de Fock : } F = h + \sum_{i=1}^n 2J_i - K_i \quad \text{V-28}$$

où h est l'opérateur monoélectronique et J_i et K_i les opérateurs respectivement de coulomb et d'échange définis par les relations suivantes :

$$J_i |\varphi_j(1)\rangle = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left\langle \varphi_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(2) \right\rangle |\varphi_j(1)\rangle$$

$$K_i |\varphi_j(1)\rangle = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left\langle \varphi_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(2) \right\rangle |\varphi_i(1)\rangle$$

La résolution de ce système amène donc aux **équations canoniques de Hartree-Fock** :

$$F|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad \text{V-29}$$

où les orbitales φ_i sont des fonctions propres de l'opérateur F et ε_i sont les énergies de ces fonctions propres. Ceci revient à résoudre l'équation d'un électron soumis à un champ moyen formé par son environnement. Si l'on suppose l'équation de Fock résolue, les fonctions propres forment le déterminant de Slater et $E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ l'énergie du système.

V.2.3.2 Méthode SCF

Les relations V-24, V-25, V-26, V-27 et V-28 montrent que le développement des termes de l'opérateur de Hartree-Fock se fait sur la base des spin-orbitales, ce qui nécessite leur connaissance pour résoudre l'équation. Seul un calcul itératif permettra d'accéder à ces fonctions. Pour la première itération, les développements sont réalisés sur les fonctions d'essais qui pourront être des spin-orbitales atomiques. Puis à chaque nouvelle étape, les solutions du cycle précédent sont reprises, ainsi, par ce processus les opérateurs calculés se rapprochent progressivement des opérateurs de Fock exacts. Ceux-ci sont considérés

acceptables lorsque la différence d'énergie du système calculée pour deux itérations successives i et $i+1$ est inférieure à un critère de convergence Γ .

$$\Gamma_i = E_i - E_{i+1} < \Gamma$$

Ainsi, ce calcul permet d'obtenir les spin-orbitales recherchées, leur énergie ε et donc l'énergie du système. Il y aura autant de spin-orbitales solutions que de spin-orbitales proposées à la première itération du calcul. Cette méthode de calcul numérique prend le nom en anglais de Self Consistent Field (SCF), car aucun élément n'est apporté de l'extérieur, les différentes quantités s'optimisent par itérations successives (cf schéma à la figure V-10).

V.2.3.3 Equations de Roothaan

Principe (fig V-10)

Les calculs de fonctions d'onde approchées SCF pour des molécules ont été facilités par les travaux de Roothaan en 1951. Les orbitales spatiales moléculaires sont développées sous forme d'**une combinaison linéaire de fonctions de base**. (LCAO)

Ainsi, les orbitales moléculaires ϕ_i sont développées sur une base de k **fonctions atomiques** ϕ_ν , avec k théoriquement infini, suivant :

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} |\phi_\nu\rangle \quad \text{V-30}$$

Les fonctions atomiques sont choisies de telle manière que l'on puisse obtenir une bonne approximation de l'énergie électronique en résolvant les équations de Hartree-Fock malgré un nombre fini de fonctions spin-orbitales moléculaires calculées.

Les équations de Hartree-Fock V-29 vont donc s'exprimer en fonction de la base suivant l'expression :

$$\sum_{\nu} F |\phi_\nu\rangle = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} |\phi_\nu\rangle \quad \text{V-31}$$

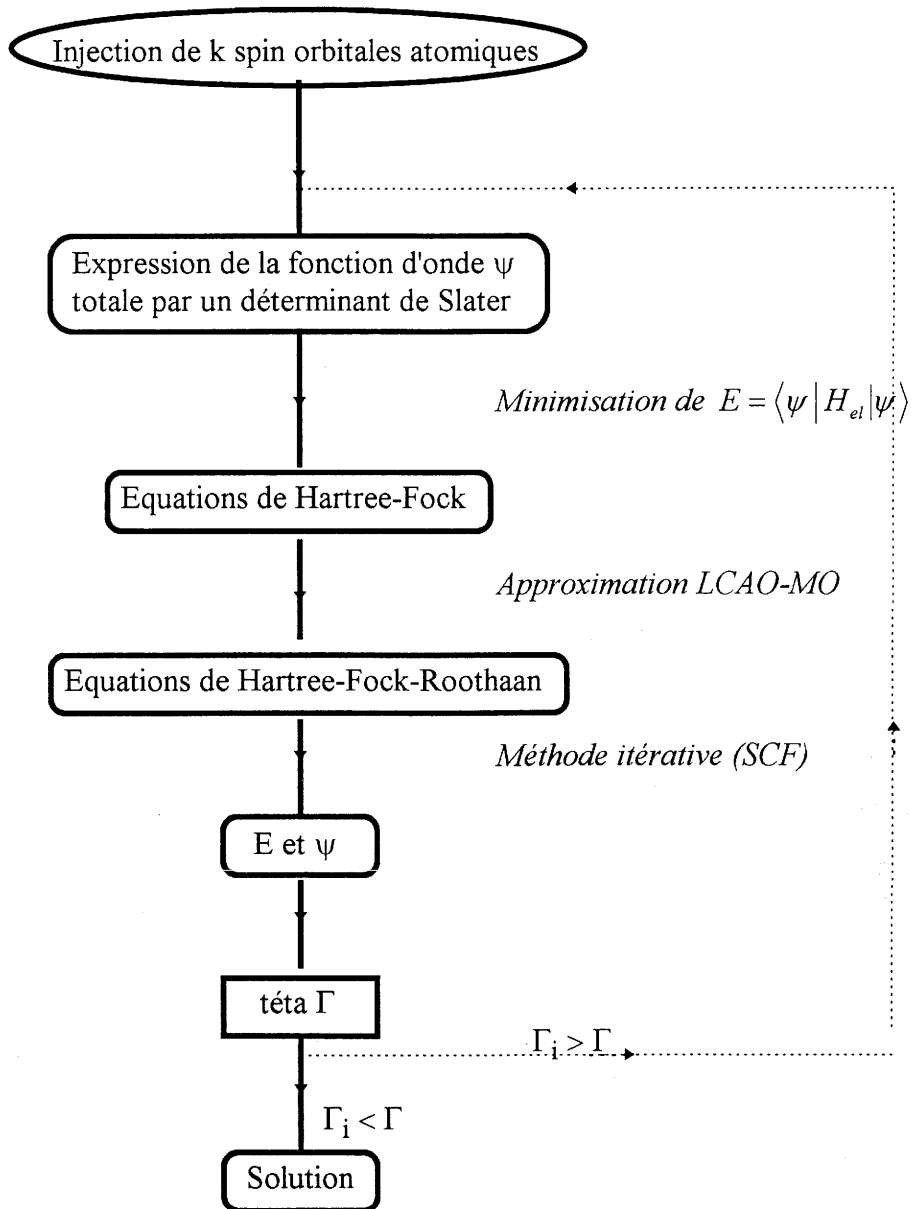


fig V-10 Processus de calcul Hartree-Fock-Roothaan

Les équations de Roothaan se déduisent de V-31 en multipliant à gauche par le bras $\langle \phi_\mu |$. On obtient donc :

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$$

où $F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | F | \phi_\nu \rangle$ représente l'élément de matrice de l'opérateur de Hartree-Fock
 et $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques ϕ_μ et ϕ_ν

La condition d'orthonormalisation des différentes orbitales moléculaires s'exprime alors:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

En notation matricielle, les équations de Roothaan peuvent s'écrire :

$$[F][c] = [S][c][\epsilon] \quad \text{où la matrice } [\epsilon] \text{ est diagonale}$$

Ce système de k équations admet comme solutions ϵ_i non toutes nulles, celles vérifiant les équations : $\det (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$. Parmi les k solutions φ_i de ces équations, les orbitales occupées permettent d'écrire la fonction d'onde multiélectronique et de calculer l'énergie totale du système. Ce type de calcul nécessite l'utilisation de la méthode itérative SCF car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ de l'opérateur de Fock sont calculés à l'aide de coefficients $c_{\nu i}$ inconnus au début du calcul. La procédure de calcul adoptée pour obtenir les orbitales moléculaires est résumée à la figure V-10. Il faut noter que seules les orbitales occupées ont un sens physique. Les autres solutions sont souvent appelées orbitales virtuelles.

Bases d'orbitales atomiques

Le choix de la base est la clef de voûte du processus de calcul ab initio.

Tout d'abord se pose le critère de faisabilité. Les intégrations intervenant dans les calculs peuvent s'avérer délicates et nombreuses, l'utilisation des orbitales de Slater (V-32), décrivant pourtant bien les fonctions d'onde atomiques, est peu adaptée :

$$S_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \text{V-32}$$

En effet, la partie radiale rend le calcul des intégrales multicentriques du type V-26 et V-27 (termes biélectroniques) difficiles et donc coûteux en heures de calcul. La méthode classiquement utilisée est de développer la fonction radiale $\exp(-\xi r)$ sur une base de fonctions gaussiennes du type $\exp(-\alpha r^2)$. En effet le produit de deux gaussiennes centrées sur deux

régions de l'espace a la propriété d'être équivalent à une gaussienne unique. Les intégrales telles que V-26 et V-27 se ramèneront donc à des intégrales **monocentriques**.

La partie radiale s'écrira alors :

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{i=1}^q a_i G_i(x, y, z, \alpha_i) \quad \text{avec } G_i(x, y, z, \alpha_i) = N x^k y^l z^m \exp(\alpha_i r^2)$$

(a_i : coefficient ; α_i : exposant ; k, l, m : entiers)

$$k + l + m = 0 \quad \text{orbitale de type s}$$

$$k + l + m = 1 \quad \text{orbitale de type p}$$

$$k + l + m = 2 \quad \text{orbitale de type d}$$

Les fonctions de type s et p ont les mêmes propriétés de symétrie que les fonctions d'onde de Slater. Par contre les fonctions d sont au nombre de 6, elles doivent être combinées entre elles pour représenter les 5 orbitales d réelles. Dans la plupart des cas, certains coefficients a_i sont fixés afin de simplifier les calculs, les fonctions obtenues sont appelées **fonctions contractées**.

Les fonctions gaussiennes décrivent relativement bien les densités électroniques loin du noyau et sont donc adaptées à la description des liaisons chimiques. Le mauvais accord avec les orbitales de Slater pour des distances proches du noyau affecte la valeur de l'énergie, essentiellement en faussant l'énergie potentielle électron noyau et demande une extension maximale de la base.

Il faut donc sélectionner une base suffisamment étendue afin de décrire le système moléculaire. Cette base peut ne pas être la meilleure pour la description des orbitales atomiques. Elle doit être adaptée à ce que l'on désire étudier, en l'occurrence ici la polarisabilité et doit permettre de conserver des temps de calcul raisonnables. En effet, le nombre des intégrales biélectroniques croît comme la puissance quatre des orbitales atomiques. **Un compromis doit être trouvé entre une base suffisamment étendue qui décrive au mieux le système (minimisation de l'énergie) et qui permette compte tenu des moyens techniques d'effectuer les calculs.**

Citons deux types d'orbitales couramment utilisés. Pour des calculs où la précision n'est pas recherchée, chaque orbitale de type Slater (STO) peut être représentée par une combinaison de trois gaussiennes. Cette base prend le nom de STO-3G. Une base plus étendue telle que n-31G est constituée de la contraction de n gaussiennes pour décrire les couches internes et de celle de 3 gaussiennes pour les couches externes plus une gaussienne isolée (cf. tableau V-7)

atome de carbone		
	α	a
1s	486.9669	0.017726
	73.3711	0.123780
	16.4135	0.433875
	4.3450	0.561504
2s	8.673525	-0.121384
	2.096619	-0.227339
	0.604651	1.185174
2p	0.696709	1.000000
	8.673525	0.063545
	2.096619	0.298268
	0.604651	0.762103
	0.696709	1.000000

tableau V-7 Base 4-31G du carbone

Dans certains cas où les orbitales de coeur n'interviennent pas ou très peu dans la liaison chimique (atome lourd), le théoricien les représente par un potentiel appelé pseudopotentiel (Goddard 1967).

V.2.4. Limitation du calcul Hartree-Fock

La méthode de calcul Hartree Fock présente des imperfections intrinsèques. Tout d'abord le développement de la base n'étant pas infini (relation V-30) la limite dite de Hartree Fock n'est jamais atteinte.

D'autre part les fonctions multiélectroniques sont développées sur une base d'orbitales moléculaires orthogonales et monoélectroniques (approximation orbitale) et par conséquent ne prennent pas en compte la corrélation électronique. Deux électrons de spin opposé peuvent se trouver dans la même région de l'espace. Les techniques permettant de prendre en compte ces effets sont difficiles à mettre en oeuvre et demandent des besoins techniques élaborés. La stabilisation en énergie obtenue est faible comparée à l'énergie totale électronique.

Dans notre cas, il ne s'agit pas d'établir les diagrammes d'énergie et de calculer quantitativement les polarisabilités, ce qui constitue un problème en soit de chimie théorique. Notre but est de mettre en évidence des effets qualitatifs à partir d'entités prédéfinies afin de mieux comprendre les phénomènes de polarisabilité et l'hyperpolarisabilité.

V.2.5. Polarisabilité

En ne retenant que la partie linéaire, la relation I-4 permet d'écrire les composantes du moment dipolaire en fonction du champ électrique E dans un repère orthonormé sous la forme:

$$p_i = p_i^{(o)} + \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad \begin{array}{l} p^{(o)} : \text{moment dipolaire permanent} \\ \alpha_{ij} : \text{tenseur de polarisation de rang 2 (matrice 3x3)} \end{array}$$

Les composantes du tenseur de polarisabilité sont calculées par la méthode des perturbations finies (Pople, 1968). La fonction d'onde du système soumise à un champ électrique est obtenue par un calcul de perturbation en introduisant le terme $-\vec{p} \cdot \vec{E}$ dans l'hamiltonien rendant compte de l'interaction du système avec le champ électrique \vec{E} . Cette fonction d'onde est alors calculée pour des valeurs finies de la perturbation.

Sachant que l'énergie E du système peut se développer sous la forme :

$$E(E) = E^{(o)} - \sum_i p_i E_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \alpha_{ij} E_i E_j \quad \text{V-33}$$

Ainsi, à partir du théorème de Hellman-Feynmann appliqué à ce genre de problème, il est possible de définir la polarisabilité par différenciation de l'expression V-33 comme

$$\alpha_{ij} = - \frac{\partial^2 E}{\partial E_j \partial E_i}$$

Les valeurs des composantes du tenseur de polarisabilité sont donc obtenues par estimations de ces dérivées secondes à l'aide de méthodes numériques en choisissant différentes grandeurs finies pour la perturbation. Cette procédure de calcul est limitée à des petites perturbations. Son principal avantage est de demander moins de temps de calcul qu'une véritable dérivation. En effet, il s'agit uniquement de répéter plusieurs fois le calcul Hartree-Fock.

V.2.6. L'oxyde de titane

Les calculs des orbitales moléculaires, comme celui des composantes du tenseur de polarisabilité de ces entités, ont donc été effectués en utilisant la méthode ab initio SCF et en considérant un système à couche fermée (RHF). Le logiciel GAUSSIAN 92 est mis à la disposition des chimistes par IDRIS (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique) (CRAY EC 98 - Orsay).

Pour accomplir cette étude sur l'oxyde de titane, il a donc fallu dans un premier temps se doter de bases d'orbitales atomiques susceptibles de décrire les systèmes que nous voulions étudier. Les différentes entités sont définies à partir de l'analyse structurale des différents verres de titane en tenant compte du fait que les calculs *ab initio* ne sont adaptés qu'à des systèmes comprenant un nombre limité d'atomes (§ IV-2). Elles n'ont pas fait l'objet d'optimisation de géométrie dans la mesure où nous voulons comparer les polarisabilités de clusters prédéfinis par l'analyse structurale.

V.2.6.1 Description de la base utilisée

Les calculs de polarisabilités requièrent une grande souplesse des bases sélectionnées, nous avons choisi d'opter pour des bases peu contractées sachant que les temps de calcul en seraient grandement affectés. La base du titane adoptée est celle publiée par P. Decleva (*Decleva 1994*). Elle est construite à partir des 14s et des 9p optimisées par A. J. H. Wachters (*Wachters 1970*) auxquelles sont rajoutées les 6d de A. K. Rappe (*Rappe 1981*) suivant le schéma de contraction décrit par cet auteur. Une fonction s est ensuite introduite ainsi que trois fonctions p pour décrire les orbitales 4p (dont deux données par Wachter) et une fonction diffuse d ($\alpha = 0.0207$). En effet, la description des orbitales d est difficile et les bases doivent être suffisamment flexibles afin de décrire correctement la liaison chimique avec le ligand. La méthode classiquement utilisée est de rajouter une gaussienne de type d dite diffuse possédant un exposant faible. Celle-ci permet une meilleure description des états de valence (*Decleva 1994*). La base finale peut donc s'écrire comme 15s12p7d.

Les bases pour l'oxygène et pour l'hydrogène sont mises à la disposition de l'utilisateur par le logiciel GAUSSIAN 92. L'orbitale 1s de l'oxygène est décrite par la contraction de 6 gaussiennes. Pour une meilleure description des orbitales externes de valence les orbitales sont moins contractées. L'orbitale 2s est représentée par la contraction de 2 gaussiennes plus 2 isolées. La couche 2p est décrite par la contraction de 6 gaussiennes et de trois isolées. A cette base sont rajoutées deux orbitales isolées de type d. Enfin l'hydrogène est décrit par une base du type 4-31G*, soit 3 gaussiennes contractées et 1 gaussienne isolée pour le niveau 1s plus une orbitale p de polarisation.

Les exposants et les coefficients de toutes ces bases sont reportés dans le tableau V-8.

Ti			O			H		
	α	a		α	a		α	a
s	206082.0	1.000000	s	18050.00	0.000757	s	13.00773400	0.033494604
	31226.80	1.000000		2660.000	0.006066		1.962079420	0.234726953
	7199.320	1.000000		585.7000	0.032782		0.444528953	0.813757326
	2048.750	1.000000		160.9000	0.132609		1.121949156	1.000000000
	670.7900	1.000000		51.16000	0.396839			
	243.6500	1.000000		17.90000	0.542572			
	95.92500	1.000000		17.90000	0.266249			
	39.81010	1.000000		6.639000	0.769828			
	12.22050	1.000000		0.773600	1.000000			
	5.008820	1.000000		0.255800	1.000000			
	1.285690	1.000000						
	0.512806	1.000000						
	0.085576	1.000000						
	0.033302	1.000000						
0.209500	1.000000							
p	1264.700	1.000000	p	49.83000	0.037778	p	1.100000000	1.000000000
	301.2300	1.000000		11.49000	0.245844			
	96.97770	1.000000		3.609000	0.806685			
	36.37270	1.000000		1.321000	1.000000			
	14.78140	1.000000		0.482100	1.000000			
	6.274650	1.000000		0.165100	1.000000			
	2.478780	1.000000						
	1.016180	1.000000						
	0.398162	1.000000						
	0.156000	1.000000						
	0.061100	1.000000						
0.201100	1.000000							
d	28.11000	0.015315	d	1.350000	1.000000			
	7.630000	0.084027		0.450000	1.000000			
	2.528000	0.239297						
	0.854300	0.377445						
	0.267300	1.000000						
	0.074430	1.000000						
	0.020700	1.000000						

tableau V-8 Bases du titane, de l'oxygène et de l'hydrogène utilisées pour les calculs ab initio

V.2.6.2 Description des entités choisies

Afin de décrire au mieux les sites du titane dans nos verres nous nous sommes servis des résultats du paragraphe IV-2. L'analyse structurale des verres de titane révèle plusieurs types de site (tableau V-9) :

<u>VERRES</u>	<u>SITES</u>
<u>borophosphates et phosphates</u>	pyramides à base carrée octaédres réguliers sites octaédriques distordus <i>(alternance de liaisons courtes et longues dans les chaînes type KTP)</i>
<u>silicates</u>	
<u>K₂O-TiO₂-SiO₂</u>	pyramides à base carrée
<u>Na₂O-TiO₂-SiO₂</u>	pyramides à base carrée octaédres
<u>SiO₂-TiO₂</u>	tétraédres octaédres

tableau V-9 Sites présents dans les verres de titane étudiés

Il faut donc considérer quatre types de sites différents : deux sites octaédriques, le premier étant régulier (TiO₆) et le deuxième distordu selon un axe (TiO₆ avec une distorsion axiale), un site pyramidal à base carrée (TiO₅) avec une liaison Ti-O apicale et un site tétraédrique régulier (TiO₄). Les distances Ti-O ainsi que les charges de ces entités sont données dans le tableau V-10.

Les distances titane-oxygène adoptées pour les différents sites sont issues directement des résultats EXAFS des verres étudiés. Les distances Ti-O de l'octaèdre régulier sont choisies à 1.94 Å afin de réaliser par la suite la comparaison avec les résultats du modèle semi-empirique. Pour la pyramide à base carrée comme pour l'octaèdre distordu la distance courte est prise à 1.68 Å et les distances dans le plan équatorial sont maintenues à 1.94 Å. La distance longue de l'octaèdre distordu est fixée à 2.2 Å (proche de celle rencontrée dans le KTP) dans le but de conserver une distance moyenne sur le site de 1.94 Å. Dans le cas du tétraèdre, la distance est donnée par celle obtenue pour le verre SiO₂-TiO₂ (1.8 Å).

Sites	distances Ti-O	entités étudiées	symétrie des entités (sans les atomes d'hydrogène)
TiO ₆	d _{Ti-O*} = 1.94 Å d _{Ti-O**} = 1.94 Å	Ti(OH) ₆ ²⁻	O _h
TiO ₆ distordu	d _{Ti-O**} = 1.68 Å et 2.2 Å d _{Ti-O*} = 1.94 Å	Ti(OH) ₆ ²⁻	D _{4h}
TiO ₅	d _{Ti-O*} = 1.68 Å d _{Ti-O**} = 1.94 Å	TiO(OH) ₄ ²⁻	D _{4h}
TiO ₄	d _{Ti-O} = 1.80 Å	Ti(OH) ₄	T _d

* distance selon l'axe z

** distance dans le plan équatorial

tableau V-10 Distances titane-oxygènes dans les entités étudiées

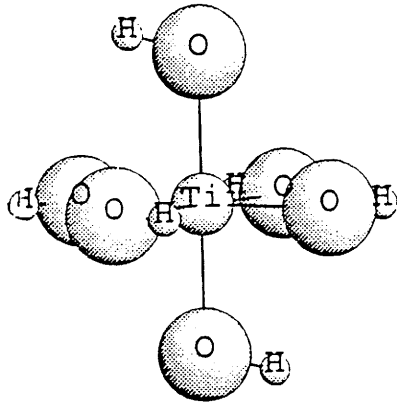
Afin de rendre plus "réalistes" les entités à étudier et de limiter leur charge, des liaisons oxygène-hydrogène antagonistes aux liaisons oxygène-titane ont été introduites avec une distance O-H de 0.95 Å et un angle Ti-O-H de 104.5°. Pour la pyramide à base carrée, afin de rendre compte de la liaison titanyle, aucun hydrogène n'a été lié à l'atome d'oxygène. Notons que les électronégativités du silicium et du phosphore sont très proches de celle de l'hydrogène. Les différentes entités sont présentées à la figure V-11.

V.2.6.3 Validation des orbitales atomiques et des entités sélectionnées

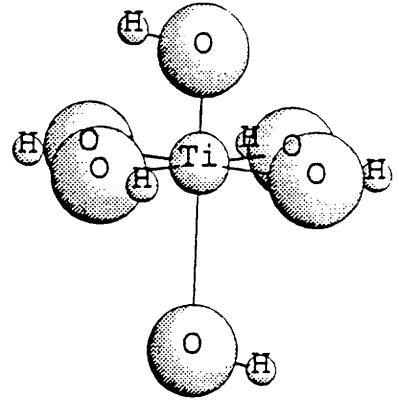
Afin de valider les bases sélectionnées et le réalisme des entités moléculaires choisies, le diagramme d'énergie obtenu pour le site TiO₆ est reporté à la figure V-12.

Les niveaux les plus stables correspondent aux orbitales de coeur, soient les orbitales atomiques de l'anion et du cation trop profondes pour participer à la liaison. Les moins stabilisés sont les orbitales non liantes 2p de l'oxygène. Entre ces deux groupes se situent des orbitales moléculaires essentiellement de type 2p de l'oxygène mais résultant du mélange avec les orbitales 3d, 4s, 4p du titane. Une levée de dégénérescence des orbitales t_{1u} est observée en raison de la présence des liaisons O-H qui rompent la symétrie O_h du site.

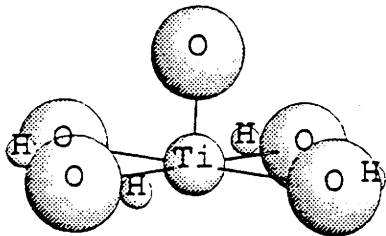
Les résultats des calculs sont reportées dans le tableau V-11.



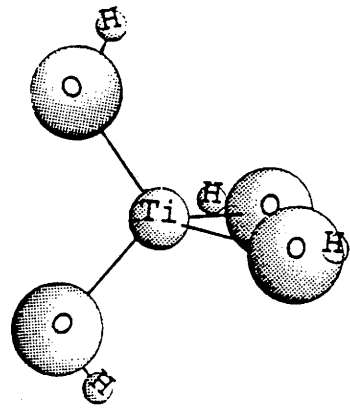
entité Ti(OH)_6^{2-}
géométrie TiO_6



entité Ti(OH)_6^{2-}
géométrie TiO_6 avec
une distorsion axiale



entité TiO(OH)_4^{2-}
géométrie TiO_5



entité Ti(OH)_4
géométrie TiO_4

fig V-11 Entités définies par l'analyse structurale

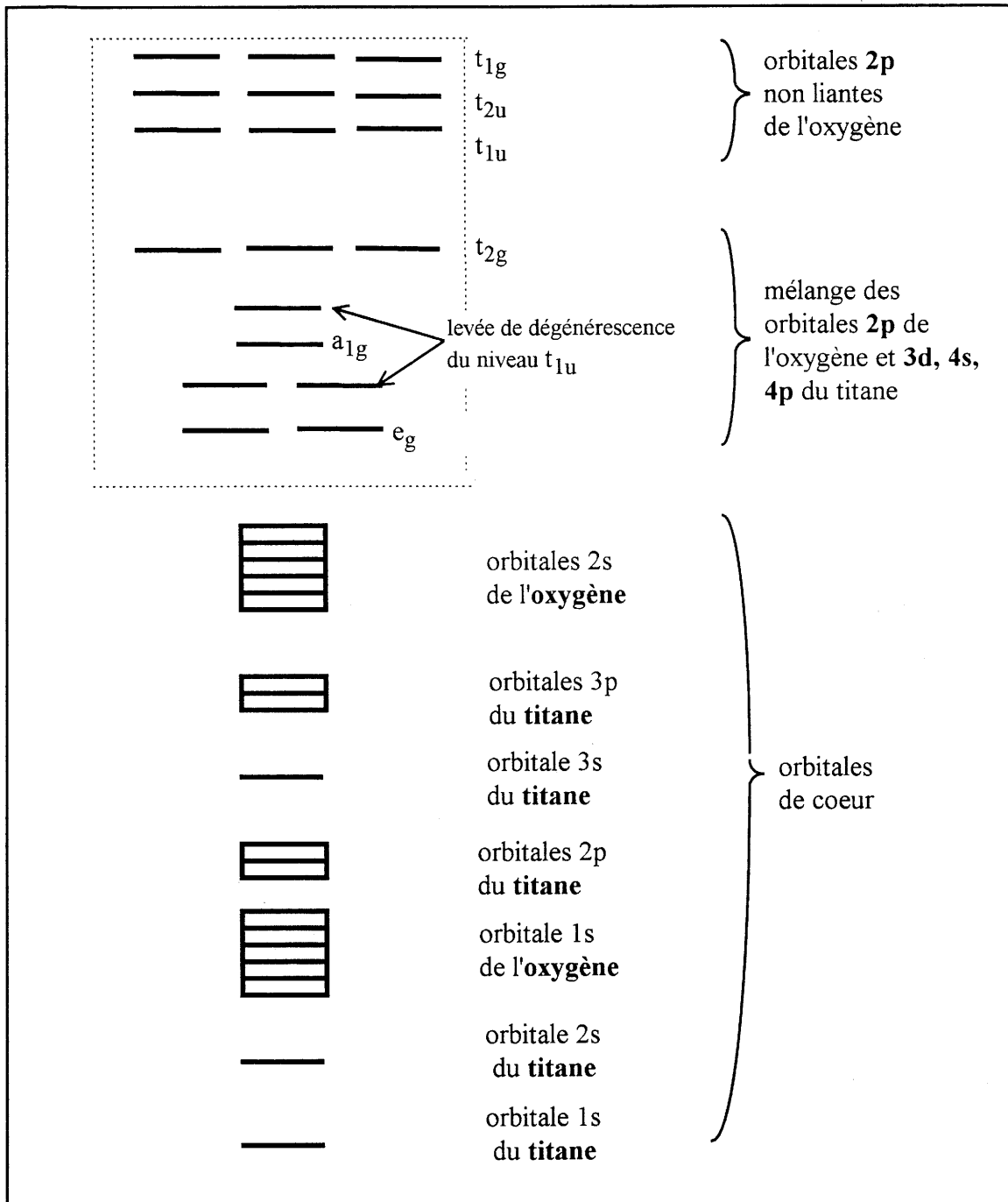


fig V-12 diagramme moléculaire schématique du site TiO_6 (O_h)

Site	$\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ (O_h)	$\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ (D_{4h})	$\text{TiO}(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Ti}(\text{OH})_4$
E(Hartree) (Unité Atomique, u.a.)	-1301.3521	-1301.3147	-1225.1947	-1150.4905
E(eV)	-35461.84	-35460.82	-33386.56	-31350.87

tableau V-11 Energie totale des entités étudiées

Pour les deux entités comparables TiO_6 (O_h) et TiO_6 distordu (D_{4h}), dans la mesure où elles possèdent les mêmes nombres des différents atomes, on constate comme on pouvait s'y attendre une meilleure stabilité de l'octaèdre symétrique par rapport à l'octaèdre distordu pour un site isolé. Ce phénomène est confirmé par l'existence de sites octaédriques isolés réguliers dans des composés tel que $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$. Ces résultats ont été confirmés en augmentant la distance longue jusqu'à 2.8\AA : l'énergie augmente pour atteindre à cette distance -1301.2944 Hartree.

V.2.6.4 Polarisabilité (Fargin 1996)

Les composantes diagonales de la matrice de polarisabilité des différentes entités sont reportées dans le tableau V-12 ainsi que le calcul de la polarisabilité moyenne α_{moy} obtenue par la moyenne arithmétique des composantes diagonales de la matrice :

$$\alpha_{\text{moy}} = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Est également inscrite dans ce tableau la valeur de la polarisabilité moyenne rapportée à une liaison Ti-O par le calcul :

$$\alpha_{\text{Ti-O}} = \alpha_{\text{moy}} / \text{nombre de liaisons Ti-O dans l'entités}$$

Ces valeurs sont reportées en unité atomique et également en unité SI en utilisant la relation :

$$\alpha(\text{u. a.}) = 6.07 \cdot 10^{40} \alpha(\text{SI})$$

La première constatation que l'on peut tirer de l'observation des valeurs de $\alpha_{\text{Ti-O}}$ est qu'elle semble identique aux erreurs de calcul près. Ceci justifie donc notre approche du modèle semi-empirique de Lines. De plus la comparaison de ces valeurs avec celles obtenues par le modèle semi-empirique ($\approx 1,3 \cdot 10^{-40}$) permet de mettre en évidence un écart de 40% qui n'est pas surprenant compte tenu d'une part de l'incertitude sur les paramètres semi-empiriques et d'autre part du fait que les calculs sont réalisés sans interaction de configuration. Ainsi l'hypothèse adoptée selon Lines de considérer une liaison moyenne et de sommer la réponse sur le nombre de liaisons Ti-O semble justifiée. Ces résultats montrent que, comme nous le

suppositions, **la nature du site n'a pas de réelle influence sur la polarisabilité** et conforte plutôt l'hypothèse de l'importance de l'organisation de ceux-ci au sein de la matrice vitreuse. Il se manifesterait alors dans les verres phosphates et borophosphates une situation originale responsable de l'exaltation de l'hyperpolarisabilité.

	α (u. a.)			α_{moy} (u. a.)	α_{TiO} (u. a.)	α_{TiO} (SI)
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}			
TiO ₆ (O _h)	63.3	63.3	61.6	62.7	10.4	1.7 10 ⁻⁴⁰
TiO ₆ (D _{4h})	62.5	62.5	60.4	61.8	10.3	1.7 10 ⁻⁴⁰
TiO ₅	55.1	55.1	58.0	56.1	11.2	1.8 10 ⁻⁴⁰
TiO ₄	41.6	41.4	40.1	41.0	10.3	1.7 10 ⁻⁴⁰

tableau V-12 Termes de la matrice diagonale de polarisabilité, polarisabilité moyenne par site et polarisabilité moyenne ramenée à une liaison Ti-O

Les résultats *ab initio* apportent cependant une autre information non négligeable. La comparaison des résultats obtenus pour une pyramide à base carrée TiO₅ et un octaèdre distordu TiO₆ montre que **la polarisabilité n'est pas négligeable en dehors de l'axe de la liaison Ti-O**. En effet, la présence d'une seule liaison Ti-O selon l'axe 4 de la pyramide au lieu de deux dans l'octaèdre affecte les valeurs de polarisabilité dans le plan de la base. Ainsi, l'hypothèse de Lines, considérant que la réponse au champ électrique est essentiellement dirigée selon l'axe de la liaison Ti-O est remise en question.

Le logiciel GAUSSIAN 92 ne permettant pas des calculs pour un grand nombre d'atomes, il a été impossible d'envisager d'étudier des enchaînements de pyramides ou d'octaèdres. Une tentative de calcul sur des chaînes du type Ti-O-Ti-O n'a pas donné de résultats, les densités électroniques dans le plan perpendiculaire à la chaîne n'étant pas réalistes. Cette voie serait cependant intéressante dans la mesure où il serait possible de simuler un environnement dans le plan xy, par exemple en y introduisant des atomes non chargés.

V.2.7. Conclusion

Les calculs ab initio ont donc confirmé l'approche du modèle semi-empirique de Lines pour les verres silicates et les verres borophosphates ne présentant pas des taux trop élevés en titane. Seul le nombre de liaisons Ti-O joue un rôle essentiel dans la réponse en polarisabilité. Ces calculs infirment cependant l'hypothèse selon laquelle la polarisabilité macroscopique est dirigée uniquement dans la direction de l'axe de la liaison.

Les résultats obtenus sont encourageants et montrent que les calculs ab initio, jusqu'à présent surtout utilisés en chimie organique, se révèlent un outil puissant pour comprendre les problèmes de chimie inorganique.

Il serait intéressant de poursuivre l'approche ab initio :

- d'une part en obtenant les susceptibilités non linéaires des entités étudiées
- d'autre part en simulant un enchaînement d'octaèdres réguliers ou avec alternance de liaisons courtes et longues. Le nombre d'atomes étant trop important, des calculs pourraient être entrepris sur une chaîne Ti-O-Ti-O où des atomes neutres simuleraient un environnement dans le plan perpendiculaire à ces chaînes, ce qui permettrait d'estimer la valeur du facteur de champ local.

ANNEXE V : Equation de Hartree-Fock (Rivail, 1989)

L'énergie de l'hamiltonien électronique d'un système multiélectronique à $2n$ électrons décrit par une fonction d'onde ψ sous forme d'un déterminant de Slater construit à partir de $2n$ spin-orbitales χ ($\psi = (2n!)^{-1/2} |\chi_1 \dots \chi_i \chi_j \dots \chi_{2n}|$)

$$E = \sum_i \langle \chi_i(1) | H_c(1) | \chi_i(1) \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j>i} \left[\left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1)\chi_j(2) \right\rangle - \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(2)\chi_j(1) \right\rangle \right]$$

La méthode Hartree-Fock consiste à isoler un minimum de l'énergie en modifiant les spin-orbitales tout en conservant leurs propriétés d'orthonormalisation. On considère que la solution est acquise quand une faible variation de la spin-orbitale n'entraîne pas de variation de E . La modification de la spin-orbitale peut se mettre sous la forme :

$$\chi'_j = \chi_j + \delta_t \chi_t$$

La fonction d'onde modifiée peut alors s'écrire :

$$\psi' = \psi + \delta_t \psi_j^t$$

ψ_j^t est le déterminant de la fonction d'onde ψ du système dans lequel la colonne χ_j a été remplacée par la colonne χ_t . La variation d'énergie δE du système va alors s'écrire :

$$\delta E = 2\delta_t \langle \psi | H | \psi_j^t \rangle$$

La grandeur à minimiser devient donc :

$$F_{jt} = \langle \psi | H | \psi_j^t \rangle$$

soit la condition $F_{ji} = 0$ à respecter

avec

$$F_{ji} = \langle \chi_j(1) | H_c(1) | \chi_i(1) \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \left[\left\langle \chi_j(1)\chi_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1)\chi_j(2) \right\rangle - \left\langle \chi_j(1)\chi_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1)\chi_i(2) \right\rangle \right]$$

F_{ji} est donc l'élément de matrice sur la base des spin-orbitales de l'opérateur de Hartree-Fock F . La condition pour que cette condition soit réalisée est que les spin-orbitales soient fonctions propres de cet opérateur. Ainsi les équations canoniques de Hartree-Fock $F\chi_k = \epsilon_k\chi_k$ permettent d'obtenir un ensemble de fonctions pour lesquelles le déterminant de Slater approche le mieux la fonction d'onde du système.

Références du chapitre V

Adair R., Chase L. L., Payne S. A.
Phys. Rev. B, 39, 5, 3337, 1989.

Boling N. L., Glass A. J., Owyong A.
IEEE J. Quantum Electron., QRE-14, 601, 1978.

Le Boiteux S., Segonds P., Sarger L., Cardinal T., Duchesne C., Fargin E., Le Flem G.
Accepté au J. Applied Phys.

Cardinal T., Fargin E., Le Luyer Y., Le Flem G., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Adamietz F., Ducasse A.
Nuclear Instruments and Methods B97, 169, 1995.

Duchesne C.
Thèse, Université Bordeaux I, 1993.

Decleva P., Fronzoni G., Lisini A., Stener M.
Chem. Phys., 186, 1, 1994.

Fargin E., Berthereau A., Cardinal T., Le Flem G., Ducasse L., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Ducasse A.
J Non-Cryst. Solids, 203, 96, 1996.

Goddard III W. A.
Phys. Rev., 157, 81, 1967.

Johnson M. D., Subbaswamy K. R., Senatore G.
Phys. Rev. B, 36, 9202, 1987.

Levine I. N.
dans "Quantum Chemistry" 3ème édition, édité par Allyn et Bacon (1983) ISBN 0-205-07793-5

Lines M. E.
Phys Rev. B, 41, 6, 3372, 1990.
Phys Rev. B, 41, 6, 3383, 1990.

Lines M. E.
Phys Rev. B, 43, 14, 11978, 1991.

Pople J. A., McIver J. W., Ostlund N. S.
J. Chem. Phys., 49, 7, 2960, 1968.

Rappe A. K., Smedley T. A., Goddard W. A.
J. Phys. Chem., 85, 2607, 1981.

Rivail J. L.
dans "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes" édité par InterEditions : Editions du CNRS
(1989) ISBN 2-222-039851

Vogel E. M., Kosinsky S. G., Krol D. M., Jackel J. L., Friberg S. R., Oliver M. K., Powers J. D.
J. Non-Cryst. Solids, 107, 244, 1989.

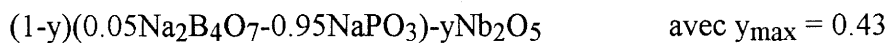
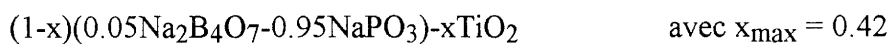
Wachters A. J. H.
J. Chem. Phys., 52, 3, 1033, 1970

CONCLUSION

Ce travail avait pour objet l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires en vue de leur intégration dans des systèmes optiques. Ces milieux devaient présenter une variation de leur indice de réfraction importante avec la puissance d'un faisceau lumineux incident (effet kerr optique).

Le cahier des charges que nous nous étions fixé était d'obtenir **un verre ayant une susceptibilité de troisième ordre aussi élevée que possible pour ce type de matériau tout en ayant dans le proche infra-rouge ($\cong 1.5 \mu\text{m}$) une bonne qualité optique et un temps de réponse très court ($\cong 10^{-15}$ s)**. Les deux dernières caractéristiques imposaient l'étude de phénomènes hors résonance, donc d'amplitude relativement faible.

A la suite d'une étude bibliographique notre choix s'est porté sur des verres borophosphates de titane ou de niobium de composition :



Notre démarche, qui a été de sélectionner des oxydes possédant des indices non linéaires élevés, en l'occurrence TiO_2 et Nb_2O_5 , et de les introduire dans une matrice présentant une bonne vitrification et une bonne qualité optique a donné des résultats concluants :

- Le choix de la matrice borophosphate nous a permis l'introduction de quantités plus élevées de TiO_2 et de Nb_2O_5 que dans les matrices phosphates ou silicates et ceci dans un verre élaboré par trempe conventionnelle.
- Les caractéristiques thermiques de ces verres montrent une bonne "stabilité" vitreuse. Ils présentent un écart entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation supérieur à 70°C dans le cas du titane et largement supérieur à 100°C pour le niobium pour des taux comparables de 30% de TiO_2 ou Nb_2O_5 .
- Les verres possèdent des qualités optiques intéressantes. Les **susceptibilités non linéaires élevées égalent celles de verres commerciaux réputés non linéaires tout en ayant une qualité optique nettement supérieure, ce qui leur octroie un meilleur facteur de mérite.**

L'examen des non linéarités mesurées sur les verres borophosphates de titane ou de niobium a permis de mettre en évidence deux faits :

- D'une part l'oxyde de titane est plus efficace du point de vue des propriétés non linéaires que l'oxyde de niobium. Cependant, le caractère plus formateur de verre de Nb_2O_5 autorise son introduction en plus forte concentration, ce qui compense largement sa différence d'efficacité (60.1% molaire de $\text{NbO}_{5/2}$ pour 42.2% molaire de TiO_2).
- D'autre part, **les valeurs de susceptibilités non linéaires mesurées montre dans les deux cas une exaltation de la non linéarité pour des taux élevés en ions de transition introduits.** Ce résultat présente une originalité dans la mesure où il n'est pas observé dans les matrices silicates pour des concentrations en Ti ou Nb équivalentes.

L'étude structurale a été réalisée en recoupant les résultats obtenus par absorption X au seuil K du titane et du niobium et par spectrométrie Raman. Elle a permis de montrer comment l'ion de transition s'insère dans la matrice selon sa concentration. De plus, cette étude, ayant été menée en parallèle avec celle de verres silicates, a mis en évidence des agencements différents de sites métalliques dans les différentes matrices.

Verres de titane

- **Dans les borophosphates de titane, l'ion de transition occupe pour des faibles concentrations des sites pyramidaux à base carrée et des octaèdres isolés. Puis, lorsque la concentration en titane augmente la proportion de pyramides à base carrée s'accroît en formant des enchaînements Ti-O-Ti-O avec alternance de liaisons courtes et longues.**
- **Dans le cas des verres silicates de titane, les verres présentent en général des sites octaédriques et des sites pyramidaux à base carrée, mais cette fois la proportion des derniers sites est nettement prépondérante. Ils présentent également des enchaînements Ti-O-Ti-O qui correspondent, en revanche, à la mise en commun des sommets des plans de base.**

Verres de niobium

- Dans les verres borophosphates de niobium, l'ion de transition occupe pour de faibles concentrations des octaèdres isolés et très distordus. L'accroissement de la proportion de Nb_2O_5 se traduit par l'augmentation de la dimensionnalité du réseau niobium-oxygène. Conjointement, on observe la présence de sites octaédriques de moins en moins distordus.
- Dans le cas des verres silicates de niobium l'analyse structurale n'indique pas la présence d'un réseau NbO_6 tridimensionnel contrairement à ce qui est observé dans les verres borophosphates.

Sur la base de ces éléments structuraux deux types d'approches ont été envisagés pour comprendre la réponse optique des différents matériaux étudiés.

- Une approche semi-empirique se proposant de prendre en compte la réponse de l'orbitale de liaison métal ligand à une perturbation par un champ électrique.
- Une approche ab initio dans le cas du titane fondée sur l'étude des d'entités TiO_n représentant les types de sites observés dans les verres, permettant de confirmer l'existence d'une polarisabilité moyenne par liaison Ti-O, indépendante de la nature du site.

Le modèle semi-empirique suppose la sommation des polarisabilités de la matrice et des liaisons Ti-O ou Nb-O pour chaque oxyde introduit. Il rend bien compte de la polarisabilité observée pour tous les matériaux, ce qui constitue une validation. D'autre part, **l'accord obtenu entre hyperpolarisabilités théoriques et expérimentales pour les verres silicates de niobium ou de titane et des verres borophosphates faiblement concentrés en ion de transition (<35%) est également bon.**

Le modèle, en revanche, ne permet pas de décrire l'exaltation de la non linéarité observée pour des concentrations élevées en Ti ou Nb dans les verres borophosphates sans la connaissance du facteur de champ local. Celui-ci traduit l'effet d'écran que subit le

champ électrique au niveau local par les dipôles voisins formés des autres liaisons Ti-O ou Nb-O.

L'approche ab initio justifie l'hypothèse de sommation des liaisons Ti-O sur un même site, et valide le modèle de Lines pour des concentrations faibles en TiO₂ ou Nb₂O₅.

Les éléments structuraux, les mesures expérimentales et des investigations théoriques, permettent donc de dégager les enseignements suivants :

Dans le cas des verres borophosphates de titane des enchaînements Ti-O-Ti-O engageant les liaisons courtes Ti-O, comme ceux que l'on trouve dans le composé K(TiO)PO₄, se forment corrélativement à une exaltation de la non linéarité.

Dans le cas des verres borophosphates de niobium, l'exaltation observée coïncide avec l'organisation d'un réseau Nb-O tridimensionnel.

Les qualités des matériaux étudiés durant cette thèse sont jugés suffisantes pour mener actuellement deux études pour la réalisation de guides d'onde :

- Le fibrage pour la propagation soliton
- L'échange d'ions pour la mise au point de guides planaires en vue de la réalisation d'un commutateur optique.

Un autre programme de recherche en optique non linéaire est mené par le CPMOH et l'ICMCB sur des verres borophosphates de titane ou de niobium concernant la génération de seconde harmonique par une procédure de poling.

