



HAL
open science

Non-linéarité optique au sein des matériaux oxydes inorganiques (tellurites, borophosphate de niobium) et d'échantillons biologiques

Zakaniaina Rajaofara

► **To cite this version:**

Zakaniaina Rajaofara. Non-linéarité optique au sein des matériaux oxydes inorganiques (tellurites, borophosphate de niobium) et d'échantillons biologiques. Optique / photonique. Université de Limoges, 2021. Français. NNT : 2021LIMO0028 . tel-03244486

HAL Id: tel-03244486

<https://theses.hal.science/tel-03244486v1>

Submitted on 1 Jun 2021

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

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

Université de Limoges

ED 609 – Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)
Faculté des Sciences et Techniques – Institut de Recherche XLIM – Institut de Recherche
IRCER

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique

Présentée et soutenue par

Lova Rajaofara

le 19 Mars 2021

**Non-linéarité optique au sein des matériaux oxydes inorganiques
(tellurites, borophosphate de niobium) et d'échantillons biologiques**

Thèse dirigée par Vincent Couderc, Philippe Leproux et Jean-René Duclère

JURY

Rapporteurs

M. CARDINAL Thierry Directeur de recherche CNRS – ICMCB – Université de Bordeaux
M. SMEKTALA Frédéric Professeur – ICB – Université de Bourgogne

Examineurs

M. DUSSAUZE Marc Chargé de recherche CNRS – ISM – Université de Bordeaux
M. COUDERC Vincent Directeur de recherche CNRS – XLIM – Université de Limoges
M. LEPROUX Philippe Maître de Conférences – XLIM – Université de Limoges
M. DUCLÈRE Jean-René Professeur – IRCER – Université de Limoges

Cette création est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons
Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0
International.

Disponible en ligne: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>



*«Il est un air pour qui je donnerais
Tout Rossini, tout Mozart et tout Weber,
Un air très-vieux, languissant et funèbre,
Qui pour moi seul a des charmes secrets.»*

Fantaisie de Gérard de Nerval

À neny Lydia,

Remerciements

Table des Matières

Table des figures	vii
Liste des tableaux	xii
Liste des acronymes	xiii
Liste des constantes	xiv
Introduction générale	1
1 Non-linéarité optique dans les matériaux	5
1.1 Polarisations et susceptibilités non linéaires	6
1.2 Expressions des susceptibilités	8
1.2.1 Susceptibilité du premier ordre : indice de réfraction et coefficient d'absorption	11
1.2.2 Susceptibilité non linéaire du second ordre	14
1.2.3 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre	16
1.2.4 Considérations de symétrie du matériau	17
1.3 Quelques phénomènes d'optique non linéaire	18
1.3.1 Effets non linéaires du second ordre	20
1.3.2 Effets non linéaires du troisième ordre	24
1.3.3 Non-linéarité électronique et vibrationnelle	29
1.4 Quelques méthodes de caractérisation des non-linéarités optiques	30
1.4.1 Mesure d'indice et absorption non linéaires par la technique du z-scan	30
1.4.2 Mesure d'indice non linéaire par élargissement spectral	34
1.4.3 Mesure de la susceptibilité d'ordre trois par THG	35
1.4.4 Mesure de la susceptibilité d'ordre trois par méthodes interférométriques	37
Bibliographie	39
2 Mesure d'indice non linéaire par spectroscopie CARS large bande	41
2.1 Principe du M-CARS	42
2.1.1 Origine physique du processus CARS	43

2.1.2	Bruit de fond non résonant	46
2.1.3	CARS multipléxé en longueur d'onde (M-CARS)	48
2.1.4	Inconvénients du système CARS multiplex à fibre optique non linéaires	48
2.2	Mesure de l'indice non linéaire d'un monocristal de paratellurite par expéri- ence M-CARS	49
2.2.1	Dispositif expérimental du M-CARS en configuration de transmission	50
2.2.2	L'échantillon de monocristal de paratellurite	52
2.2.3	Résultats	53
	Bibliographie	63
3	Cartographie des non-linéarités d'ordre deux et trois de verre polé par spectroscopie CARS large bande	67
3.1	Généralités sur le poling	68
3.1.1	Poling optique	69
3.1.2	Poling thermique	70
3.1.3	Inscription d'une non-linéarité du second ordre par ionisation de gaz «Corona poling»	72
3.2	Périodisation du poling thermique et accord des vitesses de phase	72
3.3	Micropoling thermique du verre de borophosphate de niobium	72
3.4	Résultats	77
	Bibliographie	88
4	Cartographie de la non-linéarité d'ordre trois d'échantillons biologiques par spectroscopie CARS large bande	93
4.1	Imagerie M-CARS de cellules fixées dans la zone CH	96
4.2	Imagerie M-CARS de cellules fixées dans la zone blanche	100
4.3	Extraction des contributions CH ₂ et CH ₃ par traitement numérique de l'image issue de la zone blanche	108
	Bibliographie	111
	Conclusion générale	113
	Publications	116
A	Annexes	119
A.1	Principe de calcul des susceptibilités et polarisations non linéaires par le modèle quantique	120
A.1.1	Équation de Bloch optique	121
A.1.2	Polarisation linéaire	125
A.1.3	Polarisation du second ordre	125

A.1.4	Polarisations d'ordres supérieurs	129
A.2	Mécanisme de génération de supercontinuum dans une fibre à cristal photonique	130
A.2.1	Dispersion chromatique	130
A.2.2	Effets non linéaires	131
A.2.3	Processus de génération de SC	133
A.3	Calcul de l'expression du champ anti-Stokes généré par le processus CARS et de son intensité	134
A.4	Principe de la méthode d'entropie maximum (MEM)	136
	Bibliographie	139

Table des Figures

1.1	Modèle masse-ressort décrivant l'interaction entre un électron et son noyau. La raideur K du ressort illustre la force de rappel électrostatique subie par le nuage électronique.	10
1.2	Représentation graphique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité linéaire $\chi_{xx}^{(1)}$ en fonction de la fréquence ω , autour de la fréquence de résonance ω_0 du milieu.	13
1.3	Schéma illustrant le processus non linéaire de doublage de fréquence dans un milieu possédant une non-linéarité d'ordre 2 et mettant en évidence l'apparition d'une nouvelle fréquence $2\omega_1$, double de celle qui est incidente ω_1	21
1.4	Évolution de l'intensité de l'onde à $2\omega_1$ dans le cadre du processus de doublage de fréquence en régime de faible conversion. La courbe rouge correspond au cas où l'accord de phase est vérifié ($\Delta k = 0$) et la courbe noire correspond à celui où il y a désaccord de phase ($\Delta k \neq 0$).	22
1.5	Schémas illustrant (a) une somme de fréquences et (b) une différence de fréquences, deux processus de mélange à trois ondes.	23
1.6	Diagrammes énergétiques correspondant aux processus Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes entre l'état vibrationnel fondamental $ v_i\rangle$ et l'état vibrationnel excité $ v_f\rangle$	28
1.7	Dispositif expérimental d'une expérience de z-scan. Légende : LS, lame séparatrice; D1, détecteur 1; L, lentille convergente; F, fente; Échant., échantillon; D2, détecteur 2.	31
1.8	Allure de la transmittance T en fonction de la longueur z dans une expérience de z-scan pour deux signes n_{nl} opposés (a) en l'absence d'absorption non linéaire et (b) en présence d'absorption non linéaire pour une fermeture donnée du diaphragme.	32
1.9	Allure de la transmission T en fonction de la longueur z dans une expérience de z-scan en présence d'absorption non linéaire avec un diaphragme totalement ouvert.	33
1.10	Spectre du champ $\mathcal{E}_1(z, t)$ en entrée ($z = 0$) et en sortie ($z = L$) de l'échantillon mettant en évidence l'effet d'élargissement spectral induit par la non-linéarité du milieu, pour une phase non linéaire maximale $\varphi_{nl}(L) = 3\pi$	35

2.1	Diagramme énergétique correspondant au processus CARS mettant en évidence un mélange résonant à quatre ondes entre un état fondamental $ v_i\rangle$ et un état vibrationnel excité $ v_f\rangle$	45
2.2	Représentation de la géométrie non colinéaire avec les vecteurs d'onde des champs mis en jeu pour satisfaire la condition d'accord de phase du processus CARS.	45
2.3	Diagrammes énergétiques correspondant aux processus de mélange paramétrique non résonant à quatre ondes à l'origine du NRB.	46
2.4	Dispositif expérimental d'une expérience M-CARS en géométrie de transmission. Légende : $\lambda/2$, lame demi-onde, PGT, polariseur Glan-Taylor; L, lentille convergente; PCF, fibre à cristal photonique; MP, miroir parabolique; LP, filtre passe-haut; M, miroir; MD, miroir dichroïque notch; O1, objectif d'excitation; O2, objectif de collimation; Échant., échantillon; Spectro., spectromètre.	50
2.5	Spectre de l'onde Stokes mesuré après le filtre passe-haut 1050 nm, couvrant une bande spectrale entre 1100 nm et 1600 nm.	51
2.6	(a) Mise en évidence du disphénoïde TeO_4 et (b) Projection de la structure du $\text{TeO}_2 - \alpha$ dans le plan (a, b) : la maille est mise en évidence par les traits pointillés. (c) Représentation en perspective de la maille du $\text{TeO}_2 - \alpha$ (tiré du manuscrit de thèse de Nabil BARKAINE [18]).	52
2.7	(a) Photographie du cristal du $\text{TeO}_2 - \alpha$ monté sur une platine de rotation et (b) sa représentation schématique mettant en évidence les directions a, b et c par rapport au référentiel (x, y, z)	53
2.8	Spectre M-CARS brut du $\text{TeO}_2 - \alpha$ dans l'orientation initiale $\theta = 0^\circ$. Le mode à 644 cm^{-1} observé correspond à la vibration d'étirement symétrique des liaisons Te-O de l'atome de tellure au centre du disphénoïde TeO_4 avec la paire d'atomes d'oxygène équatoriaux. La partie du spectre détournée en pointillé ($1000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$) représente le NRB.	54
2.9	Spectres M-CARS normalisés du $\text{TeO}_2 - \alpha$ pour différentes orientations θ	55
2.10	(a) Comparaison de $\sqrt{I_{aS}}$ du $\text{TeO}_2 - \alpha$, du SiO_2 et du SF57 sur une échelle logarithmique où les rapports entre les niveaux moyens des NRB des trois échantillons sont affichés. (b) Zoom sur les courbes du SiO_2 et du SF57.	57
2.11	Variation de l'indice non linéaire du $\text{TeO}_2 - \alpha$ dans son plan (a, b) mesuré par (a) M-CARS et (b) z-scan. Les courbes rouges correspondent à une modélisation des points expérimentaux par une loi sinusoidale et les traits pointillés mettent évidence les positions θ_m des minima de n_{nl}	59
2.12	Illustration de l'activité optique du $\text{TeO}_2 - \alpha$ provoquant la dextro rotation du champ incident $\vec{\mathbf{E}}_p$ d'une quantité ρ_e résultant en un champ émergent $\vec{\mathbf{E}}_p^{(out)}$	60

3.1	Schéma de principe du processus de poling thermique sur une lame de verre où l'anode et la cathode sont placées de part et d'autre de celle-ci pour appliquer la tension V_{DC} . Le tout est chauffé par une plaque chauffante à une température ne dépassant pas la température de transition vitreuse T_g .	71
3.2	Description schématique du processus de micropoling thermique de la lame de verre de BPN42.	73
3.3	Topologie du BPN42 après le traitement du micropoling observée à l'AFM. Les zones polées de $3 \mu\text{m}$ de large chacune correspondent à l'emplacement d'une anode lors du traitement. Elles sont espacées de $5 \mu\text{m}$. Il s'agit de l'échantillon micropolé sur lequel toutes les caractérisations non linéaires multimodales ont été réalisées.	74
3.4	Spectres Raman normalisés du BPN42 dans les zones polées et non polées, obtenus avec un dispositif micro-Raman HR800, Horiba Jobin Yvon avec une source d'excitation CW à 532 nm. (Courbe tirée de [30]).	75
3.5	Différence des intensités Raman normalisées relevées sur le BPN42 dans les deux types de zones. Les bandes bleue, rouge et verte mettent en évidence les principaux changements spectraux s'effectuant lors du micropoling. (Courbe tirée de [30]).	76
3.6	Spectres Raman normalisés de l'échantillon de BPN42 dans les zones polées et non polées, obtenus avec un dispositif micro-Raman Labram HR Evolution avec une source d'excitation CW à 632 nm et un objectif 60x Olympus UPlanSApo.	77
3.7	Spectres M-CARS normalisés l'échantillon de BPN42 mesurés dans les zones polées et non polées.	78
3.8	Spectres M-CARS traitées par la MEM des zones polées et non polées de l'échantillon de BPN42. Le traitement appliqué réduit le bruit de fond non résonant et exalte les modes vibrationnels. Les flèches rouges indiquent les variations d'intensité du spectre de la zone polée par rapport à celui de la zone non polée.	79
3.9	Spectres M-CARS bruts des zones polées et non polées de l'échantillon de BPN42.	80
3.10	(a) Image en lumière blanche au microscope du verre de BPN42 micropolé. La grille verte délimite la surface cartographiée de l'échantillon. Images reconstituées des cartographies M-CARS du verre de BPN42 micropolé dans zones spectrales (b) $500\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ et (c) $1300\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$. Les positions des zones qui ont été en contact avec les anodes (c.-à-d. les zones polées) sont indiquées par les flèches.	81

3.11 (a) Image en lumière blanche au microscope du verre de BPN42 micropolé. La grille verte délimite la surface cartographiée de l'échantillon. (b) Image reconstituée de la cartographie SHG du verre de BPN42 micropolé à 532 nm. Les positions des zones qui ont été en contact avec les anodes (c.-à-d. les zones polées) sont indiquées par les flèches.	83
3.12 Profil d'intensité SHG sur une coupe transversale de l'échantillon. (a) Cartographie SHG de l'échantillon où l'endroit de coupe est indiqué par un trait pointillé et (b) profils d'intensité des signaux SHG expérimental (rouge) et calculés (bleu pour la composante du champ selon x et noir pour z). 84	84
3.13 Répartition des densités volumiques de charges et des champs statiques appliqués sur une coupe transversale de l'échantillon selon x : (a) densité volumique de charges (en C/cm^3); (b) potentiel électrostatique (en V); (c) champ électrique selon x (en V/m); (d) champ électrique selon z (en V/m). 85	85
4.1 Spectres Raman collectés à différentes températures pour une solution d'éthanol avec les différentes zones spectrales. (Spectre tiré de [1]).	95
4.2 Spectre M-CARS brut d'une cellule HEK fixée en prophase dans la zone CH mesuré dans le noyau. Les canaux rouge à 2850 cm^{-1} et vert à 2930 cm^{-1} désignent les signatures vibrationnels du CH_2 et CH_3 respectivement. 96	96
4.3 Spectre M-CARS traité par la MEM d'une cellule HEK fixée en prophase dans la zone CH mesuré dans le noyau. Les canaux rouge à 2850 cm^{-1} et vert à 2930 cm^{-1} désignent les signatures vibrationnels du CH_2 et CH_3 respectivement.	97
4.4 Images de cellules HEK en interphase et mitose marquées et non marquées par DAPI. De gauche à droite : images par microscopie en lumière blanche, images par fluorescence (DAPI), images M-CARS des canaux CH_2 et CH_3 à 2850 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} respectivement, et superposition des images des canaux CH_2 et CH_3 . Barre d'échelle, $5\mu\text{m}$	98
4.5 Images de cellules HEK en mitose. De gauche à droite : images par microscopie en lumière blanche, images par fluorescence (DAPI), images M-CARS des canaux CH_2 et CH_3 à 2850 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} respectivement, et superposition des images des canaux CH_2 et CH_3 . Barre d'échelle, $5\mu\text{m}$. 99	99
4.6 (a) Spectre M-CARS brut d'une cellule HEK fixée en prophase dans la ZB ($1900\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) mesurée dans le noyau et (b) exemples d'images de la cellule enregistrées à différents endroits du spectre (canaux bleus) ainsi que sur l'intégralité de la ZB. BF, image obtenue en lumière blanche. Barre d'échelle, $5\mu\text{m}$	101



4.7	(a) Diagrammes de corrélation d'intensité entre les quatre images issues des quatre canaux bleus de la zone blanche du spectre M-CARS brut et leurs coefficients de corrélation R avec l'image issue de la plage totale de la zone blanche 1900-2500 cm^{-1} : corrélation de l'image (a) à 1920 cm^{-1} , (b) à 2100 cm^{-1} , (c) à 2270 cm^{-1} et (d) à 2465 cm^{-1}	102
4.8	Images d'une cellule HEK en prophase en lumière blanche (BF), celles issues des raies CH_2 et CH_3 et celle issue de toute la zone blanche (1900-2500 cm^{-1}). Barre d'échelle, 5 μm	103
4.9	Évolution du coefficient de corrélation d'intensité R des images issues (a) de la zone blanche brute et (b) de la zone blanche traitée par la MEM avec l'image issue de la raie CH_3 en fonction du décalage Raman.	103
4.10	(a) Spectre M-CARS d'une cellule HEK fixée en prophase traité par la MEM dans la ZB (1900-2500 cm^{-1}) mesuré dans le noyau et (b) exemples d'images de la cellule enregistrées à différents canaux du spectre (canaux bleus) ainsi que sur l'intégralité de la ZB. BF, image obtenue en lumière blanche. Barre d'échelle, 5 μm	104
4.11	Différentes images de cellules HEK en prophase et coefficients de corrélation en intensité entre les différentes images. Barre d'échelle, 5 μm	105
4.12	Analyse de l'image issue de la zone blanche : (a) image constituée des mesures obtenues dans la zone blanche codée entre 0 et 255 niveaux. (b) Images de la zone blanche codées séparément entre 0 et 128 et entre -128 et 0 (en valeur absolue). (c) Images issues des raies CH_3 et au CH_2 . Coefficients de corrélation entre les images issues de la zone blanche et les images issues des signatures CH_2 et au CH_3 . Barre d'échelle, 5 μm	108
A.1	Deux exemples de diagrammes de transitions entre les états intervenant dans la susceptibilité non linéaire d'ordre 2. Les deux diagrammes correspondent aux troisième (a) et huitième (b) termes de l'expression de $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$	128

Liste des Tableaux

1.1	Liste des effets non linéaires du second ordre avec les polarisations complexes et susceptibilités correspondantes.	21
1.2	Les grandeurs et processus correspondant aux parties réelles et imaginaires de $\chi_{NR}^{(3)}$ et $\chi_R^{(3)}$	30
2.1	Valeurs du rapport $\chi_{NR(a,b)}^{(3)}(TeO_2 - \alpha) / \chi_{NR}^{(3)}(SiO_2)$ obtenues par différentes méthodes.	56
2.2	(a) Valeurs des indices de réfraction linéaires n du $TeO_2 - \alpha$, du SiO_2 et du SF57 à une longueur d'onde de $1 \mu m$ obtenues sur Refractiveindex.info [22] et (b) valeurs des n_{nl} obtenues à partir des rapports du tableau 2.1.	58
3.1	Attribution des bandes des spectres Raman du BPN42 aux modes de vibration correspondants.	75

Liste des acronymes

- AFM** – Atomic Force Microscope.
- BPN** – Borophosphate Niobium.
- CARS** – Coherent Anti-Stokes Raman Scattering.
- DFG** – Difference Frequency Generation.
- EOR** – Electro-optic rectification.
- FWM** – Four Wave Mixing.
- GVD** – Group Velocity Dispersion.
- HEK** – Human Embryonic Kidney.
- ITO** – Indium Tin Oxide.
- MEM** – Maximum Entropy Method.
- NBO** – Non-Bridging Oxygens.
- NRB** – Non-Resonant Background.
- PCF** – Photonic-Crystal Fiber.
- PPLN** – Periodically Poled Lithium Niobate.
- QPM** – Quasi-Phase-Matching.
- SC** – Supercontinuum.
- SFG** – Sum Frequency Generation.
- SHG** – Second Harmonic Generation.
- SNR** – Signal-to-Noise Ratio.
- SPM** – Self-Phase Modulation.
- SRS** – Stimulated Raman Scattering.
- SSFS** – Soliton Self Frequency Shift.
- SVEA** – Slowly Varying Enveloppe Approximation.
- THG** – Third Harmonic Generation.
- XPM** – Cross Phase Modulation.

Liste des constantes

- c – Vitesse de la lumière dans le vide – $299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$.
- e – Charge élémentaire – $1,602\,176\,6208 \times 10^{-19}\text{ C}$.
- ϵ_0 – Permittivité du vide – $1/36\pi \times 10^{-9}\text{ A}^{-2}\text{ s}^4\text{ kg}^{-1}\text{ m}^{-3}$.
- h – Constante de Planck – $6,626\,070\,040 \times 10^{-34}\text{ J s}$.
- \hbar – $h/2\pi$ – $1,054\,571\,800 \times 10^{-34}\text{ J s}$.
- m_e – Masse de l'électron – $9,109\,383\,56\text{ kg}$.
- μ_0 – Perméabilité du vide – $4\pi \times 10^{-7}\text{ kg m A}^{-2}\text{ s}^{-2}$.

Introduction générale

Le domaine de l'optique non linéaire voit le jour peu après l'avènement du laser en 1960. Les intensités très élevées des champs électriques des faisceaux laser permettent la mise en évidence de phénomènes nouveaux, autres que ceux connus de l'optique linéaire. La génération de nouvelles longueurs d'onde, mais aussi la structuration locale de la matière grâce à des faisceaux pulsés, permettent de modifier spatialement son indice de réfraction, et cela de manière ultrarapide sur un domaine temporel avoisinant la femtoseconde. Ainsi, une gamme étendue de fonctions peut être inscrite dans les matériaux ce qui permet une miniaturisation à l'extrême de nouveaux composants optiques à forte performance énergétique.

La première observation expérimentale de la génération de nouvelles fréquences a été faite une année après la mise au point du premier laser à rubis. Dans leur article "*Generation of optical harmonics*" paru dans le journal *Physical Review Letters* en août 1961, Peter A. Franken et ses collaborateurs démontrent pour la première fois la génération de second harmonique avec un laser à rubis émettant dans le rouge. À l'aide d'un prisme, Franken observe la génération d'une lumière dans le spectre bleu. Dans les années suivantes, les effets

non linéaires issus des réponses du second et du troisième ordres seront, pour la plupart, expliqués théoriquement. Le mélange de ces mécanismes non linéaires permet également la compensation de certains effets linéaires, comme la dispersion ou la diffraction, et peut donner naissance à des processus extrêmes comme la propagation d'ondes solitoniques.

De nos jours, le formalisme permettant la description quantitative de ces phénomènes est parfaitement connu, mais n'est valable que pour des puissances non extrêmes, où la déplétion de l'onde pompe est généralement limitée. La réponse du matériau est donc décrite par une somme de susceptibilités linéaire et non linéaires dont l'impact diminue avec l'ordre croissant. Il est alors d'une grande importance de pouvoir calculer ou mesurer ces grandeurs afin de parfaitement connaître la réponse des matériaux et de développer plus en avant de nombreuses applications qui s'étendent de l'effet laser aux commutations optiques, en passant par la génération de nouvelles longueurs d'onde.

Les susceptibilités non linéaires sont des paramètres caractéristiques du matériau. Elles dépendent donc de sa constitution atomique et moléculaire, mais aussi de son organisation macroscopique pouvant par exemple engendrer une dépendance des valeurs de ces susceptibilités en fonction de la direction de propagation (biréfringence). Toutes les autres propriétés principales comme l'absorption, la dureté, la transparence, l'impédance (l'indice de réfraction), la conductivité thermique et électrique, etc. dépendent aussi de cette même organisation. Il est donc assez intuitif de penser que toutes ces caractéristiques sont intrinsèquement liées les unes aux autres, comme la dureté d'un matériau (liée à la force des liaisons interatomiques) et la non-linéarité du troisième ordre par exemple. En effet, les matériaux vitreux les plus non linéaires, comme les chalcogénures et les tellurites, sont aussi des matériaux mous avec de faibles températures de transition vitreuse. Toutefois, les relations entre ces caractéristiques peuvent être extrêmement complexes et dépendre d'autres paramètres du matériau. Dans ces conditions, il paraît assez difficile d'obtenir une estimation précise des susceptibilités non linéaires. Actuellement, seules les susceptibilités des trois premiers ordres sont les plus étudiées et font l'objet de recherches systématiques pour obtenir une évaluation de leur amplitude dans une gamme de longueurs d'onde allant de l'UV à l'infrarouge moyen. De ce fait, de nombreuses méthodes de mesure des effets non linéaires sont apparues au fil des années, accompagnant le progrès des

synthèses de matériaux exotiques. Celles-ci sont souvent basées sur des systèmes pompe-sonde séquentiels. La détermination locale des indices non linéaires requiert alors un système complexe mêlant une source laser femtoseconde souvent à basse cadence de répétition, couplée à une détection sensible et un système de balayage récurrent. Cette complexité ne permet pas de faire des cartographies à deux ou trois dimensions de manière rapide et à forte résolution spatiale.

En plus des recherches effectuées sur les méthodes de mesures des non-linéarités optiques, des progrès sont également constatés sur les techniques permettant de les contrôler, comme le marquage optique. La méthode la plus utilisée est le « poling » qui consiste à créer et imprimer une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans un verre, en modifiant localement sa structure moléculaire, et en exploitant sa non-linéarité d'ordre trois. Ainsi, il est possible d'établir un lien entre l'implémentation de la non-linéarité d'ordre deux et la variation observée de la non-linéarité d'ordre trois lors des processus de poling.

Si la détermination de la non-linéarité d'ordre deux est assez simple à obtenir, en mesurant le taux de génération de second harmonique, celle du troisième ordre est plus difficilement accessible à cause de son origine électronique (liée à la capacité de déformation du nuage électronique sous l'excitation d'un champ), mais aussi nucléaire ou vibrationnelle (liée à la polarisabilité de l'édifice atomique constituant le matériau sous l'excitation d'un champ). Dans ces conditions, la séparation de ces deux composantes de la non-linéarité reste un vrai défi et de nombreuses évolutions apparaissent au niveau des méthodes d'analyse des matériaux.

Les travaux rapportés dans le présent manuscrit s'inscrivent donc dans ce cadre, l'objectif premier étant de valider une démarche de métrologie en mettant au point une méthode de mesure et de détermination des paramètres non linéaires notamment d'ordre trois, puis d'appliquer dans un second temps cette méthode à l'imagerie multimodale non linéaire. Ces travaux furent conduits principalement sur divers matériaux oxydes spécifiquement retenus, mais également sur certains échantillons biologiques. Cette thèse se positionne donc entre deux instituts : l'institut XLIM à Limoges au sein duquel les principaux travaux ont été conduits, notamment les expériences de caractérisation

optique, et l'institut de recherche sur les céramiques (IRCER) de Limoges où le choix des matériaux étudiés s'est effectué.

Le premier chapitre du manuscrit fera un bref rappel sur l'origine physique de la non-linéarité optique dans les matériaux avant de lister, de manière non exhaustive, les principaux effets non linéaires que l'on observe en pratique. Ce chapitre introduira d'ores et déjà les notions de composantes électronique et vibrationnelle (ou nucléaire) de la non-linéarité optique, une distinction qui sera assez largement abordée dans la suite du manuscrit. Il se terminera par un état de l'art des techniques de caractérisation des non-linéarités optiques d'ordre trois.

Les chapitres suivants se focaliseront sur l'utilisation de la méthode de diffusion Raman anti-Stokes cohérente, en anglais *Coherent Anti-Stokes Raman Scattering* (CARS) qui présente une caractéristique particulière exploitée dans la majeure partie de ces travaux de thèse : le bruit de fond non résonant ou *Non-Resonant Background* (NRB). Cette spécificité du CARS est généralement écartée dans les applications de spectroscopie vibrationnelle. Dans notre cas nous utiliserons le CARS multiplexé en longueur d'onde (M-CARS, *Multiplex CARS*) pour extraire la composante purement électronique de la non-linéarité d'ordre trois, et cela, sans recourt à des impulsions brèves de type femtoseconde. Cette démonstration, présentée dans le chapitre 2, a été réalisée sur un monocristal de paratellurite et comparée avec les résultats connus et issus de la technique de mesure « z-scan » en régime femtoseconde. Une extension de cette démarche vers une imagerie non linéaire multimodale à haute résolution fera l'objet du chapitre 3. L'étude d'un verre micropolé de borophosphate de niobium dont la microstructure a été imprimée par « poling thermique périodique » permet de valider l'approche. Le chapitre 4 présentera, quant à lui, une démonstration directe sur des cellules de rein embryonnaire humain ou *Human Embryonic Kidney* (HEK). Il sera montré que l'ajout d'une modalité d'imagerie tendant à déterminer la réponse purement électronique d'un échantillon peut être une alternative intéressante pour la microspectroscopie sans marquage.

1

Non-linéarité optique dans les matériaux

Lorsque Peter A. Franken expérimente pour la première fois la génération de second harmonique en 1961 [1] en conséquence directe de l'invention du laser une année auparavant, il met en lumière un phénomène qui résulte de la réponse non linéaire du milieu suite à l'excitation d'un champ électrique intense. Ce comportement non linéaire est modélisé par les équations de Maxwell qui décrivent la propagation de cette onde dans le milieu considéré. Ce chapitre décrira brièvement de manière générale, à partir de ces équations, l'origine de cette réponse non linéaire en introduisant les grandeurs importantes mises en jeu : les polarisations et les susceptibilités non linéaires. Les principaux effets physiques qui en découlent seront ensuite listés et plusieurs techniques de mesure de ces grandeurs seront présentées. En revanche, la description propre aux divers matériaux étudiés lors de cette thèse sera spécifiquement faite au sein de chaque chapitre.

1.1 Polarisation et susceptibilités non linéaires

Une description fondamentale de l'évolution d'une onde électromagnétique caractérisée par ses vecteurs champ électrique $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ et champ magnétique $\vec{\mathbf{H}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ dans un milieu matériel est donnée par les équations de Maxwell qui s'écrivent comme suit, pour

un milieu diélectrique :

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{D}} &= \rho \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{B}} &= 0 \\
 \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}} &= -\frac{\partial \vec{\mathbf{B}}}{\partial t} \\
 \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{H}} &= -\frac{\partial \vec{\mathbf{D}}}{\partial t},
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

où $\vec{\mathbf{r}}$ est le vecteur position, $\vec{\mathbf{D}}$ est le vecteur déplacement électrique tel que $\vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}$ avec $\vec{\mathbf{P}}$ le vecteur polarisation induite qui représente la densité volumique de dipôle induit par l'onde électromagnétique et l'induction magnétique $\vec{\mathbf{B}} = \mu_0 \vec{\mathbf{H}}$. Le vecteur $\vec{\mathbf{P}}$ rend compte de la réponse du milieu vis-à-vis du champ électrique $\vec{\mathbf{E}}$ de cette onde excitatrice. En régime linéaire, l'expression de ses composantes cartésiennes est :

$$P_i(\vec{\mathbf{r}}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^t R_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, t - t') E_j(\vec{\mathbf{r}}, t') dt', \tag{1.2}$$

où $i, j = (x, y, z)$ dans l'espace à trois dimensions. Dans l'expression (1.2), la convention de sommation d'Einstein est appliquée, c'est-à-dire que :

$$R_{ij} E_j = \sum_{j=x,y,z} R_{ij} E_j. \tag{1.3}$$

Comme le montre l'égalité (1.2), la valeur de la polarisation au temps t n'est pas seulement fonction du champ électrique à cet instant t , mais aussi de la somme de toutes les contributions de ce dernier aux temps antérieurs t' . En effet, l'expression de $P_i(\vec{\mathbf{r}}, t)$ tient compte des valeurs de la fonction réponse $R_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ aux temps $t - t'$ lors de l'observation au temps t . Par transformation de Fourier de l'équation (1.2), on obtient l'expression de la polarisation dans le domaine fréquentiel :

$$P_i(\vec{\mathbf{r}}, \omega) = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}, \omega) E_j(\vec{\mathbf{r}}, \omega). \tag{1.4}$$

Nous venons d'introduire ici la **susceptibilité linéaire** du matériau $\chi^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}, \omega)$, un tenseur symétrique de rang 2, étant donné le caractère vectoriel de $\vec{\mathbf{P}}$ et $\vec{\mathbf{E}}$. Le complexe $\chi_{ij}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}, \omega)$ est un élément de ce tenseur, caractérisé par deux propriétés fondamentales :

- $P_i(\vec{\mathbf{r}}, t)$ étant elle-même réelle, $R_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ est nécessairement réelle et d'après les propriétés de la transformation de Fourier : $\chi_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, \omega) = \chi_{ij}^*(\vec{\mathbf{r}}, -\omega)$ où le symbole $*$ désigne le complexe conjugué ;
- la fonction $R_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ étant causale en t , les parties réelles et imaginaires de $\chi_{ij}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}, \omega)$ peuvent être reliées et déterminées par les relations de Kramers-Krönig.

De manière générale, la polarisation à l'ordre n peut s'écrire :

$$P_i^{(n)}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n R_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}(\vec{\mathbf{r}}, t - t_1, t - t_2, \dots, t - t_n) \times E_{i_1}(\vec{\mathbf{r}}, t_1) E_{i_2}(\vec{\mathbf{r}}, t_2) \cdots E_{i_n}(\vec{\mathbf{r}}, t_n), \quad (1.5)$$

avec $n \in \mathbb{N}$. Son écriture dans le domaine fréquentiel donne :

$$P_i^{(n)}(\vec{\mathbf{r}}, \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n) = \epsilon_0 \chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}(\vec{\mathbf{r}}, -(\omega_1 + \cdots + \omega_n); \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \times E_{i_1}(\vec{\mathbf{r}}, \omega_1) E_{i_2}(\vec{\mathbf{r}}, \omega_2) \cdots E_{i_n}(\vec{\mathbf{r}}, \omega_n), \quad (1.6)$$

où le complexe $\chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}$ est un élément de $\chi^{(n)}$, le tenseur **susceptibilité non linéaire d'ordre n** , de rang $n + 1$. Ce tenseur est défini de manière unique si on considère qu'il est invariant par les permutations des couples $(i_1, \omega_1), \dots, (i_n, \omega_n)$, c'est-à-dire les permutations des champs dans l'équation (1.6). Par ailleurs, de même que pour la susceptibilité linéaire, $\chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}(\vec{\mathbf{r}}, \omega_1, \dots, \omega_n) = \chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}(\vec{\mathbf{r}}, -\omega_1, \dots, -\omega_n)^*$. Un cas particulier peut être mentionné où la susceptibilité $\chi^{(n)}$ est indépendante de la fréquence ω c'est-à-dire que $\chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}(\omega_1, \dots, \omega_n) = \chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}$. Cela correspond au cas où l'on est placé loin des fréquences de résonance du matériau et où la réponse du matériau est instantanée, d'où :

$$P_i^{(n)}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \epsilon_0 \chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)} E_{i_1}(\vec{\mathbf{r}}, t) \cdots E_{i_n}(\vec{\mathbf{r}}, t). \quad (1.7)$$

1.2 Expressions des susceptibilités

Maintenant que les polarisations et susceptibilités non linéaires ont été introduites, on verra dans cette section comment elles rendent compte des phénomènes d'optique non linéaire à partir des équations (1.1). Dans la suite du chapitre, pour alléger les notations, la précision sur la dépendance spatiale et temporelle ou fréquentielle des grandeurs sera parfois omise. On notera par exemple $\vec{\mathbf{E}}$ au lieu de $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$.

L'équation de propagation du vecteur champ électrique $\vec{\mathbf{E}}$ d'une onde électromagnétique dans un milieu diélectrique est obtenue à partir des équations (1.1). Elle s'écrit, dans le cas général :

$$\Delta \vec{\mathbf{E}} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{E}}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathbf{E}}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathbf{P}}}{\partial t^2}. \quad (1.8)$$

$\vec{\mathbf{P}}$ étant la polarisation globale du matériau sous l'effet de champ $\vec{\mathbf{E}}$, comprenant la polarisation linéaire et les polarisations non linéaires :

$$\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}^{(1)} + \vec{\mathbf{P}}^{(NL)}. \quad (1.9)$$

$\vec{\mathbf{P}}^{(1)}$ est la polarisation linéaire que l'on a définie avec les équations (1.2) et (1.4), et $\vec{\mathbf{P}}^{(NL)}$ est la polarisation non linéaire totale telle que :

$$\vec{\mathbf{P}}^{(NL)} = \sum_{n=2}^k \vec{\mathbf{P}}^{(n)} = \vec{\mathbf{P}}^{(2)} + \vec{\mathbf{P}}^{(3)} + \dots + \vec{\mathbf{P}}^{(k)}, \quad (1.10)$$

avec $\vec{\mathbf{P}}^{(n)}$ les polarisations non linéaires à l'ordre n définies par les équations (1.5) et (1.6). Comme on l'a vu dans la section précédente, en présence d'un champ faible, l'expression de $\vec{\mathbf{P}}$ est linéaire en fonction de $\vec{\mathbf{E}}$ avec seulement un coefficient de proportionnalité $\chi^{(1)}$. Mais dès lors que l'on a affaire à des valeurs de champ excitateur non négligeables par rapport au champ électrique interatomique, cette approximation linéaire devient invalide et il faut développer l'expression de $\vec{\mathbf{P}}$ en puissance de $\vec{\mathbf{E}}$ avec les susceptibilités. Cela donne :

$$\vec{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{\mathbf{E}} + \chi^{(2)} \vec{\mathbf{E}} \vec{\mathbf{E}} + \chi^{(3)} \vec{\mathbf{E}} \vec{\mathbf{E}} \vec{\mathbf{E}} + \dots \right). \quad (1.11)$$

Théoriquement, ce développement en puissance peut s'étendre jusqu'à l'infini. Autrement dit, dans l'équation (1.10), k peut tendre vers ∞ et donc la somme peut contenir une infinité de termes. En pratique, avec les intensités de champs mises en jeu, les termes d'ordres supérieurs à 3 seront très vite négligeables. Il sera aussi vu plus loin qu'au moyen de considérations de symétrie du milieu, tous les termes d'ordres pairs pourront s'annuler dans certains types de matériaux (tels que les matériaux vitreux ou encore des matériaux cristallins centrosymétriques).

Afin de déterminer les expressions des susceptibilités, on fera appel au modèle classique de l'électron élastiquement lié au noyau par un ressort. Ce modèle n'est, bien entendu, pas suffisant pour fournir une description complète et rigoureuse du comportement des systèmes à l'échelle microscopique, car pour ce faire, l'usage de la mécanique quantique est nécessaire. Cependant, pour éviter un développement trop lourd, on se contentera du modèle classique des susceptibilités. L'annexe (A.1) fournit une brève introduction du principe de calcul des polarisations et des susceptibilités par la mécanique quantique, et il sera noté que les expressions issues de ce modèle quantique sont fortement similaires à celles que l'on obtiendra avec le modèle classique.

On considère donc un oscillateur mécanique à une dimension constitué de deux masses m_e et m_a alignées sur l'axe x et reliées par un ressort de raideur K comme illustré sur la figure 1.1. La première masse m_e représente l'électron de charge $-e$ et la seconde,

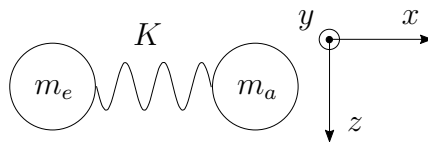


Figure 1.1 – Modèle masse-ressort décrivant l'interaction entre un électron et son noyau. La raideur K du ressort illustre la force de rappel électrostatique subie par le nuage électronique.

m_a , est celle du noyau que l'on suppose infiniment grand devant m_e avec une charge opposée. Une onde plane monochromatique polarisé selon l'axe x et se propageant selon z est appliquée au système. Son vecteur champ électrique s'écrit :

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{E}}(z, t) &= \vec{\mathbf{u}}_x E_{0x} \cos(k_z z - \omega t + \varphi) \\ &= \vec{\mathbf{u}}_x E_x(z, t).\end{aligned}\tag{1.12}$$

où E_{0x} est son amplitude, ω sa fréquence angulaire¹, $k_z = 2\pi/\lambda$ la norme du vecteur d'onde associé, λ la longueur d'onde, φ sa phase à l'origine et $\vec{\mathbf{u}}_x$ le vecteur unitaire qui porte la direction de polarisation de $\vec{\mathbf{E}}(z, t)$.

¹Par la suite, on désignera simplement par fréquence la pulsation ou fréquence angulaire ω .

Notations complexes

Pour simplifier les calculs, il sera parfois plus commode d'introduire et d'utiliser la notation complexe² pour toutes les grandeurs impliquées dans les équations en raison du caractère sinusoïdal des champs excitateurs. Par exemple, la composante cartésienne en x du champ réel $\vec{\mathbf{E}}(z, t)$ peut s'écrire :

$$E_x(z, t) = \tilde{E}_x(z, t) + c.c., \quad (1.13)$$

où :

$$\tilde{E}_x(z, t) = \mathcal{E}_x(z) e^{-i\omega t}. \quad (1.14)$$

$\tilde{E}_x(z, t)$ est le champ complexe associé au champ réel $E_x(z, t)$. $\mathcal{E}_x(z)$ désigne l'amplitude complexe de cette grandeur complexe contenant son module et sa phase. Le symbole *c.c.* désigne le complexe conjugué. $E_x(z, t)$ peut donc être remplacé dans les équations par sa grandeur complexe associée. Il en va de même pour d'autres grandeurs comme la polarisation induite $\vec{\mathbf{P}}(z, t)$:

$$\begin{aligned} P_x(z, t) &= \tilde{P}_x(z, t) + c.c., \\ \tilde{P}_x(z, t) &= \mathcal{P}_x(z) e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Par convention, on a ici fait le choix arbitraire d'omettre le facteur 1/2 devant la somme des deux complexes conjugués que l'on retrouve parfois dans certains ouvrages. Toutes les expressions obtenues par la suite tiendront donc compte de ce choix.

1.2.1 Susceptibilité du premier ordre : indice de réfraction et coefficient d'absorption

La norme de la force électrostatique ressentie par l'électron est :

$$F_x = eE_x. \quad (1.16)$$

²De manière plus générale, dans la suite, on notera la grandeur complexe associée à une grandeur réelle avec un tilde et son l'amplitude complexe par une lettre ronde. Les vecteurs et les tenseurs seront en gras.

Lorsque cette force à laquelle l'électron est soumis est supposée faible, l'équation du mouvement de celui-ci décrit une réponse harmonique telle que :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m_e} E_x, \quad (1.17)$$

avec x sa position par rapport à la position d'équilibre et $\omega_0 = \sqrt{K/m_e}$ la fréquence propre du système. Le coefficient γ représente le taux d'amortissement de l'oscillation que l'on considère très faible devant ω_0 . Avec la notation complexe que l'on vient d'introduire, on peut remplacer $x(t)$ par sa grandeur complexe associée $\tilde{x}(t)$ dans l'équation du mouvement (1.17) qui devient :

$$\frac{d^2\tilde{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_0^2 \tilde{x} = -\frac{e}{m_e} \tilde{E}_x. \quad (1.18)$$

Si l'on cherche donc une solution harmonique de cette dernière équation de la même forme que l'expression de $\tilde{E}_x(z, t)$ en régime d'oscillation faiblement amortie, on aura :

$$\tilde{x} = \zeta(z) e^{-i\omega t}, \quad (1.19)$$

avec :

$$\zeta(z) = \frac{e}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \mathcal{E}_x(z) . \quad (1.20)$$

Le moment dipolaire induit par cette élongation est $\mu = -e\tilde{x}$. Si l'on considère maintenant un milieu constitué d'une assemblée de \mathcal{N} oscillateurs identiques à celui représenté sur la figure 1.1, la polarisation induite dans la direction x n'est autre que le moment dipolaire induit dans tout le volume :

$$\tilde{P}_x^{(1)} = \mathcal{N}\mu = -\mathcal{N}e\tilde{x}. \quad (1.21)$$

Or, d'après l'équation (1.4) :

$$\tilde{P}_x^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \chi_{xx}^{(1)}(\omega) \tilde{E}_x. \quad (1.22)$$

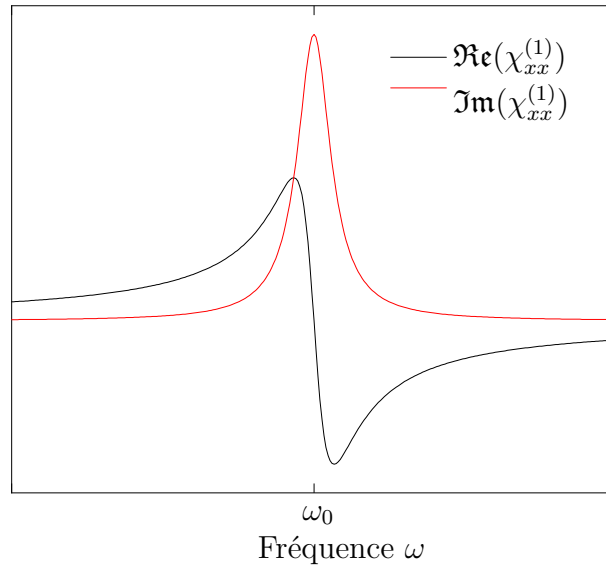


Figure 1.2 – Représentation graphique des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité linéaire $\chi_{xx}^{(1)}$ en fonction de la fréquence ω , autour de la fréquence de résonance ω_0 du milieu.

En identifiant donc ces deux expressions tout en remplaçant \tilde{x} par son expression donnée par l'équation (1.19), on obtient celle de la susceptibilité linéaire :

$$\chi_{xx}^{(1)}(\omega) = \frac{\mathcal{N}e^2}{\epsilon_0 m_e D(\omega)}, \quad (1.23)$$

où l'on pose $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma$. La représentation graphique des parties réelle et imaginaire de $\chi_{xx}^{(1)}$ sur la figure 1.2 montre qu'autour de la fréquence de résonance ω_0 , $\Re(\chi_{xx}^{(1)})$ possède une structure en ligne dispersive centrée sur ω_0 tandis que $\Im(\chi_{xx}^{(1)})$ est de forme lorentzienne d'une demi-largeur égale à γ , lui aussi piqué sur ω_0 .

Indice de réfraction et coefficient d'absorption linéaire

Si l'on réécrit l'équation (1.8) avec les composantes cartésiennes des grandeurs en notation complexe, pour un milieu isotrope et en régime linéaire, on obtient :

$$\Delta \tilde{E}_x - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}_x}{\partial t^2} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}_x^{(1)}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.24)$$

avec $\tilde{P}_x^{(1)} = \epsilon_0 \chi_{xx}^{(1)} \tilde{E}_x$. Après calcul des dérivées partielles, on obtient :

$$\left(-k_x^2 + \omega^2/c^2(1 + \chi_{xx}^{(1)})\right) \tilde{E}_x = 0. \quad (1.25)$$

Cette équation (1.25) n'a de solution non nulle que si $k_x^2 = \omega^2/c^2(1 + \chi_{xx}^{(1)})$. En posant alors $k_x = \tilde{n}\frac{\omega}{c}$, on introduit l'indice complexe $\tilde{n}(\omega)$ tel que :

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{1 + \chi_{xx}^{(1)}(\omega)}. \quad (1.26)$$

Il sera utile d'écrire \tilde{n} sous la forme $\tilde{n} = \Re(\tilde{n}) + i\Im(\tilde{n})$, ce qui va conduire à une nouvelle expression de $\tilde{E}_x(z, t)$:

$$\tilde{E}_x(z, t) = \mathcal{E}_x(z) e^{i(\Re(\tilde{n})\frac{\omega}{c}z - \omega t)} e^{-\Im(\tilde{n})\frac{\omega}{c}z}, \quad (1.27)$$

ainsi que le carré de sa norme :

$$|\tilde{E}_x(z, t)|^2 = |\mathcal{E}_x(z)|^2 e^{(-2\Im(\tilde{n})\frac{\omega}{c}z)}. \quad (1.28)$$

On voit ici que $\Re(\tilde{n})$ intervient dans la phase de $\mathcal{E}_x(z, t)$. Par définition donc, l'indice de réfraction linéaire $n(\omega)$, défini par :

$$n(\omega) = \Re\left(\sqrt{1 + \chi_{xx}^{(1)}(\omega)}\right), \quad (1.29)$$

est à l'origine d'un déphasage de l'onde incidente. Quant à $\Im(\tilde{n})$, il agit directement sur le carré de l'amplitude via une exponentielle décroissante. On définit ainsi le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ tel que :

$$\alpha(\omega) = 2\frac{\omega}{c}\Im\left(\sqrt{1 + \chi_{xx}^{(1)}(\omega)}\right). \quad (1.30)$$

1.2.2 Susceptibilité non linéaire du second ordre

Dans ce qui précède, la force de rappel du ressort est proportionnelle à l'élongation de celui-ci. Cela implique que l'excitation n'induit qu'une réponse linéaire du système. Or, ce modèle linéaire devient physiquement aberrant lorsque la force appliquée devient de plus en plus intense. En réalité, lorsque le champ appliqué devient trop fort, la déformation du nuage électronique n'est plus proportionnelle à cette excitation. Il faudra donc rajouter un terme non linéaire à l'équation (1.18), qui devient :

$$\frac{d^2\tilde{x}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x} + \beta\tilde{x}^2 = -\frac{e}{m_e}\tilde{E}_x. \quad (1.31)$$

Cette dernière équation n'a pas de solution générale connue. Toutefois, on suppose ici que le terme non linéaire $\beta\tilde{x}^2$ est très petit devant le terme linéaire $\omega_0^2\tilde{x}$ pour une élongation \tilde{x} donnée. On peut, dans ce cas, utiliser une approche dite «perturbative» analogue à celle utilisée en mécanique quantique. Elle consiste à remplacer le terme source $-e\tilde{E}_x/m_e$ au second membre de l'équation (1.31) par $-\lambda e\tilde{E}_x/m_e$ où λ est un nombre compris entre 0 et 1 et rend compte de la force de la perturbation. L'équation (1.31) devient alors :

$$\frac{d^2\tilde{x}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x} + \beta\tilde{x}^2 = -\lambda\frac{e}{m_e}\tilde{E}_x, \quad (1.32)$$

et la solution que l'on recherche sera de la forme $\tilde{x} = \lambda\tilde{x}^{(1)} + \lambda^2\tilde{x}^{(2)}$, chacun des deux termes vérifiant les équations suivantes :

$$\frac{d^2\tilde{x}^{(1)}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}^{(1)}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}^{(1)} = -\frac{e}{m_e}\tilde{E}_x \quad (1.33a)$$

$$\frac{d^2\tilde{x}^{(2)}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}^{(2)}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} + \beta\left[\tilde{x}^{(1)}\right]^2 = 0, \quad (1.33b)$$

$\tilde{x}^{(1)}$ étant égal à ce que l'on a calculé dans le cas linéaire avec l'équation (1.19), où :

$$\left[\tilde{x}^{(1)}\right]^2 = \left[\zeta^{(1)}\right]^2 e^{-2i\omega t}. \quad (1.34)$$

On voit que le terme non linéaire d'ordre 2 trouve son origine dans le carré de la réponse linéaire et la solution de l'équation (1.33b) sera de la forme :

$$\tilde{x}^{(2)} = \zeta^{(2)} e^{-2i\omega t} \quad (1.35)$$

où l'on a une contribution oscillant à la fréquence 2ω et une autre statique. Après identification des termes, on obtient :

$$\zeta^{(2)} = \frac{-\beta e^2}{m_e^2 D(\omega)^2 D(2\omega)} \mathcal{E}_x^2. \quad (1.36)$$

Ceci permet de déterminer la susceptibilité du second ordre en calculant la polarisation non linéaire d'ordre 2 qui comporte donc deux termes : un oscillant à la fréquence 2ω , à l'origine du phénomène de génération de second harmonique optique :

$$\tilde{P}_x^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \tilde{E}_x^2, \quad (1.37)$$

et un autre terme statique faisant apparaître une différence de potentiel statique :

$$\tilde{P}_x^{(2)}(0) = 2\epsilon_0\chi_{xxx}^{(2)}(0; \omega, -\omega) |\tilde{E}_x|^2, \quad (1.38)$$

à l'origine de l'effet appelé rectification optique, où l'on introduit un facteur de dégénérescence égal à 2 traduisant le nombre de permutations possibles entre ω et $-\omega$. De plus, à partir de l'équation (1.21), on peut déduire les expressions respectives de $\chi_{xxx}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ et $\chi_{xxx}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$. Mais comme on a pu le remarquer grâce aux expressions (1.37) et (1.38), ces deux susceptibilités doivent avoir exactement la même structure. On peut donc les généraliser avec une expression générale des susceptibilités non linéaires du second ordre, à l'origine d'une polarisation non linéaire oscillant à une fréquence $\omega_1 + \omega_2$ à partir de deux fréquences ω_1 et ω_2 :

$$\chi_{xxx}^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2) = \frac{\mathcal{N}e^3\beta}{\epsilon_0 m_e^2 D(\omega_1 + \omega_2) D(\omega_1) D(\omega_2)}. \quad (1.39)$$

Cette expression générale est valable pour tous les processus non linéaires d'ordre 2, à condition de bien définir le facteur de dégénérescence dans l'expression de la polarisation non linéaire mise en jeu.

1.2.3 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre

L'approche pour déterminer l'expression de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre est similaire à la précédente, en rajoutant une contribution non linéaire du troisième ordre à l'équation du mouvement, qui devient :

$$\frac{d^2\tilde{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x} - \xi\tilde{x}^3 = -\frac{e}{m_e}\tilde{E}_x, \quad (1.40)$$

ayant une solution de la forme $\tilde{x} = \lambda\tilde{x}^{(1)} + \lambda^2\tilde{x}^{(2)} + \lambda^3\tilde{x}^{(3)}$. Cette fois, $\tilde{x}^{(3)}$ vérifie l'équation :

$$\frac{d^2\tilde{x}^{(3)}}{dt^2} + \gamma \frac{d\tilde{x}^{(3)}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} - \xi [\tilde{x}^{(1)}]^3 = 0, \quad (1.41)$$

où $\tilde{x}^{(1)}$ est déjà connu et est donné par l'expression (1.19). La solution de l'équation (1.41) peut alors s'écrire :

$$\zeta^{(3)} = \frac{-\xi e^3}{m_e^3 D(3\omega) D(\omega)^3} \mathcal{E}_x^3. \quad (1.42)$$

De la même manière que la susceptibilité non linéaire du second ordre, on peut donner une expression générale des susceptibilités non linéaires du troisième ordre $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega_q; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$, responsables de l'apparition d'une polarisation non linéaire, oscillant à une fréquence $\omega_q = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ à partir de trois fréquences ω_1 , ω_2 et ω_3 :

$$\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega_q; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{\mathcal{N} e^4 \xi}{\epsilon_0 m_e^2 D(\omega_q) D(\omega_1) D(\omega_2) D(\omega_3)}. \quad (1.43)$$

1.2.4 Considérations de symétrie du matériau

Il a été introduit auparavant que la symétrie du matériau joue un rôle dans l'expression de la polarisation. Pour s'en rendre compte de manière simple et brève, on va à nouveau considérer une assemblée de plusieurs dipôles oscillants comme celui de la figure 1.1. Les composantes cartésiennes $P_i^{(n)}$ de la polarisation non linéaire $\vec{\mathbf{P}}^{(n)}$ sont données par l'équation (1.6) que l'on rappelle ici :

$$P_i^{(n)} = \epsilon_0 \chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)} E_{i_1} E_{i_2} \dots E_{i_n}. \quad (1.44)$$

En écrivant $\vec{\mathbf{P}}^{(n)}$ dans un nouveau repère $(-x, -y, -z)$, une inversion de (x, y, z) par rapport à l'origine des axes, on aura naturellement un changement de signe de ses composantes cartésiennes et l'écriture de l'équation (1.44) dans ce nouveau repère sera :

$$-P_i^{(n)} = \epsilon_0 \times (-1)^{n+1} \chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)} \times (-1)^n E_{i_1} E_{i_2} \dots E_{i_n}. \quad (1.45)$$

Dans le cas d'un milieu admettant un centre d'inversion, communément qualifié de centrosymétrique, cette opération d'inversion ne doit pas induire de changements au niveau des $P_i^{(n)}$ à cause de cette symétrie. Cela implique que :

$$\chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)} = (-1)^{n+1} \chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}. \quad (1.46)$$

Si n est impair, cette égalité est valide pour des valeurs de n non nulles, mais dans le cas où n est pair, $\chi_{ii_1 \dots i_n}^{(n)}$ doit nécessairement être nul. On en déduit donc que dans un matériau centrosymétrique, toutes les susceptibilités d'ordres pairs s'annulent et la première susceptibilité non linéaire rencontrée est la susceptibilité non linéaire d'ordre trois.

Les matériaux vitreux constituent une famille de matériaux centrosymétriques et isotropes. Ils ne présentent donc pas de non-linéarité d'ordres pairs. Il est cependant possible d'induire cette non-linéarité en créant la non-centrosymétrie au sein de ces matériaux par des techniques de marquage optiques appelés «poling» comme il sera vu au chapitre 3. Le chapitre 2 montrera également que la connaissance de la symétrie cristalline d'un matériau non centrosymétrique permet de simplifier le traitement des informations et par conséquent l'accès à certains coefficients du tenseur susceptibilité non linéaire d'ordre trois.

1.3 Quelques phénomènes d'optique non linéaire

Maintenant que les susceptibilités ont été calculées, cette section va présenter les principaux phénomènes d'optique non linéaire rencontrés en pratique. Ces effets découlent directement de l'équation de propagation (1.8) dont le terme source $\vec{\mathbf{P}}$ est, comme on l'a vu, la somme d'une contribution linéaire $\vec{\mathbf{P}}^{(1)}$ et une autre non linéaire $\vec{\mathbf{P}}^{(NL)}$.

Dans la section précédente, il est supposé que l'onde excitatrice est une onde plane monochromatique qui constitue un cas limite des solutions des équations de Maxwell ne correspondant pas à une réalité physique. En réalité, un faisceau lumineux est localisé dans l'espace et possède un certain étalement fréquentiel, mais dans la suite de cette section, on supposera que l'onde incidente globale est une somme discrète d'ondes monochromatiques. Avec la notation complexe introduite en section 1.2, et toujours l'hypothèse d'une propagation dans un milieu isotrope, l'équation (1.8) va devenir :

$$\Delta \tilde{\vec{\mathbf{E}}} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\vec{\mathbf{E}}}}{\partial t^2} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\vec{\mathbf{P}}}^{(1)}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\vec{\mathbf{P}}}^{(NL)}}{\partial t^2}, \quad (1.47)$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= \sum_p \vec{\mathbf{u}}_p \mathcal{E}_p(\vec{\mathbf{r}}) e^{-i\omega_p t} \\
 \tilde{\mathbf{P}}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= \epsilon_0 \chi^{(1)} \sum_p \vec{\mathbf{u}}_p \mathcal{E}_p(\vec{\mathbf{r}}) e^{-i\omega_p t} \\
 \tilde{\mathbf{P}}^{(NL)}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= \sum_p \vec{\mathbf{u}}_p \mathcal{P}_p(\vec{\mathbf{r}}) e^{-i\omega_p t},
 \end{aligned} \tag{1.48}$$

où $\vec{\mathbf{u}}_p$ est un vecteur unitaire portant la direction de la polarisation de $\tilde{\mathbf{E}}$. Ces écritures permettent de réécrire l'équation (1.47) pour chaque mode p :

$$\Delta \mathcal{E}_p + k_p^2 \mathcal{E}_p = -\frac{\omega_p^2}{\epsilon_0 c^2} \mathcal{P}_p, \tag{1.49}$$

où :

$$\begin{aligned}
 k_p &= k(\omega_p) = n_p \omega_p / c \\
 n_p &= n(\omega_p) = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega_p)} \\
 \mathcal{P}_p &= \mathcal{P}^{(n)}(\omega_p).
 \end{aligned} \tag{1.50}$$

On considère maintenant que le champ incident se propage dans la direction z et que l'amplitude complexe $\mathcal{E}(z)$ du mode p s'écrit comme le produit d'une enveloppe complexe $\mathcal{A}_p(\vec{\mathbf{r}})$ avec une porteuse $e^{i\vec{\mathbf{k}}_p \cdot \vec{\mathbf{r}}}$:

$$\mathcal{E}_p(\vec{\mathbf{r}}) = \mathcal{A}_p(\vec{\mathbf{r}}) e^{i\vec{\mathbf{k}}_p \cdot \vec{\mathbf{r}}}. \tag{1.51}$$

On fait aussi l'approximation que cette enveloppe $\mathcal{A}_p(\vec{\mathbf{r}})$ varie lentement en fonction de z . Dans ce cas, $\frac{\partial^2 \mathcal{A}_p}{\partial z^2} \ll k_p \frac{\partial \mathcal{A}_p}{\partial z}$ et l'équation (1.49) devient :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{A}_p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{A}_p}{\partial y^2} + 2ik_p \frac{\partial \mathcal{A}_p}{\partial z} = -\frac{\omega_p^2}{\epsilon_0 c^2} \mathcal{P}_p e^{-i\vec{\mathbf{k}}_p \cdot \vec{\mathbf{r}}}. \tag{1.52}$$

Cette dernière équation est l'équation de propagation en régime non linéaire du mode p dans le cadre de l'approximation paraxiale ou *Slowly Varying Enveloppe Approximation* (SVEA), dans le cas d'une superposition d'ondes monochromatiques. Si l'on ajoute à cela l'hypothèse d'une superposition d'ondes planes, qui aura pour conséquence d'annuler le terme de Laplacien transverse $\frac{\partial^2 \mathcal{A}_p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{A}_p}{\partial y^2}$, l'équation (1.52) devient une simple équation

différentielle du premier ordre avec second membre :

$$\frac{d\mathcal{A}_p}{dz} = \frac{i\omega_p}{2n_p\epsilon_0 c} \mathcal{P}_p e^{-i\vec{k}_p \cdot \vec{r}}. \quad (1.53)$$

Cette expression sera à la base de la description des effets non linéaires listés dans la sous-section suivante. Toutefois, il ne sera pas question d'expliquer les dessous théoriques pour chaque effet présenté étant donné le nombre relativement élevé des effets pour chaque ordre de non-linéarité, mais de simples présentations phénoménologiques voire un simple listing dans le cas de phénomènes moins courants.

1.3.1 Effets non linéaires du second ordre

Compte tenu de ce qui a été évoqué dans la sous-section 1.2.4, ces effets ne seront présents que dans les matériaux ne possédant pas de centre d'inversion ou non centrosymétriques. Ils sont issus du terme au second ordre de la polarisation réelle :

$$P^{(2)}(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_q; \omega_1, \omega_2) E(z, t)^2, \quad (1.54)$$

où le champ réel incident $E(z, t)$ est constitué de deux composantes fréquentielles différentes :

$$E(z, t) = \mathcal{E}_1(z) e^{-i\omega_1 t} + \mathcal{E}_2(z) e^{-i\omega_2 t} + c.c., \quad (1.55)$$

avec $\omega_q = \omega_1 + \omega_2$. En développant l'expression de $E(z, t)^2$ dans celle de $P^{(2)}$, on voit apparaître plusieurs nouveaux termes oscillant à différentes fréquences :

$$\begin{aligned} P^{(2)}(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} & \left(\mathcal{E}_1(z)^2 e^{-i2\omega_1 t} + \mathcal{E}_2(z)^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2\mathcal{E}_1(z)\mathcal{E}_2(z) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \right. \\ & \left. + 2\mathcal{E}_1(z)\mathcal{E}_2(z)^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + 2\mathcal{E}_1(z)\mathcal{E}_1(z)^* + 2\mathcal{E}_2(z)\mathcal{E}_2(z)^* + c.c. \right). \end{aligned} \quad (1.56)$$

Chacun des termes de cette expression correspond à un processus bien défini que l'on va pouvoir lister en écrivant dans le tableau 1.1, pour chaque terme, la polarisation complexe et la susceptibilité non linéaire correspondante.

Polarisation correspondante	Nom du processus
$\mathcal{P}^{(2)}(2\omega_1) = \epsilon_0\chi^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1)\mathcal{E}_1^2$ $\mathcal{P}^{(2)}(2\omega_2) = \epsilon_0\chi^{(2)}(-2\omega_2; \omega_2, \omega_2)\mathcal{E}_2^2$	Génération de second harmonique (SHG)
$\mathcal{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2$	Somme de fréquences (SFG)
$\mathcal{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}(-(\omega_1 - \omega_2); \omega_1, -\omega_2)\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2^*$	Différence de fréquences (DFG)
$\mathcal{P}^{(2)}(0) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1)\mathcal{E}_1\mathcal{E}_1^*$ $\mathcal{P}^{(2)}(0) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}(0; \omega_2, -\omega_2)\mathcal{E}_2\mathcal{E}_2^*$	Réctification électro-optique (EOR)

Tableau 1.1 – Liste des effets non linéaires du second ordre avec les polarisations complexes et susceptibilités correspondantes.

Génération de second harmonique (SHG) ou doublage de fréquence

Comme le montre le tableau 1.1, la polarisation complexe mise en jeu, pour l'onde à ω_1 , dans le cas du phénomène de doublage de fréquence, est :

$$\mathcal{P}^{(2)}(z, 2\omega_1) = \epsilon_0\chi^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1)\mathcal{E}_1(z)^2. \quad (1.57)$$

Cette polarisation, induite par le champ complexe $\mathcal{E}_1(z)e^{-i\omega_1 t}$, va rayonner un deuxième champ $\mathcal{E}_2(z)e^{-i2\omega_1 t}$ oscillant à une nouvelle fréquence $\omega_2 = 2\omega_1$ comme l'illustre la figure 1.3. L'évolution des enveloppes complexes $\mathcal{A}_1(z)$ et $\mathcal{A}_2(z)$ des champs $\mathcal{E}_1(z)$ et $\mathcal{E}_2(z)$

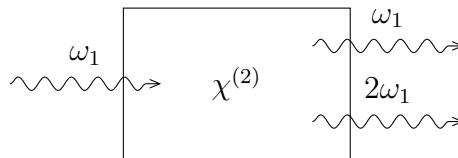


Figure 1.3 – Schéma illustrant le processus non linéaire de doublage de fréquence dans un milieu possédant une non-linéarité d'ordre 2 et mettant en évidence l'apparition d'une nouvelle fréquence $2\omega_1$, double de celle qui est incidente ω_1 .

en z est donnée par l'équation (1.53) donnant naissance à deux équations différentielles couplées qu'il faudra résoudre dans le cas général :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{A}_1}{dz} &= \frac{i\omega_1\chi^{(2)}}{n_1c}\mathcal{A}_2\mathcal{A}_1^*e^{i\Delta kz} \\ \frac{d\mathcal{A}_2}{dz} &= \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{2n_2c}\mathcal{A}_1^2e^{-i\Delta kz}, \end{aligned} \quad (1.58)$$

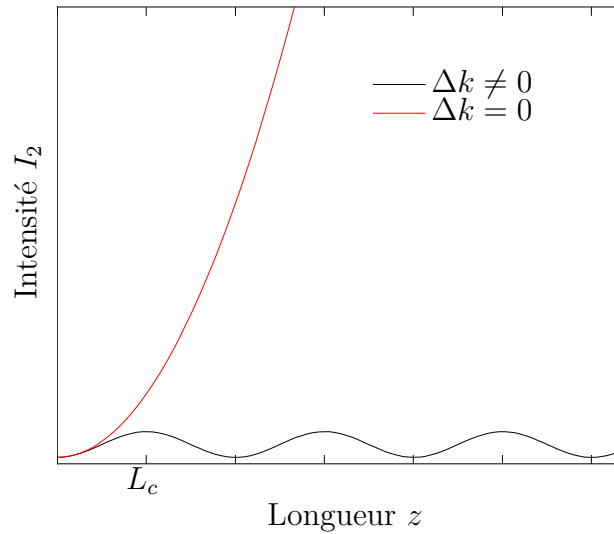


Figure 1.4 – Évolution de l'intensité de l'onde à $2\omega_1$ dans le cadre du processus de doublage de fréquence en régime de faible conversion. La courbe rouge correspond au cas où l'accord de phase est vérifié ($\Delta k = 0$) et la courbe noire correspond à celui où il y a désaccord de phase ($\Delta k \neq 0$).

où $\Delta k = k_2 - 2k_1$ est le désaccord de phase pouvant aussi s'écrire, grâce aux notations en (1.50) comme :

$$\Delta k = \frac{\omega_2}{c} (n(\omega_2) - n(\omega_1)). \quad (1.59)$$

Ce désaccord de phase vient simplement du fait que l'onde fondamentale à ω_1 et celle générée à la fréquence double $2\omega_1$ ne voient pas le même indice de réfraction.

La recherche de la solution des équations couplées (1.58) n'est pas particulièrement compliquée, mais peut être relativement lourde. Néanmoins, elle peut être simplifiée en faisant certaines approximations. La première est que l'on suppose qu'on est en régime de faible conversion c'est-à-dire que le rendement de conversion de l'onde fondamentale en onde au second harmonique est faible. On a donc que $|\mathcal{A}_2(z)| \ll |\mathcal{A}_1(z)|$ et $\mathcal{A}_1(z) = \mathcal{A}_1(z = 0) = \mathcal{A}_1$. La deuxième est que la quantité de second harmonique injectée en entrée du milieu doubleur est nulle, donc $\mathcal{A}_2(z = 0) = 0$. Dans ces conditions, la

solution de l'équation (1.58) s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_2(z) &= \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{2n_2c} \mathcal{A}_1^2 \frac{e^{-i\Delta kz} - 1}{-i\Delta kz} \\ &= \frac{i\omega_2\chi^{(2)}e^{-i\Delta kz/2}}{n_2c\Delta k} \mathcal{A}_1^2 \sin \frac{\Delta kz}{2}. \end{aligned} \quad (1.60)$$

On constate donc que l'intensité de l'onde à la fréquence double $I_2(z) = |\mathcal{A}_2(z)|^2$ est proportionnelle à \mathcal{A}_1^2 et $\sin^2(\Delta kz/2)$ ce qui en fait une fonction périodique de z , de période $2L_c$ comme illustrée sur la figure 1.4, où $L_c = \pi/\Delta k$ est par définition la longueur de cohérence. Ainsi, afin d'obtenir un rendement relativement élevé, l'accord de phase, qui n'est naturellement pas obtenu, peut être acquis via différents procédés que l'on ne détaillera pas ici. Les techniques les plus courantes sont l'accord de phase par biréfringence [2] et le quasi-accord de phase [3].

Autres mélanges à trois ondes

Le doublage de fréquence est un cas particulier de mélange à trois ondes dans lequel on n'a considéré qu'une seule composante fréquentielle incidente ω_1 . Si l'on reprend l'hypothèse de deux champs complexes incidents $\mathcal{E}_1(z)e^{-i\omega_1 t}$ et $\mathcal{E}_2(z)e^{-i\omega_2 t}$ comme en début de cette section, on s'attend à voir apparaître, outre le phénomène de doublage de fréquence des deux composantes fréquentielles, d'autres processus tels que la somme ou la différence de fréquences auxquels vont s'ajouter d'éventuels phénomènes de cascade à partir des processus précédents, donnant naissance à un troisième champ $\mathcal{E}_3(z)e^{-i\omega_3 t}$. Le processus qui vérifiera au mieux la condition d'accord de phase aura la meilleure efficacité de conversion et, donc, sera prépondérant. Par exemple, pour le processus de différence

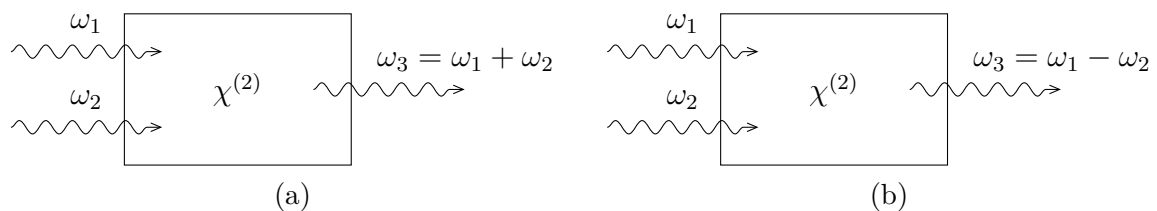


Figure 1.5 – Schémas illustrant (a) une somme de fréquences et (b) une différence de fréquences, deux processus de mélange à trois ondes.

de fréquence, cette condition d'accord de phase s'écrit :

$$\Delta k = k_1 - k_2 - k_3 = 0, \quad (1.61)$$

où ω_1 est supposé plus grand que ω_2 . De plus, on voit que si elle est vérifiée pour le processus $\omega_1 - \omega_2 = \omega_3$, elle le sera aussi pour $\omega_1 - \omega_3 = \omega_2$, ainsi que pour $\omega_2 + \omega_3 = \omega_1$. L'évolution des enveloppes complexes $\mathcal{A}_1(z)$, $\mathcal{A}_2(z)$ et $\mathcal{A}_3(z)$ des trois ondes est toujours régie par l'équation (1.53). Il est à noter que la somme de fréquences est indépendante de la phase relative entre les ondes incidentes tandis que la différence de fréquence y est sensible. Ceci a pour effet de permettre une conversion inverse de l'onde au second harmonique vers l'onde fondamentale lors d'un processus de somme de fréquence non accordé en phase.

1.3.2 Effets non linéaires du troisième ordre

Les effets non linéaires du troisième ordre sont les premiers effets non linéaires observables dans les matériaux centrosymétriques. Ils sont issus du terme au troisième ordre de la polarisation réelle :

$$P^{(3)}(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega_q; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E(z, t)^3, \quad (1.62)$$

où le champ réel incident $E(z, t)$ est constitué de trois composantes fréquentielles différentes :

$$E(z, t) = \mathcal{E}_1(z) e^{-i\omega_1 t} + \mathcal{E}_2(z) e^{-i\omega_2 t} + \mathcal{E}_3(z) e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (1.63)$$

avec $\omega_q = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$. En développant l'expression de $E(z, t)^3$ dans celle de $P^{(3)}$, on voit apparaître, comme à la sous-section précédente, de nombreux nouveaux termes oscillant à différentes fréquences.

Effet Kerr optique

Si l'on s'intéresse à une seule composante fréquentielle $\mathcal{E}_1(z) e^{-i\omega_1 t}$ du champ incident, l'équation (1.62) devient :

$$P^{(3)}(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \left(\mathcal{E}_1(z)^3 e^{-i3\omega_1 t} + 3 |\mathcal{E}_1(z)|^2 \mathcal{E}_1(z) e^{-i\omega_1 t} + c.c. \right). \quad (1.64)$$

On voit qu'il y a un terme oscillant à la fréquence $3\omega_1$ qui correspond au phénomène de génération de troisième harmonique ou *Third Harmonic Generation* (THG). Toutefois, dans la pratique, la THG est plus souvent générée par une cascade de deux processus du second ordre : un doublage de fréquence puis une somme de fréquences. Le terme intéressant ici est donc le terme croisé, avec sa polarisation complexe correspondante :

$$\mathcal{P}^{(3)}(z, \omega_1) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}(-\omega_1, \omega_1, \omega_1, -\omega_1) |\mathcal{E}_1|^2 \mathcal{E}_1(z). \quad (1.65)$$

On remarque que la polarisation complexe $\mathcal{P}^{(3)}(z, \omega_1)$ a exactement la même phase que le champ $\mathcal{E}_1(z)$. Les processus issus de cette polarisation seront donc automatiquement accordés en phase. Comme on est toujours en présence d'ondes planes monochromatiques, l'équation (1.53) reste toujours valable pour décrire l'évolution de l'enveloppe $\mathcal{A}_1(z)$ de $\mathcal{E}_1(z)$:

$$\frac{d\mathcal{A}_1}{dz} = \frac{3i\omega_1\chi^{(3)}}{2n_1c} |\mathcal{A}_1|^2 \mathcal{A}_1. \quad (1.66)$$

Par ailleurs, on a vu dans la section (1.1) que les susceptibilités sont des grandeurs complexes. Si on suppose que $\Im(\chi^{(3)}) = 0$, on montre aisément que $d|\mathcal{A}_1|^2/dz = 0$. Cela signifie que, dans ce cas, l'amplitude de $\mathcal{A}_1(z)$ est conservée tout au long de la propagation malgré la non-linéarité et que $|\mathcal{A}_1(z)| = |\mathcal{A}_1(z = 0)|$. La solution de l'équation

$$\frac{d\mathcal{A}_1}{dz} = \frac{3i\omega_1\Re(\chi^{(3)})}{2n_1c} |\mathcal{A}_1|^2 \mathcal{A}_1 \quad (1.67)$$

est donc :

$$\mathcal{A}_1(z) = \mathcal{A}_1(z = 0)e^{i\varphi_{nl}(z)}, \quad (1.68)$$

où φ_{nl} est la phase non linéaire telle que :

$$\varphi_{nl}(z) = \frac{3\omega_1\Re(\chi^{(3)})}{2n_1c} |\mathcal{A}_1(z = 0)|^2 z, \quad (1.69)$$

que l'on peut aussi mettre sous la forme :

$$\varphi_{nl}(z) = \frac{\omega_1}{c} n_{nl} I_1 z, \quad (1.70)$$

où $I_1 = |\mathcal{A}_1(z=0)|^2$ est l'intensité du faisceau lumineux et n_{nl} est par définition l'indice non linéaire (aussi parfois noté n_2), un paramètre caractéristique du matériau, tel que :

$$n_{nl} = \frac{3\Re(\chi^{(3)})}{2n_1}. \quad (1.71)$$

Avec la définition de φ_{nl} , l'expression de $\mathcal{E}_1(z)$ se met sous la forme :

$$\mathcal{E}_1(z) = \mathcal{E}_1(z=0)e^{i\omega_1/c(n_1+n_{nl}I)z} \quad (1.72)$$

où $\mathcal{E}_1(z=0) = \mathcal{A}_1(z=0)$. La phase de l'onde incidente est donc modulée par sa propre intensité. C'est le phénomène d'automodulation de phase ou *Self-Phase Modulation* (SPM). L'effet Kerr optique se manifeste donc par la dépendance de l'indice global n_{tot} du milieu à l'intensité de l'onde qui le traverse, via la relation :

$$n_{tot}(I) = n_1 + n_{nl}I, \quad (1.73)$$

où $n_1 = n(\omega_1)$ est l'indice de réfraction linéaire du milieu à ω_1 . Les conséquences d'une telle dépendance sont nombreuses sur la propagation du faisceau incident et comme ils sont automatiquement accordés en phase, ils pourront s'accumuler sur une très grande longueur de propagation pouvant aller jusqu'à plusieurs kilomètres dans le cas d'une propagation dans une fibre optique. On peut, toutefois, les classer en fonction de leur domaine de manifestation :

- **L'effet Kerr dans le domaine spatial.** Comme l'indice varie en fonction de l'intensité, un faisceau gaussien, avec sa distribution transverse d'intensité $I_1(x, y)$ non uniforme, verra un chemin optique plus important en son centre qu'en périphérie. Il en résulte un phénomène d'autofocalisation du faisceau comme un effet de lentille appelé aussi lentille de Kerr. Il est, bien entendu, possible d'avoir l'effet inverse à savoir une autodéfocalisation avec un indice non linéaire de signe opposé. Ce phénomène est à la base de la technique du z-scan qui sera développée dans la section 1.4.1.
- **L'effet Kerr dans le domaine spectro-temporel.** Dans le cas où le faisceau incident est une impulsion brève, possédant une certaine largeur spectrale centrée

sur la fréquence centrale ω_1 , la phase temporelle de l'impulsion sera modulée par son intensité. La fréquence instantanée, qui est l'opposée de la dérivée temporelle de cette phase, ne sera plus une constante égale à ω_1 mais aura, elle aussi, une dépendance temporelle. Cela veut donc dire qu'il y a apparition de nouvelles fréquences se traduisant simplement, dans le domaine spectral, par un élargissement du spectre de l'impulsion.

D'autres processus découlent de ces deux principaux effets comme l'effet Kerr croisé entre deux ou plusieurs faisceaux. En effet, lorsque plusieurs ondes se propagent dans un milieu non linéaire d'ordre 3, elles peuvent moduler mutuellement leurs phases. Il en résulte donc un phénomène d'automodulation de phase croisée.

Absorption à deux photons

Si l'on considère maintenant que $\Im\mathbf{m}(\chi^{(3)})$ n'est pas nul, le calcul de $d|\mathcal{A}_1|^2/dz$ va donner :

$$\frac{d|\mathcal{A}_1|^2}{dz} = -\frac{3\omega_1}{n_1c}\Im\mathbf{m}(\chi^{(3)})|\mathcal{A}_1|^4, \quad (1.74)$$

que l'on peut aussi mettre sous la forme :

$$\frac{dI_1}{dz} = -\alpha_{nl}I_1^2, \quad (1.75)$$

où α_{nl} est par définition le coefficient d'absorption non linéaire qui est, lui aussi, un paramètre caractéristique du matériau, tel que :

$$\alpha_{nl}(z) = \frac{3\omega_1}{n_1c}\Im\mathbf{m}(\chi^{(3)}). \quad (1.76)$$

À la différence de l'absorption linéaire, vue à la sous-section 1.2.1, l'atténuation de l'intensité I_1 n'est pas proportionnelle à l'intensité, mais à celle-ci élevée au carré.

Diffusion Raman

La diffusion Raman est un effet découvert par Raman et Krishnan en Inde ainsi que Lansberg et Mandelstam en URSS en 1928 de manière indépendante. C'est un processus de diffusion inélastique où les atomes constituant le milieu se mettent à vibrer à une

fréquence ω_V sous l'effet d'un champ $\mathcal{E}_L(z)e^{-i\omega_L t}$. Cette vibration réémet une onde Stokes $\mathcal{E}_S(z)e^{-i\omega_S t}$ où $\omega_S = \omega_L - \omega_V$ et une onde anti-Stokes $\mathcal{E}_{aS}(z)e^{-i\omega_{aS} t}$ avec $\omega_{aS} = \omega_L + \omega_V$ en plus de l'onde incidente. Dans le cadre du phénomène de diffusion Raman spontanée, l'intensité de l'onde Stokes est significativement plus grande que celle de l'anti-Stokes. Cette différence s'explique par le caractère quantique et statistique du phénomène où l'occurrence d'une diffusion Stokes est plus probable qu'une diffusion anti-Stokes, puisque le système quantique est initialement dans l'état vibrationnel fondamental $|v_i\rangle$ dans le cas de la diffusion Raman Stokes alors qu'il est dans l'état vibrationnel excité $|v_f\rangle$ dans le cas diffusion Raman anti-Stokes comme on peut le voir sur la figure 1.6. La description

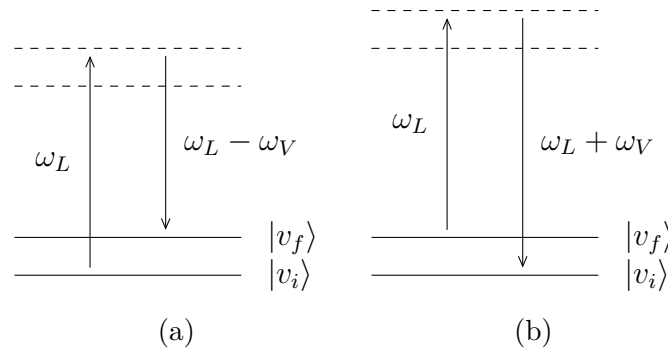


Figure 1.6 – Diagrammes énergétiques correspondant aux processus Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes entre l'état vibrationnel fondamental $|v_i\rangle$ et l'état vibrationnel excité $|v_f\rangle$.

correcte de la diffusion Raman spontanée requiert donc l'utilisation de l'optique quantique puisque son efficacité dépend de la population des états $|v_i\rangle$ et $|v_f\rangle$.

La diffusion Raman stimulée, elle, est obtenue grâce à une excitation simultanée du milieu par l'onde $\mathcal{E}_L(z)e^{-i\omega_L t}$ et l'onde Stokes correspondante $\mathcal{E}_S(z)e^{-i\omega_S t}$. Il en résulte une vibration cohérente des atomes du milieu conduisant à une plus grande efficacité du phénomène (conversion de fréquence) à la différence de la diffusion spontanée. Il sera montré dans le chapitre 2 que dans le cas de la vibration des deux atomes constituant une molécule diatomique, la polarisation complexe mise en jeu dans le processus de diffusion Raman stimulé s'écrit :

$$\mathcal{P}^{(3)}(z, \omega_S) = 6\epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega_S; \omega_L, -\omega_L, \omega_S) |\mathcal{A}_L|^2 \mathcal{A}_S(z) e^{ik_S z}$$

$$\chi^{(3)}(-\omega_S; \omega_L, -\omega_L, \omega_S) \propto \frac{1}{\omega_V - (\omega_L - \omega_S)^2 + i\gamma(\omega_L - \omega_S)}, \quad (1.77)$$

où $\mathcal{A}_L(z)$ et $\mathcal{A}_S(z)$ sont les enveloppes complexes des ondes incidentes et Stokes dont l'évolution est toujours régie par l'équation (1.53).

1.3.3 Non-linéarité électronique et vibrationnelle

La sous-section précédente a présenté deux grandes familles d'effets non linéaires d'ordre trois. La première famille regroupe les processus comme l'effet Kerr qui sont qualifiés de processus élastiques en raison de l'absence d'échange d'énergie entre la ou les ondes incidentes et le milieu dans lequel elles se propagent. Dans ce cas, le milieu joue un simple rôle de catalyseur aux processus non linéaires. La deuxième grande famille regroupe les effets dits inélastiques où les ondes incidentes échangent une partie de leurs énergies avec le milieu de propagation et réémergent de celui-ci avec des énergies différentes. L'énergie échangée avec le milieu sera restaurée sous forme de vibration moléculaire qui, à son tour, va rayonner une onde électromagnétique dans le cas de la diffusion Raman ou une onde acoustique dans le cas de la diffusion Brillouin.

La différence entre ces deux familles d'effets réside dans la nature même de la non-linéarité mise en jeu. On a vu dans les nombreuses sections et sous-sections précédentes que dans un milieu, la polarisation non linéaire est induite par le mouvement relatif entre le nuage électronique d'un atome et son noyau, mais aussi par le mouvement relatif entre les atomes d'une molécule. Dans le premier cas, le mouvement de l'électron est extrêmement rapide [4] à cause de sa masse infiniment faible devant celle du noyau. Le système quantique correspondant acquiert donc une plus grande énergie cinétique. Dans le deuxième cas, les atomes d'une molécule sont lourds et donc leurs mouvements sont lents [4]. L'énergie cinétique correspondante est, de ce fait, faible. Cette explication simpliste montre pourquoi l'écart d'énergie entre deux états électroniques d'un système est plus grand que celui entre de deux états vibrationnels.

Afin de rendre compte des contributions électronique et vibrationnelle de la non-linéarité d'un milieu, il est possible d'écrire un élément de tenseur $\chi^{(3)}$ sous la forme d'une somme de deux termes :

$$\chi^{(3)} = \chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)}, \quad (1.78)$$

Terme	Processus correspondant
$\Re(\chi_{NR}^{(3)})$	Indice non linéaire
$\Im(\chi_{NR}^{(3)})$	Absorption à deux photons
$\Re(\chi_R^{(3)})$	Variation de l'indice de réfraction lié aux effets de diffusions
$\Im(\chi_R^{(3)})$	Diffusion Raman Diffusion Brillouin

Tableau 1.2 – Les grandeurs et processus correspondant aux parties réelles et imaginaires de $\chi_{NR}^{(3)}$ et $\chi_R^{(3)}$.

où $\chi_{NR}^{(3)}$ est la contribution électronique qualifiée de non résonante et $\chi_R^{(3)}$ est la contribution vibrationnelle aussi appelée contribution résonante. Ces deux termes sont des grandeurs complexes et les parties réelle et imaginaire de chaque terme sont liées à un ou plusieurs grandeurs ou processus comme le montre le tableau 1.2. Cette distinction entre non-linéarité électronique et vibrationnelle aura son importance dans le chapitre 2.

1.4 Quelques méthodes de caractérisation des non-linéarités optiques

Cette section va maintenant présenter un état de l'art des méthodes de caractérisation des paramètres optiques non linéaires des matériaux. Leurs principes de fonctionnement se basent sur les effets listés dans la section 1.3. Il s'agit surtout des méthodes de caractérisation de la non-linéarité d'ordre trois puisqu'au second ordre, la mesure de l'énergie de l'onde au second harmonique constitue la principale méthode pour remonter à la non-linéarité d'ordre deux.

1.4.1 Mesure d'indice et absorption non linéaires par la technique du z-scan

Le z-scan est une méthode permettant de déterminer l'indice non linéaire n_{nl} et le coefficient d'absorption non linéaire multiphotonique α_{nl} d'un milieu via la mesure de la phase non linéaire φ_{nl} d'un faisceau gaussien se propageant dans ce milieu [5, 6], et cela, grâce

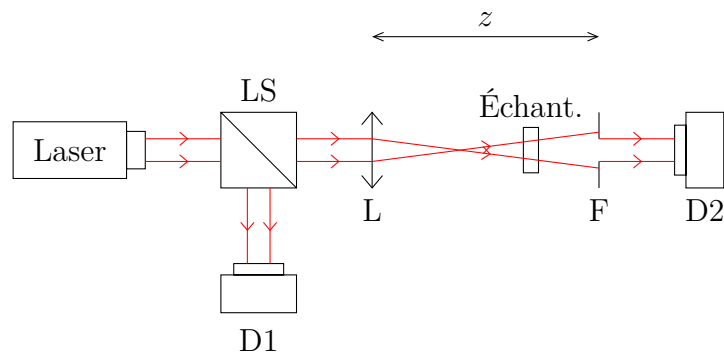


Figure 1.7 – Dispositif expérimental d’une expérience de z-scan. Légende : LS, lame séparatrice; D1, détecteur 1; L, lentille convergente; F, fente; Échant., échantillon; D2, détecteur 2.

à manifestation de l’effet Kerr dans le domaine spatial. Le dispositif expérimental de l’expérience est représenté sur la figure 1.7. Le faisceau gaussien initial est séparé en deux voies par une lame séparatrice. La première voie est dirigée vers un premier détecteur afin d’enregistrer la puissance instantanée du faisceau incident ce qui permettra de tenir compte d’éventuelles fluctuations de la source. La seconde passe à travers une lentille convergente afin d’augmenter la densité de puissance dans l’échantillon. Un deuxième détecteur placé derrière un diaphragme mesure la variation de l’énergie transmise par celui-ci pendant que l’échantillon se déplace sur l’axe z autour du point d’origine $z = 0$ correspondant au point focal de la lentille. On suppose que l’échantillon est assez fin si bien que l’on puisse négliger la variation du diamètre du faisceau causée par l’effet de diffraction induit par la traversée de l’échantillon.

En l’absence d’absorption non linéaire, lorsque l’échantillon se trouve «loin» du point focal de la lentille dans les z négatifs ou positifs (en champ lointain), l’effet non linéaire d’autofocalisation ou d’autodéfocalisation est négligeable à cause de la faible densité de puissance présente dans l’échantillon. Dans ces deux cas, aucune variation de phase spatiale du faisceau, sous l’effet de la puissance instantanée couplée dans l’échantillon, n’est obtenue. Ainsi, le rapport des puissances recueillies par D1 et D2, noté T (pour transmittance), est relativement constant. Pour une position de l’échantillon au voisinage du point focal, on commence à observer un effet de phase non linéaire conduisant à une autofocalisation ou une autodéfocalisation du faisceau ce qui change le paramètre T .

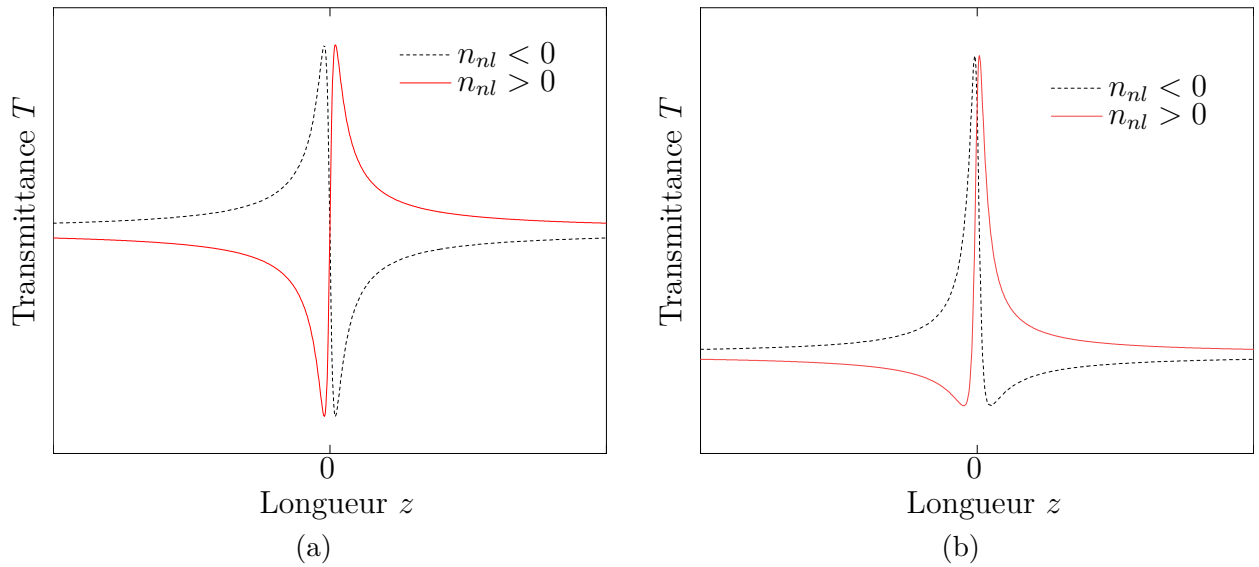


Figure 1.8 – Allure de la transmittance T en fonction de la longueur z dans une expérience de z-scan pour deux signes n_{nl} opposés (a) en l’absence d’absorption non linéaire et (b) en présence d’absorption non linéaire pour une fermeture donnée du diaphragme.

L’allure de cette variation en fonction de z est présentée sur la figure 1.8a pour les deux signes possibles de n_{nl} . La variation maximale ΔT de cette transmittance est reliée à la variation $\Delta\varphi_{nl}^{(0)}$ de la phase non linéaire au point focal par la relation :

$$\Delta T \simeq 0.405(1 - S)^{0.25} \Delta\varphi_{nl}^{(0)}, \quad (1.79)$$

où S est la transmission du diaphragme et vaut :

$$S = 1 - e^{-2r_a^2/w_a^2}, \quad (1.80)$$

avec r_a le rayon du diaphragme et w_a la largeur du faisceau au niveau de celle-ci. La variation $\Delta\varphi_{nl}^{(0)}$ est reliée à l’indice non linéaire n_{nl} par la relation :

$$\Delta\varphi_{nl}^{(0)} = k_1 n_{nl} I_1^{(0)} \left(\frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \right). \quad (1.81)$$

$I_1^{(0)} = |\mathcal{E}_1(z=0)|^2$ est l’intensité du faisceau au point focal, et α est le coefficient d’absorption linéaire de l’échantillon. L’extraction de la valeur de n_{nl} se fait en fittant la courbe expérimentale de la transmittance T obtenue ou en comparant celle-ci avec celles d’échantillons connus comme la silice vitreuse ou le disulfure de carbone CS₂.

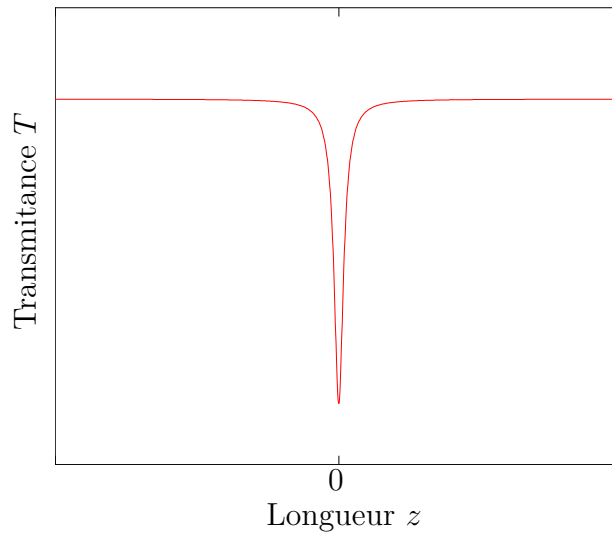


Figure 1.9 – Allure de la transmission T en fonction de la longueur z dans une expérience de z-scan en présence d’absorption non linéaire avec un diaphragme totalement ouvert.

En présence d’absorption non linéaire, la courbe de transmission subit une distorsion qui dissymétrise son profil, comme on peut le remarquer sur la figure 1.8b, ce qui affecte l’extraction de l’indice non linéaire. La valeur de l’absorption non linéaire est obtenue en ouvrant totalement le diaphragme, ce qui rend le système insensible à la variation de la transmission. Ainsi, toute variation ΔT détectée par D2 résulte uniquement de l’effet d’absorption non linéaire. Dans ce cas, l’allure de T en fonction de z est donnée en figure 1.9.

Le principal avantage du z-scan est sa grande sensibilité. En effet, M. Sheik-bahae *et al.* rapportent dans “*Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*” qu’une résolution de ΔT de 1% permet la mesure d’une variation de phase de l’ordre de $\lambda/250$ [6].

Il est important de noter que la source laser utilisée doit posséder une grande puissance crête avec une fréquence de récurrence faible afin d’une part, d’initier une phase non linéaire notable, et d’autre part de minimiser les effets thermiques dans l’échantillon dans le but de ne pas rajouter un terme de phase parasite sur la mesure. Les sources à modes bloqués sont alors privilégiées pour ce type de mesure. Dans ces conditions, la mesure du coefficient non linéaire est lente et ne permet pas la réalisation de cartographies 2D à forte résolution spatiale.

Enfin, l'utilisation de sources à modes bloqués peut également donner des résultats différents selon la durée des impulsions optiques utilisées. Dans le cas d'impulsions longues (supérieures à 2 ps), le coefficient non linéaire obtenu est constitué de la signature électronique, mais aussi de la composante nucléaire (plus lente) qui n'est que la signature des modes vibrationnels (modes Raman). La seule manière de séparer ces deux composantes est alors d'utiliser des impulsions très courtes (inférieures à 100 fs) ce qui a pour effet de minimiser l'impact de la composante nucléaire. Le coefficient non linéaire obtenu ne représente alors que la partie réelle de la susceptibilité non résonnante du troisième ordre (cf. tableau 1.2).

1.4.2 Mesure d'indice non linéaire par élargissement spectral

Si la phase non linéaire obtenue dans le domaine spatial permet une extraction de l'indice non linéaire n_{nl} , il est également possible de réaliser la même opération dans le domaine temporel. En effet, la phase non linéaire d'origine Kerr φ_{nl} affecte de manière simultanée le profil spatial et temporel d'une impulsion laser intense. Ainsi, l'évaluation des distorsions subies par le spectre d'une impulsion permet d'obtenir une autre mesure du coefficient non linéaire. Le phénomène d'élargissement spectral trouve son origine dans l'effet non linéaire d'automodulation de phase via l'indice non linéaire n_{nl} . Il est donc possible d'induire ce phénomène dans un échantillon de longueur L illuminé par un champ intense et de remonter à la valeur de l'indice non linéaire. Si on prend l'exemple d'une onde plane $\mathcal{E}_1(z, t)$ avec une enveloppe temporelle $\mathcal{A}_1(z, t)$ gaussienne et une fréquence centrale ω_1 , la phase $\varphi_{nl}(z)$ induite après la propagation dans l'échantillon se traduit par un élargissement du spectre de $\mathcal{E}_1(z, t)$ comme on le voit sur la figure 1.10. La valeur maximale de cette phase peut être reliée au facteur d'élargissement $\Delta\omega^{(L)}/\Delta\omega^{(0)}$ du spectre [7], dans le cas d'une onde plane ayant un profil temporel gaussien, par la relation :

$$\frac{\Delta\omega^{(L)}}{\Delta\omega^{(0)}} = \sqrt{1 + \frac{4}{3\sqrt{3}}\varphi_{nl}^2}, \quad (1.82)$$

où $\Delta\omega^{(0)}$ est la largeur du spectre d'origine et $\Delta\omega^{(L)}$ la largeur du spectre après la propagation dans l'échantillon.

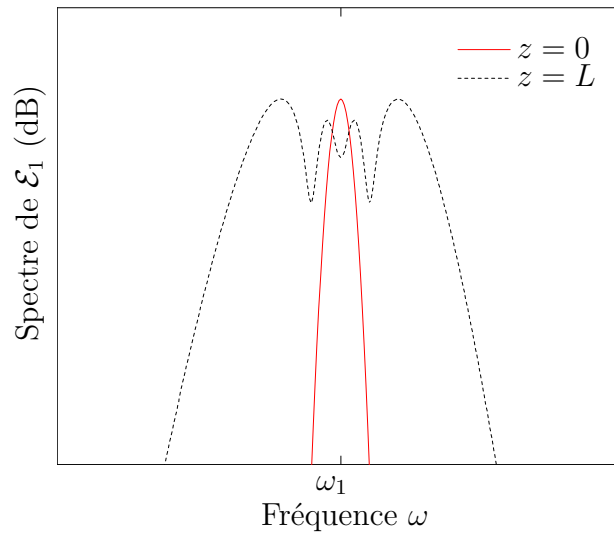


Figure 1.10 – Spectre du champ $\mathcal{E}_1(z, t)$ en entrée ($z = 0$) et en sortie ($z = L$) de l'échantillon mettant en évidence l'effet d'élargissement spectral induit par la non-linéarité du milieu, pour une phase non linéaire maximale $\varphi_{nl}(L) = 3\pi$.

Pour une intensité incidente I_1 donnée, l'élargissement spectral observé sera d'autant plus grand que la longueur de propagation L est grande (dans le cas d'une fibre optique par exemple) ou que le matériau est fortement non linéaire.

La principale difficulté dans cette méthode est sa sensibilité avec un élargissement spectral limité pour des échantillons courts (de l'ordre du mm). Dans le cas d'échantillons plus longs, il faut veiller à ce que la densité de champ soit constante tout au long de la propagation et avoir une idée de la dispersion du matériau qui peut engendrer une compression spectrale ou temporelle en fonction de son signe et ainsi fausser la mesure. Cette technique est très peu employée à cause de ces inconvénients, mais a notamment été utilisée dans les fibres [8].

1.4.3 Mesure de la susceptibilité d'ordre trois par THG

La mesure de la valeur moyenne des éléments du tenseur susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ sur un matériau vitreux peut se faire au moyen d'une expérience de THG comme l'a fait S. Kim *et al.* dans "*Linear and nonlinear optical properties of TeO₂ glass*" où la valeur moyenne $\chi_{moy}^{(3)}(-3\omega_1, \omega_1, \omega_1, \omega_1)$ de la susceptibilité du troisième ordre d'un verre de TeO₂ a été déterminée [9]. C'est une mesure relative dans lequel un étalon de silice

a été pris comme référence avec une valeur de susceptibilité d'ordre trois $\chi_r^{(3)}$ connue. L'expérience consiste à comparer l'intensité de troisième harmonique $I_e(3\omega)$ générée par l'échantillon avec celle de la référence $I_r(3\omega)$, ce qui permet de calculer la susceptibilité d'ordre trois $\chi_e^{(3)}$ de l'échantillon à partir de la relation :

$$\chi_e^{(3)} = \chi_r^{(3)} \frac{L_c^{(r)}}{L_c^{(e)}} \sqrt{\frac{I_e(3\omega)}{I_r(3\omega)}} \times f(n, T), \quad (1.83)$$

où $\chi_r^{(3)}$ est la susceptibilité d'ordre trois de la référence. $L_c^{(r)}$ et $L_c^{(e)}$ sont les longueurs de cohérence de la référence et de l'échantillon respectivement. La fonction $f(n, T)$ est une fonction de correction dépendant des transmissions $T_r(\omega)$, $T_r(3\omega)$, $T_e(\omega)$ et $T_e(3\omega)$ de la référence et de l'échantillon à la fréquence fondamentale et à la troisième harmonique respectivement, ainsi que de leurs indices de réfraction linéaires $n_r(\omega)$, $n_r(3\omega)$, $n_e(\omega)$ et $n_e(3\omega)$ respectives :

$$f(n, T) = \sqrt{\frac{T_r(\omega)^3 T_r(3\omega)}{T_e(\omega)^3 T_e(3\omega)}} \sqrt{\frac{n_e(\omega)^3 n_e(3\omega)}{n_r(\omega)^3 n_r(3\omega)}}. \quad (1.84)$$

Cette méthode est également très peu employée à cause de différents problèmes pouvant subvenir lors des mesures. Le premier concerne l'absorption du matériau à la longueur d'onde du troisième harmonique qui peut fausser la mesure si celle-ci n'est pas très bien connue. Le fait que les lasers les plus puissants émettent dans le proche infrarouge (entre 800 nm et 1100 nm) implique une émission au troisième harmonique entre 266 nm et 366 nm. Nombreux matériaux absorbent dans ces gammes de longueurs d'onde ce qui rend la mesure difficile.

On peut également souligner que la mesure sur des échantillons non linéaires courts peut être entachée d'erreurs à cause des interfaces air-matériaux où l'existence d'une non-centrosymétrie peut impliquer une non-linéarité d'ordre deux locale. Ainsi une génération de troisième harmonique par cascade de génération de second harmonique suivi d'une somme de fréquence peut apparaître. Là aussi, des précautions sont à prendre afin d'éviter ces émissions de lumière parasite.

1.4.4 Mesure de la susceptibilité d'ordre trois par méthodes interférométriques

Les méthodes interférométriques de type pompe-sonde sont assez répandues pour la mesure de la non-linéarité des matériaux massifs. Dans ce type d'expérience, une onde de pompe de forte intensité est utilisée conjointement avec deux ondes sondes. Les franges générées par l'interférence des deux ondes sondes se retrouvent décalées sous l'effet du signal de pompe. Ce sont ces franges qui seront alors analysées pour remonter à la valeur de la non-linéarité du milieu observé. Plusieurs types d'interféromètres peuvent être alors utilisés. Par exemple, Olbright et Peyghambarian ont utilisé en 1986 un interféromètre de Twyman-Green pour mesurer l'indice non linéaire de verres dopés au cadmium selenide sulfide ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$) en analysant des franges d'interférence dans le domaine spatial [10]. Les travaux de Kang *et al.* en 1996 constitue un autre exemple où l'indice non linéaire d'un semiconducteur (InGaAsP) est mesuré à partir de l'analyse du décalage des franges d'interférence dans le domaine temporel sur un interféromètre de Mach-Zehnder [11]. Ces méthodes sont applicables pour les mesures de non-linéarité non résonante et résonante [12].

Conclusion

Ce premier chapitre rappelle des généralités sur l'optique non linéaire en décrivant l'origine physique de la non-linéarité optique dans un milieu diélectrique à partir des équations de Maxwell. Les polarisations et susceptibilités non linéaires ont été définies et leurs expressions ont été démontrées. Les principaux phénomènes d'optique non linéaire qui découlent de ces expressions sont alors décrits. De nombreuses méthodes de mesure des paramètres non linéaires ont été mises au point et publiés. Les plus communes sont : le z-scan, la THG ou encore la mesure d'indice non linéaire par automodulation de phase.

Ces méthodes ne sont pas identiques en termes de performances et peuvent donner des résultats légèrement différents même s'ils sont utilisés sur des échantillons semblables. Une dispersion non négligeable des résultats de mesure de coefficients non linéaires est donc observée dans la littérature. Il faut également bien connaître et apprécier les conditions de mesure afin de réellement pouvoir faire un tri parmi toute la masse de données publiées.

Néanmoins, les méthodes de mesure décrites dans ce chapitre permettent de remonter à la composante électronique de la non-linéarité d'ordre trois d'un échantillon, car elles mettent en jeu des effets non linéaires élastiques dont l'origine se trouve dans la réponse non linéaire électronique de celui-ci. C'est sur cette composante électronique que cette thèse va se concentrer, en particulier sur des matériaux oxydes inorganiques cristallins et vitreux et des échantillons biologiques. C'est dans ce but que le chapitre suivant s'inscrit en présentant la mesure de l'indice non linéaire d'un échantillon de cristal à partir d'une nouvelle approche basée sur l'utilisation de la technique de diffusion Raman anti-Stokes cohérente.

Bibliographie

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Physical Review Letters*, vol. 7, pp. 118–119, Aug 1961. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.118>
- [2] A. Fiore, S. Janz, L. Delobel, P. van der Meer, P. Bravetti, V. Berger, E. Rosencher, and J. Nagle, “Second-harmonic generation at $\lambda = 1.6 \mu\text{m}$ in $\text{AlGaAs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ waveguides using birefringence phase matching,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 23, pp. 2942–2944, 1998. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.121501>
- [3] A. Szilagyı, A. Hordvik, and H. Schlossberg, “A quasi-phase-matching technique for efficient optical mixing and frequency doubling,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 5, pp. 2025–2032, 1976. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.322930>
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, “On the quantum theory of molecules (translation by s. m. blinder),” *Annalen der Physik*, vol. 84, 1927.
- [5] M. Sheik-bahae, A. A. Said, and E. W. V. Stryland, “High-sensitivity, single-beam n_2 measurements,” *Optics Letters*, vol. 14, no. 17, pp. 955–957, Sep 1989. [Online]. Available: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-14-17-955>
- [6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. . Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, no. 4, pp. 760–769, 1990.
- [7] G. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, ser. Optics and Photonics. Elsevier Science, 2013. [Online]. Available: <https://books.google.fr/books?id=xNvw-GDVn84C>
- [8] S. C. Pinault and M. J. Potasek, “Frequency broadening by self-phase modulation in optical fibers,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 2, no. 8, pp. 1318–1319, Aug 1985. [Online]. Available: <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-2-8-1318>

- [9] S.-H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, “Linear and nonlinear optical properties of TeO₂ glass,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 10, pp. 2486–2490, 1993. [Online]. Available: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03970.x>
- [10] G. R. Olbright and N. Peyghambarian, “Interferometric measurement of the nonlinear index of refraction, n_2 , of CdS_{*x*}Se_{1-*x*}-doped glasses,” *Applied Physics Letters*, vol. 48, no. 18, pp. 1184–1186, 1986. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.96463>
- [11] K. I. Kang, T. G. Chang, I. Glesk, and P. R. Prucnal, “Nonlinear-index-of-refraction measurement in a resonant region by the use of a fiber mach–zehnder interferometer,” *Appl. Opt.*, vol. 35, no. 9, pp. 1485–1488, Mar 1996. [Online]. Available: <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-35-9-1485>
- [12] D. Cotter, C. N. Ironside, B. J. Ainslie, and H. P. Girdlestone, “Picosecond pump–probe interferometric measurement of optical nonlinearity in semiconductor-doped fibers,” *Opt. Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 317–319, Mar 1989. [Online]. Available: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-14-6-317>

2

Mesure d'indice non linéaire par spectroscopie CARS large bande

L’utilisation de la technique de diffusion Raman anti-Stokes multiplexée en longueur d’onde en anglais *Multiplex Coherent anti-Stokes Raman Scattering* (M-CARS) est l’un des principaux objets de ces travaux de thèse. Ses nombreux avantages en font une technique privilégiée en spectroscopie vibrationnelle pour l’étude d’échantillons chimiques et biologiques [1]. Ce chapitre va décrire brièvement dans un premier temps le principe du CARS et va montrer que le bruit de fond non résonant (NRB) qui l’accompagne systématiquement, considéré comme problématique lorsque l’on souhaite extraire des informations sur les composantes vibrationnelles des spectres, est exploitable et permet la mesure de la composante électronique de la non-linéarité d’ordre trois de l’échantillon étudié. Ce chapitre présentera donc un détournement de l’utilisation principale du M-CARS et présentera une extraction de la valeur de l’indice non linéaire d’un monocristal de paratellurite à partir de l’utilisation d’échantillons de référence dont les valeurs d’indices non linéaires sont connues. Le résultat obtenu sera comparé à celui obtenu par la méthode z-scan, couramment employée pour la mesure d’indice non linéaire. Cette première démonstration permettra également d’ouvrir une voie nouvelle vers l’imagerie non linéaire électronique de troisième ordre.

2.1 Principe du M-CARS

Cette première section va donc présenter le principe du M-CARS avec ses principaux avantages. Néanmoins, selon la même démarche que celle suivie lors de la description de

l'origine des polarisations et susceptibilités non linéaires dans les sections 1.1 et 1.2, il sera uniquement question d'une description de l'origine du phénomène du point de vue classique.

2.1.1 Origine physique du processus CARS

La diffusion Raman stimulée a été introduite dans la sous-section 1.3.2 comme étant le résultat d'une excitation simultanée du milieu sondé par un champ pompe $\mathcal{E}_L(z)e^{-i\omega_L t}$ et le champ Stokes correspondant $\mathcal{E}_S(z)e^{-i\omega_S t}$. Soumise à ces deux excitations, l'équation du mouvement de l'oscillateur harmonique de la figure 1.1 est la suivante :

$$\frac{d^2\tilde{x}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}}{dt} + \omega_V^2\tilde{x} = \frac{1}{2m_r}\frac{\partial\alpha}{\partial\tilde{x}}\left|\mathcal{E}_L(z)e^{-i\omega_L t} + \mathcal{E}_S(z)e^{-i\omega_S t}\right|^2, \quad (2.1)$$

où ω_V est la fréquence de résonance du système, m_r sa masse réduite et α sa polarisabilité. En développant le terme source sous le module au carré dans le membre de droite de l'équation, il apparaît un terme oscillant à $\omega_L - \omega_S$:

$$\frac{1}{2m_r}\frac{\partial\alpha}{\partial\tilde{x}}\mathcal{E}_L(z)\mathcal{E}_S(z)e^{-i(\omega_L-\omega_S)t}. \quad (2.2)$$

La solution de l'équation (2.1) liée à ce terme est :

$$\tilde{x} = \zeta e^{-i(\omega_L-\omega_S)t}, \quad (2.3)$$

avec

$$\zeta = \frac{1}{2m_r}\frac{\partial\alpha}{\partial\tilde{x}}\frac{\mathcal{E}_L(z)\mathcal{E}_S(z)^*}{\omega_V^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 - i\gamma(\omega_L - \omega_S)}. \quad (2.4)$$

Lorsque $\omega_L - \omega_S$ se rapproche de la fréquence de résonance ω_V du système, on crée une excitation cohérente de la vibration sous l'effet conjoint du faisceau pompe et du faisceau Stokes. Cette vibration va induire une variation $\delta\chi$ de la susceptibilité du système telle que :

$$\epsilon_0\delta\chi = N\frac{\partial\alpha}{\partial\tilde{x}}\tilde{x}, \quad (2.5)$$

engendrant une polarisation complexe \tilde{P} :

$$\tilde{P} = \frac{N}{m_r} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \tilde{x}} \right)^2 \left(\frac{\mathcal{E}_L(z) \mathcal{E}_S(z)^*}{\omega_V^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 - i\gamma(\omega_L - \omega_S)} e^{-i(\omega_L - \omega_S)t} \right) \left(\mathcal{E}_L(z) e^{-i\omega_L t} \right. \\ \left. + \mathcal{E}_S(z) e^{-i\omega_S t} \right). \quad (2.6)$$

Le développement de cette dernière expression donne un nombre élevé de termes, mais celui qui oscille à ω_S et proportionnel à $|\mathcal{E}_L(z)|^2 \mathcal{E}_S(z)$ va pouvoir se coupler fortement au champ Stokes. L'amplitude complexe de \tilde{P} correspondant à ce terme est similaire à celle de l'effet Kerr :

$$\mathcal{P}_S^{(NL)}(\omega_S) = 6\epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega_S; \omega_L, -\omega_L, \omega_S) |\mathcal{E}_L(z)|^2 \mathcal{E}_S(z). \quad (2.7)$$

En d'autres termes, le phénomène de diffusion Raman Stokes stimulée est systématiquement accordé en phase, où $\chi^{(3)}(-\omega_S; \omega_L, -\omega_L, \omega_S)$, un élément du tenseur $\chi^{(3)}$, vaut :

$$\chi^{(3)}(-\omega_S; \omega_L, -\omega_L, \omega_S) = \frac{N}{6\epsilon_0 m_r} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \tilde{x}} \right)^2 \frac{1}{\omega_V^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 - i\gamma(\omega_L - \omega_S)}. \quad (2.8)$$

Par ailleurs, le développement de l'équation (2.6) fait également apparaître un autre terme intéressant : celui qui oscille à la fréquence $2\omega_L - \omega_S$. Ce terme est proportionnel à $\mathcal{E}_L(z)^2 \mathcal{E}_S(z)^*$, et correspond à $\mathcal{P}_{aS}^{(NL)}(\omega_{aS})$ qui s'écrit :

$$\mathcal{P}_{aS}^{(NL)}(\omega_{aS}) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L) \mathcal{E}_L(z)^2 \mathcal{E}_S(z)^*, \quad (2.9)$$

pouvant aussi s'écrire, avec les enveloppes complexes $\mathcal{A}_L(z)$ et $\mathcal{A}_S(z)$, sous la forme :

$$\mathcal{P}_{aS}^{(NL)}(\omega_{aS}) = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L) \mathcal{A}_L(z)^2 \mathcal{A}_S(z)^* e^{i(2k_L - k_S)z}. \quad (2.10)$$

Cette polarisation est à l'origine du processus de diffusion Raman anti-Stokes cohérente ou CARS, illustrée par le diagramme de la figure 2.1. La susceptibilité $\chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L)$ a exactement la même forme que celle donnée par l'équation (2.8) dans le cas de la diffusion Raman Stokes stimulée. ω_{aS} n'est autre que la fréquence anti-Stokes et vaut $\omega_{aS} = \omega_L + \omega_V$. On peut voir avec l'écriture de $\mathcal{P}_{aS}^{(NL)}(\omega_{aS})$ dans l'équation (2.9) que, contrairement à la diffusion Raman Stokes stimulée, l'accord de phase n'est pas automatiquement obtenu, car la phase $(2k_L - k_S)z$ de la polarisation $\mathcal{P}_{aS}^{(NL)}(\omega_{aS})$ n'est pas forcément égale à la phase

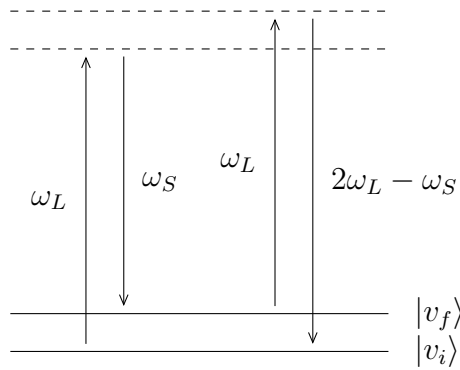


Figure 2.1 – Diagramme énergétique correspondant au processus CARS mettant en évidence un mélange résonant à quatre ondes entre un état fondamental $|v_i\rangle$ et un état vibrationnel excité $|v_f\rangle$.

k_{aS} de l'onde anti-Stokes. Le terme de désaccord de phase s'écrit donc $\Delta k = 2k_L - k_S - k_{aS}$ et dans la pratique, une des techniques pour satisfaire la condition d'accord de phase est l'utilisation de la géométrie non colinéaire comme illustrée par la figure 2.2, où les faisceaux pompes et Stokes sont envoyés avec un certain angle.

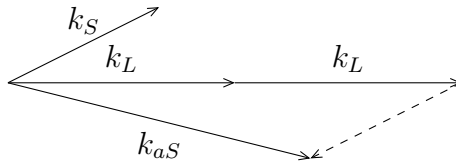


Figure 2.2 – Représentation de la géométrie non colinéaire avec les vecteurs d'onde des champs mis en jeu pour satisfaire la condition d'accord de phase du processus CARS.

Il est commun de comparer le CARS avec la diffusion Raman Stokes spontanée afin de mettre en lumière ses principaux avantages. En effet, la diffusion Raman spontanée a le principal inconvénient d'émettre dans toutes les directions en plus d'avoir une section efficace très faible. À l'inverse, lorsque l'accord de phase est vérifié dans le processus CARS, c'est-à-dire lorsque $\Delta k = 0$, un signal est généré de manière directive grâce à une interférence constructive s'opérant sur une longueur de cohérence L_c , ce qui en fait son principal atout. Cela permet d'aisément récolter tout le signal généré contrairement à la diffusion Raman spontanée qui irradie de manière isotrope. Un deuxième avantage du CARS est qu'en pratique, et principalement en microspectroscopie CARS, les faisceaux laser excitateurs sont très focalisés par des objectifs à grandes ouvertures numériques

permettant, par la même occasion, de satisfaire un grand nombre de conditions d’accord de phase. Cette extrême focalisation donne un volume focal très petit, impliquant la mise en jeu de fortes intensités. Ces conditions font donc du CARS un outil intéressant en microscopie, car elles permettent d’obtenir une résolution axiale et latérale importante. Enfin, on peut citer un dernier avantage de taille du CARS par rapport à la diffusion Raman spontanée : le signal anti-Stokes observé en CARS est extrêmement difficile à obtenir en diffusion Raman spontanée. Or, comme c’est un signal décalé vers les plus courtes longueurs d’ondes (*blue shifted*), le signal CARS est donc affranchi du bruit généré par la fluorescence retrouvé en diffusion Raman spontanée.

2.1.2 Bruit de fond non résonant

Une caractéristique intrinsèque du CARS est la présence du bruit de fond non résonant, en anglais *Non-Resonant Background* (NRB), également appelé non-résonance exacerbée par deux photons. Ce bruit de fond non résonant est généré par un processus paramétrique à quatre ondes décrit par le diagramme de la figure 2.3 où deux photons de pompe entrent en résonance avec un état vibrationnel $|v_f\rangle$ du fait de la proximité de ce dernier avec un niveau électronique $|e_i\rangle$. Ce processus non résonant va donc générer un signal à la

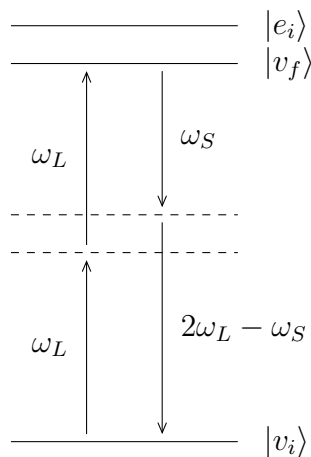


Figure 2.3 – Diagrammes énergétiques correspondant aux processus de mélange paramétrique non résonant à quatre ondes à l’origine du NRB.

fréquence $2\omega_L - \omega_S$ qui ne correspond pas à la diffusion Raman anti-Stokes, mais plutôt à une autre vibration de fréquence plus basse. De ce fait, comme on l’a vu avec l’équation

(1.78) introduit dans la sous-section 1.3.3, la susceptibilité $\chi^{(3)}$ de l’équation (2.10) va comporter deux contributions : une contribution résonante $\chi_R^{(3)}$ qui est d’origine nucléaire (vibrationnelle) et une autre non résonante $\chi_{NR}^{(3)}$ qui est purement électronique, chaque terme étant explicité dans le tableau 1.2. En pratique, ce bruit de fond non résonant peut venir parasiter voire noyer la contribution résonante venant de la vibration que l’on observe. Pour cette raison, en spectroscopie ou microspectroscopie vibrationnelle, plusieurs tentatives de suppression ou de minimisation de cette contribution ont été mises en œuvre afin d’améliorer le rapport signal sur bruit, ou *Signal-to-Noise Ratio* (SNR), des spectres CARS mesurés. La première était de passer des longueurs d’onde visibles pour les ondes excitatrices à la gamme infrarouge [1]. Avec une excitation de plus faible énergie, les électrons ont moins de proximité avec les niveaux électroniques supérieurs ce qui réduit l’occurrence du mélange paramétrique décrit par la figure 2.3 et donc permet de réduire le bruit de fond non résonant. D’autres techniques ont été développées comme des méthodes numériques basées sur l’estimation de la phase du spectre CARS mesuré, ce qui permet de déterminer une ligne de base de ce dernier qui pourra être retranchée au spectre brut mesuré et ainsi obtenir un spectre corrigé. Ce spectre corrigé est comparable aux spectres Raman du même échantillon [2, 3]. On peut également citer des méthodes expérimentales comme le CARS en configuration d’épi détection également appelé épi-CARS où c’est le signal retrodiffusé, respectant une condition d’accord de phase différente de ce que l’on a vu auparavant, qui est analysé [4], ou encore le CARS sous l’effet d’un champ électrique statique également appelé électro-CARS [5]. Enfin, on peut citer le «Box CARS» [6], le CARS résolu en polarisation [7] ainsi que le CARS résolu en temps [8] qui permettent également de minimiser l’impact du bruit fond non résonant.

Toutefois, la suite de ce chapitre s’intéressera à la conservation et l’exploitation du bruit fond non résonant et montrera comment il est envisageable d’extraire la partie électronique pure de la non-linéarité d’ordre trois d’un échantillon de monocristal de paratellurite à partir de ce signal.

2.1.3 CARS multipléxé en longueur d’onde (M-CARS)

Le CARS multipléxé en longueur d’onde aussi appelé CARS multiplex (M-CARS) est une technique de spectroscopie CARS reposant sur l’utilisation d’une bande spectrale très large [9]. La technique est basée sur l’utilisation de deux ondes excitatrices : une première, monochromatique et de forte puissance, qui jouera le rôle d’onde de pompe et une deuxième couvrant une plage spectrale large faisant office d’onde Stokes. Il en résulte un spectre CARS pouvant couvrir une plage spectrale de 4000 cm^{-1} à la différence des spectres CARS classiques qui sont généralement définis sur une plage spectrale plus étroite. Cela permet d’analyser simultanément plusieurs signaux anti-Stokes différents, là où une utilisation de sources accordables sera nécessaire pour un système CARS classique.

La génération de ce spectre large, appelé *Supercontinuum* (SC), se fait à travers d’une fibre optique à cristal photonique ou *Photonic-Crystal Fiber* (PCF) par l’effet conjoint de la dispersion chromatique et des effets non linéaires [10, 11] notamment l’effet Kerr et l’effet Raman. Le mécanisme de génération de SC est décrit dans l’annexe A.2.

2.1.4 Inconvénients du système CARS multiplex à fibre optique non linéaires

Au-delà de l’avantage permettant d’obtenir simultanément une signature spectrale de tous les modes vibrationnels d’un échantillon, il existe différents problèmes pouvant limiter la portée des mesures dans le système CARS multiplex à fibre microstructurée. Le premier, déjà discuté précédemment, est la présence du fond non résonant qui rajoute un bruit large bande pouvant couvrir le signal vibrationnel. Le second est à mettre en lien avec la génération de supercontinuum qui s’appuie sur une propagation non linéaire dans la fibre optique microstructurée, et qui est basée sur l’exploitation de différents processus physiques tous liés à l’effet Kerr. Du fait de l’impact du guide sur la propagation de la lumière, la dispersion vue par la lumière est différente pour chaque longueur d’onde et son signe peut être soit négatif soit positif. Dans ces conditions, les processus non linéaires qui servent à élargir le spectre sont différents. Pour une dispersion normale, les effets non linéaires principaux sont : l’automodulation de phase et le Raman stimulé

qui ont pour effet de casser l’impulsion et de dépléter fortement son centre. Cela se traduit par un profil temporel chahuté qui a un recouvrement temporel variable avec l’onde de pompe. Dans le domaine de dispersion anormale, les processus solitoniques dominant. Ainsi, le nombre d’ondes solitoniques et leurs puissances crêtes varient fortement en fonction de la longueur d’onde et de manière similaire, le recouvrement avec l’onde de pompe est modifié et dépend des longueurs d’onde.

Du fait de la difficulté d’obtenir le profil temporel exact de l’onde Stokes, il est très difficile d’obtenir une mesure CARS large bande quantitative avec un rapport exact entre les différentes amplitudes des raies vibrationnelles obtenues. Des mesures spectro-temporelles fines peuvent néanmoins améliorer la précision des mesures.

2.2 Mesure de l’indice non linéaire d’un monocristal de paratellurite par expérience M-CARS

Comme il a été introduit au début du chapitre, cette section va présenter un détournement du M-CARS de son utilisation première qui est de sonder des modes vibrationnels d’un échantillon accompagné de la minimisation de l’impact du bruit fond non résonant. Ici, ce dernier sera conservé et exploité afin de remonter à la contribution électronique de la non-linéarité d’ordre trois d’un monocristal de paratellurite.

Grâce aux calculs présentés dans l’annexe A.3, l’expression de l’intensité I_{aS} de l’onde anti-Stokes mesurée dans une expérience M-CARS en configuration de transmission s’écrit :

$$I_{aS} \propto \left| \chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L) \right|^2 I_p^2 I_S, \quad (2.11)$$

où $I_p = I(\omega_L)$ est l’intensité de l’onde de pompe et $I_S = I(\omega_S)$ est l’intensité de l’onde Stokes. $\chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L)$ est décomposé en une contribution résonante et non résonante selon l’équation (1.78). Ce qui nous intéresse ici est la contribution non résonante $\chi_{NR}^{(3)}$, car elle est représentative de la réponse électronique de l’échantillon étudié. En l’absence d’absorption à deux photons, c’est une grandeur réelle directement reliée

à l'indice non linéaire n_{nl} par la relation [12, 13] :

$$n_{nl} = \frac{3\chi_{NR}^{(3)}}{4n^2\epsilon_0c}, \quad (2.12)$$

où n est l'indice de réfraction linéaire du matériau. À partir des équations (1.78), (2.11) et (2.12), on peut ainsi postuler que dans un spectre M-CARS, loin des contributions résonnantes, seule la réponse électronique de l'échantillon subsiste. $\chi_R^{(3)}$ est donc nulle et l'accès à la valeur de $\chi_{NR}^{(3)}$, et donc de l'indice non linéaire n_{nl} de l'échantillon, sera alors possible.

2.2.1 Dispositif expérimental du M-CARS en configuration de transmission

Le dispositif expérimental de l'expérience de M-CARS en géométrie de transmission ou *forward* est présenté sur la figure 2.4. La source de pompe est un laser à modes synchronisés (Sirius Spark Laser) délivrant des impulsions de 60 ps à 1064 nm, à une cadence de 150 kHz, linéairement polarisée. En jouant sur la polarisation avec une lame demi-onde et un

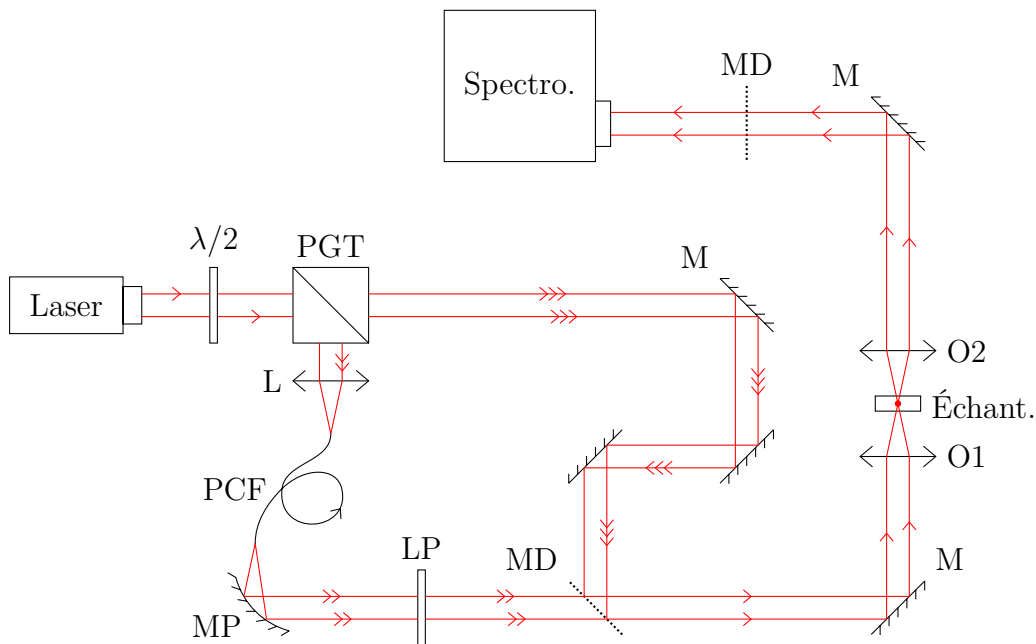


Figure 2.4 – Dispositif expérimental d'une expérience M-CARS en géométrie de transmission. Légende : $\lambda/2$, lame demi-onde; PGT, polariseur Glan-Taylor; L, lentille convergente; PCF, fibre à cristal photonique; MP, miroir parabolique; LP, filtre passe-haut; M, miroir; MD, miroir dichroïque notch; O1, objectif d'excitation; O2, objectif de collimation; Échant., échantillon; Spectro., spectromètre.

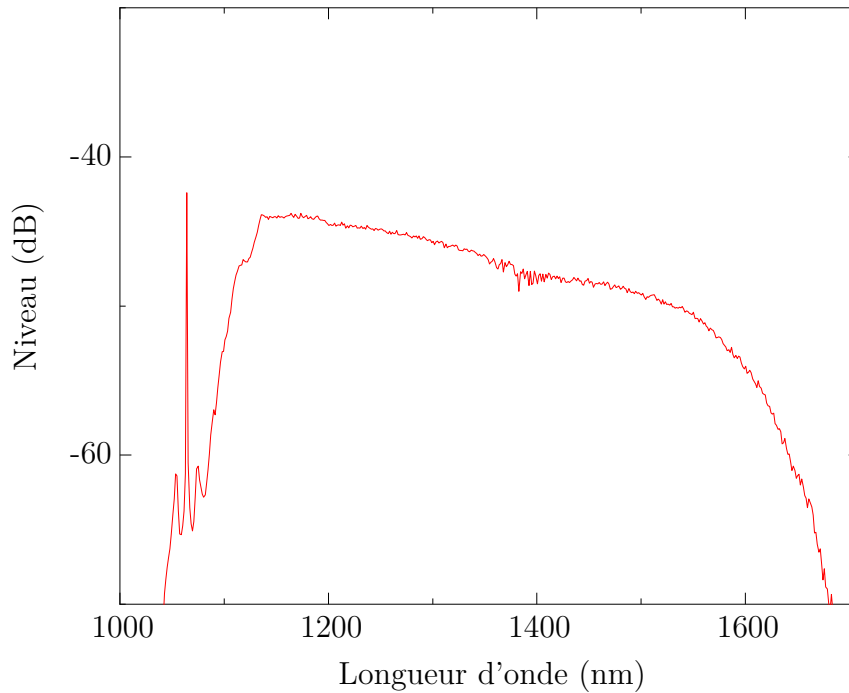


Figure 2.5 – Spectre de l'onde Stokes mesuré après le filtre passe-haut 1050 nm, couvrant une bande spectrale entre 1100 nm et 1600 nm.

polariseur Glan-Taylor, le faisceau est scindé en deux parties parcourant deux chemins optiques différents. La première partie est injectée dans une PCF d'environ 2m de longueur permettant la génération de SC couvrant une plage spectrale allant de 600 nm à 1700 nm. Ce SC est collimaté en sortie de la PCF par un miroir parabolique (Thorlabs, RC04FC-P01) et fait office d'onde Stokes après avoir été filtré par un filtre passe-haut à 1050 nm (Thorlabs, FEL1050) et le filtre dichroïque (Semrock, NFD01-1064-25x36) afin de supprimer le résidu de pompe. Son spectre est donné par la figure 2.5. La seconde partie de faisceau passe dans une ligne à retard afin d'égaliser son chemin optique avec celui de l'onde Stokes et ainsi avoir une synchronisation spatiale et temporelle entre les deux ondes. Ce faisceau à 1064 nm, qui représente l'onde de pompe, est réfléchi par le filtre dichroïque dans la même direction que l'onde Stokes et les deux ondes recombinaées sont focalisées sur l'échantillon par un objectif d'excitation (Olympus, UPlanSApo 60x, O.N.=1,2, objectif à immersion). Le signal CARS généré est collimaté par un objectif (Nikon, S Plan Fluor ELWD 60x, O.N.=0,7) et filtré à nouveau par un filtre dichroïque à 1064 nm pour ne sélectionner que le signal CARS entre 405 cm^{-1} (1020 nm) et 4000

cm^{-1} (746 nm). Il est enfin dirigé vers un spectromètre qui à une résolution de $0,8 \text{ cm}^{-1}$ pour une analyse du spectre CARS (Horiba, LabRAM Evolution).

2.2.2 L'échantillon de monocristal de paratellurite

L'échantillon mesuré est un monocristal de paratellurite, noté $\text{TeO}_2 - \alpha$, de dimensions $5 \times 5 \times 0,565 \text{ mm}$. Les matériaux tellurites possèdent les non-linéarités optiques du troisième ordre les plus élevées parmi les oxydes [14] avec une assez bonne transparence du bleu au moyen infrarouge [15] ce qui en fait des candidats de choix pour diverses applications en optique non linéaire.

Le $\text{TeO}_2 - \alpha$ possède une structure cristalline du groupe d'espace $P4_12_12$ avec une maille quadratique [16]. Les positions relatives des atomes et les paramètres de maille a , b et c de la structure sont présentés sur la figure 2.6 où on peut voir que l'atome de tellure se retrouve au centre d'une unité bipyramidale dont la base triangulaire est formée par une paire d'atomes d'oxygène et une paire électronique libre du tellure, le tout formant un disphénoïde TeO_4 [17]. Le cristal possède un axe de symétrie d'ordre 4 autour de l'axe c impliquant donc des propriétés périodiques d'une période de 90° dans le plan

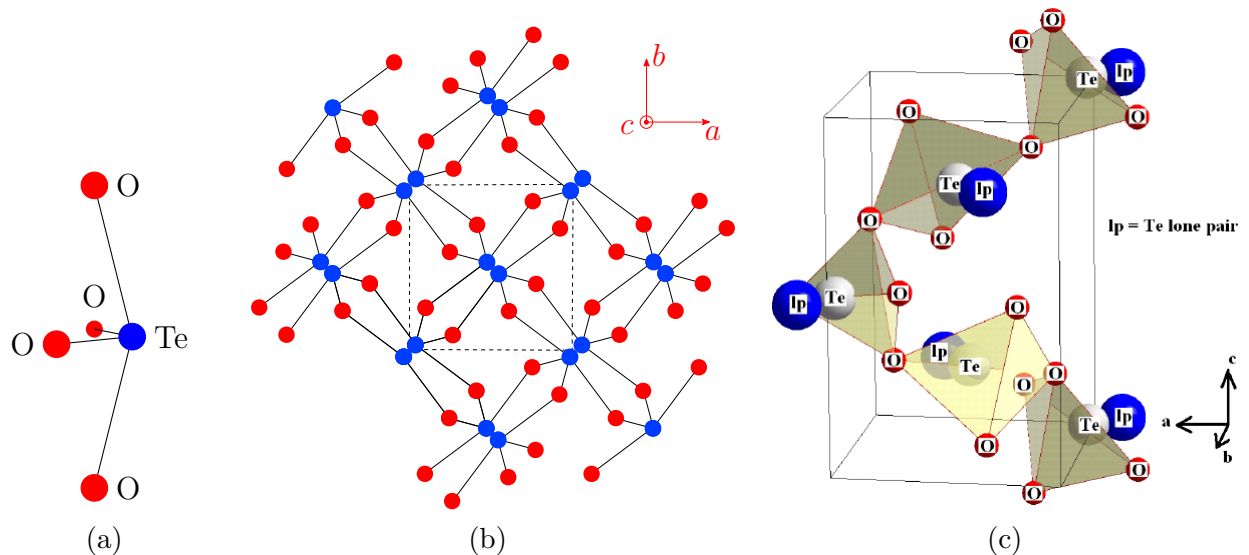


Figure 2.6 – (a) Mise en évidence du disphénoïde TeO_4 et (b) Projection de la structure du $\text{TeO}_2 - \alpha$ dans le plan (a, b) : la maille est mise en évidence par les traits pointillés. (c) Représentation en perspective de la maille du $\text{TeO}_2 - \alpha$ (tiré du manuscrit de thèse de Nabil BARKAINE [18]).

(a, b) . Cela permettra par la suite de moyenner toute mesure angulaire effectuée dans ce plan et de n'afficher les données mesurées que sur une plage angulaire équivalente à une période (de 0° à 90°). Les directions a et b sont par conséquent strictement équivalentes. Par ailleurs, une propriété bien connue du $\text{TeO}_2 - \alpha$ est l'activité optique aussi appelée chiralité optique [16, 17] : lors de la traversée de l'échantillon, le champ électrique de l'onde électromagnétique tournera d'une quantité ρ (en $^\circ/\text{mm}$) telle que [19] :

$$\rho^{-1} = \alpha + \beta \ln^2(\lambda), \quad (2.13)$$

où α et β sont des constantes connues ($\alpha = -0.00310$ and $\beta = 4.17 \times 10^{-11}$) et λ (en \AA) est la longueur d'onde. Ce phénomène, ainsi que la dépendance angulaire de l'indice non linéaire n_{nl} dans le plan (a, b) mis en lumière par Duclère *et al.* [20] sont observés et discutés dans la sous-section qui suit où les résultats sont présentés.

2.2.3 Résultats

Pour la mesure, le cristal est placé sur une platine de rotation de telle sorte que son axe c et son plan (a, b) soient parallèle et perpendiculaire à la direction z de propagation des ondes excitatrices respectivement. L'angle lu sur cette platine sera noté θ . De plus, le vecteur polarisation de l'onde de pompe $\vec{\mathbf{E}}_p$ est contenu dans le plan (a, b) et initialement orienté selon la bissectrice de l'angle que forment les directions a et b , comme décrit sur la figure 2.7. L'onde Stokes $\vec{\mathbf{E}}_S$ est, quant à elle, polarisée aléatoirement mais due à la biréfringence de la PCF elle adopte à sa sortie une polarisation faiblement elliptique.

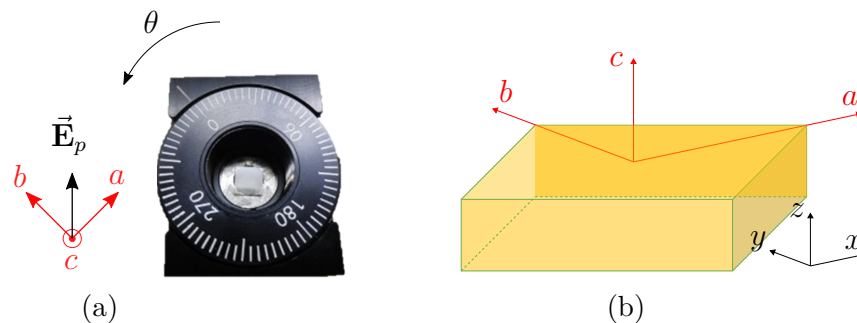


Figure 2.7 – (a) Photographie du cristal du $\text{TeO}_2 - \alpha$ monté sur une platine de rotation et (b) sa représentation schématisée mettant en évidence les directions a , b et c par rapport au référentiel (x, y, z) .

Extraction de la valeur moyenne de n_{nl} du $\text{TeO}_2 - \alpha$

En premier lieu, un spectre M-CARS du cristal dans l’orientation initiale $\theta = 0^\circ$ est mesuré. Ce spectre est donné sur la figure 2.8 où l’on peut clairement distinguer un mode vibrationnel prononcé à 644 cm^{-1} , correspondant à la vibration d’étirement symétrique des liaisons Te-O impliquant les deux atomes d’oxygène équatoriaux avec l’atome de tellure au centre du disphénoïde TeO_4 [17]. Dans toute la plage spectrale restante, on peut constater une absence totale de résonance. Dans ce cas, cette plage spectrale ne contient que le bruit de fond non résonant et donc seulement la réponse électronique du cristal. Comme la non-linéarité d’ordre trois du cristal possède une dépendance angulaire dans le plan (a, b) [20], plusieurs spectres M-CARS sont mesurés pour des valeurs de θ différentes sur une plage angulaire de 0° à 360° avec un pas de 10° , et cela, après une optimisation systématique du signal CARS collecté. Grâce à la symétrie d’ordre 4 du cristal, ces mesures sont moyennées et ramenées sur une plage angulaire de 0° à 90° (les valeurs reportées pour

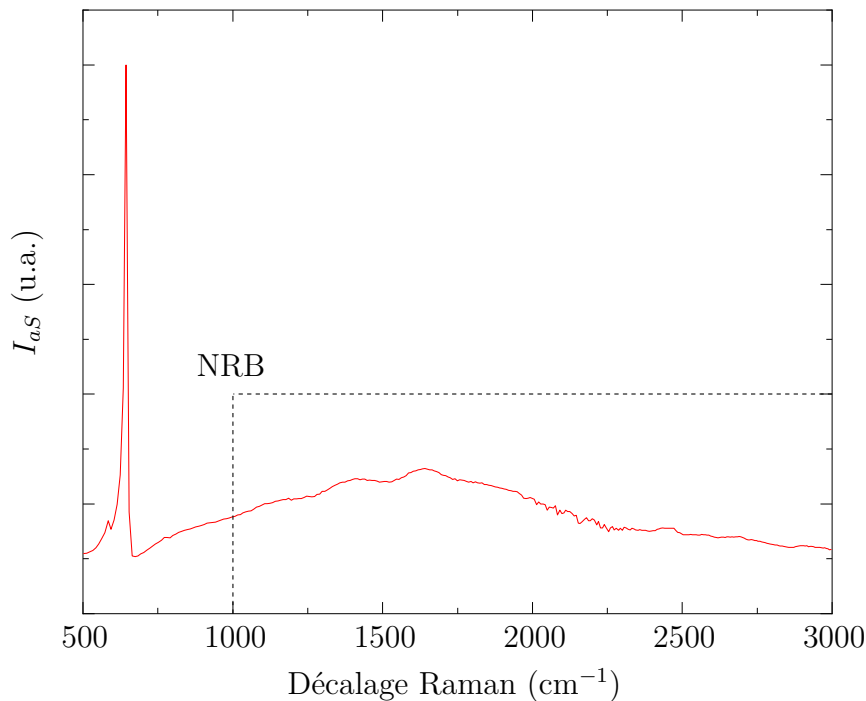


Figure 2.8 – Spectre M-CARS brut du $\text{TeO}_2 - \alpha$ dans l’orientation initiale $\theta = 0^\circ$. Le mode à 644 cm^{-1} observé correspond à la vibration d’étirement symétrique des liaisons Te-O de l’atome de tellure au centre du disphénoïde TeO_4 avec la paire d’atomes d’oxygène équatoriaux. La partie du spectre détournée en pointillé ($1000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$) représente le NRB.

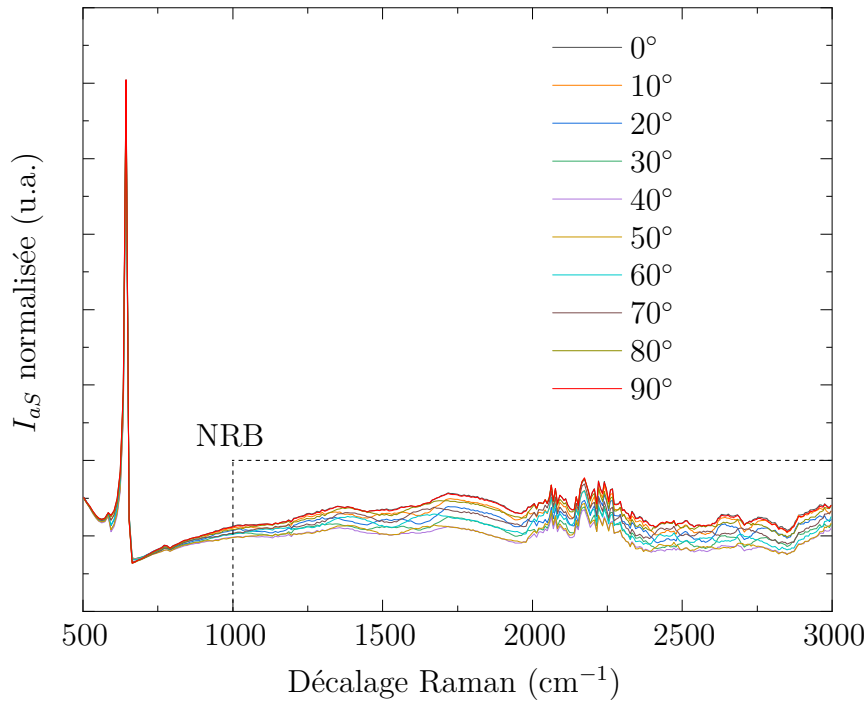


Figure 2.9 – Spectres M-CARS normalisés du $\text{TeO}_2 - \alpha$ pour différentes orientations θ .

les angles de 0 et 90° étant strictement équivalentes). Les spectres mesurés sont ensuite normalisés par celui de l’onde Stokes afin de s’affranchir des variations dues au SC de l’onde Stokes. Ces spectres sont présentés en figure 2.9. On peut déjà remarquer sur ces différents spectres une variation du niveau du bruit fond non résonnant en fonction de θ . De plus, l’apparition de la raie vibrationnelle principale à 644 cm^{-1} influe grandement le niveau du bruit non résonnant sur un domaine spectral relativement large allant de 644 cm^{-1} à plus de 900 cm^{-1} . Ces interférences destructives entre le bruit fond non résonnant et le signal vibrationnel sont relativement bien connues et sont à l’origine de lignes dispersives [12]. Dans le but d’extraire une valeur représentative de la non-linéarité électronique du $\text{TeO}_2 - \alpha$ dans le plan (a, b) , ces niveaux seront moyennés pour toutes les valeurs de θ et sur la plage spectrale 1000-3000 cm^{-1} . Le résultat sera ensuite comparé aux niveaux enregistrés dans le cas de deux autres matériaux de référence : la silice fondue (SiO_2) et le N-Schott SF57, un verre dopé à l’oxyde de plomb (PbO). Ce choix de plage spectrale de comparaison permet de s’assurer que l’on s’affranchit au maximum de toute contribution résonnante et que l’on compare purement le bruit fond non résonnant des trois échantillons.

	M-CARS	Z-scan [20]	THG [15]
λ_p (nm)	1064	800	1900
$\chi_{NR(a,b)}^{(3)}(TeO_2 - \alpha)/\chi_{NR}^{(3)}(SiO_2)$	48,9	49,1	50,4 (verre de TeO_2 pur)

Tableau 2.1 – Valeurs du rapport $\chi_{NR(a,b)}^{(3)}(TeO_2 - \alpha)/\chi_{NR}^{(3)}(SiO_2)$ obtenues par différentes méthodes.

Sur cette plage, $\chi_R^{(3)}$ est donc nulle et par conséquent, la relation (2.11) va pouvoir s’écrire :

$$I_{aS} \propto (\chi_{NR}^{(3)})^2 I_p^2 I_S, \quad (2.14)$$

où $\chi_{NR}^{(3)}$, que l’on suppose réelle, est simplement proportionnelle à $\sqrt{I_{aS}}$ pour des intensités des faisceaux de pompe et Stokes constantes. La figure 2.10a montre les niveaux d’intensité anti-Stokes exprimés par la grandeur $\sqrt{I_{aS}}$ pour les trois échantillons où les niveaux affichés sont issus de moyennes sur toutes les orientations θ (dans le cas du SiO_2 et du SF57, il est important de souligner qu’il n’y a pas de variation du niveau de signal en fonction de θ). Les signatures vibrationnelles des deux références sont situées vers 450 cm^{-1} pour la silice et en dessous de 1200 cm^{-1} pour le verre SF57 [21]. Un zoom sur ces deux mesures est montré sur la figure 2.10b. On peut ensuite déduire le rapport $\chi_{NR(a,b)}^{(3)}(TeO_2 - \alpha)/\chi_{NR}^{(3)}(SiO_2)$ entre la valeur moyenne du $\chi_{NR}^{(3)}$ du $TeO_2 - \alpha$ dans le plan (a, b) et celle du SiO_2 à partir du rapport $\sqrt{I_{aS}}(TeO_2 - \alpha)/\sqrt{I_{aS}}(SiO_2)$. Le tableau 2.1 résume les valeurs de ce rapport, issues de trois méthodes de mesure : le M-CARS, le z-scan [20], et la THG¹ [15]. Comme il y a également une relation de proportionnalité entre $\chi_{NR}^{(3)}$ et n_{nl} selon l’équation (2.12), en connaissant la valeur de n_{nl} du SiO_2 et les indices de réfraction linéaires n des trois échantillons (cf. tableau 2.2a) [22], on peut accéder au n_{nl} moyen du $TeO_2 - \alpha$. Les valeurs de n_{nl} obtenues pour les trois échantillons sont résumées dans le tableau 2.2b. Pour voir la cohérence de ces valeurs, elles sont comparées avec celles que l’on trouve dans la littérature. Pour cela, la première comparaison est faite avec les travaux de Duclère *et al.* conduits sur exactement le même cristal de $TeO_2 - \alpha$ avec la méthode z-scan [20], dont le principe est décrit dans la sous-section 1.4.1, avec des conditions d’excitation différentes du M-CARS : faisceau laser (Spectra Physics, Hurricane) à 800 nm, linéairement polarisé, 90

¹La mesure effectuée par THG a été conduite sur un verre pur de TeO_2 .

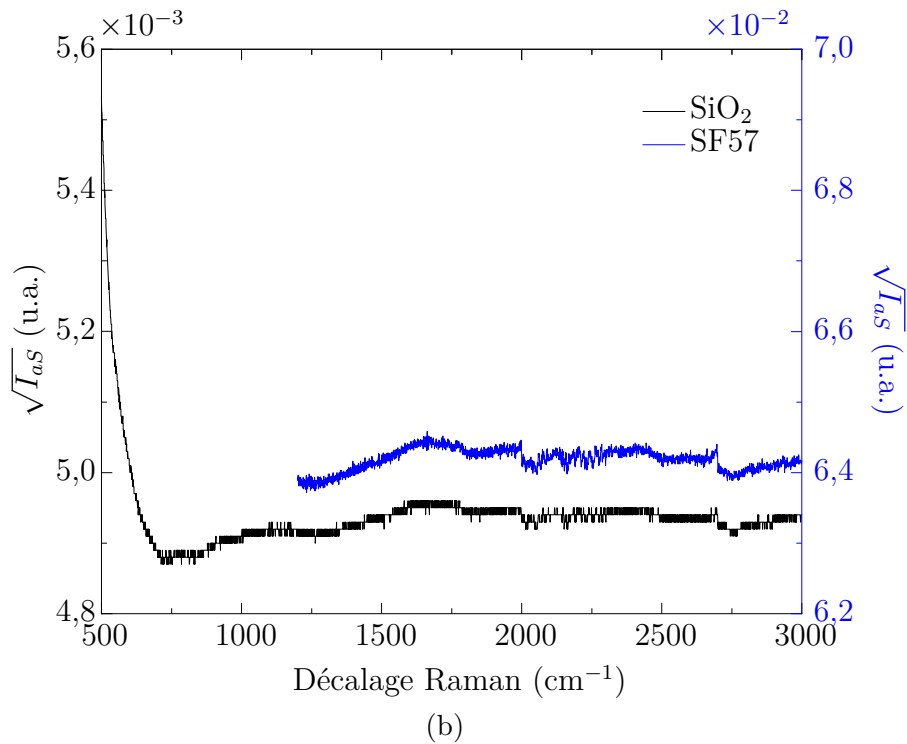
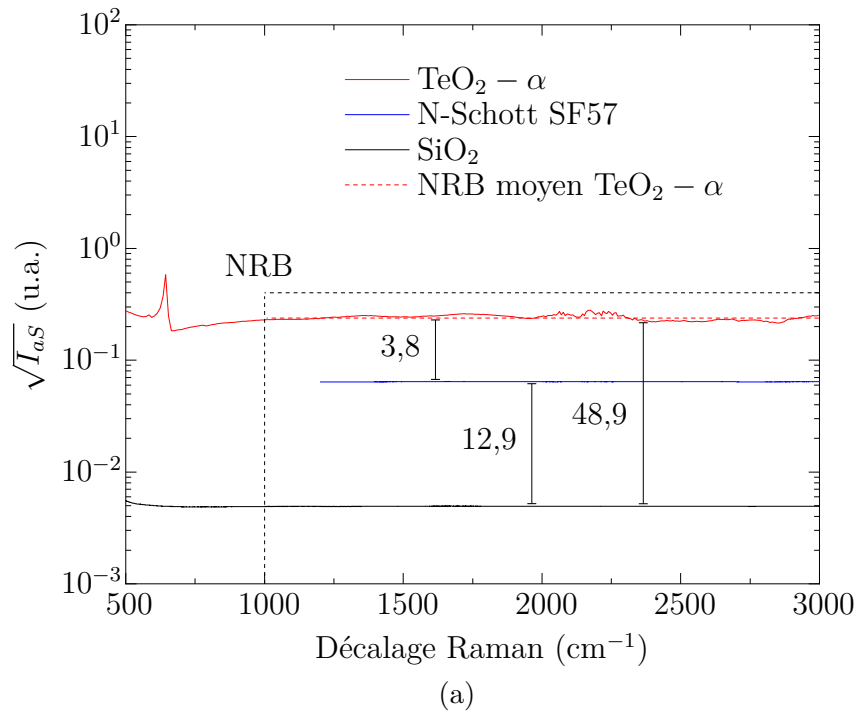


Figure 2.10 – (a) Comparaison de $\sqrt{I_{as}}$ du $\text{TeO}_2 - \alpha$, du SiO_2 et du SF57 sur une échelle logarithmique où les rapports entre les niveaux moyens des NRB des trois échantillons sont affichés. (b) Zoom sur les courbes du SiO_2 et du SF57.

n		λ_p (nm)	n_{nl} (m^2/W)	
		SiO ₂ [25]	1053	$0,274 \times 10^{-19}$
SiO ₂	1,4504	SF57 (M-CARS, Xlim)	1064	$2,27 \pm 0,14 \times 10^{-19}$
SF57	1,8138	TeO ₂ – α (M-CARS, Xlim)	1064	$5,72 \pm 0,73 \times 10^{-19}$
TeO ₂ – α	2,2079	TeO ₂ – α [20]	800	$5,86 \pm 0,73 \times 10^{-19}$

(a)
(b)

Tableau 2.2 – (a) Valeurs des indices de réfraction linéaires n du TeO₂ – α , du SiO₂ et du SF57 à une longueur d'onde de 1 μ m obtenues sur Refractiveindex.info [22] et (b) valeurs des n_{nl} obtenues à partir des rapports du tableau 2.1.

fs à une cadence de 1 KHz. La durée d'impulsion laser utilisée lors de cette expérience de z-scan est courte pour permettre de s'affranchir de toute contribution vibrationnelle de la non-linéarité d'ordre trois [23, 24]. Cette caractéristique est particulièrement importante. En effet, si dans les résultats de Duclere *et al.*, la contribution électronique pure est obtenue en minimisant les effets vibrationnelles grâce à l'utilisation d'impulsions courtes (90 fs), dans notre cas cette sélection est réalisée dans le domaine spectral en utilisant les données éloignées des positions des raies vibrationnelles. Ces travaux ont donc donné une valeur moyenne de n_{nl} pour le TeO₂ – α de $5,86 \times 10^{-19} m^2/W$ ainsi qu'un rapport $\chi_{NR(a,b)}^{(3)}(TeO_2 - \alpha) / \chi_{NR}^{(3)}(SiO_2)$ de 49,1. Le tableau 2.2 montre l'excellent accord des résultats obtenus par M-CARS avec ceux du z-scan. Un résultat obtenu par Kim *et al.* par THG [15] est sensiblement comparable avec les résultats du M-CARS où la valeur de $\chi_{NR}^{(3)}(TeO_2 - \alpha) / \chi_{NR}^{(3)}(SiO_2)$ est égale à 50,4 même si les conditions de mesure sont différentes car elles ont été faites sur un verre de TeO₂ pur et non un cristal.

Enfin, les valeurs de n_{nl} du verre de SF57 que l'on peut trouver dans la littérature sont assez dispersives [26, 27, 28, 29]. Néanmoins, la moyenne de ces quatre valeurs qui est de $2,25 \times 10^{-19} m^2/W$ est particulièrement proche de $2,27 \times 10^{-19} m^2/W$, qui est celle obtenue par M-CARS (cf. tableau 2.2).

Dépendance angulaire de $\chi_{NR}^{(3)}$ dans le plan (a, b) du TeO₂ – α

Il est théoriquement prédit que la valeur du $\chi_{NR}^{(3)}$ du TeO₂ – α varie dans le plan (a, b) et sa valeur minimale est observée dans l'une de les deux directions a et b , également

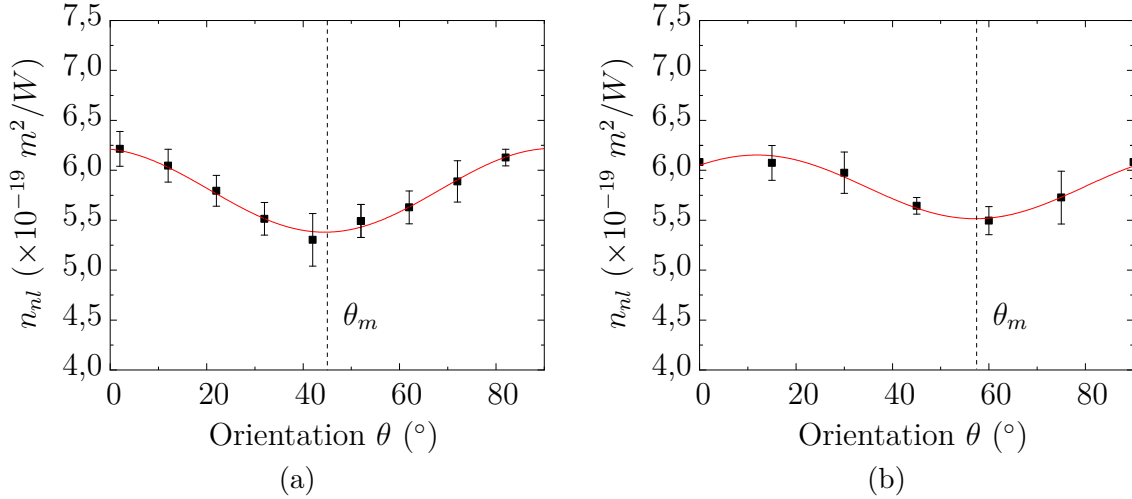


Figure 2.11 – Variation de l'indice non linéaire du $\text{TeO}_2 - \alpha$ dans son plan (a, b) mesuré par (a) M-CARS et (b) z-scan. Les courbes rouges correspondent à une modélisation des points expérimentaux par une loi sinusoïdale et les traits pointillés mettent évidence les positions θ_m des minima de n_{nl} .

notées direction $\langle 100 \rangle$ du cristal. C'est effectivement ce que l'on observe sur les mesures réalisées en M-CARS lorsqu'on représente sur la figure 2.11a les valeurs de n_{nl} en fonction de l'orientation θ . En appliquant une loi sinusoïdale sur les données expérimentales, on montre bien que n_{nl} est minimale pour une orientation $\theta_m = 45^\circ$. En revanche, dans le cas du z-scan représenté sur la figure 2.11b, l'angle pour lequel le coefficient non linéaire est minimal est différent et se rapproche de $\theta_m = 57,4^\circ$. Cette différence des valeurs de θ_m entre les deux méthodes s'explique par l'activité optique connue du $\text{TeO}_2 - \alpha$ et illustré par la figure 2.12 [16, 17]. Ainsi, les projections $\tilde{P}_x^{(3)}$ et $\tilde{P}_y^{(3)}$ sur les axes x et y respectivement de la polarisation complexe $\vec{P}^{(3)}$ du cristal s'écrivent [20] :

$$\begin{cases} \tilde{P}_x^{(3)} = \epsilon_0 (\chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xxxy}^{(3)}) \tilde{E}_{px} \tilde{E}_{py} \tilde{E}_{py} + \chi_{xxxx}^{(3)} \tilde{E}_{px} \tilde{E}_{px} \tilde{E}_{px} \\ \tilde{P}_y^{(3)} = \epsilon_0 (\chi_{yxyx}^{(3)} + \chi_{yxyx}^{(3)} + \chi_{yyxx}^{(3)}) \tilde{E}_{px} \tilde{E}_{px} \tilde{E}_{py} + \chi_{yyyy}^{(3)} \tilde{E}_{py} \tilde{E}_{py} \tilde{E}_{py} \end{cases}, \quad (2.15)$$

où \tilde{E}_{px} et \tilde{E}_{py} sont les composantes cartésiennes de \vec{E}_p selon x et y respectivement (\tilde{E}_{pz} étant nulle). Les composantes tensorielles diagonales $\chi_{xxxx}^{(3)}$ et $\chi_{yyyy}^{(3)}$ du tenseur $\chi^{(3)}$ dans le plan (a, b) sont équivalentes et sont notées $\chi_d^{(3)}$:

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_d^{(3)}. \quad (2.16)$$

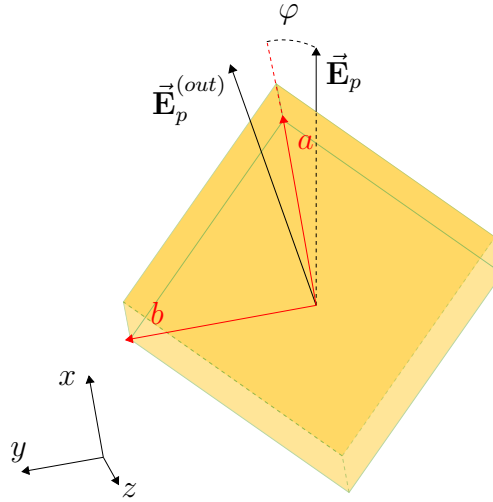


Figure 2.12 – Illustration de l'activité optique du $\text{TeO}_2 - \alpha$ provoquant la dextro rotation du champ incident $\vec{\mathbf{E}}_p$ d'une quantité ρe résultant en un champ émergent $\vec{\mathbf{E}}_p^{(out)}$.

Les composantes non diagonales $\chi_{xxyy}^{(3)}$, $\chi_{xyxy}^{(3)}$, $\chi_{xyyx}^{(3)}$ sont, elles aussi, équivalentes [12] et sont notées $\chi_{nd}^{(3)}$:

$$\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)} = \chi_{nd}^{(3)}. \quad (2.17)$$

Par ailleurs, la valeur de $\chi_{NR}^{(3)}$ dépend de l'angle φ entre $\vec{\mathbf{E}}_p$ et un des axes cristallographiques (cf. figure 2.12) selon la relation [20] :

$$\chi_{NR}^{(3)}(\varphi) = \chi_d^{(3)} + 2(3\chi_{nd}^{(3)} - \chi_d^{(3)}) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi, \quad (2.18)$$

où $\chi_{NR}^{(3)}(0^\circ) = \chi_d^{(3)}$ et $\chi_{NR}^{(3)}(45^\circ) = (\chi_d^{(3)} + 3\chi_{nd}^{(3)})/2$.

Comme on l'a mentionné plus haut, outre la dépendance angulaire dans le plan (a, b) de la réponse non linéaire, l'activité optique du cristal fait tourner le champ incident $\vec{\mathbf{E}}_p$ d'une quantité ρe où ρ est donné par la relation (2.13) et $e = 0,565 \text{ mm}$ est l'épaisseur totale du cristal. Les valeurs expérimentales de $\chi_{NR}^{(3)}$ mesurée avec le M-CARS et le z-scan pour une valeur donnée de φ résulte donc d'une moyenne sur toute l'épaisseur e de l'échantillon, donc d'une intégrale sur l'angle de rotation totale ρe de l'activité optique [20] :

$$\langle \chi_{NR}^{(3)} \rangle_{\rho e}(\varphi) = \frac{1}{\rho e} \int_{-\rho e/2}^{+\rho e/2} \chi_d^{(3)} + 2(3\chi_{nd}^{(3)} - \chi_d^{(3)}) \cos^2 \phi \sin^2 \phi \, d\phi. \quad (2.19)$$

Or, la manifestation de l'activité optique n'est pas la même selon la méthode employée.

Dans les conditions expérimentales du z-scan, la quantité ρe vaut $27,8^\circ$. En tenant compte de cette rotation supplémentaire, l’orientation θ_m où l’on observe $\chi_d^{(3)}$ sera $\theta_m = 45^\circ + \rho e/2$, ce qui donne une nouvelle valeur théorique de θ_m de $58,9^\circ$. Le facteur $1/2$ tient compte du fait que la direction a se trouve selon la bissectrice de l’angle que forment \vec{E}_p et $\vec{E}_p^{(out)}$ (cf. figure 2.12). La valeur expérimentale observée sur le z-scan (cf. figure 2.11b) est de $\theta_m = 57,4^\circ$ (valeur correspondant au minimum de la courbe de modélisation des points expérimentaux par une loi sinusoïdale). À l’opposé, sur le M-CARS, les deux faisceaux pompes et Stokes sont fortement focalisés dans le cristal par l’objectif d’excitation. Les dimensions du volume d’interaction non linéaire ($\sim 0,4 \mu m$ en x et y et $\sim 2 \mu m$ en z) où l’onde anti-Stokes est générée sont donc très petites devant les dimensions du cristal. Toute rotation de \vec{E}_p au sein de ce volume, due à l’activité optique du cristal sera alors négligeable. De plus, ce volume focal se trouve près de la surface d’«attaque» du cristal, c’est-à-dire du côté de l’excitation, lors de la mesure. Ainsi, la rotation du champ \vec{E}_p , se produisant en amont du volume focal (c’est-à-dire avant que les champs \vec{E}_p et \vec{E}_S n’interagissent), peut être considérée comme négligeable. Aussi, la polarisation de \vec{E}_S étant aléatoire comme il a été mentionné, cela peut également avoir une incidence sur la manifestation de l’activité optique. Enfin, la détection du dispositif M-CARS n’est pas résolue en polarisation ce qui le rend incapable de mettre en évidence la manifestation de l’activité optique du cristal.

Il est également important de souligner la proximité des résultats expérimentaux obtenus par M-CARS et z-scan à travers les amplitudes de variations constatées des valeurs de n_{nl} dans le plan (a, b) . Elles sont de l’ordre de $15,1\%$ pour la méthode M-CARS et de $11,5\%$ pour le z-scan.

Comme on peut le voir dans la littérature [30], les indices non linéaires mesurés sur des composés similaires peuvent largement varier d’un facteur de plus de 40% suivant les méthodes de mesure utilisées. Dans notre cas, l’obtention de résultats similaires avec deux méthodes différentes et avec moins de 4% de différence est un résultat encourageant.

Conclusion

L’utilisation de la méthode de spectroscopie cohérente et large bande M-CARS a permis d’extraire l’indice non linéaire n_{nl} d’un monocristal de $\text{TeO}_2 - \alpha$ en utilisant le bruit de fond non résonant (NRB). Ce dernier a longtemps été considéré par les utilisateurs du CARS comme une contribution nuisible et n’apportant aucune information. Cependant les mesures présentées dans ce chapitre ont permis de montrer qu’il était possible d’extraire la non-linéarité électronique de l’échantillon à partir de ce bruit de fond non résonant et que l’on peut l’exploiter de manière quantitative. Cette exploitation permet d’obtenir une valeur de la non-linéarité électronique de l’échantillon en la comparant à celle d’échantillons de référence. Ainsi, la valeur moyenne de l’indice non linéaire d’un monocristal $\text{TeO}_2 - \alpha$ a pu être obtenue et elle est proche de celles publiées dans la littérature.

L’aspect tensoriel de la non-linéarité d’ordre trois du $\text{TeO}_2 - \alpha$ a également été partiellement abordé. En effet, on a pu observer une dépendance angulaire de l’indice non linéaire n_{nl} dans son plan (a, b) de manière similaire à ce qui a été publié par Duclère *et al.* avec la méthode z-scan. Une valeur minimale de l’indice non linéaire est mesurée lorsque le vecteur polarisation de l’onde pompe est orienté selon la direction a ou b . Dans ces deux directions, on accède à la composante diagonale de $\chi_{NR}^{(3)}$.

Ces résultats montrent donc que le M-CARS est un outil très efficace pour mesurer la partie purement électronique de la non-linéarité d’ordre trois de matériaux inorganiques cristallins et vitreux, même en régime d’impulsion longue (subnanoseconde). À partir d’une approche purement spectrale et avec une sélection fréquentielle adaptée ($1000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), il a été possible de distinguer la partie électronique de la non-linéarité d’ordre trois sans utilisation d’impulsions femtosecondes. Cette nouvelle approche ouvre la voie à une imagerie 2D et 3D de cette partie purement électronique de la réponse non linéaire d’ordre trois des matériaux. Une démonstration sur un échantillon de verre microstructuré, en exploitant le temps d’acquisition faible du dispositif M-CARS, est présentée dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] A. Zumbusch, G. R. Holtom, and X. S. Xie, “Three-dimensional vibrational imaging by coherent anti-Stokes Raman scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 4142–4145, May 1999.
- [2] E. M. Vartiainen, H. A. Rinia, M. Müller, and M. Bonn, “Direct extraction of raman line-shapes from congested CARS spectra,” *Opt. Express*, vol. 14, no. 8, pp. 3622–3630, Apr 2006. [Online]. Available: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-14-8-3622>
- [3] C. H. Camp, Y. J. Lee, and M. T. Cicerone, “Quantitative, comparable coherent anti-stokes Raman scattering (CARS) spectroscopy: Correcting errors in phase retrieval,” vol. 47, pp. 408–415, 04 2016.
- [4] E. Capitaine, N. O. Moussa, C. Louot, C. Lefort, D. Pagnoux, J.-R. Duclère, K. J. F., H. Kano, L. Duponchel, V. Couderc, and P. Leproux, “Coherent anti-Stokes Raman scattering under electric field stimulation,” *Physical Review B : Condensed matter and materials physics*, vol. 94, no. 24, p. 245136, 2016. [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01508681>
- [5] E. Capitaine, N. O. Moussa, C. Louot, S. M. Bardet, H. Kano, L. Duponchel, P. Lévêque, V. Couderc, and P. Leproux, “Fast epi-detected broadband multiplex CARS and SHG imaging of mouse skull cells,” *Biomed. Opt. Express*, vol. 9, no. 1, pp. 245–253, December 2017.
- [6] P. Berto, A. Jesacher, C. Roider, S. Monneret, H. Rigneault, and M. Ritsch-Marte, “Wide-field vibrational phase imaging in an extremely folded box-CARS geometry,” *Optics Letters*, vol. 38, no. 5, p. 709, 2013.
- [7] M. Hofer, N. K. Balla, and S. Brasselet, “High-speed polarization-resolved coherent Raman scattering imaging,” *Optica*, vol. 4, no. 7, p. 795, 2017.

- [8] A. Volkmer, L. D. Book, and X. S. Xie, “Time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: Imaging based on Raman free induction decay,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 9, pp. 1505–1507, 2002.
- [9] M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, and H. Hamaguchi, “Ultrabroadband multiplex CARS microspectroscopy and imaging using a sub-nanosecond supercontinuum light source in the deep near infra-red,” *Opt. Lett.*, vol. 33, no. 9, pp. 923–925, 2008.
- [10] G. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, ser. Optics and Photonics. Elsevier Science, 2013. [Online]. Available: <https://books.google.fr/books?id=xNvw-GDVn84C>
- [11] S. P. Singh and N. Singh, “Nonlinear effects in optical fibers: Origin, management and applications,” *Progress in Electromagnetics Research*, vol. 73, pp. 249–275, 2007.
- [12] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, 3rd ed. USA: Academic Press, Inc., 2008.
- [13] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, ser. Cambridge Studies in Modern Optics. Cambridge University Press, 1990.
- [14] M. Dussauze, T. Cremoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E. Fargin, G. Yang, and T. Cardinal, “Thermal poling of optical glasses: Mechanisms and second-order optical properties,” *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 3, no. 4, pp. 309–320, 2012. [Online]. Available: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijag.12001>
- [15] S.-H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, “Linear and nonlinear optical properties of TeO₂ glass,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 10, pp. 2486–2490, 1993. [Online]. Available: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03970.x>

- [16] P. A. Thomas, “The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α - TeO_2 ,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, no. 25, pp. 4611–4627, 1988.
- [17] V. Rodriguez, M. Couzi, F. Adamietz, M. Dussauze, G. Guery, T. Cardinal, P. Veber, K. Richardson, and P. Thomas, “Hyper-Raman and Raman scattering in paratellurite TeO_2 ,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 44, no. 5, pp. 739–745, 2013.
- [18] N. Berkaine, “Propriétés optiques non-linéaires de composés métastables du système $\text{TeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$: apports de la chimie quantique,” 2009.
- [19] A. I. Kolesnikov, I. A. Kaplunov, S. E. Il'yashenko, V. Y. Molchanov, R. M. Grechishkin, M. A. Arkhipova, and S. A. Tret'yakov, “Optical parameters of paratellurite crystals,” *Crystallography Reports*, vol. 57, no. 7, pp. 909–911, 2012.
- [20] J.-R. Duclère, T. Hayakawa, E. Roginskii, M. Smirnov, A. Mirgorodsky, V. Couderc, O. Masson, M. Dutreilh-Colas, O. Noguera, V. Rodriguez, and P. Thomas, “Third order nonlinear optical properties of a paratellurite single crystal,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 183105, 05 2018.
- [21] V. L. Kalashnikov, E. Sorokin, and I. T. Sorokina, “Raman effects in the infrared supercontinuum generation in soft-glass PCFs,” *Applied Physics B*, vol. 87, no. 1, pp. 37–44, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00340-006-2545-y>
- [22] “Refractive index database,” <https://refractiveindex.info/>, accessed: 2020-09-22.
- [23] S. Santran, L. Canioni, L. Sarger, T. Cardinal, and E. Fargin, “Precise and absolute measurements of the complex third-order optical susceptibility,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 21, no. 12, p. 2180, 2004.
- [24] R. H. Stolen, W. J. Tomlinson, H. A. Haus, and J. P. Gordon, “Raman response function of silica-core fibers,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 6, no. 6, p. 1159, 1989.

- [25] D. Milam, “Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica,” *App. Opt.*, vol. 37, pp. 546–550, 1998.
- [26] S. R. Friberg and P. W. Smith, “Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches,” *IEEE Journal Of Quantum Electronics*, vol. QE-23, no. 12, pp. 2089–2094, December 1987.
- [27] J. E. Aber, M. C. Newstein, and B. A. Garetz, “Femtosecond optical kerr effect measurements in silicate glasses,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 17, pp. 120–127, January 2000.
- [28] D. Lorenc, M. Aranyosiova, R. Buczynski, R. Stepien, I. Bugar, A. Vincze, and D. Velic, “Nonlinear refractive index of multicomponent glasses designed for fabrication of photonic crystal fibers,” *Appl. Phys. B*, vol. 93, pp. 531–538, October 2008.
- [29] J. Cimek, N. Liaros, S. Couris, R. Sepien, M. Klimczak, and R. Buczynski, “Experimental investigation of the nonlinear refractive index of various soft glasses dedicated for development of nonlinear photonic crystal fibers,” *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 10, pp. 3471–3483, October 2017.
- [30] R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Payne, “Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 4, no. 6, pp. 875–881, Jun 1987. [Online]. Available: <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-4-6-875>

3

Cartographie des non-linéarités d'ordre deux et trois de verre polé par spectroscopie CARS large bande

L’efficacité plus élevée du processus CARS par rapport à la diffusion Raman spontanée permet d’obtenir un spectre large bande exploitable avec beaucoup moins de temps d’intégration. Cela est particulièrement intéressant pour une perspective d’imagerie à deux, voire trois dimensions, et ouvre la voie à la caractérisation de structures complexes. C’est sur cet aspect que ce troisième chapitre va se focaliser. Il montrera que l’approche spectroscopique menée dans le précédent chapitre est extensible à de la microspectroscopie et à une imagerie multimodale 2D à haute résolution. Pour cela, des cartographies couplées des non-linéarités d’ordre deux et trois d’un verre micropolé de borophosphate de niobium par M-CARS seront présentées. Un tel échantillon constitue un échantillon «modèle», car il va présenter une alternance de zones polées et non polées, qui offrira la possibilité d’imager de manière couplée les non-linéarités optiques d’ordre deux et trois.

3.1 Généralités sur le poling

La génération de second harmonique (SHG) est un processus non linéaire très exploité afin de pouvoir accéder à de nouvelles longueurs d’onde autres que celle de la source laser excitatrice. La première observation du phénomène a été réalisée dans un cristal de quartz [1]. S’ensuit tout un développement d’autres matériaux non centrosymétriques comme le titanyl phosphate de potassium (KTiOPO_4), communément appelé KTP, ou encore le niobate de lithium (LiNbO_3), dans le but d’accroître l’efficacité de conversion

et d’obtenir une génération de forte puissance en particulier dans le domaine du visible. Dans la sous-section 1.2.4, la possibilité d’induire une non-linéarité d’ordre deux dans un matériau vitreux, intrinsèquement centrosymétrique, via la technique de poling, a été mentionnée. Cette technique entraîne une modification de la structure du matériau avec l’apparition d’une biréfringence locale, créant ainsi une non-linéarité du second ordre. Cette structuration spatiale des caractéristiques du verre s’accompagne d’une géométrie périodique dans le but d’obtenir une efficacité élevée, en garantissant des vitesses égales entre les ondes fondamentale et harmonique. L’étude présentée dans ce chapitre, menée en collaboration avec l’Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux, a pour objectif d’étudier l’impact du poling thermique sur la non-linéarité d’ordre trois du verre micropolé de borophosphate de niobium en effectuant conjointement l’imagerie non linéaire d’ordre deux et trois de ce dernier.

La technique de poling a été développée, notamment en lien avec la recherche de l’amélioration des mécanismes de SHG comme le quasi-accord de phase ou *Quasi-Phase-Matching* (QPM), consistant en un empilement périodique de domaines avec des susceptibilités non linéaires d’ordre deux de signes opposés, comme c’est le cas dans les cristaux de lithium niobate périodiquement polé ou *Periodically Poled Lithium Niobate* (PPLN). Il en résulte une efficacité de conversion qui se rapproche de celle où l’accord de phase est vérifié [2, 3]. Par ailleurs, au sein des verres, la non-linéarité d’ordre deux est inexistante (du fait de l’isotropie de ces derniers). Il est donc nécessaire d’inscrire cette non-linéarité à l’aide justement de la technique de poling. Ainsi, il existe plusieurs techniques de poling pouvant être utilisées en fonction de la nature de l’échantillon traité ou de l’efficacité de conversion SHG souhaitée. Cette section va donc être consacrée à une description rapide des différentes techniques de poling des verres, et particulièrement le poling thermique, car le verre de borophosphate de niobium étudié dans ce chapitre a été traité avec cette technique.

3.1.1 Poling optique

Le poling optique des verres à base d’oxydes fut étudié pour la première fois par Zel’dovich *et al.* en 1991 [4], puis par Balakirev *et al.* en 1996 [5], après une première observation expérimentale de SHG dans une fibre optique en silice dopée germanium

par Osterberg et Margulis en 1986 [6], et Stolen et Tom en 1987 [7]. Il s'agit d'un effet photo-induit causé par une redistribution de charges à l'échelle macroscopique. Cette redistribution de charge résulte d'un effet de rectification optique dû à une interaction non linéaire cohérente entre l'onde fondamentale et son second harmonique [8]. Cet effet est également appelé effet photogalvanique cohérent [9, 10] qui, dans le cas de verre d'oxydes, est à l'origine de la formation d'un champ électrostatique périodique [11] favorisant ladite redistribution de charges et donc la formation d'une non-centrosymétrie. Le poling optique a donc été principalement conduit dans des fibres optiques où l'interaction non linéaire est favorisée par un confinement intense des champs électromagnétiques et cela sur de grandes distances de propagation. Par conséquent, on relève une intensité SHG significative en sortie de la fibre avec une efficacité de conversion de l'ordre de 3 à 5% en puissance crête pour des longueurs de fibres allant de 80 cm à 5 m [6, 7].

3.1.2 Poling thermique

Le poling thermique est basé sur l'action conjointe d'un champ électrostatique et de la température. Cette technique a d'abord été développée par Wallis et Pomerantz en 1969 [12]. Elle consiste à placer une lame de verre entre deux électrodes, comme on peut le voir sur la figure d'illustration 3.1, sous une atmosphère contrôlée composée d'air ou d'autres gaz comme l'argon ou l'azote. Le tout est porté à haute température en dessous de la température de transition vitreuse¹ T_g du verre, augmentant ainsi la mobilité des charges. Sous l'effet du champ électrostatique généré par les électrodes, la structure électronique et atomique du matériau est modifiée, pouvant ainsi créer une couche de quelques microns sous l'anode dans laquelle, par l'intermédiaire d'une redistribution des charges, un champ électrostatique interne \vec{E}_{int} de l'ordre de 10^8 à 10^9 V/m est inscrite [13, 14, 15, 16]. La couche subanodique est similaire à une zone de charge d'espace, dont l'épaisseur peut varier en fonction des conditions de poling et de la composition du verre. Dans le cas des verres d'oxydes, la migration des cations va laisser place, dans cette zone, à une réorganisation structurale, avec la présence notamment d'atomes d'oxygène non pontants ou *Non-Bridging Oxygens* (NBO) dans la couche subanodique.

¹Température au-dessus de laquelle le matériau acquiert une plus grande capacité de déformation.

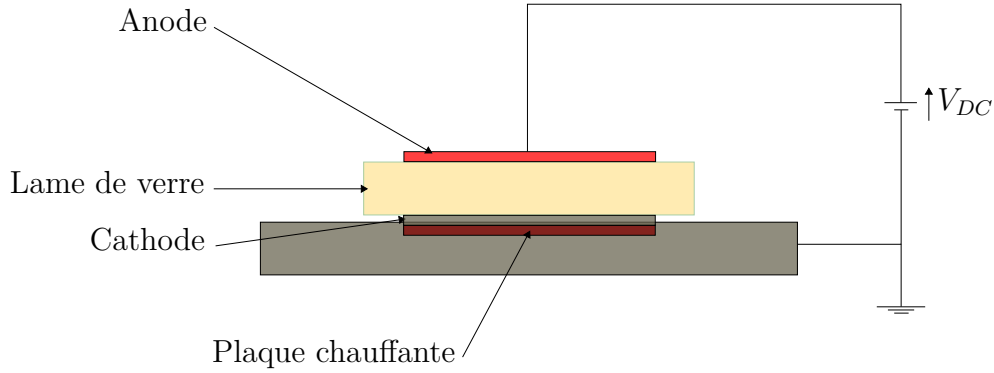


Figure 3.1 – Schéma de principe du processus de poling thermique sur une lame de verre où l'anode et la cathode sont placées de part et d'autre de celle-ci pour appliquer la tension V_{DC} . Le tout est chauffé par une plaque chauffante à une température ne dépassant pas la température de transition vitreuse T_g .

La lame de verre est ensuite reconduite à température ambiante avant de retirer le champ électrostatique appliqué. Les charges sont alors «piégées» dans la matrice vitreuse, causant l'implémentation du champ \vec{E}_{int} de manière permanente dont la direction est opposée à celle du champ \vec{E}_{DC} . C'est la présence de \vec{E}_{int} dans la couche subanodique qui casse la centrosymétrie du verre et va causer un effet de génération de second harmonique. Cette création d'une non-linéarité d'ordre deux interne est directement dépendante de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois du matériau initial, si bien que la valeur moyenne de la susceptibilité du second ordre induite s'écrit :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{int}, \quad (3.1)$$

où E_{int} est la norme de \vec{E}_{int} et $\chi^{(3)}$ est la moyenne des valeurs des éléments du tenseur $\chi^{(3)}$. La valeur de $\chi^{(2)}$ est d'autant plus grande que les valeurs de $\chi^{(3)}$ et du champ appliqué sont élevées. On peut donc, soit choisir des verres de chalcogénure ou tellurites pour leurs fortes valeurs de $\chi^{(3)}$, soit choisir des verres présentant des valeurs de $\chi^{(3)}$ un peu plus basses, mais contenant davantage de cations mobiles et éventuellement jouer sur les conditions du poling pour augmenter le champ interne imprimé dont la valeur dépend fortement du taux de déplétion des cations dans la couche subanodique. Par ailleurs, les conditions de poling telles que la nature des électrodes, la durée du traitement, la nature du gaz dans la cellule, l'épaisseur de la lame de verre, ou encore la force du champ appliqué

E_{DC} jouent un rôle important sur l'épaisseur de cette couche subanodique.

3.1.3 Inscription d'une non-linéarité du second ordre par ionisation de gaz «Corona poling»

Le corona poling est une technique similaire à celle démontrée par G. Wallis *et al.* et qui repose sur l'ionisation partielle de l'atmosphère contrôlée (composée d'air ou d'azote) entourant la lame de verre. Cette dernière est placée sur une cathode reliée à la masse, puis chauffée. Une aiguille, sur laquelle une forte tension (5 à 10 KV) est appliquée, est suspendue au-dessus de la lame causant l'ionisation du gaz environnant. Les ions créés vont ensuite migrer vers la cathode et rencontrer la lame de verre. Les charges vont, par conséquent, s'accumuler à la surface du matériau jusqu'à un équilibre électrique pouvant créer une réorientation moléculaire et une modification de la centrosymétrie de l'échantillon sous test. Cette technique a principalement été utilisée sur des films de polymères, [17] mais aussi sur des verres [18].

3.2 Périodisation du poling thermique et accord des vitesses de phase

Le poling thermique est une méthode permettant de créer, au sein d'une structure vitreuse, une non-linéarité d'ordre deux et ainsi d'obtenir une génération de second harmonique. Si les coefficients non linéaires obtenus peuvent atteindre quelques pm/V [16], les conditions d'accord de vitesse de phase entre les ondes en interaction ne sont pas garanties, ce qui limite fortement l'efficacité de conversion obtenue. Pour pallier ce manque, le poling thermique est inscrit par des réseaux d'électrodes périodiques permettant de modifier, de manière répétitive spatialement, le matériau et ainsi obtenir un quasi-accord de phase [19].

3.3 Micropoling thermique du verre de borophosphate de niobium

Après avoir décrit rapidement les principales techniques de poling, cette section va maintenant se consacrer à la description du verre de borophosphate de niobium ou

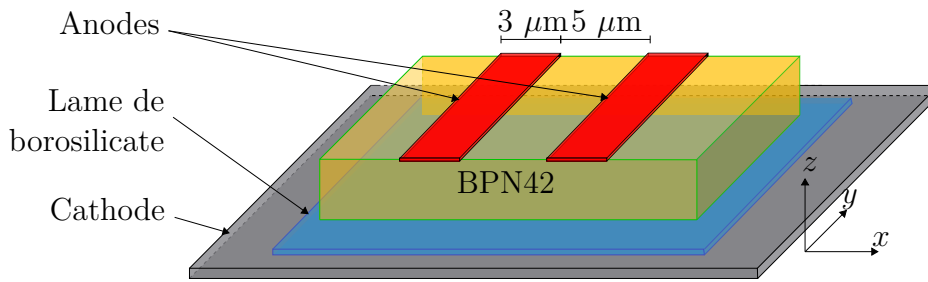


Figure 3.2 – Description schématique du processus de micropoling thermique de la lame de verre de BPN42.

Borophosphate Niobium (BPN) et du procédé de micropoling thermique par lequel ce dernier a été traité. La mise en place des expérimentations de poling et les caractérisations de ce verre ont été réalisées par l'ISM. Je m'appuie sur leurs analyses déjà publiées dans différentes publications pour introduire cet échantillon. La structure particulière de ce verre lui permet d'avoir une des plus fortes valeurs de $\chi^{(2)}$ induite par poling thermique [20, 21]. Sa composition nominale est $0,58(0,95 \text{ NaPO}_3 + 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) + 0,42 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, que l'on notera par la suite BPN42 pour sa proportion en niobium. Sa structure est composée d'enchaînements de diverses unités structurales élémentaires : le premier sous-réseau composé de groupements phosphates tétraédriques (PO_4^{3-}), et le deuxième est constitué d'octaèdres d'oxyde de niobium (NbO_6), les deux sous-structures étant par la suite liées formant ainsi des chaînes de dimères [21, 22, 23, 24].

Une fois formée, cette composition BPN42 est ensuite traitée par un poling thermique avec des électrodes microstructurées : les anodes sont faites d'oxyde d'indium-étain ou *Indium Tin Oxide* (ITO) de 100 nm d'épaisseur et de $3 \mu\text{m}$ de largeur. Elles sont espacées de $5 \mu\text{m}$. Une lame de borosilicate est placée entre la cathode et la face inférieure du BPN42 afin d'augmenter la résistivité globale du système et pour éviter la réduction des cations de niobium qui conférerait une couleur bleue au BPN42 [25]. La figure 3.2 illustre le principe de ce processus de micropoling. La cathode est qualifiée de non «bloquante» car les entités migrantes pourront s'échapper du BPN42 et se retrouver transférées sur le support de l'autre côté de la cathode. Pour cela, un wafer en silicium est alors placé entre la lame de borosilicate et la cathode. Les électrodes sont finalement mécaniquement appuyées sur le BPN42 et l'ensemble est chauffé à $230 \text{ }^\circ\text{C}^2$ pendant qu'une

²Pour le BPN42 : $T_g = 625 \text{ }^\circ\text{C}$

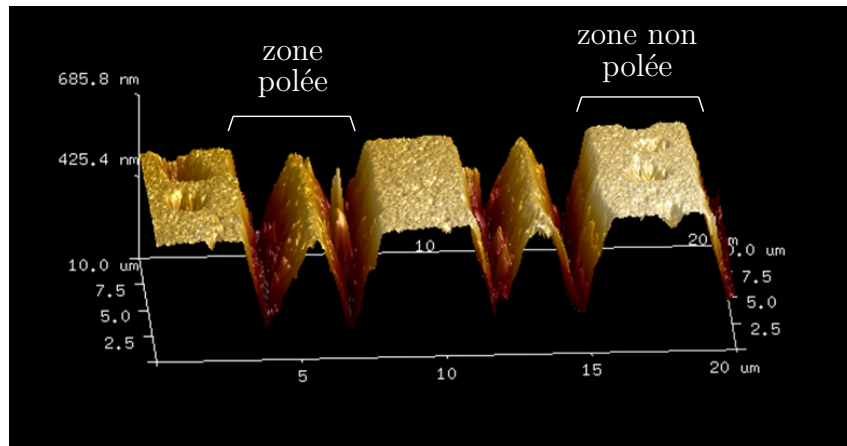


Figure 3.3 – Topologie du BPN42 après le traitement du micropoling observée à l'AFM. Les zones polées de $3 \mu\text{m}$ de large chacune correspondent à l'emplacement d'une anode lors du traitement. Elles sont espacées de $5 \mu\text{m}$. Il s'agit de l'échantillon micropolé sur lequel toutes les caractérisations non linéaires multimodales ont été réalisées.

tension $V_{DC} = 1,6 \text{ kV}$ est appliquée aux bornes des électrodes, l'ensemble étant placé dans une cellule remplie d'azote avec l'utilisation d'anodes «bloquantes», ce qui permet d'éviter toute injection de protons ou de groupements hydroxyles à l'intérieur du BPN42. La durée du traitement est de 30 minutes au bout de laquelle l'ensemble est ramené à température ambiante et la tension V_{DC} appliquée aux bornes des électrodes est alors enlevée. Les électrodes d'ITO sont finalement retirées.

Une observation de l'échantillon BPN42 après le retrait des électrodes montre des changements de topologie après le processus de micropoling. En effet, la mesure au microscope à force atomique ou *Atomic Force Microscope* (AFM) de la figure 3.3 met en évidence la formation de deux cratères d'environ 200 nm de profondeur sur les deux bords de chaque zone en contact avec une anode, que l'on désignera par zone polée. Ces reliefs sont bien connus et sont liés à l'aspect électrostatique du processus de micropoling [26, 27, 28, 29].

Les changements structuraux dus au micropoling ont ensuite été étudiés par micro-Raman en rétrodiffusion à l'aide d'un microscope Raman confocal (HR800, Horiba Jobin Yvon) équipé d'un laser continu émettant à 532 nm . Cette étude a été effectuée à l'ISM Bordeaux sur un échantillon de BPN42 similaire à celui étudié dans cette thèse, mais avec des largeurs d'électrodes différentes (une alternance de zones non polées et polées de largeurs $40 \mu\text{m}$ et $8 \mu\text{m}$ respectivement) [30]. La figure 3.4 présente les spectres

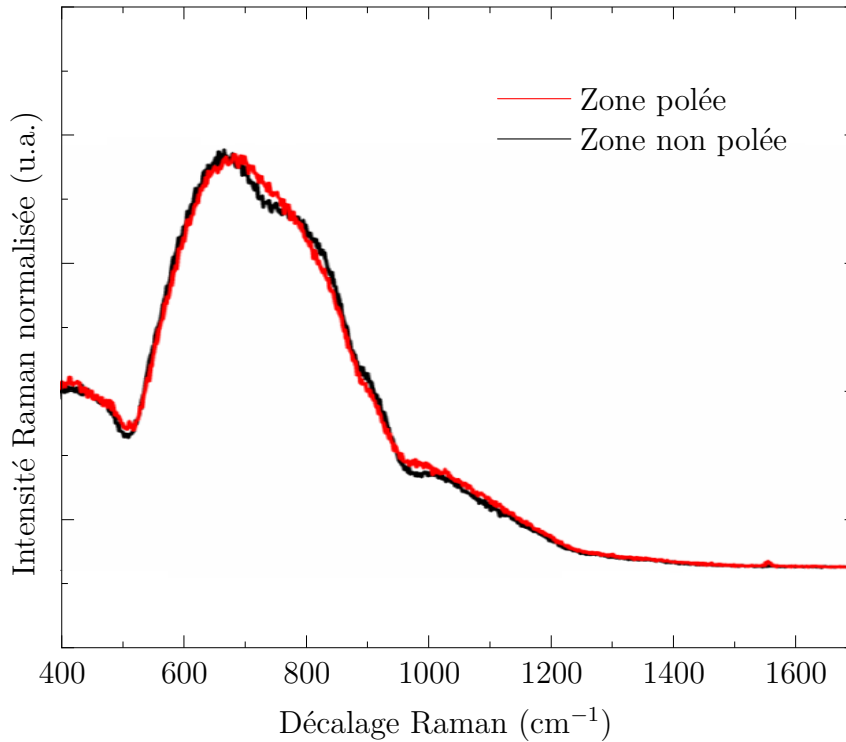


Figure 3.4 – Spectres Raman normalisés du BPN42 dans les zones polées et non polées, obtenus avec un dispositif micro-Raman HR800, Horiba Jobin Yvon avec une source d’excitation CW à 532 nm. (Courbe tirée de [30]).

Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution
500-750	vibrations d’étirement des liaisons Nb–O appartenant au réseau 3D niobate
750-860	vibrations d’étirement des liaisons Nb–O(–P) symétriques
860-950	Nb–O ⁻ ··· Na ⁺ symétrique
950-1030	vibrations associées aux groupements phosphates

Tableau 3.1 – Attribution des bandes des spectres Raman du BPN42 aux modes de vibration correspondants.

Raman normalisés de cet échantillon de BPN42 dans les deux zones, polée et non polée. Les différentes bandes de ces spectres peuvent être attribuées aux modes de vibration des structures qui constituent le BPN42 grâce au tableau 3.1 [21, 23]. Tout d’abord, l’enveloppe qui se trouve sur la plage 500-750 cm⁻¹ est associée au réseau 3D niobate. Elle représente donc l’élongation symétrique des liaisons Nb–O. La deuxième bande à 750-860 cm⁻¹ est attribuée à la liaison Nb–O(–P) qui lie l’octaèdre NbO₆ avec un atome

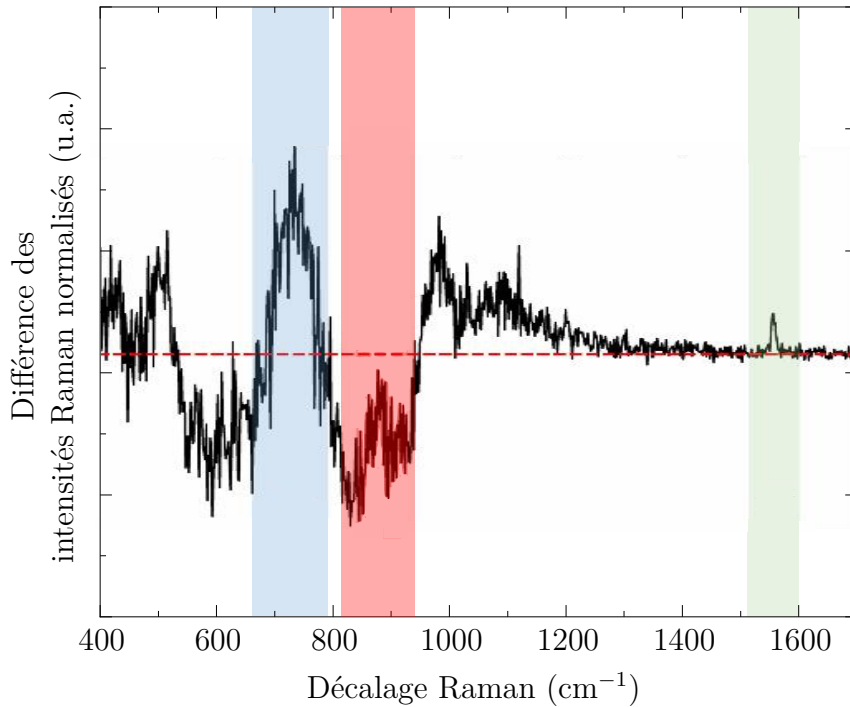


Figure 3.5 – Différence des intensités Raman normalisées relevées sur le BPN42 dans les deux types de zones. Les bandes bleue, rouge et verte mettent en évidence les principaux changements spectraux s’effectuant lors du micropoling. (Courbe tirée de [30]).

de P pontant. L'épaule à $860-950\text{ cm}^{-1}$ est associé au mode de vibration symétrique de la liaison ionique $\text{Nb-O}^- \cdots \text{Na}^+$ correspondant à un octaèdre NbO_6 et contenant au moins un atome d'oxygène non pontant (NBO, qui correspond à une vibration Nb-O terminale). Enfin, le dernier mode à $950-1030\text{ cm}^{-1}$ est attribué à l'élongation symétrique des groupements phosphates (polyèdres tétraédriques PO_4^{3-}). Le principal changement structural du verre dû au micropoling est associé à la déplétion du sodium dans les zones polées. En représentant la différence des deux spectres normalisés du BPN42 dans les deux types de zones sur la figure 3.5, on observe que les modifications spectrales sont localisées principalement à deux endroits : la première se situe dans la bande $500-1000\text{ cm}^{-1}$ correspondant au réarrangement du réseau de niobate, et la seconde concerne l'apparition d'une nouvelle contribution à 1550 cm^{-1} . On remarque en particulier la baisse d'intensité des deux bandes à 820 cm^{-1} et 900 cm^{-1} qui ont été associées aux liaisons Nb-O(-P) et Nb-O⁻...Na⁺ respectivement (bande rouge de la figure 3.5). Dans la zone polée, le sodium étant complètement déplété, il apparaît donc normal de constater une chute de

l'intensité du signal Raman. En revanche, l'intensité Raman associée à la bande à 720 cm^{-1} augmente (bande bleue de la figure 3.5) due au réarrangement du réseau niobate (Nb–O–Nb). Enfin, la nouvelle contribution qui apparaît à 1550 cm^{-1} correspond au mode de vibration symétrique de l'oxygène moléculaire (bande verte de la figure 3.5).

3.4 Résultats

Une nouvelle mesure Raman a été conduite à XLIM, cette fois sur l'échantillon de BPN42 présentant une alternance de zones non polées et polées de largeurs respectives de $5\text{ }\mu\text{m}$ et $3\text{ }\mu\text{m}$ (échantillon décrit sur la figure 3.2). Cette mesure a été effectuée avec un dispositif micro-Raman Labram HR Evolution équipée d'une source laser He-Ne en CW à 632 nm . On constate sur les spectres Raman normalisés de la figure 3.6 qu'aucune différence n'est observée entre le spectre de la zone polée et celui de la zone non polée, contrairement à la mesure Raman présentée sur la figure 3.4. Ceci pourrait être expliqué par la différence des

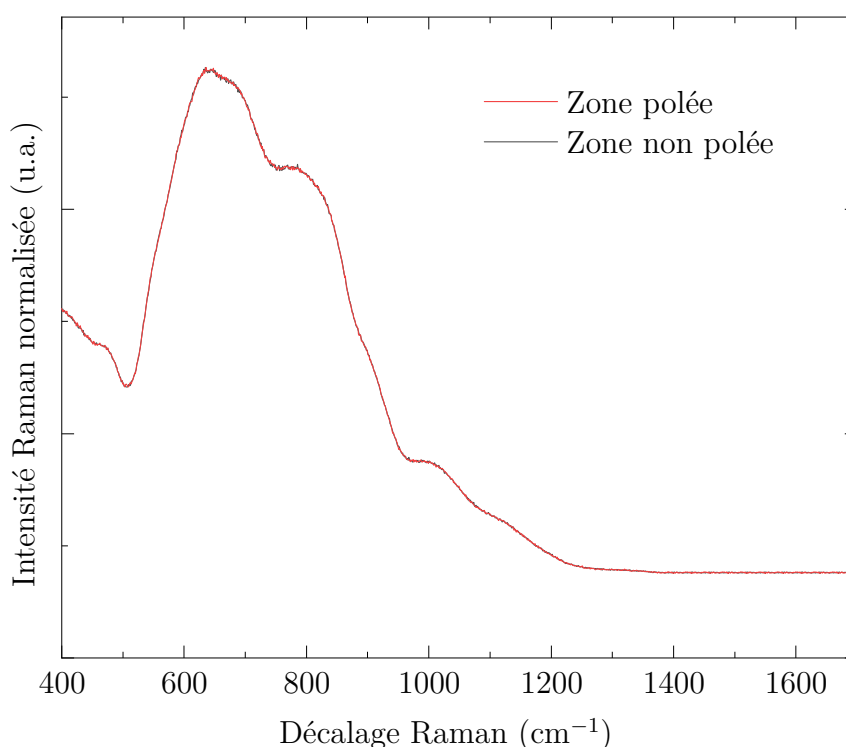


Figure 3.6 – Spectres Raman normalisés de l'échantillon de BPN42 dans les zones polées et non polées, obtenus avec un dispositif micro-Raman Labram HR Evolution avec une source d'excitation CW à 632 nm et un objectif 60x Olympus UPlanSApo.

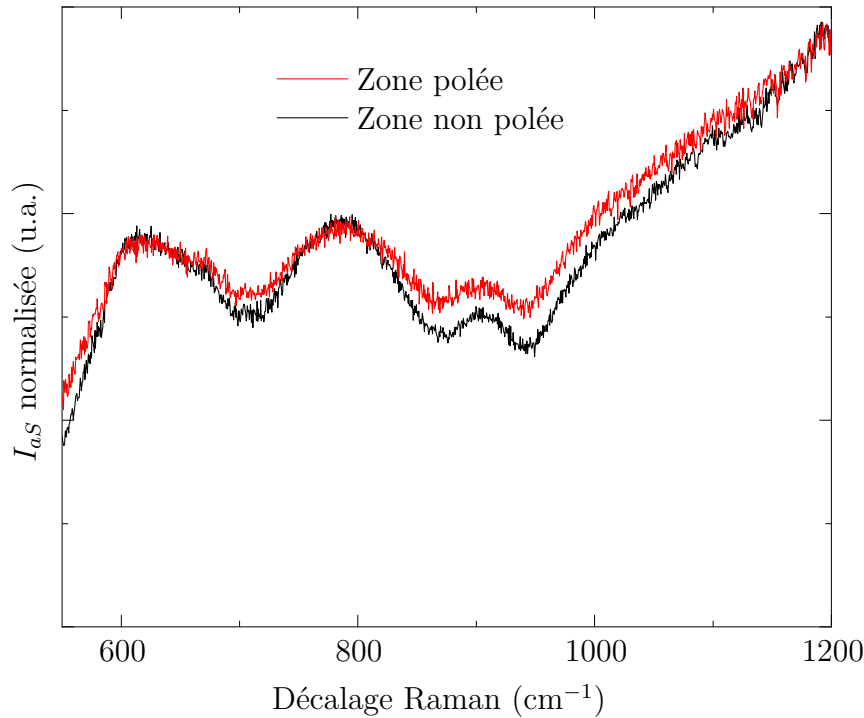


Figure 3.7 – Spectres M-CARS normalisés l'échantillon de BPN42 mesurés dans les zones polées et non polées.

dimensions des zones polées et non polées, comparativement à l'échantillon évoqué dans le cas de l'analyse Raman représentée sur figure 3.4. La mesure Raman n'offrirait donc pas la résolution nécessaire afin d'observer la même différence qui a été constatée sur la figure 3.4.

Des mesures spectrales au M-CARS ont ensuite été effectuées sur l'échantillon de BPN42. Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui du chapitre 2 (cf. figure 2.4) avec, cette fois, une source déclenchée (Horus Laser) linéairement polarisée, délivrant des impulsions de 1 ns à 1064 nm, à une cadence de 20 kHz. De manière similaire aux mesures Raman, les spectres M-CARS sont enregistrés sur les deux types de zones. La figure 3.7 présente alors les spectres M-CARS normalisés de l'échantillon de BPN42 où les différents modes associés aux bandes spectrales du tableau 3.1 sont aussi identifiables. De plus, contrairement aux données Raman présentées sur la figure 3.6, il est possible de constater quelques différences minimales entre les deux spectres des zones polées et non polées. Afin de mieux faire ressortir ces modes vibrationnels du bruit de fond non résonant, les spectres M-CARS sont traités par une méthode numérique mise au point par Vartiainen *et al.* [31]. Il s'agit de la méthode d'entropie maximum ou *Maximum Entropy*

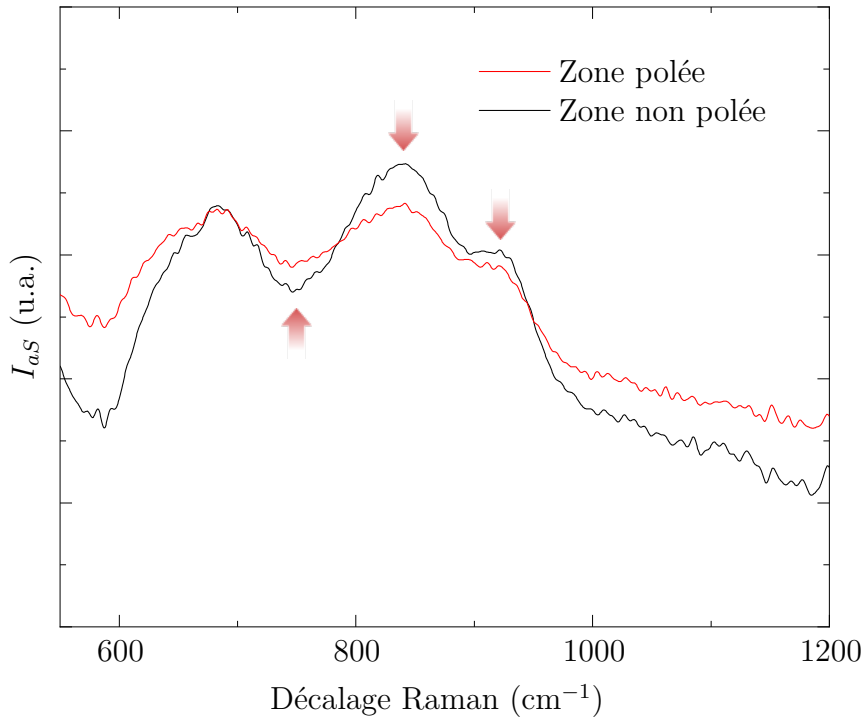


Figure 3.8 – Spectres M-CARS traités par la MEM des zones polées et non polées de l'échantillon de BPN42. Le traitement appliqué réduit le bruit de fond non résonant et exalte les modes vibrationnels. Les flèches rouges indiquent les variations d'intensité du spectre de la zone polée par rapport à celui de la zone non polée.

Method (MEM) qui estime la phase du spectre M-CARS mesuré afin d'en déterminer une ligne de base qui servira à la correction du spectre et permettra l'extraction de la partie vibrationnelle. Le principe de cette méthode est décrit en annexe A.4. Les spectres corrigés sont alors présentés en figure 3.8. Les changements spectraux observés sur les principales bandes relatives aux zones polées et non polées sont clairement visibles et indiqués par les flèches rouges. On retrouve alors l'augmentation relative de la bande spectrale vers 740 cm^{-1} liée à la distorsion du réseau (Nb-O-Nb) et la baisse des signatures à 840 cm^{-1} et 920 cm^{-1} liées aux liaisons Nb-O(-P) et Nb-O⁻...Na⁺. Il est à noter que les spectres M-CARS traités par la MEM présentent un léger décalage d'environ 20 cm^{-1} par rapport aux spectres M-CARS bruts ou normalisés. Ce décalage est inhérent au traitement numérique.

Néanmoins, par la suite, nous allons conserver le bruit de fond non résonant comme dans le chapitre précédent, dans le but d'obtenir et d'utiliser la signature de la non-linéarité d'ordre trois non résonante $\chi_{NR}^{(3)}$ pour la cartographie. On suppose toujours que l'on est

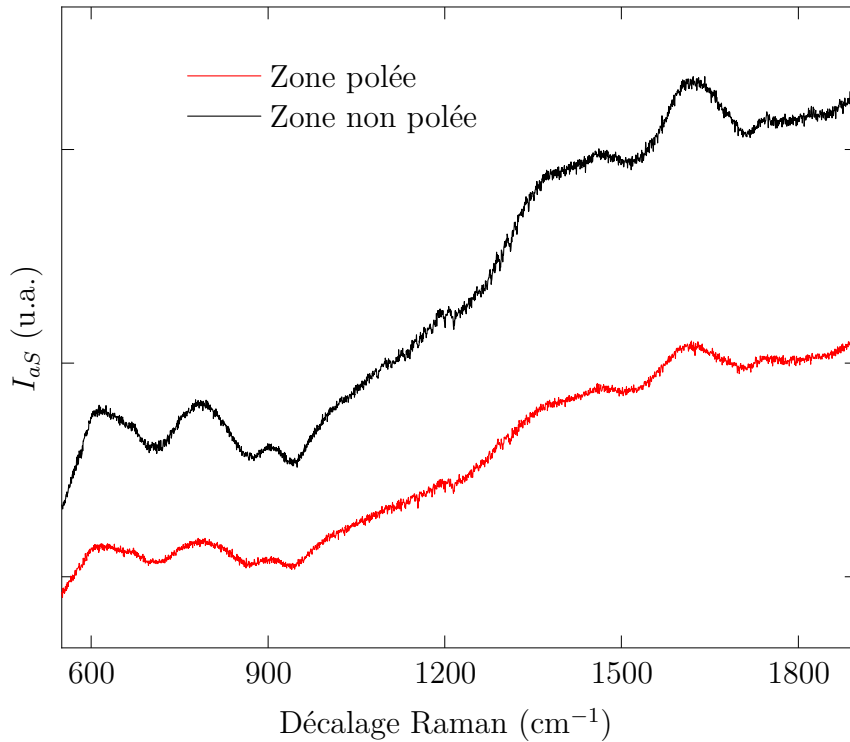


Figure 3.9 – Spectres M-CARS bruts des zones polées et non polées de l'échantillon de BPN42.

en absence d'absorption multiphotonique. $\chi_{NR}^{(3)}$ est donc une grandeur réelle. Ainsi, la figure 3.9 représente les spectres M-CARS bruts enregistrés sur les zones polées et non polées du BPN42 à partir desquels les cartographies seront effectuées. On distingue déjà sur ces spectres bruts une forte variation de l'intensité CARS d'une zone à l'autre, avec un abaissement systématique pour la zone polée par rapport à la zone non polée. C'est donc cette variation très nette de l'intensité CARS brute que l'on va pouvoir mettre à profit dans l'objectif de réaliser plusieurs cartographies des différentes zones de l'échantillon de BPN42, et ce, pour deux gammes spectrales bien identifiées :

- la gamme 500-1200 cm^{-1} , qui correspond à la zone spectrale constituée du mélange cohérent des réponses vibrationnelles (cf. données Raman représentées sur les figures 3.4 et 3.6) et du bruit de fond non résonant ;
- la gamme 1300-1900 cm^{-1} , qui correspond à la zone spectrale où il n'y a plus de modes vibrationnels et où subsiste uniquement le bruit de fond non résonant.

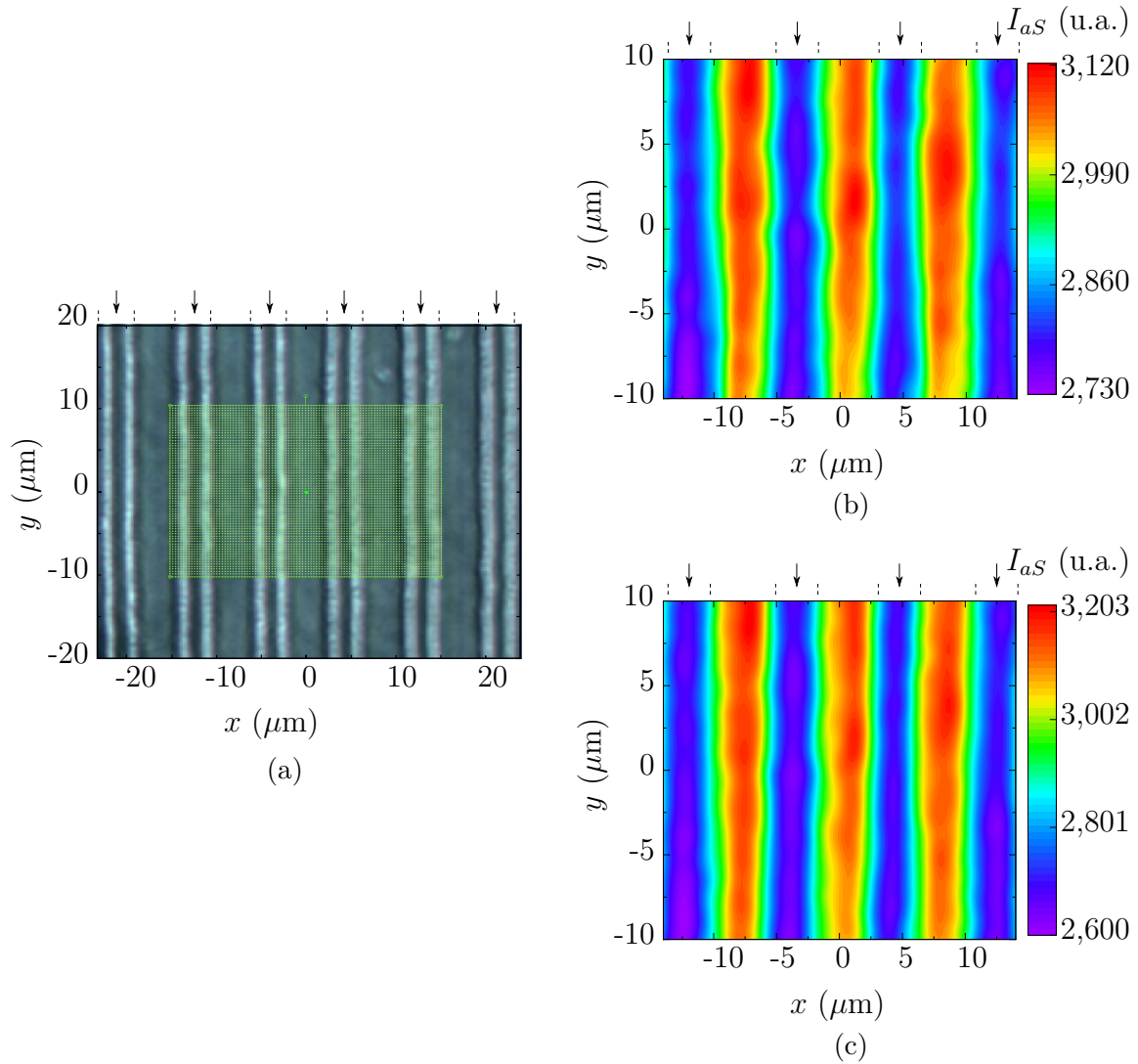


Figure 3.10 – (a) Image en lumière blanche au microscope du verre de BPN42 micropolé. La grille verte délimite la surface cartographiée de l'échantillon. Images reconstituées des cartographies M-CARS du verre de BPN42 micropolé dans zones spectrales (b) 500-1200 cm^{-1} et (c) 1300-1900 cm^{-1} . Les positions des zones qui ont été en contact avec les anodes (c.-à-d. les zones polées) sont indiquées par les flèches.

Ces cartographies sont représentées sur la figure 3.10 pour les deux gammes spectrales évoquées. En d'autres termes, la première cartographie sur la figure 3.10b est celle d'un mélange de $\chi_{NR}^{(3)}$ et de la partie imaginaire de $\chi_R^{(3)}$ tandis que la deuxième, présentée en figure 3.10c, est uniquement celle de $\chi_{NR}^{(3)}$. Ces cartographies sont acquises en plaçant l'échantillon de BPN42 sur une platine de translation en x et y motorisée permettant d'obtenir, pour chaque point, la réponse spectrale CARS globale. Chaque point représente

un pixel de $0,4 \times 0,4 \mu\text{m}$ de dimension et chaque spectre enregistré est une accumulation de deux intégrations de 100 ms chacune. Toute la surface du verre de BPN42 délimitée par la grille verte sur la figure 3.10a est donc cartographiée.

On peut observer sur ces cartographies M-CARS que les intensités anti-Stokes I_{aS} recueillies sont minimales dans les zones polées (zones indiquées par des flèches) et maximales dans les zones qui n'ont pas été en contact avec l'anode, autrement dit, dans les zones non polées. Ceci corrobore de manière statistique ce qui avait déjà été observé sur la figure 3.9. Cette baisse de signal dans les zones polées, qui est d'environ de 12,4 % dans la plage spectrale vibrationnelle ($500\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$) et de 18,7% dans la plage du bruit de fond non résonant ($1300\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$), correspond à une baisse de la valeur de $|\chi^{(3)}|^2$ (cf. annexe A.3). Or, les mesures Raman présentées plus haut ont montré que les changements dans la plage spectrale vibrationnelle, qui sont liés aux changements de structure du verre de BPN42, sont relativement minimales. Par conséquent, la baisse d'intensité CARS constatée systématiquement dans les zones polées serait alors liée majoritairement à la variation de $\chi_{NR}^{(3)}$. L'équation (2.14) du chapitre 2 a permis de relier I_{aS} avec la contribution électronique $\chi_{NR}^{(3)}$ de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois à condition de ne considérer que les intensités I_{aS} dans la plage spectrale du bruit de fond non résonant pur. Grâce à cela, il est possible de quantifier la baisse de $\chi_{NR}^{(3)}$ induite par le micropoling par rapport à sa valeur intrinsèque : elle est estimée à 9,8%. Cette variation est attribuée à la déplétion totale en sodium dans les zones polées, qui entraîne une baisse constatée de l'indice de réfraction linéaire et une augmentation de la polarisabilité molaire totale au sein de ces zones déplétées [32]. Également, une forte baisse de la densité de matière est constatée dans ces zones polées. L'amplitude de cette baisse dépend d'ailleurs de la teneur initiale en sodium au sein des verres BPN, avec une chute qui peut être de l'ordre de 6% pour des verres BPN-5Na, et qui peut atteindre jusqu'à 18% pour des verres BPN-12Na [32]. A tout ceci, il s'ensuit un réarrangement de la structure du verre, se traduisant indirectement par une chute de la concentration relative d'entités à base de niobium [32]. Au final, la principale raison expliquant la baisse constatée de $\chi_{NR}^{(3)}$ au sein des zones polées est liée à cette diminution relative de la teneur en entités à base de niobium. Ces observations sont effectivement en accord avec les variations connues

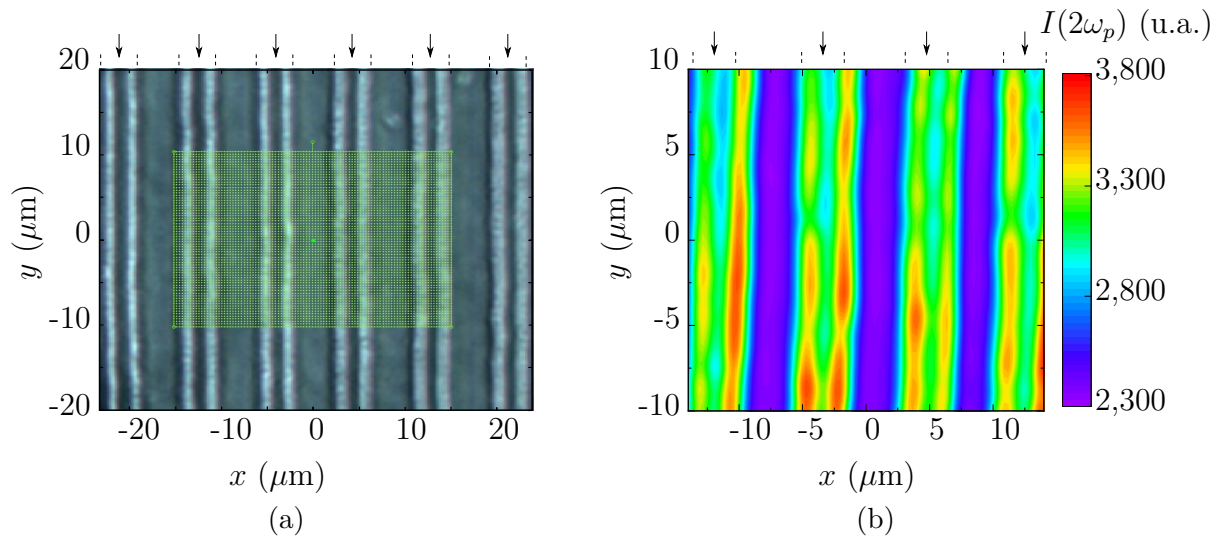


Figure 3.11 – (a) Image en lumière blanche au microscope du verre de BPN42 micropolé. La grille verte délimite la surface cartographiée de l'échantillon. (b) Image reconstituée de la cartographie SHG du verre de BPN42 micropolé à 532 nm. Les positions des zones qui ont été en contact avec les anodes (c.-à-d. les zones polées) sont indiquées par les flèches.

de l'amplitude du $\chi^{(3)}$ en fonction de la quantité d'oxyde de niobium contenue dans les verres BPN [33]. Les auteurs en question ont en effet clairement démontré que l'amplitude du $\chi^{(3)}$ diminuait avec une réduction de la teneur en Nb_2O_5 .

Additionnellement, une troisième cartographie de SHG de cette même surface, donnée sur la figure 3.11b, est également enregistrée avec exactement le même dispositif et les mêmes dimensions et résolutions. Cette imagerie de nature différente est réalisée en coupant la voie Stokes et en supprimant le filtre dichroïque notch à 1064 nm devant le spectromètre afin de pouvoir analyser le signal à 532 nm. Cette cartographie montre que la non-linéarité du second ordre est observée uniquement dans les zones polées. En particulier, les maxima d'intensité $I(2\omega_p)$ de SHG sont localisés aux interfaces entre les zones polées et non polées, c'est-à-dire aux endroits où se situaient les bords des anodes. Ce profil d'intensité SHG s'explique très bien à partir d'un modèle purement électrostatique, qui établit la distribution des densités volumiques de charges dans les différentes zones de l'échantillon après le processus de micropoling. Ce modèle simple, construit avec le logiciel COMSOL®, se base sur le respect du principe de l'électroneutralité et est mis en place afin de correspondre aux données expérimentales de SHG sur la figure 3.11. Pour cela,

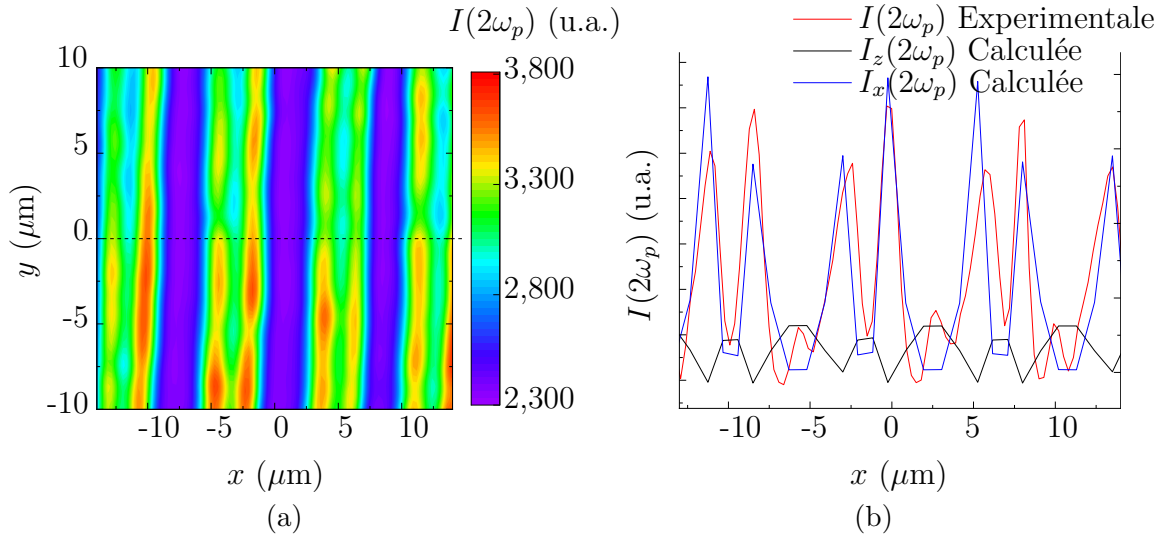


Figure 3.12 – Profil d'intensité SHG sur une coupe transversale de l'échantillon. (a) Cartographie SHG de l'échantillon où l'endroit de coupe est indiqué par un trait pointillé et (b) profils d'intensité des signaux SHG expérimental (rouge) et calculés (bleu pour la composante du champ selon x et noir pour z).

la répartition spatiale des densités volumiques de charge est définie et leurs dimensions selon x optimales obtenues sont de $2,75 \mu\text{m}$ pour la densité volumique ρ_1 sous les anodes (zones bleues de la figure 3.13a) et de $5,5 \mu\text{m}$ pour la densité volumique ρ_2 dans les zones interanodes (zones rouges de la figure 3.13a). Par ailleurs, les valeurs de ces densités volumiques de charge sont $\rho_1 = -1 \times 10^4 \text{ C/cm}^3$ et $\rho_2 = 6 \times 10^4 \text{ C/cm}^3$. De ces valeurs sont dérivés le potentiel électrique interne (cf. figure 3.13b), ainsi que les champs électriques statiques internes selon x (cf. figure 3.13c) et z (cf. figure 3.13d). On observe clairement sur la figure 3.13b qu'il y a une forte variation du potentiel électrique au niveau des interfaces entre les zones polées et non polées, ce qui a pour effet d'induire un champ électrique interne $\vec{\mathbf{E}}_{int}$ dont la principale composante est selon x . Ce processus est similaire à ce qui est observé lors de la création d'une zone de charges d'espace au sein d'une jonction PN de matériaux semiconducteurs. De plus, le champ interne $\vec{\mathbf{E}}_{int}$ possède également une autre composante selon z , qui est donc orientée cette fois-ci perpendiculairement à la surface

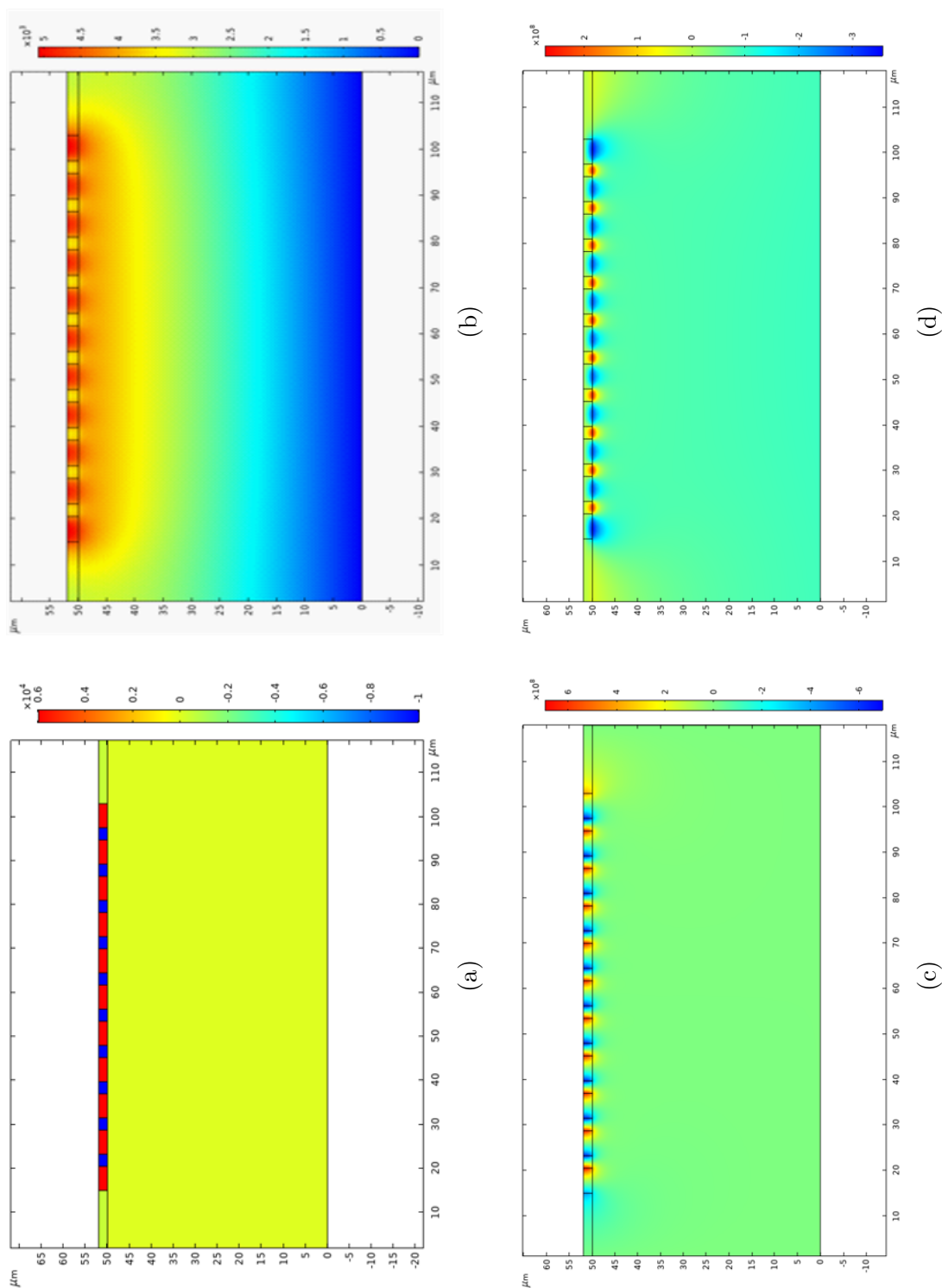


Figure 3.13 – Répartition des densités volumiques de charges et des champs statiques appliqués sur une coupe transversale de l'échantillon selon x : (a) densité volumique de charges (en C/cm^3); (b) potentiel électrostatique (en V); (c) champ électrique selon x (en V/m); (d) champ électrique selon z (en V/m).

de l’échantillon. L’intensité au second harmonique $I(2\omega_p)$ observée sur la cartographie SHG est alors visiblement un mélange de composantes issues des deux champs selon x et z . En effet, lorsqu’on observe le profil SHG sur une coupe transversale de la cartographie SHG de l’échantillon sur la figure 3.12b, on remarque que le profil d’intensité SHG expérimental (courbe rouge) reproduit à la fois le profil calculé selon x mais aussi celui selon z . Le dispositif expérimental que nous utilisons parvient donc à sonder les deux composantes de SHG.

Finalement, l’analyse de ces cartographies révèle que la variation du $\chi^{(3)}$ ne reproduit pas du tout celle du $\chi^{(2)}$. Il est également important de noter que la baisse du $\chi_{NR}^{(3)}$ n’est en rien liée au changement de topologie connu pour un tel échantillon de BPN42. En effet, les cratères d’une profondeur d’environ 200 nm se forment au niveau des interfaces entre les zones polées et non polées (cf. figure 3.3). En d’autres termes, si la modulation du $\chi_{NR}^{(3)}$ devait suivre celle de la topologie, alors elle devrait également suivre celle du $\chi^{(2)}$ qui possède le même sens de variation que la topologie, ce qui n’est pas du tout observé ici. La variation du $\chi_{NR}^{(3)}$ est effectivement maximale au centre des zones polées alors que le profil AFM nous révèle que la matière est toujours bien présente aux centres de ces zones.

Conclusion

Dans ce chapitre, il a été démontré que l’approche spectroscopique du chapitre 2, qui avait pour but d’extraire la composante non résonante de la susceptibilité non linéaire d’ordre trois, est extensible à de la microspectroscopie et à de l’imagerie 2D à haute résolution, grâce à l’efficacité élevée du processus CARS qui embarque aussi systématiquement un processus de mélange à quatre ondes non résonant. Cela a été appliqué sur un verre micropolé de borophosphate de niobium (BPN42), où l’impact du micropoling sur le $\chi^{(3)}$ du verre a été mis en évidence. La microstructure particulière de ce verre micropolé a permis de démontrer l’efficacité de la méthode sur des échantillons avec des structures plus complexes que des monocristaux. Il a été notamment vu que le micropoling, en provoquant une déplétion totale du sodium dans les zones polées, conduit à une baisse de la valeur de $\chi_{NR}^{(3)}$ dans ces dernières, à cause de la baisse de la teneur en entités

à base de niobium qui fait suite à un réarrangement de la structure du verre, et qui s'accompagne également d'une baisse de la densité de matière. Cette diminution du $\chi_{NR}^{(3)}$ dans les zones polées est de l'ordre de 10% par rapport à sa valeur intrinsèque. On a donc pu, par l'imagerie multimodale permise grâce au dispositif M-CARS, apporter des informations sur l'évolution de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois suite au processus de micropoling thermique des verres de BPN. Cette approche multimodale vient donc compléter les données relatives à la susceptibilité non linéaire d'ordre deux. Ces résultats, mis en parallèle avec les études préalables de Dussauze *et. al* sur ce type d'échantillons, permettent de mieux appréhender le processus physique du poling thermique.

Bibliographie

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Physical Review Letters*, vol. 7, pp. 118–119, Aug 1961. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.118>
- [2] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, “Interactions between light waves in a nonlinear dielectric,” *Phys. Rev.*, vol. 127, pp. 1918–1939, Sep 1962. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.127.1918>
- [3] S. Somekh and A. Yariv, “Phase matching by periodic modulation of the nonlinear optical properties,” *Optics Communications*, vol. 6, no. 3, pp. 301 – 304, 1972. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401872902003>
- [4] B. Y. Zel’dovich, Y. E. Kapitskii, and V. M. Churikov, “Induced $\chi^{(2)}$ gratings in glasses,” *JETP Letters*, vol. 53, no. 2, pp. 78–81, 1991.
- [5] M. K. Balakirev, L. I. Vostrikova, V. A. Smirnov, and M. V. Éntin, “Relaxation of the optical density of glass modulated with bichromatic radiation,” *JETP Letters*, vol. 63, no. 3, pp. 176–181, 1996.
- [6] U. Österberg and W. Margulis, “Dye laser pumped by nd:yag laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber,” *Opt. Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 516–518, Aug 1986. [Online]. Available: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-11-8-516>
- [7] R. H. Stolen and H. W. K. Tom, “Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers,” *Opt. Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 585–587, Aug 1987. [Online]. Available: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-12-8-585>
- [8] M. K. Balakirev, I. V. Kityk, V. A. Smirnov, L. I. Vostrikova, and J. Ebothe, “Anisotropy of the optical poling of glass,” *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 67, no. 2, p. 6, 2003.

- [9] E. M. Baskin and M. V. Entin, “Coherent photovoltaic effect due to the quantum corrections,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 48, p. 601, 1988.
- [10] V. O. Sokolov and V. B. Sulimov, “On the phenomenological theory of the coherent photogalvanic effect in glass,” *physica status solidi (b)*, vol. 187, no. 1, pp. 177–187, 1995. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.2221870117>
- [11] E. M. Eugeni M. Dianov, P. G. Kazansky, and D. Y. Stepanov, “Photoinduced effects in optical waveguides,” in *International Workshop on Photoinduced Self-Organization Effects in Optical Fiber*, F. Ouellette, Ed., vol. 1516, International Society for Optics and Photonics. SPIE, 1991, pp. 81 – 98. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1117/12.51150>
- [12] G. Wallis and D. I. Pomerantz, “Field assisted glass-metal sealing,” *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 10, pp. 3946–3949, 1969. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1657121>
- [13] D. E. Carlson, K. W. Hang, and G. F. Stockdale, “Electrode “Polarization” in Alkali-Containing Glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 7, pp. 337–341, jul 1972. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11305.x>
- [14] N. Mukherjee, R. A. Myers, and S. R. J. Brueck, “Dynamics of second-harmonic generation in fused silica,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 11, no. 4, p. 665, 1994.
- [15] X.-M. Liu and M.-D. Zhang, “Theoretical Study for Thermal/Electric Field Poling of Fused Silica,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 1, No. 6A, pp. 4069–4076, 2001. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.40.4069>
- [16] M. Dussauze, T. Cremoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E. Fargin, G. Yang, and T. Cardinal, “Thermal poling of optical glasses: Mechanisms and second-order optical properties,” *International Journal of Applied Glass*

- Science*, vol. 3, no. 4, pp. 309–320, 2012. [Online]. Available: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijag.12001>
- [17] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schilling, “Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films,” *Applied Physics Letters*, vol. 53, no. 19, pp. 1800–1802, nov 1988. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.99785>
- [18] A. Okada, K. Ishii, K. Mito, and K. Sasaki, “Phase-matched second-harmonic generation in novel corona poled glass waveguides,” *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 23, pp. 2853–2855, jun 1992. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.106845>
- [19] L. Karam, F. Adamietz, D. Michau, C. Gonçalves, M. Kang, R. Sharma, G. S. Murugan, T. Cardinal, E. Fargin, V. Rodriguez, K. A. Richardson, and M. Dussauze, “Electrically Micro-Polarized Amorphous Sodo-Niobate Film Competing with Crystalline Lithium Niobate Second-Order Optical Response,” *Advanced Optical Materials*, vol. 8, no. 13, pp. 1–6, 2020.
- [20] M. Dussauze, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez, and F. Adamietz, “Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses,” *Optics Express*, vol. 13, no. 11, p. 4064, 2005.
- [21] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez, “Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 39, pp. 14 560–14 566, 2007.
- [22] M. Dussauze, E. Fargin, A. Malakho, V. Rodriguez, T. Buffeteau, and F. Adamietz, “Correlation of large SHG responses with structural characterization in borophosphate niobium glasses,” *Optical Materials*, vol. 28, no. 12, pp. 1417–1422, 2006.

- [23] M. Dussauze, E. Fargin, V. Rodriguez, A. Malakho, and E. Kamitsos, “Enhanced Raman scattering in thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 8, pp. 2–7, 2007.
- [24] M. Dussauze, O. Bidault, E. Fargin, M. Maglione, V. Rodriguez, M. Dussauze, O. Bidault, E. Fargin, and M. Maglione, “Dielectric relaxation induced by a space charge in poled glasses for nonlinear optics Dielectric relaxation induced by a space charge in poled glasses for nonlinear optics,” vol. 034905, no. 2006, 2013.
- [25] A. Lepicard, “Design of surface chemical reactivity and optical properties in glasses,” 2017.
- [26] P. N. Brunkov, V. G. Melekhin, V. V. Goncharov, A. A. Lipovskii, and M. I. Petrov, “Submicron-resolved relief formation in poled glasses and glass-metal nanocomposites,” *Technical Physics Letters*, vol. 34, no. 12, p. 1030, dec 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1134/S1063785008120122>
- [27] P. Brunkov, V. Goncharov, V. Melehin, A. Lipovskii, and M. Petrov, “Submicron surface relief formation using thermal poling of glasses,” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 7, pp. 617–620, may 2009.
- [28] H. Takagi, S. ichi Miyazawa, M. Takahashi, and R. Maeda, “Electrostatic imprint process for glass,” *Applied Physics Express*, vol. 1, p. 024003, feb 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1143%2Fapex.1.024003>
- [29] G. Yang, M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, N. Marquestaut, K. L. N. Deepak, D. Grojo, O. Uteza, P. Delaporte, T. Cardinal, and E. Fargin, “Large scale micro-structured optical second harmonic generation response imprinted on glass surface by thermal poling,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 4, p. 043105, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.4926866>
- [30] M. Dussauze, V. Rodriguez, F. Adamietz, G. Yang, F. Bondu, A. Lepicard, M. Chafer, T. Cardinal, and E. Fargin, “Accurate Second Harmonic Generation Microimprinting

in Glassy Oxide Materials,” *Advanced Optical Materials*, vol. 4, no. 6, pp. 929–935, 2016.

- [31] E. M. Vartiainen, H. A. Rinia, M. Müller, and M. Bonn, “Direct extraction of raman line-shapes from congested CARS spectra,” *Opt. Express*, vol. 14, no. 8, pp. 3622–3630, Apr 2006. [Online]. Available: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-14-8-3622>
- [32] L. Karam, F. Adamietz, V. Rodriguez, F. Bondu, A. Lepicard, T. Cardinal, E. Fargin, K. Richardson, and M. Dussauze, “The effect of the sodium content on the structure and the optical properties of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses,” *Journal of Applied Physics*, vol. 128, no. 4, p. 043106, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/5.0013383>
- [33] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, and S. Leboiteux, “Correlations between structural properties of nb_2o_5 — napo_3 — $\text{na}_2\text{b}_4\text{o}_7$ glasses and non-linear optical activities,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 222, pp. 228 – 234, 1997, practical Implications of Glass Structure. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309397901186>

4

Cartographie de la non-linéarité d'ordre trois d'échantillons biologiques par spectroscopie CARS large bande

L' utilisation de la microspectroscopie CARS pour la biologie cellulaire a connu, ces deux dernières décennies, un essor considérable. En effet, celle-ci permet la mise en évidence de différents contenus d'une cellule, mais aussi de certains processus biologiques grâce à l'analyse des signaux vibrationnels des molécules qui constituent ces cellules, aussi désignées par «biomolécules». Ces processus biologiques englobent également des processus pathologiques, comme le cancer. La possibilité d'effectuer ces analyses sans l'utilisation de marqueurs ou de colorants constitue un des principaux avantages de cette utilisation du CARS pour l'analyse cellulaire. Les signaux sont en général enregistrés aux hauts nombres d'onde ($2500-3200\text{ cm}^{-1}$), une région spectrale où les réponses des liaisons C-H sont significatives. Cette zone est appelée la zone CH. S'y retrouvent exprimées en particulier, et avec une grande intensité, les signatures vibrationnelles des groupements CH_2 principalement associés aux lipides, et des groupements CH_3 majoritairement associés aux protéines. Une autre zone spectrale, généralement située sur la plage $500-1900\text{ cm}^{-1}$, contient les signatures vibrationnelles de certains composés biochimiques comme le glycogène, les acides nucléiques ou les acides aminés. Cette zone est appelée la zone d'empreinte digitale. La région spectrale qui se trouve au-delà de 3200 cm^{-1} ($3200-3750\text{ cm}^{-1}$) est constituée de la signature vibrationnelle des groupements OH. La bande spectrale entre la zone d'empreinte digitale et la zone CH ($1900-2500\text{ cm}^{-1}$) ne contient aucune information vibrationnelle. Elle est désignée par les biologistes par «zone silencieuse»

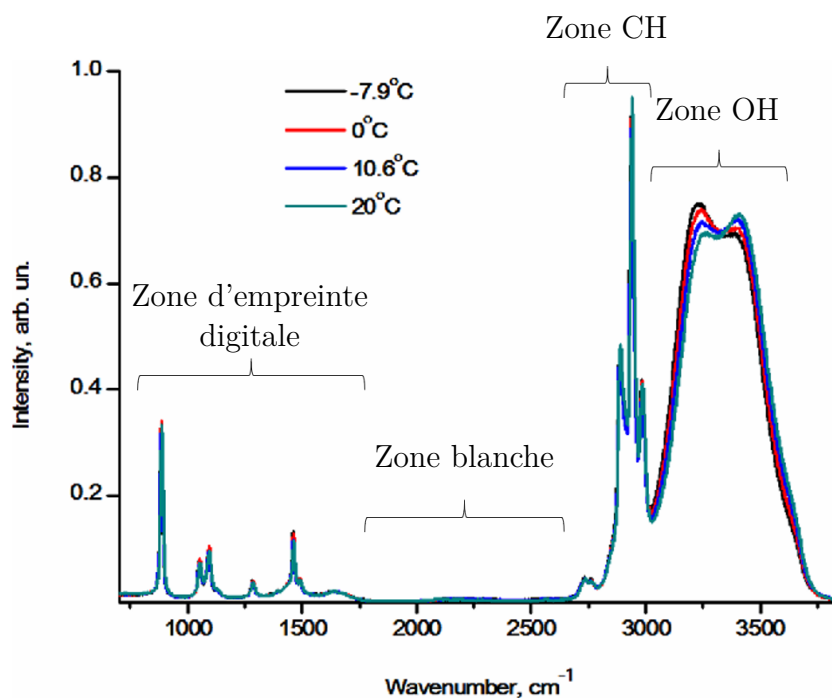


Figure 4.1 – Spectres Raman collectés à différentes températures pour une solution d'éthanol avec les différentes zones spectrales. (Spectre tiré de [1]).

ou «zone blanche». Ces différentes zones spectrales sont illustrées sur la figure 4.1 qui présente le spectre Raman typique d'un échantillon organique (ici une solution d'éthanol) [1]. En conséquence, lors des mesures M-CARS de tels échantillons, la zone blanche ne contiendra que la signature du fond non résonant qui, d'après les biologistes, ne fournit aucune information intéressante. Or, d'après les travaux développés dans le cadre des chapitres 2 et 3, une expérience M-CARS dans cette zone permet d'accéder à la réponse non linéaire purement électronique d'un échantillon.

L'objectif de ce chapitre est donc de montrer qu'une cartographie de cellules biologiques effectuée dans la zone blanche est pertinente et que les informations que fournit cette cartographie pourront venir compléter celles que donnent les images M-CARS prises dans la zone CH ou la zone d'empreinte digitale de ces mêmes cellules. Pour cela nous nous appuyerons sur les travaux préalablement réalisés par Tiffany Guerenne-Del Ben, une biologiste du laboratoire PEIRENE de Limoges, qui a travaillé sur la mise en évidence de la réorganisation de la chromatine durant le cycle cellulaire [2]. Nous montrerons alors que :

- la zone blanche, certes dépourvue d'informations vibrationnelles, permet l'obtention d'une image bien contrastée de l'échantillon ;
- il existe une corrélation non nulle entre les images obtenues dans la zone blanche et celles issues des signaux vibrationnels de la zone CH (signaux correspondant aux groupements CH_2 et CH_3) ;
- l'image purement basée sur la signature du bruit de fond non résonant donne des renseignements similaires à celles issues des signatures dans la zone CH.

4.1 Imagerie M-CARS de cellules fixées dans la zone CH

Les cellules étudiées ici sont des cellules de rein embryonnaire humain (HEK, *Human Embryonic Kidney*). Tiffany Guerrenne-Del Ben s'est en effet intéressée à cette lignée cellulaire dans un contexte d'étude de la transformation cancéreuse. En étudiant par

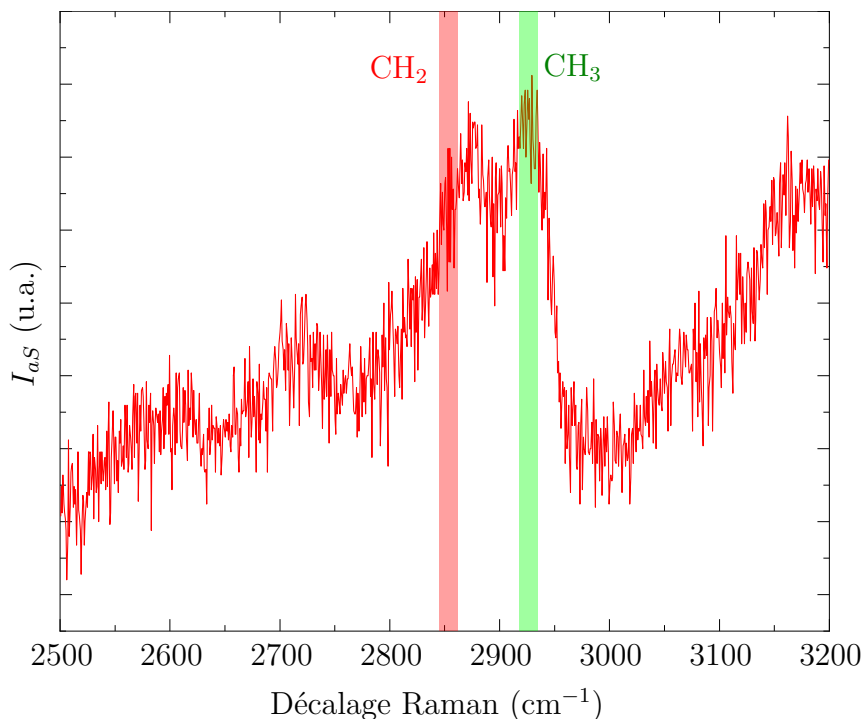


Figure 4.2 – Spectre M-CARS brut d'une cellule HEK fixée en prophase dans la zone CH mesuré dans le noyau. Les canaux rouge à 2850 cm^{-1} et vert à 2930 cm^{-1} désignent les signatures vibrationnelles du CH_2 et CH_3 respectivement.

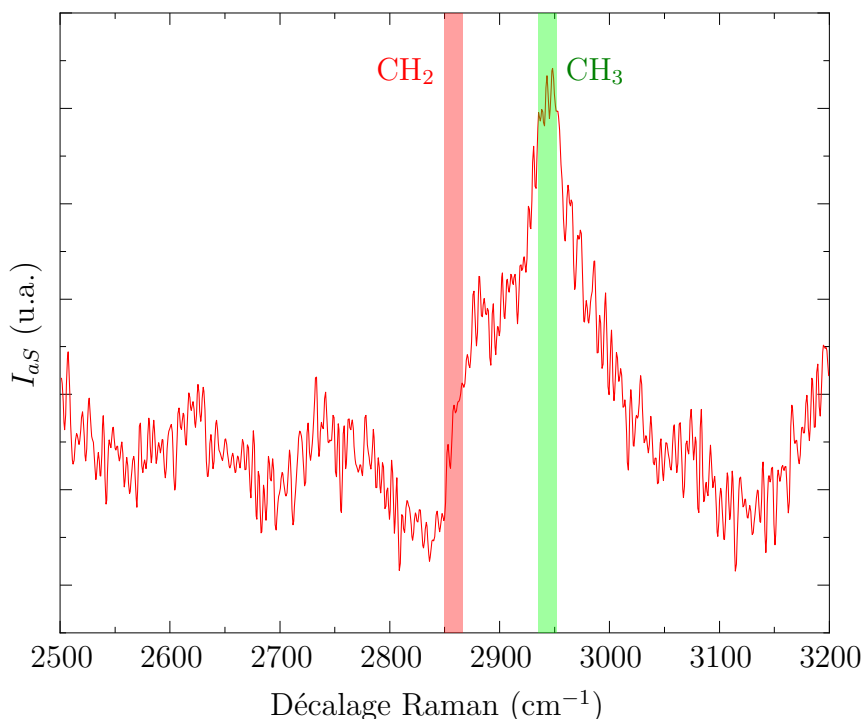


Figure 4.3 – Spectre M-CARS traité par la MEM d'une cellule HEK fixée en prophase dans la zone CH mesuré dans le noyau. Les canaux rouge à 2850 cm^{-1} et vert à 2930 cm^{-1} désignent les signatures vibrationnels du CH_2 et CH_3 respectivement.

microspectroscopie M-CARS des clones de cellules HEK exprimant le récepteur TrkB (souvent présent dans les cellules tumorales), elle a pu établir un lien entre l'activation de ce récepteur et la biogenèse de gouttelettes lipidiques. Ce faisant, elle a montré que la méthode M-CARS était une solution possible pour le diagnostic du cancer précoce et sans marquage. Néanmoins, dans une étape préliminaire à l'étude des clones, il a fallu valider l'approche M-CARS sur des cellules HEK « sauvages ». Cette étude préliminaire, à laquelle j'ai participé, est présentée ci-après.

Nous avons démontré qu'avec le M-CARS, et à partir des images issues des signaux correspondant aux groupements CH_2 et CH_3 , il est possible de mettre en évidence les principaux constituants cellulaires (noyau et cytoplasme) ainsi que leur réorganisation lors des différentes phases du cycle cellulaire (interphase et mitose) [2]. Ces signaux sont mis en évidence sur le spectre M-CARS brut mesuré dans le noyau d'une cellule HEK fixée en prophase (une sous-phase de la mitose) sur la figure 4.2 ainsi que sur le même spectre traité avec la méthode d'entropie maximum (MEM) présenté sur la figure 4.3 où

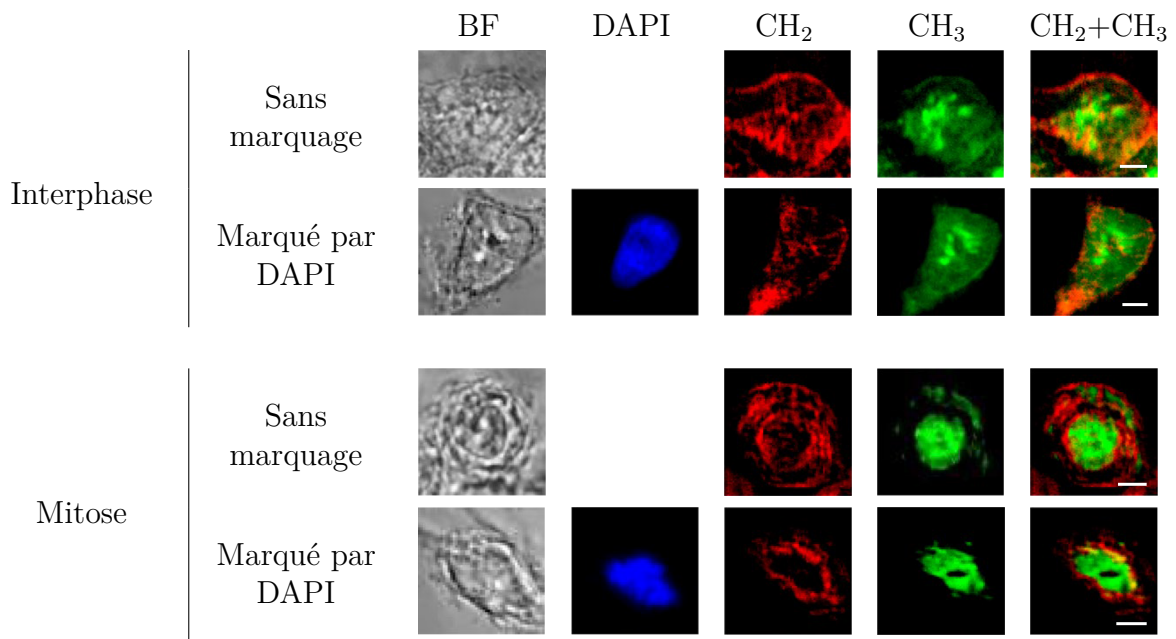


Figure 4.4 – Images de cellules HEK en interphase et mitose marquées et non marquées par DAPI. De gauche à droite : images par microscopie en lumière blanche, images par fluorescence (DAPI), images M-CARS des canaux CH_2 et CH_3 à 2850 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} respectivement, et superposition des images des canaux CH_2 et CH_3 . Barre d'échelle, $5\mu\text{m}$.

la signature vibrationnelle Raman est extraite et représentée. La signature de la raie CH_2 se trouve à 2850 cm^{-1} et celle de la raie CH_3 est à 2930 cm^{-1} . Après la cartographie de l'échantillon (75×80 pixels), des images M-CARS de celui-ci sont alors reconstruites dans les deux canaux CH_2 et CH_3 à partir des 75×80 spectres traités par la MEM. L'étude porte d'abord sur des cellules fixées en interphase et en mitose marquées et non marquées par le DAPI (4',6-diamidino-2-phénylindole), un marqueur fluorescent qui peut se lier fortement à l'ADN du noyau cellulaire comme on le voit sur la figure 4.4, puis sur des cellules uniquement en mitose, fixées et marquées au DAPI, sur la figure 4.5. On peut constater sur ces deux figures que le signal provenant de la raie CH_2 , correspondant aux lipides, est localisé dans le cytoplasme tandis que le signal provenant de la raie CH_3 , associé aux protéines, est principalement localisé dans le noyau [2]. Cela est d'autant plus visible lorsqu'on met ces images en regard de celle obtenue par fluorescence du DAPI. Ces résultats révèlent aussi la réorganisation du réticulum endoplasmique, une structure membranaire du cytoplasme en continuité avec la membrane nucléaire, entre l'interphase

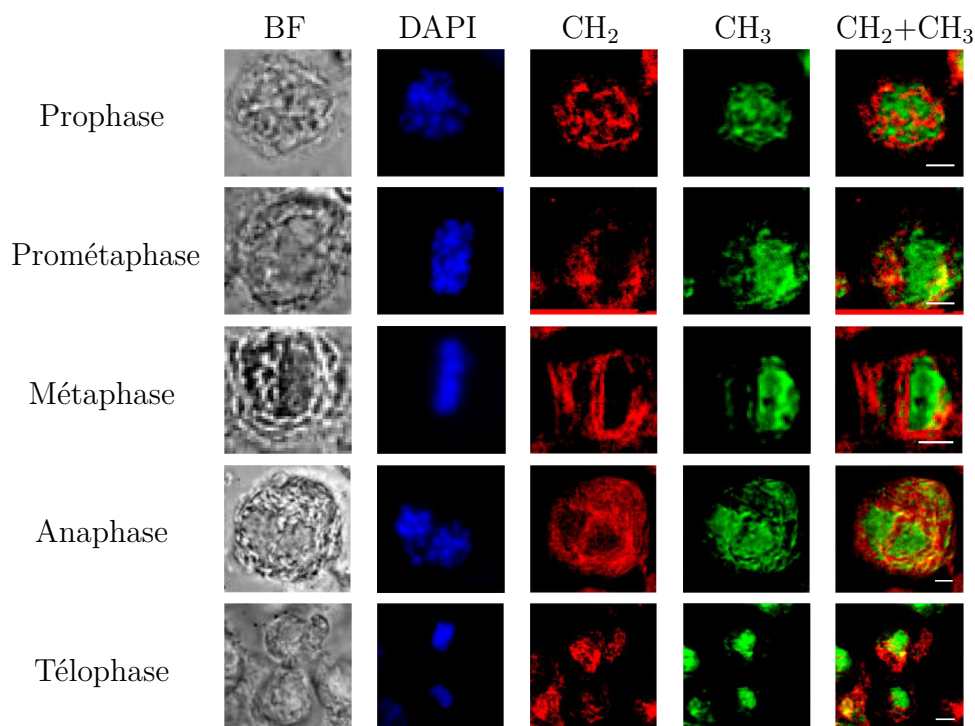


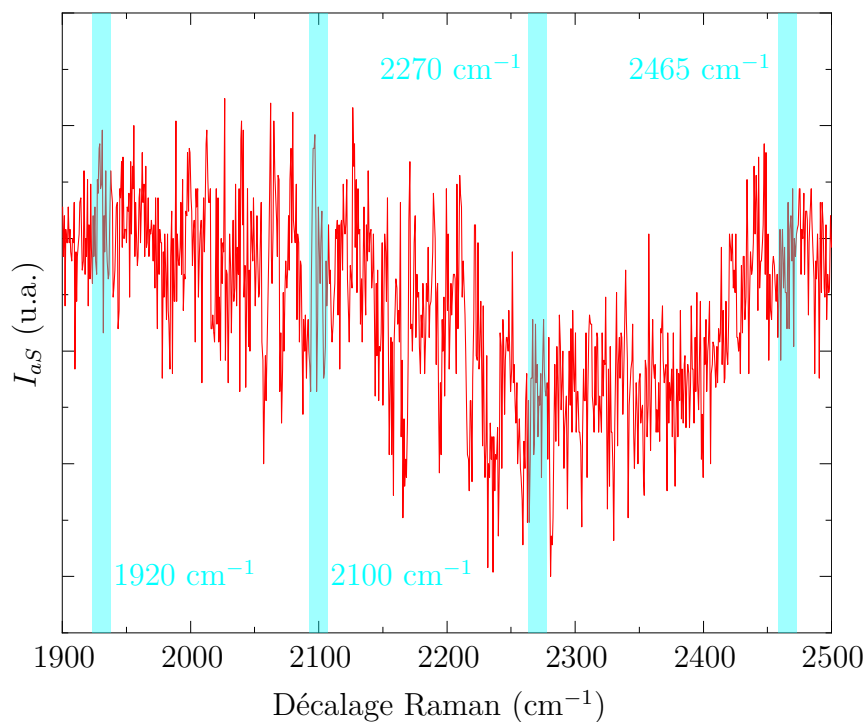
Figure 4.5 – Images de cellules HEK en mitose. De gauche à droite : images par microscopie en lumière blanche, images par fluorescence (DAPI), images M-CARS des canaux CH_2 et CH_3 à 2850 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} respectivement, et superposition des images des canaux CH_2 et CH_3 . Barre d'échelle, $5\mu\text{m}$.

et la mitose (images du canal CH_2), ainsi que la condensation des chromosomes lors de la mitose (images du canal CH_3) [2]. En particulier, dans ce dernier cas, l'imagerie M-CARS permet un suivi précis du mouvement des chromosomes lors des différentes sous-phases de la mitose. En effet, on observe sur la figure 4.5 l'alignement des chromosomes lors de la métaphase, leur séparation lors de l'anaphase ou encore leur rassemblement en deux lots aux pôles opposés de la cellule lors de la télaphase. La possibilité de faire ces analyses sans marquage (qui peut être cytotoxique) et par conséquent sans photo-blanchiment (phénomène par lequel la fluorescence du marqueur diminue dans le temps) est l'une des principales motivations de cette application. Dans la section suivante, nous montrerons la pertinence d'une expérience d'imagerie par spectroscopie CARS large bande dans la zone blanche de ces cellules en mitose. Cette démonstration sera conduite à partir des mesures M-CARS réalisées par Tiffany Guerenne-Del Ben lors de sa thèse [3].

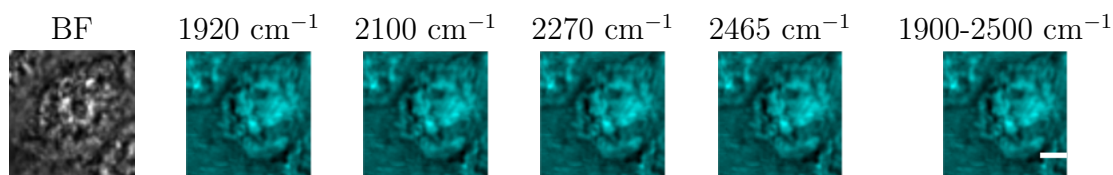
4.2 Imagerie M-CARS de cellules fixées dans la zone blanche

L'analyse des cellules HEK effectuée précédemment dans la zone CH est une analyse vibrationnelle, c'est-à-dire qu'elle considère les signatures vibrationnelles des groupements CH_2 et CH_3 . Une étape de traitement des spectres M-CARS par la MEM a été nécessaire lors de l'analyse des données afin d'obtenir des images correctement contrastées des cellules. Ce traitement, introduit dans le chapitre 2 et expliqué dans l'annexe A.4, permet de quasiment supprimer le bruit de fond non résonant. Il a été vu au début de ce chapitre que la zone blanche est située entre 1900 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} . Les informations contenues dans celle-ci n'ont jamais été exploitées dans une analyse par spectroscopie Raman d'une cellule du simple fait qu'elle est dépourvue d'informations vibrationnelles. Mais comme l'ont montré les études présentées dans les chapitres 2 et 3, cette zone blanche contient purement le bruit de fond non résonant et donc des informations sur la non-linéarité d'origine électronique de l'échantillon.

Ainsi, cartographier les cellules HEK à partir des données spectrales acquises dans la zone blanche revient à cartographier leur réponse non linéaire électronique, ce qui constituerait alors une information supplémentaire dans l'analyse cellulaire. Pour vérifier cette hypothèse, plusieurs cellules HEK en mitose (plus précisément en prophase) ont été cartographiées dans la zone CH et ensuite dans la zone blanche. Le spectre M-CARS dans la zone blanche d'une cellule HEK en prophase est donné sur la figure 4.6a. Quatre exemples d'images issues de différents canaux de ce spectre (1920 cm^{-1} , 2100 cm^{-1} , 2270 cm^{-1} et 2465 cm^{-1}) ainsi que celle issue de la totalité de la bande spectrale $1900\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ sont ensuite présentés sur la figure 4.6b. Ces dernières sont mises en parallèle avec une image de cette même cellule acquise en lumière blanche. On observe à partir de ce premier résultat que des images présentant de bons contrastes peuvent être obtenues à partir de l'exploitation du signal provenant de la zone blanche. De plus, ces quatre images, issues de différents canaux spectraux, semblent identiques indépendamment du décalage Raman. Elles le sont aussi avec l'image issue de la totalité de la bande spectrale $1900\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$. Cette observation est confirmée lorsqu'on calcule sur la figure 4.7 les



(a)



(b)

Figure 4.6 – (a) Spectre M-CARS brut d'une cellule HEK fixée en prophase dans la ZB ($1900\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) mesurée dans le noyau et (b) exemples d'images de la cellule enregistrées à différents endroits du spectre (canaux bleus) ainsi que sur l'intégralité de la ZB. BF, image obtenue en lumière blanche. Barre d'échelle, $5\text{ }\mu\text{m}$.

coefficients de corrélation d'intensité R (coefficient de Pearson) entre ces quatre images et celle qui est issue de l'intégralité de la plage $1900\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ avec les diagrammes de corrélation d'intensité correspondants, grâce au module de colocalisation (colocalisation threshold) du programme Image J. On voit, d'après ces coefficients R proches de 1 et ces diagrammes, une colocalisation quasi-complète, ce qui confirme que ces images sont bien pratiquement identiques indépendamment du décalage Raman au sein de cette zone blanche. La question qui se pose est donc : les données collectées dans cette zone blanche ne sont-elles pas qu'un résidu des raies vibrationnelles de la zone CH ?

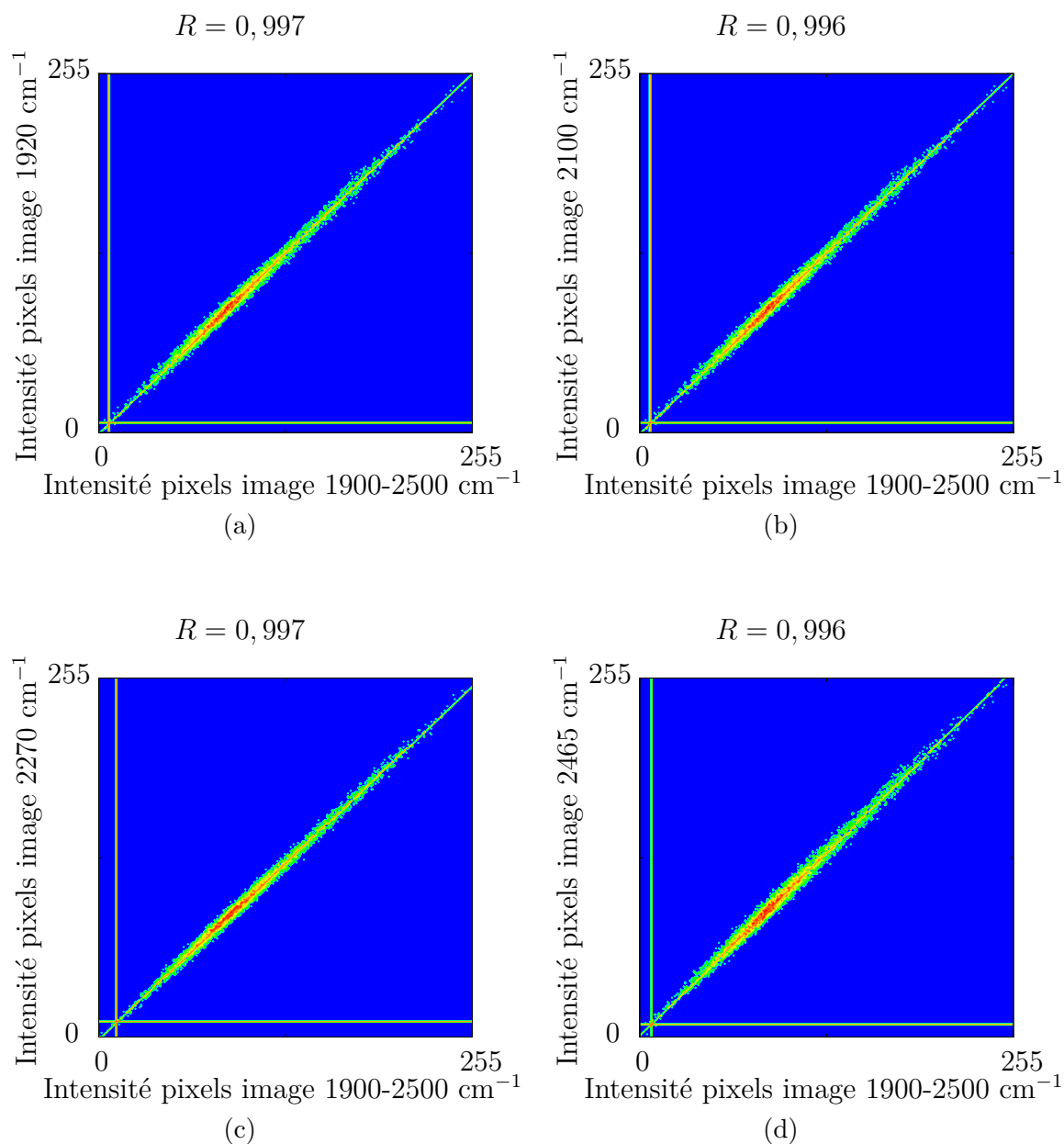


Figure 4.7 – (a) Diagrammes de corrélation d'intensité entre les quatre images issues des quatre canaux bleus de la zone blanche du spectre M-CARS brut et leurs coefficients de corrélation R avec l'image issue de la plage totale de la zone blanche 1900-2500 cm⁻¹ : corrélation de l'image (a) à 1920 cm⁻¹, (b) à 2100 cm⁻¹, (c) à 2270 cm⁻¹ et (d) à 2465 cm⁻¹.

Afin de répondre à cette interrogation, on observe tout d'abord sur la figure 4.8, où l'image de la cellule en lumière blanche, celles issues des raies CH₂ et CH₃ et celle issue de l'intégralité de la zone blanche sont mises en parallèle, que l'image issue de la zone blanche semble être similaire à celle issue du canal CH₃ sans être tout à fait identique à

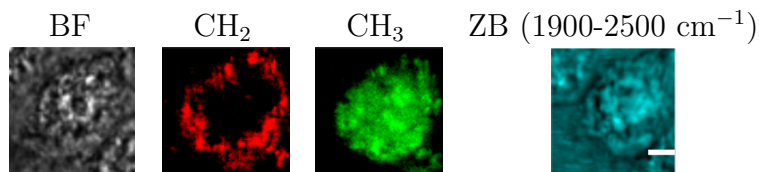


Figure 4.8 – Images d'une cellule HEK en prophase en lumière blanche (BF), celles issues des raies CH_2 et CH_3 et celle issue de toute la zone blanche (1900-2500 cm^{-1}). Barre d'échelle, 5 μm .

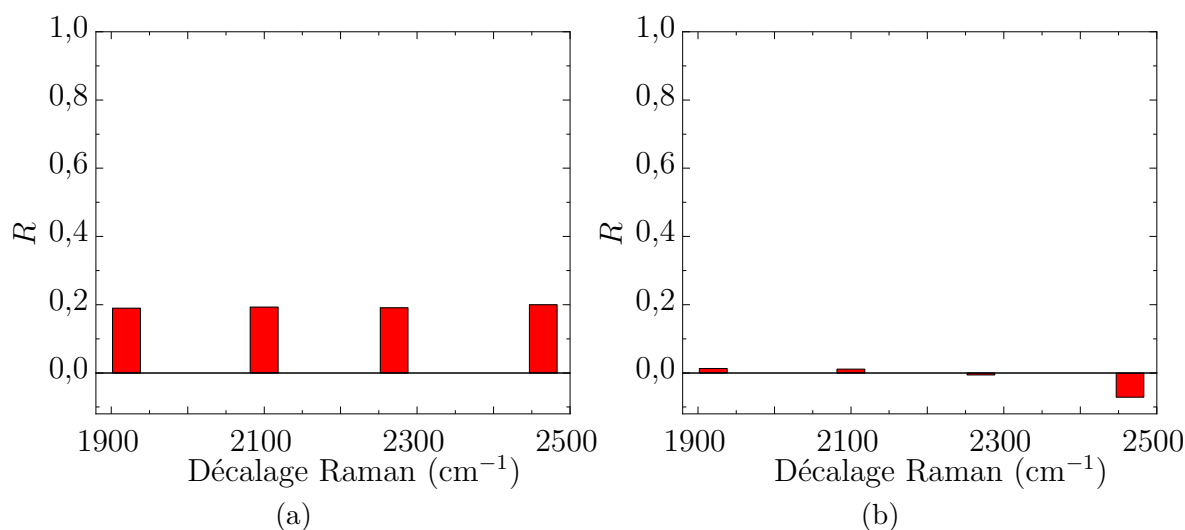
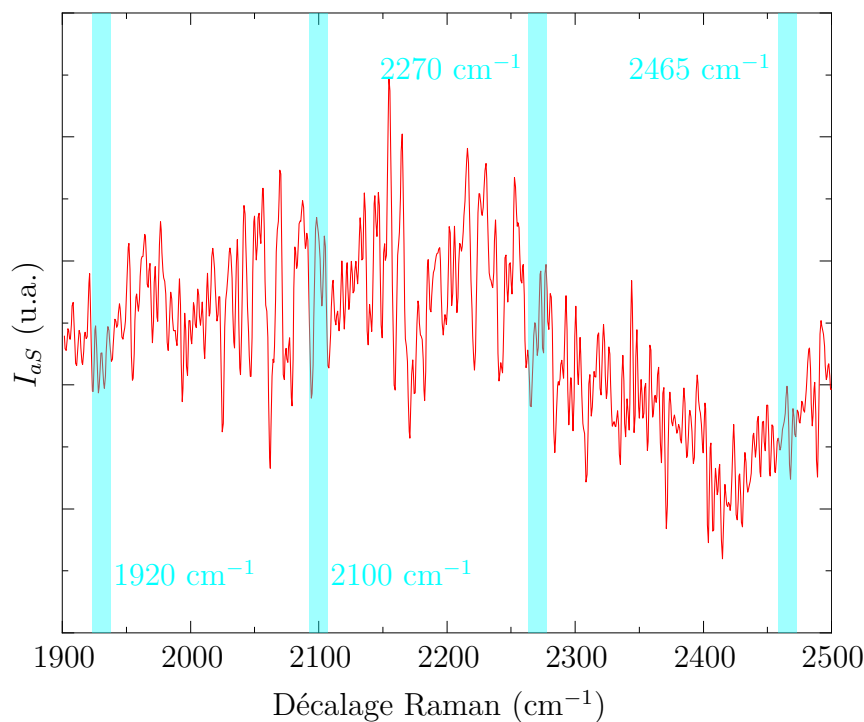
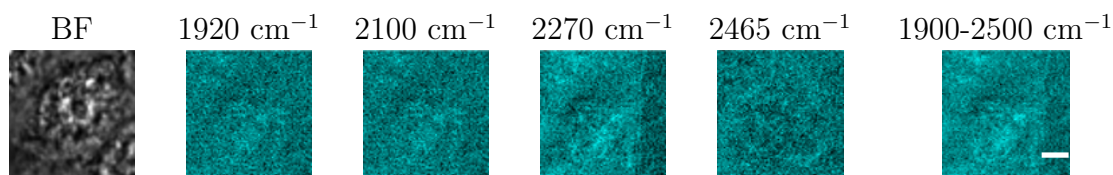


Figure 4.9 – Évolution du coefficient de corrélation d'intensité R des images issues (a) de la zone blanche brute et (b) de la zone blanche traitée par la MEM avec l'image issue de la raie CH_3 en fonction du décalage Raman.

cette dernière. Puis, en comparant les quatre images issues de différents canaux de la zone blanche (cf. figure 4.6b) avec l'image issue de la raie CH_3 , et en calculant à chaque fois les coefficients de corrélation d'intensité R , cette similitude apparente des images semble bien se confirmer à travers l'histogramme présenté sur la figure 4.9a. Ainsi, du fait de la constance du coefficient de corrélation R , cela permet d'exclure que le signal mesuré dans la zone blanche soit simplement un résidu de la raie la plus intense observée dans la zone CH. Son intensité devrait effectivement décroître avec l'écart spectral qui le sépare de son éventuel résidu se traduisant par une baisse apparente du coefficient R vers les plus bas nombres d'onde, ce qui n'est pas le cas ici. En effet, le coefficient R reste inchangé sur toute la plage spectrale de la zone blanche. Par ailleurs, on constate que le traitement de ces images par la MEM diminue fortement leurs contrastes comme on peut le voir sur la



(a)



(b)

Figure 4.10 – (a) Spectre M-CARS d'une cellule HEK fixée en prophase traité par la MEM dans la ZB ($1900\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) mesuré dans le noyau et (b) exemples d'images de la cellule enregistrées à différents canaux du spectre (canaux bleus) ainsi que sur l'intégralité de la ZB. BF, image obtenue en lumière blanche. Barre d'échelle, $5\text{ }\mu\text{m}$.

figure 4.10. Autrement dit, après la suppression de la contribution non linéaire purement électronique du spectre dans la zone blanche par le traitement MEM, plus aucune image nette de la cellule n'est observée et seul un bruit est visible. Les coefficients de corrélation R entre les images issues de la zone blanche traitée par la MEM et celle issue de la raie CH_3 présentés sur l'histogramme de la figure 4.9b sont donc largement plus faibles que ceux des images non traitées sur la figure 4.9a, et deviennent proches de 0. On en déduit donc que les images issues de la zone blanche du spectre M-CARS brut sont bel et bien des images provenant de la réponse purement électronique des cellules.

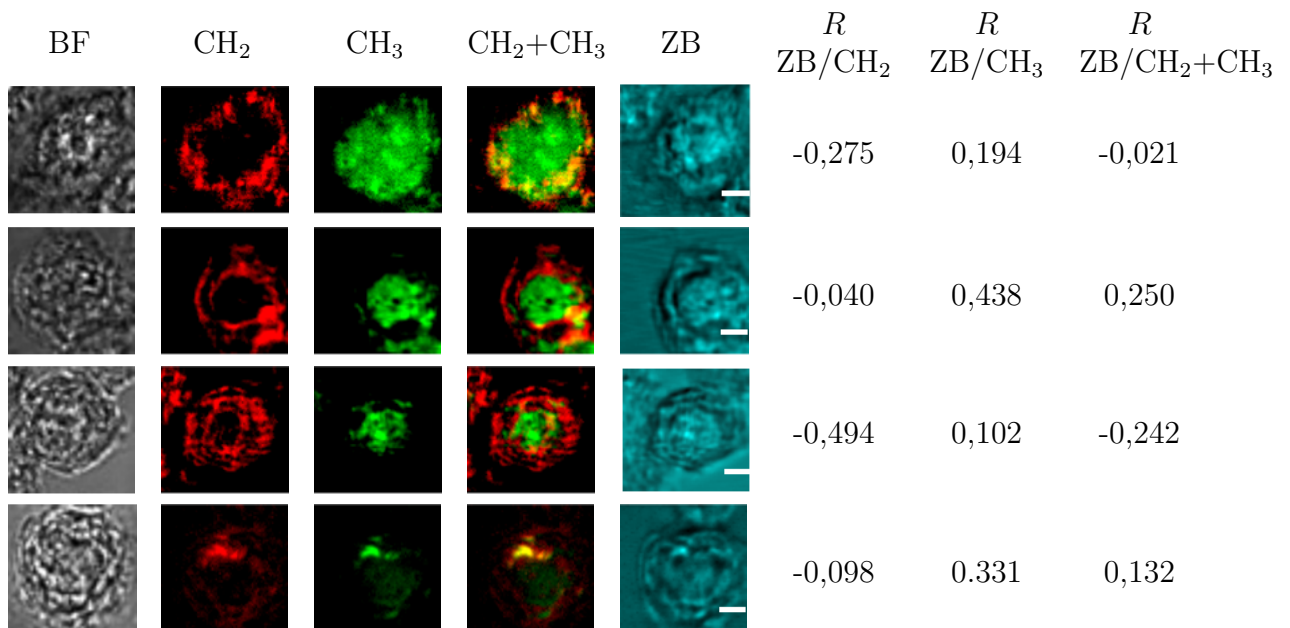


Figure 4.11 – Différentes images de cellules HEK en prophase et coefficients de corrélation en intensité entre les différentes images. Barre d'échelle, 5 μm .

D'autre part, le coefficient de corrélation entre l'image issue de la raie CH₂ et celle issue de toute la zone blanche à 1900-2500 cm^{-1} est négatif et vaut $R = -0,275$, ce qui correspond à une anti-corrélation. En d'autres termes, des informations similaires à celles données par l'image de la raie CH₂ sont bien contenues dans l'image issue de la zone blanche, mais y sont inscrites de «manière négative». La représentation des images en 8 bits font que ces intensités négatives se voient apparaître sur l'image de la zone blanche comme un manque d'intensité (et inversement pour les intensités positives du CH₃) ce qui explique le signe négatif de R . Cela conduit à penser qu'une image semblable à celle issue de la raie CH₂ se retrouve également imprimée dans l'image de la cellule issue de la zone blanche. Pour étudier cette hypothèse plus en profondeur, il faudrait un traitement d'image plus avancé qu'une simple corrélation en intensité. Cette étude sera réalisée ultérieurement à ce travail de thèse par d'autres personnes du domaine du traitement de l'image avec lesquelles l'équipe Biophotonique d'XLIM commence une collaboration de recherche sur le traitement de données par intelligence artificielle.

Cependant, dans le but d'analyser plus en avant les images de la zone blanche que nous avons, nous avons déterminé sur la figure 4.11 les corrélations en intensité entre la

superposition des images issues des raies CH_2 et CH_3 avec l'image de la zone blanche, et ce, pour plusieurs cellules en prophase. De manière logique, nous obtenons un coefficient de corrélation qui se rapproche de la valeur intermédiaire aux valeurs de corrélations obtenues séparément avec les images CH_2 et CH_3 . Cette figure 4.11 souligne que, pour chaque cellule, l'image issue de la raie CH_3 est corrélée de manière positive avec celle issue de la zone blanche tandis que l'image obtenue de la raie CH_2 y est corrélée de manière négative. On peut alors confirmer que les images de la réponse purement électronique, c'est-à-dire issues de $\chi_{NR}^{(3)}$, possèdent l'information des principales raies vibrationnelles observées dans la zone CH, et cela, sans en être une copie exacte. La question sous-jacente est donc de savoir comment ces données se retrouvent-elles imprimées dans les mesures issues de la zone blanche.

Si l'on reprend la définition de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 globale (cf. tableau 1.2), en considérant que nous n'avons aucune absorption multiphotonique significative ($\chi_{NR}^{(3)}$ est purement réelle), et que nous nous trouvons à des longueurs d'onde loin des résonances vibrationnelles, dans la zone blanche, l'expression du $\chi^{(3)}$ global peut alors se résumer à :

$$\chi^{(3)} = \chi_{NR}^{(3)}. \quad (4.1)$$

Sous cette hypothèse, cela reviendrait à dire que la cartographie de la susceptibilité non résonante retranscrit très bien l'image des différents constituants de la cellule. Autrement dit, la cartographie de l'indice non linéaire n_{nl} de la cellule permet d'obtenir une image non linéaire claire de cette dernière. Cela revient également à souligner que la valeur locale moyenne de l'indice non linéaire diffère suffisamment spatialement pour retranscrire une image fidèle.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer les images issues de la zone blanche observées dans cette étude. La première permet d'expliquer la localisation d'un niveau plus fort de bruit de fond non résonant dans le noyau de la cellule plutôt que dans le cytoplasme. En effet, comme la cellule étudiée est en phase de mitose, on observe la condensation d'entités possédant une non-linéarité électronique plus grande au sein du noyau. Ces entités sont constituées de certaines protéines (chimiquement composées principalement de groupements CH_3), notamment les histones autour desquelles

des brins d'ADN s'enroulent. Ces brins d'ADN sont constitués d'une structure en double hélice connectée par des paires de nucléotides (Adénine, Guanine, Thymine, Cytosine), eux-mêmes associés par des liaisons hydrogène. Il existe, au sein de ces nucléotides, de nombreuses liaisons conjuguées (alternance de liaisons simples et doubles) qui en font le siège d'une délocalisation électronique possible et qui se traduit par une valeur de $\chi_{NR}^{(3)}$ élevée [4]. La non-linéarité électronique de l'ADN étant donc forte et comme ce dernier est condensé dans le noyau, on observe bien dans les images issues de la zone blanche une réponse non linéaire électronique plus forte au niveau du noyau. Les coefficients de corrélation R reflètent le fait que, statistiquement, les groupements CH_3 liés aux protéines sont majoritairement localisés spatialement dans le noyau là où est également présent l'ADN qui est fortement non linéaire. D'où la corrélation positive entre l'image issue de la raie CH_3 et celle issue de la zone blanche. Inversement, les lipides, constitués principalement de groupements CH_2 (souvent constitués majoritairement par une longue chaîne aliphatique, comme les triglycérides par exemple) et beaucoup moins non linéaires que l'ADN, sont localisés dans le cytoplasme ce qui expliquerait la corrélation négative entre l'image issue de la raie CH_2 et celle issue de la zone blanche.

Une autre explication (qui n'est pas du tout en opposition avec la première) peut aussi être avancée afin d'expliquer l'apparente retranscription des informations données par les raies CH_2 et CH_3 dans les images issues de la zone blanche, en tenant compte du caractère synchrone de la mesure CARS large bande. En effet, dans le processus d'obtention du spectre M-CARS, toutes les signatures vibrationnelles ainsi que le fond non résonant sont excités en même temps et les conversions de fréquences sont obtenues sur le même intervalle de temps. Cela signifie qu'une modulation de phase croisée entre les conversions non linéaires peut potentiellement exister et ainsi transcrire d'une longueur d'onde à l'autre les variations d'indice induites par un processus non linéaire différent de celui observé. Dans nos mesures, les effets non linéaires que nous engendrons sont causals. Par conséquent, ils obéissent aux relations de Kramers-Kronig [5, 6, 7]. Dans ces conditions, la partie imaginaire de $\chi_R^{(3)}$ est directement reliée à sa partie réelle qui n'est autre que la retranscription de la variation d'indice sous l'effet d'une vibration Raman (cf. tableau 1.2). Cette variation d'indice peut alors affecter significativement

d'autres conversions non linéaires et donc imprimer sur le fond non résonant la réponse des raies vibrationnelles les plus intenses.

Enfin, il est également connu que l'amplitude des raies vibrationnelles peut interférer de manière constructive avec le signal du fond non résonant lorsque celle-ci est de très forte amplitude, mais au contraire avoir un effet négatif lorsque la raie est d'amplitude plus faible [8]. Dans ces conditions, il serait possible d'expliquer que les images issues des raies CH_2 et CH_3 se retrouvent imprimées dans les images issues de la zone blanche de manières différentes donnant alors une corrélation positive pour la raie CH_3 et négative pour CH_2 .

4.3 Extraction des contributions CH_2 et CH_3 par traitement numérique de l'image issue de la zone blanche

Si la dernière hypothèse est juste, l'image issue de la composante électronique pure de la susceptibilité non-linéarité fournie par la zone blanche devrait contenir les signatures de l'ensemble des raies vibrationnelles avec une modulation en rapport avec leur amplitude. Dans notre cas, comme la raie CH_3 présente une signature vibrationnelles très forte, l'image de la zone blanche est donc principalement constituée de l'impact de cette raie. Afin d'extraire ces contributions, et en tenant compte des coefficients de corrélation (positif

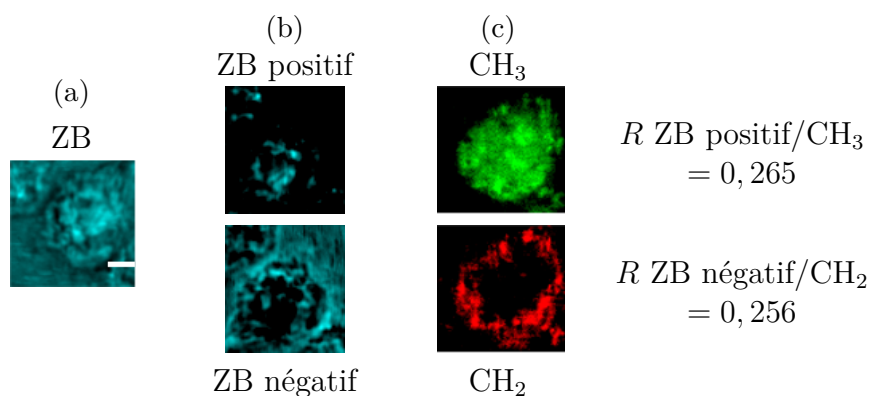


Figure 4.12 – Analyse de l'image issue de la zone blanche : (a) image constituée des mesures obtenues dans la zone blanche codée entre 0 et 255 niveaux. (b) Images de la zone blanche codées séparément entre 0 et 128 et entre -128 et 0 (en valeur absolue). (c) Images issues des raies CH_3 et au CH_2 . Coefficients de corrélation entre les images issues de la zone blanche et les images issues des signatures CH_2 et au CH_3 . Barre d'échelle, $5 \mu\text{m}$.

pour le CH_3 et négatif pour le CH_2), nous avons séparé l'image initialement codée en 8 bits (intensité des pixels entre 0 et 255) en deux images distinctes. D'abord nous avons ramené la plage dynamique de l'image initiale entre -128 et +128. La plage positive (0 à 127) a été corrélée à l'image CH_3 et la plage négative (-128 à 0) en valeur absolue a été corrélée à l'image de la raie CH_2 . Le résultat de ce traitement est montré sur la figure 4.12. On obtient alors une corrélation positive dans les deux cas avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,265 et de 0,254 pour les raies CH_3 et CH_2 respectivement. On montre alors avec ce traitement simple que l'on peut aussi extraire les mêmes données que sur les enregistrements CARS liées aux signatures vibrationnelles dans la zone CH. Cela valide la pertinence d'une nouvelle modalité d'imagerie biologique reposant sur la contribution électronique de la non-linéarité d'ordre trois.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre une analyse complémentaire à une étude biologique antérieure, qui était menée sur des cellules embryonnaires de rein humain par imagerie M-CARS, et qui était uniquement focalisée sur l'exploitation de la partie vibrationnelle des spectres. L'analyse proposée ici repose sur l'étude de la zone blanche qui est considérée par les biologistes comme muette, car dépourvue de signature vibrationnelle. Or, dans un premier temps, il a été démontré que la zone blanche n'est pas totalement dépourvue d'informations et qu'elle pouvait fournir des images très bien contrastées des cellules observées. Ces images sont clairement imprimées dans la contribution électronique de la non-linéarité d'ordre trois des cellules. Elles sont identiques quelle que soit la position fréquentielle sélectionnée dans la zone blanche et ne sont pas imputables à un résidu des signatures vibrationnelles de la zone CH. Il apparaît néanmoins que ces images comportent en leur sein des répliques «positive» et «négative» des images issues des raies vibrationnelles CH_3 et CH_2 , respectivement. Ces observations mettent en évidence le lien direct entre la partie réelle de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois avec sa partie imaginaire. Si ce processus de corrélation n'est, pour l'instant, pas totalement expliqué, nous avons toutefois avancé deux explications : la première basée sur la valeur intrinsèque de la non-linéarité

électronique moyenne des constituants cellulaires, et la deuxième basée sur une interaction croisée entre la variation d'indice causée par le processus Raman et la modification de ce même indice par un processus purement électronique. Dans ces conditions, une imagerie complémentaire retranscrivant la variation de la partie réelle de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre apparaît être un complément intéressant à l'imagerie plus «classique» obtenue par l'analyse des effets purement vibrationnels. Il serait d'ailleurs intéressant d'appliquer la même approche que celle développée dans ce chapitre sur des cellules se trouvant à des phases du cycle cellulaire différentes que celle de la prophase comme la métaphase ou l'anaphase. Dans le contexte difficile de l'imagerie biologique où la tendance est à l'imagerie multimodale retranscrivant les modifications à l'échelle atomique, moléculaire et structurale, une nouvelle modalité représente une avancée intéressante.

Bibliographie

- [1] T. Dolenko, S. Burikov, S. Dolenko, A. Efitorov, I. Plastinin, V. I. Yuzhakov, and S. Patsaeva, “Raman spectroscopy of water-ethanol solutions: The estimation of hydrogen bonding energy and the appearance of clathrate-like structures in solutions.” *The journal of physical chemistry. A*, vol. 119 44, pp. 10 806–15, 2015.
- [2] T. Guerenne-Del Ben, Z. Rajaofara, V. Couderc, V. Sol, H. Kano, P. Leproux, and J.-M. Petit, “Multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering highlights state of chromatin condensation in CH region,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 13862, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50453-0>
- [3] T. Guerenne-Del Ben, “La microspectroscopie CARS appliquée au suivi de l ’ activation d ’ un récepteur associé à la cancérogène,” Ph.D. dissertation, 2019.
- [4] R. Khazaeinezhad, S. Hosseinzadeh Kassani, B. Paulson, H. Jeong, J. Gwak, F. Rotermund, D. I. Yeom, and K. Oh, “Ultrafast nonlinear optical properties of thin-solid DNA film and their application as a saturable absorber in femtosecond mode-locked fiber laser,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. June 2016, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/srep41480>
- [5] D. Semrau, E. Sillekens, R. I. Killely, and P. Bayvel, “Modelling the delayed nonlinear fiber response in coherent optical communications,” 2020.
- [6] H. A. KRAMERS, “La diffusion de la lumiere par les atomes,” *Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como*, vol. 2, pp. 545–557, 1927. [Online]. Available: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10029437327/en/>
- [7] R. de L. Kronig, “On the theory of dispersion of x-rays,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 12, no. 6, pp. 547–557, Jun 1926. [Online]. Available: <http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-12-6-547>

- [8] D. Polli, V. Kumar, C. M. Valensise, M. Marangoni, and G. Cerullo, “Broadband Coherent Raman Scattering Microscopy,” *Laser and Photonics Reviews*, vol. 12, no. 9, 2018.

Conclusion générale

Les travaux rapportés dans ce manuscrit portent sur la non-linéarité optique au sein de plusieurs types d'échantillons. Il commence par un court rappel des bases de l'optique non linéaire en rappelant l'origine du vecteur polarisation et en présentant les susceptibilités optiques non linéaires. Un focus est alors fait sur les deux premiers termes non linéaires et sur les effets qu'ils peuvent engendrer. Plusieurs méthodes permettant d'extraire ces grandeurs sont présentées.

Le manuscrit se focalise ensuite sur l'utilisation de la diffusion Raman anti-Stokes cohérente multiplexée en longueur d'onde comme méthode de caractérisation de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. Outre la mise en évidence des raies vibrationnelles, cette méthode permet d'extraire, de manière rapide et fiable, la signature purement électronique de la susceptibilité du troisième ordre, et cela, par comparaison avec un matériau dont la réponse non linéaire est connue. Pour cela nous avons utilisé le bruit de fond non résonant systématiquement présent dans une expérience CARS, et qui est généralement considéré comme un bruit limitant la mesure de la partie imaginaire de la réponse résonante de la susceptibilité d'ordre trois. L'avantage majeur de cette méthode

réside dans le fait qu'elle peut être mise en place avec une source laser miniature (microlaser) fonctionnant en régime subnanoseconde et sur une large plage de longueurs d'onde. Cette démonstration a été réalisée sur un monocristal de paratellurite dont le coefficient non linéaire évolue en fonction de l'orientation du cristal par rapport à la polarisation de l'onde pompe. Une valeur quantitative de son indice non linéaire a été obtenue en le comparant avec celles issues de la mesure réalisée sur un verre au plomb (SF57) et sur un verre de silice fondue. Ces mesures sont également conformes à celles obtenues antérieurement par la méthode z-scan utilisant une source femtoseconde.

Cette mesure ponctuelle de la partie réelle de la susceptibilité non linéaire a ensuite été étendue à une imagerie spatiale 2D d'un échantillon microstructuré. Des images M-CARS d'un verre micropolé de borophosphate de niobium ont été obtenues, mettant en évidence un affaiblissement de la non-linéarité électronique suite au poling du matériau. Cet effet de décroissance est imputé au changement de la structure du matériau et, plus particulièrement, à l'évolution de son indice linéaire et de sa densité. Ces modifications sont observées uniquement dans les zones traitées et peuvent atteindre près de 10% de la valeur intrinsèque de la non-linéarité électronique du verre. Des images de génération de second harmonique enregistrées conjointement par le même dispositif sont superposées à ce résultat, ce qui permet d'obtenir la réponse non linéaire d'ordre deux induite lors du marquage. Ainsi une imagerie multimodale mélangeant des cartographies des non-linéarités d'ordre deux et d'ordre trois peut venir enrichir la caractérisation optique de matériaux inorganiques.

Enfin, cette imagerie de la partie réelle de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois a aussi pu être obtenue pour des échantillons biologiques. La zone spectrale dite «blanche» des cellules, dans laquelle aucune signature vibrationnelle n'est visible, a été sondée. Des images comparables à celles enregistrées pour les raies vibrationnelles CH_3 et CH_2 ont été retrouvées. Cette démonstration est une indication de l'intrication des effets des susceptibilités non linéaires d'ordre trois résonante et non résonante. Il apparaît alors qu'il est particulièrement difficile de faire des expériences quantitatives de M-CARS sur des échantillons complexes tels que des échantillons biologiques sans avoir pu, au préalable, discriminer chaque composante de la susceptibilité non linéaire. En d'autres termes, la relation qui existe entre les composantes de la non-linéarité apporte une incertitude

importante par rapport à la quantité des entités sondées du fait de la corrélation possible des résultats des mesures avec leur non-linéarité non résonante.

Pour améliorer la fiabilité d'une telle mesure, il pourrait être envisagé de développer plus en avant les méthodes de traitement numérique comme la MEM. Il serait également intéressant d'ajouter à la sélection fréquentielle une approche temporelle, en utilisant une source à durée d'impulsion accordable et ainsi pouvoir choisir un régime temporel particulier permettant d'exclure la réponse vibrationnelle du matériau. Cela permettrait d'exploiter le bruit de fond non résonant sur toute la plage spectrale disponible ou encore d'étudier son évolution en fonction du temps d'excitation. La méthode de détection peut également être améliorée en mettant en place une détection synchrone au niveau de l'analyse spectrale ce qui permettra de limiter le bruit collecté entre deux excitations lasers.

Enfin, dans ce dernier paragraphe, je tiens à relater d'autres mesures que j'ai entamées sur différentes problématiques. La première concerne la mesure de la non-linéarité d'ordre trois sur des échantillons pulvérulents. Cette première étude est particulièrement novatrice, car, à ce jour, aucune méthode ne permet la mesure de la non-linéarité d'ordre trois sur ce type d'échantillon sans passer par des suspensions dans des solvants. Il faudrait donc continuer ces travaux préliminaires. J'ai également testé la méthode de l'élargissement spectral d'une impulsion laser suite à la traversée du matériau en fonction de la puissance crête sur divers échantillons vitreux et céramiques transparentes, afin d'en extraire les valeurs de non-linéarité du troisième ordre. Là aussi, les travaux initiés demanderont à être poursuivis.

Publications

Articles dans des revues

Z. Rajaofara, P. Leproux, E. Capitaine, H. Kano, T. Hayakawa, P. Thomas, J.-R. Duclère, and V. Couderc, “Measurement of the third order nonlinear susceptibility of paratellurite single crystal using multiplex CARS,” *AIP Advances*, vol. 9, p. 105301, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.5113478>

T. Guerenne-Del Ben, **Z. Rajaofara**, V. Couderc, V. Sol, H. Kano, P. Leproux, and J.-M. Petit, “Multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering highlights state of chromatin condensation in CH region,” *Scientific Reports*, vol. 9, p. 13862, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50453-0>

Z. Rajaofara, P. Leproux, M. Dussauze, A. Tonello, V. Rodriguez, Lara Karam, H. Kano, J.-R. Duclère, and V. Couderc, “ $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ imaging and evidence of their relative variation in a thermally poled microimprinted niobium borophosphate glass,” *Optics Express*, en cours de rédaction.

Communications dans des congrès

Z. Rajaofara, E. Capitaine, P. Leproux, T. Hayakawa, E. M. Roginskii, M. B. Smirnov, J. Cornette, M. Colas, P. Thomas, J.-R. Duclère, V. Couderc, “Measurement of the third order nonlinear susceptibility of paratellurite single crystal using Multiplex CARS,” *Projet International de Coopération Scientifique CNRS, NITECH (Nagoya)*, sept. 2018.

Z. Rajaofara, E. Capitaine, P. Leproux, H. Kano, T. Hayakawa, P. Thomas, J.-R. Duclère, and Vincent Couderc, “Measurement of the third order nonlinear susceptibility of a paratellurite single crystal using multiplex CARS,” *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European quantum Electronics Conference*, Munich, Allemagne, juin 2019.

Z. Rajaofara, E. Capitaine, P. Leproux, H. Kano, T. Hayakawa, P. Thomas, J.-R. Duclère, and V. Couderc, “Supercontinuum de lumière utilisé pour la mesure de la

susceptibilité non linéaire d'ordre trois d'un monocristal de paratellurite,” *39^e Journées Nationales de l'optique guidée (JNOGs)*, Paris, France, juil. 2019.

Z. Rajaofara, E. Capitaine, P. Leproux, H. Kano, P. Thomas, T. Hayakawa, J.-R. Duclère, V. Couderc, “Measurement of the third order nonlinear optical susceptibility ($\chi^{(3)}$) of paratellurite single crystal using CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy),” *14th International Conference on The Structure of Non-crystalline Materials (NCM14)*, Kobe, Japan, nov. 2019.

Z. Rajaofara, P. Leproux, M. Dussauze, V. Rodriguez, J.-R. Duclère, and V. Couderc, “ $\chi^{(3)}$ nonlinear fast imaging and its relative quantification after thermal poling of niobium borophosphate glass,” *OSA Advanced Photonics Congress*, juil. 2020.



Annexes

A.1 Principe de calcul des susceptibilités et polarisations non linéaires par le modèle quantique

AFIN d'obtenir une description rigoureuse des fonctions réponses et des susceptibilités des matériaux, le recours au formalisme de la mécanique quantique est nécessaire. Il faudra, de ce fait, abandonner les notions de positions et de vitesses des systèmes étudiés. À la place, la description complète de l'état d'un système quantique dans l'espace et à l'instant t se fait au moyen de la fonction d'onde complexe $\psi(\vec{r}, t)$. Le carré du module de cette fonction représente la probabilité de présence du système à l'instant t dans un volume d^3r entourant la position \vec{r} :

$$d^3P(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r. \quad (\text{A.1})$$

Une propriété fondamentale de $\psi(\vec{r}, t)$ est qu'elle appartient à l'espace de Hilbert \mathbb{E}_H . Pour un système décrit dans l'espace à trois dimensions, cet espace de Hilbert sera celui des fonctions de carré sommable \mathcal{L}^2 définies sur \mathbb{R}^3 , étant donné le caractère probabiliste de cette fonction d'onde. $\psi(\vec{r}, t)$ est donc un vecteur de cet espace de Hilbert. On dit aussi que le système est décrit par un vecteur d'état noté $|\psi(t)\rangle$. Cette notation introduite par Dirac est appelée un *ket*. Dans une base donnée de l'espace de Hilbert de dimension finie n , deux kets $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ se représentent par des matrices colonnes :

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} \quad |\phi\rangle = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

À tout ket $|\psi\rangle$ peut être associé un *bra* $\langle\psi|$, un élément de l'espace dual de \mathbb{E}_H noté \mathbb{E}_H^* , tel que :

$$\langle\psi| = (\psi_1^* \quad \psi_2^* \quad \cdots \quad \psi_n^*). \quad (\text{A.3})$$

L'action d'un bra quelconque $\langle\phi|$ sur un ket $|\psi\rangle$ est un produit scalaire de $|\phi\rangle$ avec $|\psi\rangle$ que l'on écrit :

$$\langle\phi|\psi\rangle. \quad (\text{A.4})$$

On l'appelle aussi communément le produit scalaire hermitien car cette opération dans l'espace de Hilbert possède la symétrie hermitienne :

$$(\langle\phi|\psi\rangle)^* = \langle\psi|\phi\rangle. \quad (\text{A.5})$$

A.1.1 Équation de Bloch optique

L'évolution temporelle de la fonction d'onde est décrite par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\psi\rangle \quad (\text{A.6})$$

où $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck réduite et \hat{H} l'opérateur Hamiltonien associé à l'*observable* énergie totale du système. En effet, en mécanique quantique, une grandeur physique a est associée à un observable \hat{A} , un opérateur agissant sur la fonction d'onde et s'écrivant dans une base de l'espace de Hilbert comme une matrice carrée. La valeur moyenne de cet observable à l'instant t s'écrit simplement :

$$\langle a \rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle, \quad (\text{A.7})$$

Le défaut de l'équation (A.6) est qu'elle ne permet pas de décrire des états plus généraux appelés *mélanges statistiques* permettant de décrire par exemple un système à l'équilibre thermique à température non nulle. Afin de calculer les expressions des polarisations, un certain nombre d'approximations seront nécessaires étant donné l'extrême complexité du système à cause d'un nombre élevé des degrés de liberté. Une d'entre elles est de considérer que le système est constitué de deux parties. D'abord, un système quantique comportant un faible nombre de niveaux d'énergie, la seule partie qui sera couplée au champ exciteur. À cela s'ajoute le reste du système appelé bain thermique, responsable des mécanismes de relaxation et des cohérences du système. Pour rendre compte de

l'interaction entre les deux parties du système, on introduit l'opérateur densité $\hat{\rho}$ restreint à N niveaux d'énergie que comporte le système quantique tel que :

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|, . \quad (\text{A.8})$$

L'avantage de cet opérateur est qu'il prend en compte les mélanges statistiques évoqués plus haut et donc offre une description plus générale de l'état du système contrairement au vecteur d'état $|\psi\rangle$. En l'absence de champ excitateur, l'évolution temporelle de $\hat{\rho}$ est donnée par l'équation de Bloch :

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}] + i\hbar \left. \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \right|_{relax}, \quad (\text{A.9})$$

où \hat{H}_0 est l'Hamiltonien du système en l'absence de champ dont les valeurs propres $\hbar\omega_n$ et les vecteurs propres $|n\rangle$ sont supposés connus :

$$\hat{H}_0 |n\rangle = \hbar\omega_n |n\rangle. \quad (\text{A.10})$$

Le deuxième terme traduit simplement le phénomène de relaxation résultant de l'interaction entre le système quantique et le bain thermique tel que :

$$\left. \frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} \right|_{relax} = -\Gamma_{nm} (\rho_{nm} - \rho_{nm}^{(0)}), \quad (\text{A.11})$$

où Γ_{nm} est le taux de relaxation. $\rho_{nm}^{(0)}$ est la valeur d'équilibre de $\hat{\rho}$ dont les termes non diagonaux c'est-à-dire pour $n \neq m$, appelés aussi cohérences, sont nuls. Le couplage du système avec un champ électrique $\vec{\mathbf{E}}(t)$ est modélisé par un terme d'interaction $\hat{W}(t) = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{\mathbf{E}}(t) = \hat{\mu}^i E_i(t)$, où $\hat{\vec{\mu}}$ est l'opérateur dipôle électrique. Ainsi, l'équation de Bloch devient :

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}] + [\hat{W}(t), \hat{\rho}] + i\hbar \left. \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \right|_{relax}. \quad (\text{A.12})$$

En écrivant les éléments des deux commutateurs de l'équation A.12, on a, d'un côté :

$$\begin{aligned} \langle n | [\hat{H}_0, \hat{\rho}] | m \rangle &= \langle n | \hat{H}_0 \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_0 | m \rangle = \langle n | \hbar\omega_n \hat{\rho} - \hat{\rho} \hbar\omega_m | m \rangle \\ &= \hbar\omega_{nm} \rho_{nm}, \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

et de l'autre :

$$\begin{aligned}
 \langle n | [\hat{W}(t), \hat{\rho}] | m \rangle &= \langle n | \hat{W}(t)\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{W}(t) | m \rangle \\
 &= \sum_l (W_{nl}\rho_{lm} - \rho_{nl}W_{lm}) \\
 &= -E_i(t) (\mu_{nl}^i \rho_{lm} - \rho_{nl} \mu_{lm}^i).
 \end{aligned} \tag{A.14}$$

L'équation (A.12) peut s'écrire alors :

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm} \right) (\rho_{nm}(t) - \rho_{nm}^{(0)}) = -\frac{E_i(t)}{\hbar} \sum_l (\mu_{nl}^i \rho_{lm}(t) - \rho_{nl}(t) \mu_{lm}^i). \tag{A.15}$$

La solution $G_{nm}(t)$ de cette équation, lorsque le second membre est une distribution de Dirac $\delta(t)$, est la fonction de Green :

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm} \right) G_{nm}(t) = -\frac{\delta(t)}{\hbar}. \tag{A.16}$$

Dans le domaine de Fourier, cette dernière équation s'écrit :

$$(\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}) G_{nm}(\omega) = -\frac{1}{\hbar}, \tag{A.17}$$

d'où :

$$G_{nm}(\omega) = \frac{-1/\hbar}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}}. \tag{A.18}$$

Une transformation de Fourier inverse permet de déterminer $G_{nm}(t)$:

$$G_{nm}(t) = \frac{i}{\hbar} U(t) e^{(-i\omega_{nm}t - i\Gamma_{nm}t)}, \tag{A.19}$$

où $U(t)$ est la fonction de Heaviside. Or, la transformée de Fourier de l'équation (A.15) donne :

$$\begin{aligned}
 \rho_{nm}(\omega) - \rho_{nm}^{(0)} &= \frac{-1/\hbar}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}} TF \left(\sum_l E_i(t) (\mu_{nl}^i \rho_{lm}(t) - \rho_{nl}(t) \mu_{lm}^i) \right) \\
 &= G_{nm}(\omega) TF \left(\sum_l E_i(t) (\mu_{nl}^i \rho_{lm}(t) - \rho_{nl}(t) \mu_{lm}^i) \right).
 \end{aligned} \tag{A.20}$$

Il suffit d'appliquer une transformation de Fourier inverse pour obtenir son expression dans le domaine temporel :

$$\rho_{nm}(t) = \rho_{nm}^{(0)} + G_{nm}(t) \otimes \left(\sum_l E_l(t) \left(\mu_{nl}^i \rho_{lm}(t) - \rho_{nl}(t) \mu_{lm}^i \right) \right). \quad (\text{A.21})$$

C'est l'expression intégrale de l'équation de Bloch. Dans le cadre de l'approche perturbative que l'on va appliquer ici, l'opérateur densité sera développé en puissance du champ électrique :

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^{(0)} + \hat{\rho}^{(1)} + \hat{\rho}^{(2)} + \dots \quad (\text{A.22})$$

En introduisant cette nouvelle expression de $\hat{\rho}$ dans l'équation (A.21), l'égalité des termes du même ordre donne :

$$\rho_{nm}^{(k+1)}(t) = G_{nm}(t) \otimes \left(\sum_l E_l(t) \left(\mu_{nl}^i \rho_{lm}^{(k)}(t) - \rho_{nl}^{(k)}(t) \mu_{lm}^i \right) \right). \quad (\text{A.23})$$

La valeur $\hat{\rho}^{(0)}$ à l'ordre 0 de l'opérateur densité est connue et vaut sa valeur à l'équilibre en l'absence de champ. On peut donc facilement déterminer les expressions de l'opérateur densité pour les ordres successifs de perturbation à partir d'une série de produits de convolutions.

Si l'on considère maintenant un matériau constitué de \mathcal{N} systèmes identiques et indépendants, la polarisation s'écrit :

$$\begin{aligned} P_i(t) &= \mathcal{N} \langle \hat{\mu}^i(t) \rangle \\ &= \mathcal{N} \text{Tr} \left(\mu^i(t) \hat{\rho}(t) \right) \\ &= \mathcal{N} \sum_{nm} \mu_{nm}^i \rho_{nm}(t), \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

où Tr fait référence à la trace d'une matrice. La polarisation pour chaque ordre de perturbation pourra alors être calculée :

$$P_i^{(k)}(t) = \mathcal{N} \sum_{nm} \mu_{nm}^i \rho_{nm}^{(k)}(t). \quad (\text{A.25})$$

La susceptibilité non linéaire à l'ordre correspondant est déduite par identification avec l'équation (1.6) du chapitre 1.

A.1.2 Polarisation linéaire

L'équation (A.23) permet d'obtenir l'expression des éléments de l'opérateur densité à l'ordre 1, les termes non diagonaux de $\hat{\rho}^{(0)}$ étant tous nuls :

$$\begin{aligned}\rho_{nm}^{(1)}(t) &= G_{nm}(t) \otimes \left(\sum_l E_l(t) \left(\mu_{nl}^i \rho_{mm}^{(0)}(t) - \rho_{nn}^{(0)}(t) \mu_{lm}^i \right) \right) \\ &= \mu_{nm}^i \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) G_{nm}(t) \otimes E_i(t).\end{aligned}\quad (\text{A.26})$$

La polarisation linéaire est alors :

$$P_i^{(1)}(t) = \mathcal{N} \left(\sum_{nm} \mu_{mn}^i \mu_{nm}^j \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) G_{nm}(t) \right) \otimes E_j(t). \quad (\text{A.27})$$

Dans l'espace de Fourier, cette équation s'écrit :

$$P_i^{(1)}(t) = \mathcal{N} \sum_{nm} \mu_{mn}^i \mu_{nm}^j \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) G_{nm}(\omega) E_j(\omega). \quad (\text{A.28})$$

Cela permet ensuite d'exprimer la susceptibilité linéaire :

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \frac{-\mathcal{N}}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{nm} \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}} \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right), \quad (\text{A.29})$$

qui peut aussi être réécrite sous la forme :

$$\boxed{\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \frac{-\mathcal{N}}{\epsilon_0 \hbar} \sum_{nm} \rho_{mm}^{(0)} \left(\frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}} - \frac{\mu_{nm}^i \mu_{mn}^j}{\omega + \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}} \right)}, \quad (\text{A.30})$$

où $\rho_{mm}^{(0)}$ est la population au niveau m .

A.1.3 Polarisation du second ordre

Le calcul de la polarisation à l'ordre 2 fait intervenir le même principe que précédemment en écrivant $\hat{\rho}^{(2)}$ grâce à l'équation (A.23) et en remplaçant $\hat{\rho}^{(1)}$ par son expression calculée précédemment, ce qui donne :

$$\begin{aligned}\rho_{nm}^{(2)}(t) &= G_{nm}(t) \otimes \left(\sum_l E_l(t) \left(\mu_{nl}^i \rho_{mm}^{(1)}(t) - \rho_{nn}^{(1)}(t) \mu_{lm}^i \right) \right) \\ &= \sum_l G_{nm}(t) \otimes \left(E_j(t) \left(\mu_{nl}^j \mu_{lm}^k \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)} \right) G_{lm}(t) \otimes E_k(t) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k \left(\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) G_{nl}(t) \otimes E_k(t) \right) \right).\end{aligned}\quad (\text{A.31})$$

À partir de l'équation (A.25), on a l'expression de $P_i^{(2)}(t)$:

$$\begin{aligned}
 P_i^{(2)}(t) &= \mathcal{N} \sum_{nm} \mu_{nm}^i \rho_{nm}^{(2)}(t) \\
 &= \mathcal{N} \sum_{nml} \left(\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)} \right) G_{nm}(t) \otimes (E_j(t) (G_{lm}(t) \otimes E_k(t))) \right. \\
 &\quad \left. + \mu_{mn}^i \mu_{nl}^k \mu_{lm}^j \left(\rho_{nn}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)} \right) G_{nm}(t) \otimes (E_j(t) (G_{nl}(t) \otimes E_k(t))) \right). \tag{A.32}
 \end{aligned}$$

On remarque que l'expression (A.32) de la polarisation n'est autre qu'une somme de deux termes de la forme :

$$G_1(t) \otimes (E_j(t) (G_2(t) \otimes E_k(t))), \tag{A.33}$$

où chaque terme peut être exprimé sous la forme de transformées de Fourier inverses. Ce qui donne :

$$\begin{aligned}
 &G_1(t) \otimes (E_j(t) (G_2(t) \otimes E_k(t))) \\
 &= TF^{-1} \left(G_1(\omega) \left(\frac{1}{2\pi} E_j(\omega) \otimes (G_2(\omega) E_k(\omega)) \right) \right) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} G_1(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} E_j(\omega_1) G_2(\omega - \omega_1) E_k(\omega - \omega_1) \\
 &= \int \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} G_1(\omega_1 + \omega_2) G_1(\omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}, \tag{A.34}
 \end{aligned}$$

où l'on a effectué le changement de variable $\omega_2 = \omega - \omega_1$. Or, la polarisation $P_i^{(2)}(t)$ est aussi la transformée de Fourier inverse de $P_i^{(2)}(\omega)$ dont l'expression est donnée au chapitre 1 par l'équation (1.6) :

$$P_i^{(2)}(t) = \epsilon_0 \int \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}. \tag{A.35}$$

Il est aisé de remarquer que ces deux dernières expressions ont la même structure, ce qui permet d'avoir l'expression de la susceptibilité non linéaire du second ordre $\chi_{ijk}^{(2)}$:

$$\begin{aligned}
 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) &= \frac{\mathcal{N}}{\epsilon_0} \sum_{nml} \left(\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)} \right) G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_2) \right. \\
 &\quad \left. + \mu_{mn}^i \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k \left(\rho_{nn}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)} \right) G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{nl}(\omega_2) \right). \tag{A.36}
 \end{aligned}$$

Une autre expression de $\chi_{ijk}^{(2)}$ est possible en changeant les indices muets dans le second terme de l'équation (A.36) :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{\mathcal{N}}{\epsilon_0} \sum_{nml} \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)} \right) & \left(\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_2) \right. \\ & \left. + \mu_{nm}^i \mu_{ln}^j \mu_{ml}^k G_{mn}(\omega_1 + \omega_2) G_{ml}(\omega_2) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Comme $E_j(\omega_1)$ et $E_k(\omega_2)$ jouent le même rôle dans l'équation (A.32), $\chi_{ikj}^{(2)}$, obtenu par permutation des couples (j, ω_1) et (k, ω_2) sur $\chi_{ijk}^{(2)}$, donnerait le même résultat s'il y est injecté. Or, il a été dit dans la section 1.1 que $\chi_{ijk}^{(2)}$ n'est défini de manière unique que s'il est invariant par échange des couples (j, ω_1) et (k, ω_2) , ce qui n'est pas le cas dans l'écriture de $\chi_{ijk}^{(2)}$ de l'équation (A.37). Son expression finale devra donc prendre en compte ces permutations en faisant la demi-somme de deux expressions issues des deux permutations possibles, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{\mathcal{N}}{2\epsilon_0} \sum_{nml} \left(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)} \right) & \left(\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_2) \right. \\ & + \mu_{nm}^i \mu_{ln}^j \mu_{ml}^k G_{mn}(\omega_1 + \omega_2) G_{ml}(\omega_2) \\ & + \mu_{mn}^i \mu_{nl}^k \mu_{lm}^j G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_1) \\ & \left. + \mu_{nm}^i \mu_{ln}^k \mu_{ml}^j G_{mn}(\omega_1 + \omega_2) G_{ml}(\omega_1) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

En ne faisant apparaître que $\rho_{ll}^{(0)}$, la population dans le niveau l , on obtient :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{\mathcal{N}}{2\epsilon_0} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} & \left(\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k G_{nl}(\omega_1 + \omega_2) G_{ml}(\omega_2) \right. \\ & + \mu_{lm}^k \mu_{mn}^j \mu_{nl}^i G_{ln}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_2) \\ & + \mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j G_{nl}(\omega_1 + \omega_2) G_{ml}(\omega_1) \\ & + \mu_{lm}^j \mu_{mn}^k \mu_{nl}^i G_{ln}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_1) \\ & - \mu_{lm}^k \mu_{mn}^i \mu_{nl}^j G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_2) \\ & - \mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k G_{mn}(\omega_1 + \omega_2) G_{ml}(\omega_2) \\ & - \mu_{lm}^j \mu_{mn}^i \mu_{nl}^k G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_1) \\ & \left. - \mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j G_{mn}(\omega_1 + \omega_2) G_{ml}(\omega_1) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Enfin, en remplaçant les fonctions de Green $G_{mn}(\omega)$ par leurs expressions, on a :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = & \frac{\mathcal{N}}{2\epsilon_0} \sum_{lmn} \rho_{li}^{(0)} \\ & \times \left(\frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{(\omega_3 - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_2 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \frac{\mu_{lm}^k \mu_{mn}^j \mu_{nl}^i}{(\omega_3 - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_2 - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ & + \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j}{(\omega_3 - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_1 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \frac{\mu_{lm}^j \mu_{mn}^k \mu_{nl}^i}{(\omega_3 - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_1 - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \\ & - \frac{\mu_{lm}^k \mu_{mn}^i \mu_{nl}^j}{(\omega_3 - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_2 - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{(\omega_3 - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_2 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \\ & \left. - \frac{\mu_{lm}^j \mu_{mn}^i \mu_{nl}^k}{(\omega_3 - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_1 - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{(\omega_3 - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_1 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

avec $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Il est intéressant d'interpréter l'expression de $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ avec les diagrammes de transition entre les états en figure A.1, en prenant certains termes du résultat A.40.

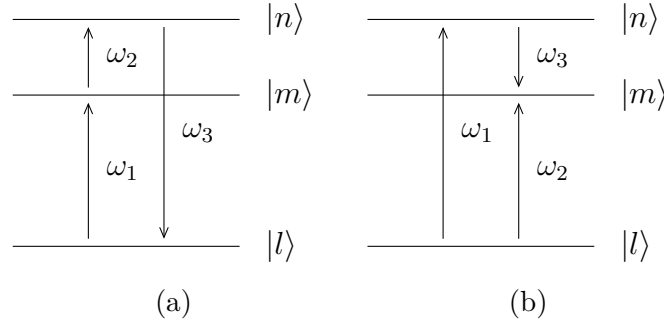


Figure A.1 – Deux exemples de diagrammes de transitions entre les états intervenant dans la susceptibilité non linéaire d'ordre 2. Les deux diagrammes correspondent aux troisième (a) et huitième (b) termes de l'expression de $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$.

Par exemple, le troisième terme s'écrit :

$$\frac{\langle l | \mu^i | n \rangle \langle n | \mu^k | m \rangle \langle m | \mu^j | l \rangle}{(\omega_3 - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_1 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})}. \quad (\text{A.41})$$

Son numérateur se lit de droite à gauche et peut être interprété, à l'aide de la relation (A.23), comme suit : sous l'action du champ $E_j(\omega_1)$ et du dipôle d'interaction $\langle m | \mu^j | l \rangle$, il apparaît une cohérence $\rho_{ml}^{(1)}$ entre les états $|l\rangle$ et $|m\rangle$ au premier ordre des perturbations. Ensuite, sous l'action de $E_k(\omega_1)$ et le dipôle d'interaction $\langle n | \mu^k | m \rangle$, on atteint l'élément

de matrice $\rho_{nl}^{(1)}$ au deuxième ordre des perturbations qui va engendrer la polarisation non linéaire grâce à l'élément de matrice $\langle l | \mu^i | n \rangle$. Un autre exemple que l'on peut interpréter est le huitième terme, s'écrivant comme suit après échange des indices muets m et n :

$$\frac{\langle l | \mu^k | m \rangle \langle m | \mu^i | n \rangle \langle n | \mu^j | l \rangle}{(\omega_3 - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_1 - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})}. \quad (\text{A.42})$$

Ici, le champ $E_j(\omega_1)$ engendre une cohérence $\rho_{nl}^{(1)}$ via l'élément $\langle n | \mu^j | l \rangle$. Ensuite, le champ $E_k(\omega_2)$ transforme $\rho_{nl}^{(1)}$ en $\rho_{nm}^{(2)}$ grâce à l'élément $\langle l | \mu^k | m \rangle$. Dans ce dernier cas, la cohérence correspondant à l'élément de matrice à l'ordre deux s'effectue entre les deux états excités $|n\rangle$ et $|m\rangle$ et non entre un état de départ et un état excité. Le dénominateur de chaque terme rend compte du caractère plus ou moins résonant de chaque processus. Ainsi, on voit que la susceptibilité non linéaire d'ordre deux comporte deux facteurs résonants contrairement à la susceptibilité linéaire qui n'en a qu'un seul.

A.1.4 Polarisation d'ordres supérieurs

On pouvait voir dans la section précédente la croissance très rapide de la complexité du calcul avec l'ordre de la non-linéarité. D'une manière générale, la susceptibilité à l'ordre n comporte $2^n n!$ termes. Ainsi, la susceptibilité d'ordre 3 en possèdera 48. On pourra, bien entendu, partir du même principe que précédemment pour obtenir les expressions des polarisations et susceptibilités d'ordres supérieurs. Toutefois, d'une part pour la raison qui vient être évoquée et, d'autre part, puisque ces calculs peuvent être trouvés dans des ouvrages de référence comme “*Nonlinear optics*” de R. W. Boyd [1] ou encore “*The elements of nonlinear optics*” de P. N. Butcher et D. Cotter [2], il sera inintéressant de les développer ici. Par ailleurs, ces calculs peuvent être relativement simplifiés en ne déterminant que les termes résonants dont la contribution est la plus importante. Pour ce faire, une méthode est présentée dans l'ouvrage “*Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*” de S. Mukamel [3], basée sur les diagrammes de Feynman permettant de s'intéresser seulement au phénomène physique important sous une condition d'excitation donnée.

A.2 Mécanisme de génération de supercontinuum dans une fibre à cristal photonique

La génération de nouvelles fréquences à partir d'une onde monochromatique après son passage dans un verre de silice fut observée par Alfano et Shapiro au début des années 1970 [4, 5]. Le spectre très large bande obtenue est alors baptisé supercontinuum (SC) pour souligner la juxtaposition continue de longueurs d'onde sur une bande très large. Par la suite, ce phénomène de génération de SC fut expérimenté dans des fibres optiques [6], en particulier dans des fibres optiques microstructurées où les propriétés du SC sont mieux contrôlées [7]. Les processus physiques à l'origine de la génération de SC dans les fibres sont les effets non linéaires et la dispersion chromatique [8] où les impulsions mises en jeu peuvent aller de quelques femtosecondes jusqu'à plusieurs nanosecondes allant même jusqu'au régime continu. Les effets non linéaires sont principalement associés à l'effet Kerr optique comme l'automodulation de phase ou *Self-Phase Modulation* (SPM), l'automodulation de phase croisée ou *Cross Phase Modulation* (XPM) mais aussi les mélanges paramétriques et la diffusion Raman stimulée. Ces effets peuvent être combinés pour obtenir d'autres processus comme les instabilités de modulation et les effets solitoniques. Cette section va alors décrire comment ces effets non linéaires interviennent conjointement avec la dispersion chromatique pour générer un SC dans une fibre microstructurée à cristal photonique (PCF).

A.2.1 Dispersion chromatique

Lors de la propagation d'une impulsion dans une fibre optique, chaque longueur d'onde de l'impulsion se propage dans la fibre à une vitesse spécifique dû à la dépendance de l'indice de réfraction à la longueur d'onde. Ceci cause alors un étalement de l'impulsion lors de sa propagation. Cet étalement est lié à la dispersion de vitesse de groupe ou *Group Velocity Dispersion* (GVD) et la grandeur qui rend compte de cette dépendance est la dérivée seconde de la constante de propagation β , notée β_2 telle que :

$$\beta = n(\omega) \frac{\omega}{c} \quad (\text{A.43})$$

$$\beta_2 = \frac{1}{c} \left(2 \frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2n}{d\omega^2} \right), \quad (\text{A.44})$$

où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction linéaire de la fibre et ω la pulsation de l'onde. En régime de dispersion normale, c'est-à-dire lorsque β_2 est positif, les grandes longueurs d'onde de l'impulsion voyagent plus vite que les basses longueurs d'onde et inversement lorsque le régime de dispersion est anormal, c'est-à-dire lorsque β_2 est négatif, les basses longueurs d'onde vont voyager plus vite que les hautes longueurs d'onde. Lorsque β_2 est nul, il n'y a pas de dispersion et la longueur d'onde λ_D correspondante est appelée longueur d'onde de zéro de dispersion.

A.2.2 Effets non linéaires

Comme il a été décrit dans la sous-section 1.3.3 du chapitre 1, les effets non linéaires du troisième ordre sont classés en deux grandes familles : les effets élastiques et inélastiques. Les deux types d'effets sont présents dans le mécanisme de génération de SC. En particulier, on a vu que la SPM permet un élargissement spectral. Cet effet provoque une variation de la phase de l'onde lors de la propagation dans la fibre ce qui provoque une variation de la fréquence instantanée ω de l'onde :

$$\omega = \omega_0 + \frac{d\varphi}{dt}, \quad (\text{A.45})$$

où ω_0 est la fréquence centrale de l'onde incidente et $\varphi(t)$ vaut, d'après l'équation (1.72) :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(n + n_{nl}I)L, \quad (\text{A.46})$$

avec L la longueur de propagation et I l'intensité de l'onde. L'équation (A.45) devient alors :

$$\omega = \omega_0 + \frac{2\pi}{\lambda}n_{nl}\frac{dI}{dt}L. \quad (\text{A.47})$$

Cette dernière équation suggère que la fréquence instantanée du front d'impulsion qui arrive en avance sera décalée vers les basses fréquences et le front arrière vers les hautes fréquences. Il en va de même dans le cas de la XPM où plusieurs ondes de différentes fréquences se propagent simultanément dans la fibre. Dans le cas de deux ondes λ_1 et λ_2 ,

la phase $\varphi(t)$ de l'onde à λ_1 sera modulée par l'intensité I_2 de l'onde à λ_2 telle que :

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda_1}(n + n_{nl}I_2)L. \quad (\text{A.48})$$

L'effet d'élargissement spectral généré par la XPM est donc similaire à celui de la SPM.

Les mélanges paramétriques sont aussi des effets non linéaires contribuant à la génération de SC dans la fibre, en particulier le mélange à quatre ondes ou *Four Wave Mixing* (FWM). Ce dernier consiste en la génération de deux photons de fréquences ω_3 et ω_4 à partir du mélange de deux photons incidents ω_1 et ω_2 . Ce FWM respecte la condition d'accord de phase et la conservation de l'énergie :

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4 &= 0 \\ \omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - \omega_4 &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

Ce processus va permettre au spectre de l'impulsion incidente de s'élargir vers les hautes et basses longueurs d'onde lors de la propagation dans la fibre.

La diffusion Raman stimulée ou *Stimulated Raman Scattering* (SRS) est un processus inélastique impliqué dans la génération de SC dans une fibre. Il est similaire au processus de FWM décrit précédemment, mais avec un échange d'énergie entre les ondes et le milieu de propagation. Deux photons de pompe vont interagir et donner naissance à deux autres photons dont les probabilités d'émission sont différentes. Le photon généré à basse fréquence est alors appelé photon Stokes et celui qui est généré à haute fréquence est appelé photon anti-Stokes. Les conditions d'accord de phase et de conservation de l'énergie respectées par ce FWM ne sont pas les mêmes que celles décrites par les équations (A.49). Les fréquences des photons émergents correspondent à un décalage fréquentiel d'une vibration moléculaire, en l'occurrence celle de la silice à 13,2 THz. L'élargissement spectral résultant se fait alors plutôt vers les plus hautes longueurs d'onde. Du fait d'une probabilité d'émission d'un photon Stokes supérieure à celle de l'émission d'un photon anti-Stokes, une cascade de conversion peut se mettre en place et donner naissance à un spectre discret lorsque le régime de dispersion est normal. En dispersion anormale, le spectre large obtenu est continu du fait de l'utilisation du gain Raman dans des processus d'autodécalages solitoniques.

Ces impulsions solitoniques sont des solutions de l'équation (1.8) qui permettent à une onde de se propager sans déformation grâce à la compensation de la dispersion chromatique par la SPM. Ces ondes sont donc issues d'un équilibre entre des effets de phases linéaire et non linéaire [9].

A.2.3 Processus de génération de SC

Pour expliquer le mécanisme de génération de supercontinuum, on peut distinguer deux domaines particuliers, celui de la dispersion anormale et celui de la dispersion normale. Dans le cas du régime de dispersion anormale, le premier effet non linéaire est la SPM qui, en combinaison avec la dispersion, engendre une fission de l'impulsion incidente en plusieurs impulsions plus courtes [10], on parle alors d'instabilité de modulation qui donne naissance à une suite d'impulsions solitoniques. Grâce au gain Raman, ces impulsions solitoniques, vont se s'autodécaler vers les hautes longueurs d'onde. On parle alors de phénomène de *Soliton Self Frequency Shift* (SSFS) qui peut permettre de couvrir toute la bande spectrale de la silice jusqu'à $2,4 \mu\text{m}$. Ces ondes décalées spectralement vont ensuite subir, grâce à la propagation non linéaire en régime de dispersion anormale, des processus paramétriques comme des mélanges à quatre ondes et des ondes dispersives qui engendreront un transfert d'énergie dans les basses longueurs d'onde en régime de dispersion normale [11]. Ces processus paramétriques seront d'autant plus nombreux que les paramètres de propagations comme le nombre de modes transverses sont nombreux. Tous ces phénomènes non linéaires complexes permettent de générer un spectre ultra-large bande pouvant couvrir une la totalité de la bande de transparence de la silice, c'est-à-dire entre 300 nm et $2,4 \mu\text{m}$. Il est également parfaitement documenté que la durée de l'onde de pompe est un élément important dans élargissement spectral. On peut retrouver tous les détails des propagations non linéaires liées à la génération de supercontinuum dans la référence [9]. .

A.3 Calcul de l'expression du champ anti-Stokes généré par le processus CARS et de son intensité

Le champ anti-Stokes \vec{E}_{aS} généré par le processus CARS est obtenue à partir de la résolution de l'expression (1.53) qui est l'équation de propagation en régime non linéaire dans le cadre d'ondes planes et avec l'approximation SVEA (*Slowly Varying Enveloppe Approximation*). Pour le champ anti-Stokes, elle s'écrit :

$$\frac{d\mathcal{A}_{aS}(z)}{dz} = \frac{i\omega_{aS}}{2n_{aS}\epsilon_0 c} \mathcal{P}_{aS}^{(3)} e^{-ik_{aS}z}. \quad (\text{A.50})$$

où \mathcal{A}_{aS} est l'enveloppe complexe de la composante cartésienne $E_{aS}^{(i)}$ de \vec{E}_{aS} telle que :

$$E_{aS}^{(i)} = \mathcal{A}_{aS}(z) e^{i(k_{aS}z - \omega_{aS}t)} + c.c., \quad (\text{A.51})$$

avec $n_{aS} = n(\omega_{aS})$ l'indice de réfraction linéaire du milieu à ω_{aS} et enfin $\mathcal{P}_{aS}^{(3)}$ la polarisation complexe responsable du phénomène CARS. Le deuxième membre de cette équation peut être réécrite en remplaçant $\mathcal{P}_{aS}^{(3)}$ par son expression donnée par l'équation (2.10). L'équation (A.50) devient alors :

$$\frac{d\mathcal{A}_{aS}(z)}{dz} = \frac{3i\omega_{aS}}{2n_{aS}c} \chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L) \mathcal{A}_L(z)^2 \mathcal{A}_S(z)^* e^{i\Delta k z}, \quad (\text{A.52})$$

où \mathcal{A}_L et \mathcal{A}_S sont les enveloppes complexes des champs pompe et Stokes respectivement qui sont ici supposés colinéaires¹, $\chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L)$ la susceptibilité non linéaire mise en jeu dans le processus CARS, et $\Delta k = 2k_L - k_S - k_{aS}$ le désaccord de phase. Avec des champs excitateurs \mathcal{A}_L et \mathcal{A}_S suffisamment intenses, on peut faire l'hypothèse que leurs amplitudes varient faiblement lors de leur propagation ce qui permet d'intégrer \mathcal{A}_{aS} sur toute la longueur de propagation L :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{aS}(z) &= \frac{3i\omega_{aS}}{2n_{aS}c} \chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L) \mathcal{A}_L^2 \mathcal{A}_S^* \int_0^L e^{i\Delta k z} dz \\ &= \frac{3i\omega_{aS}}{2n_{aS}c} \chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L) \mathcal{A}_L^2 \mathcal{A}_S^* L \text{sinc}(\Delta k L / 2) e^{i\Delta k L / 2}. \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

¹Dans le cas où les champs pompe et Stokes ne sont pas colinéaires, il aura fallu distinguer chaque composante cartésienne des deux champs dans l'expression (2.10)

On peut aisément voir sur cette équation que lorsqu'il y a accord de phase entre le champ anti-Stokes généré et les ondes pompe et Stokes qui lui donne naissance ($\Delta k = 0$), on assiste à une génération de manière constructive sur toute la longueur de propagation L . On peut aussi noter que cette relation n'est valable que pour une propagation du champ anti-Stokes dans le même sens que celui des champs excitateurs donc dans une configuration copropagative (*forward* CARS). Cette directivité est le principal atout du CARS par rapport à la diffusion Raman spontanée, car elle permet de collecter facilement tout le signal anti-Stokes généré. En pratique, l'accord de phase n'est vérifié que sur une longueur L_c de propagation donnée à cause de la dispersion du matériau. Cette longueur est appelée longueur de cohérence et vaut :

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k}. \quad (\text{A.54})$$

Cette longueur peut donc être calculée pour un milieu de propagation donné en connaissant l'indice de réfraction linéaire de ce dernier aux fréquences ω_L , ω_S et ω_{aS} .

Connaissant l'expression de $\mathcal{A}_{aS}(z)$, il est maintenant possible de déterminer son intensité en appliquant la relation qui lie l'intensité I_j d'une onde j à son enveloppe complexe $\mathcal{A}_j(z)$ issue de la relation de Manley-Rowe [1] :

$$I_j = 2n_j\epsilon_0c|\mathcal{A}_j(z)|^2. \quad (\text{A.55})$$

Il vient alors que :

$$I_{aS} = \frac{9}{2}L^2\frac{\omega_{aS}^2\epsilon_0}{n_{aS}c}\left|\chi^{(3)}(-\omega_{aS};\omega_L,-\omega_S,\omega_L)\right|^2\left|\mathcal{A}_L^2\mathcal{A}_S^*\right|^2. \quad (\text{A.56})$$

En utilisant de la même manière la relation (A.55) pour exprimer les intensités pompe et Stokes I_L et I_S , on obtient :

$$I_{aS} = \frac{9}{8}L^2\frac{\omega_{aS}^2}{n_{aS}n_L^2n_Sc^4\epsilon_0^2}\left|\chi^{(3)}(-\omega_{aS};\omega_L,-\omega_S,\omega_L)\right|^2I_L^2I_S, \quad (\text{A.57})$$

où $n_L = n(\omega_L)$ et $n_S = n(\omega_S)$ sont les indices de réfraction linéaires du milieu de propagation aux fréquences ω_L et ω_S des ondes pompe et Stokes respectivement.

A.4 Principe de la méthode d'entropie maximum (MEM)

La méthode d'entropie maximum est une technique d'analyse numérique du signal qui a pour but d'extraire l'information vibrationnelle résonante d'un signal CARS. Elle a été mise au point par Vartiainen *et al.* [12], discutée de manière détaillée dans la thèse d'Erwan Capitaine [13] et exploitée dans plusieurs publications [14, 15].

L'annexe A.3 a permis de montrer que l'intensité I_{aS} du signal anti-Stokes mesurée est proportionnelle au module carré de la susceptibilité $\chi^{(3)}(-\omega_{aS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L)$ que l'on va noter $\chi^{(3)}(\omega_{aS})$. Pour des intensités de champs excitateurs données, la forme du spectre CARS obtenu sera donc dictée directement par $|\chi^{(3)}(\omega_{aS})|^2$. On définit alors le signal anti-Stokes $S(\omega_{aS})$ tel que :

$$S(\omega_{aS}) = |\chi^{(3)}(\omega_{aS})|^2. \quad (\text{A.58})$$

La susceptibilité $\chi^{(3)}(\omega_{aS})$ étant complexe, on peut l'écrire en faisant apparaître son module $\sqrt{S(\omega_{aS})}$ et sa phase $\theta(\omega_{aS})$:

$$\chi^{(3)}(\omega_{aS}) = \sqrt{S(\omega_{aS})} e^{i\theta(\omega_{aS})}. \quad (\text{A.59})$$

On a donc, d'après l'équation (1.78), que :

$$\chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)} = \sqrt{S(\omega_{aS})} e^{i\theta(\omega_{aS})}. \quad (\text{A.60})$$

Il a été vu que l'information vibrationnelle du CARS est portée par $\Im\mathfrak{m}(\chi^{(3)})$. Si l'on suppose que $\chi_{NR}^{(3)}$ est réelle, on aura :

$$\begin{aligned} \Im\mathfrak{m}(\chi^{(3)}) &= \Im\mathfrak{m}(\chi_R^{(3)}) \\ &= \Im\mathfrak{m}(\sqrt{S(\omega_{aS})} e^{i\theta(\omega_{aS})}) \\ &= \sqrt{S(\omega_{aS})} \sin\theta(\omega_{aS}). \end{aligned} \quad (\text{A.61})$$

Ainsi, pour connaître la partie imaginaire de $\chi^{(3)}$, il faudra connaître le module $\sqrt{S(\omega_{aS})}$ et la phase $\theta(\omega_{aS})$. C'est là qu'intervient la méthode d'entropie maximum. La MEM va

alors calculer un modèle ajusté $S_{ME}(\omega_{aS})$ du signal $S(\omega_{aS})$ tel que [16] :

$$\begin{aligned} S_{ME}(\omega_{aS}) &= \left| \frac{\beta}{1 + \sum_{k=1}^M a_k e^{i2\pi k a_S}} \right|^2 \\ &= \left| \frac{\beta}{A_M(\omega_{aS})} \right|^2, \end{aligned} \quad (\text{A.62})$$

où $|\beta|$ et a_k sont les coefficients du modèle d'entropie maximum calculés par résolution d'une équation matricielle :

$$\begin{pmatrix} C_0 & C_1^* & \cdots & C_M^* \\ C_1 & C_0^* & \cdots & C_{M-1}^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_M & C_{M-1} & \cdots & C_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ a_0 \\ \vdots \\ a_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\beta|^2 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.63})$$

où la première matrice du membre de gauche est une matrice de Toeplitz avec ses coefficients C_m tels que :

$$C_m = L^{-1} \sum_{j=0}^{L-1} S(\omega_{aS_j}) e^{i2\pi \omega_{aS_j} m}. \quad (\text{A.64})$$

L'équation (A.64) n'est autre que la transformée de Fourier discrète du signal $S(\omega_{aS})$ mesuré, où L est le nombre de décalages Raman ω_{aS_j} du signal discret. La résolution numérique de l'équation (A.63) ne posant aucune difficulté particulière, il est donc possible de réécrire le polynôme $A_M(\omega_{aS})$, après l'obtention des coefficients a_k et $|\beta|$, avec son module $|A_M(\omega_{aS})|$ et sa phase $\psi(\omega_{aS})$:

$$A_M(\omega_{aS}) = |A_M(\omega_{aS})| e^{i\psi(\omega_{aS})}. \quad (\text{A.65})$$

En substituant le signal $S(\omega_{aS})$ par le signal ajusté $S_{ME}(\omega_{aS})$ dans l'équation (A.60) et en remplaçant $A_M(\omega_{aS})$ par son expression, il vient que :

$$\begin{aligned} \chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)} &= \sqrt{S_{ME}(\omega_{aS})} e^{i\theta(\omega_{aS})} \\ &= \left| \frac{\beta}{A_M(\omega_{aS})} \right| e^{i\theta(\omega_{aS})} \\ &= \frac{\beta}{A_M^*(\omega_{aS})} e^{i(\theta(\omega_{aS}) - \psi(\omega_{aS}))}. \end{aligned} \quad (\text{A.66})$$

Le but ici est d'estimer la phase réelle $\theta(\omega_{aS})$ à partir de la connaissance de $\psi(\omega_{aS})$, donnée

par la modèle d'entropie maximum, en considérant que ces deux grandeurs ont les mêmes caractéristiques spectrales et que l'erreur de phase $\theta(\omega_{aS}) - \psi(\omega_{aS})$ varie très peu en fonction du décalage Raman [17]. La phase $\theta(\omega_{aS})$ n'est autre que $\psi(\omega_{aS})$ à laquelle s'ajoute une fonction de correction de base. De la même manière, on pourra également réécrire l'équation (A.61) donnant $\Im(\chi_R^{(3)})$ avec $S_{ME}(\omega_{aS})$ en introduisant une fonction de correction $f(\omega_{aS})$ que l'on peut facilement déterminer après l'obtention du modèle d'entropie maximum :

$$\Im(\chi_R^{(3)}) - f(\omega_{aS}) = \sqrt{S_{ME}(\omega_{aS})} \sin \psi(\omega_{aS}). \quad (\text{A.67})$$

E. M. Vartiainen a donc codé ce calcul en FORTRAN® qu'Erwan Capitaine a réécrit et adapté sous MATLAB® lors de sa thèse dans laquelle il a réussi à obtenir des spectres CARS de paraffine liquide traités avec la MEM comparables à des spectres Raman du même échantillon [13]. C'est cette dernière version qui a été utilisée dans une partie des travaux présentés dans ce manuscrit.

Il est également important de noter que cette méthode est valable en supposant que la partie imaginaire de la réponse non linéaire non résonante est nulle, et que la partie réelle associée est constante en fonction de la fréquence. De plus, la partie imaginaire résonante est de l'ordre de grandeur de la susceptibilité non résonante additionnée à la partie réelle résonante [12, 16].

Bibliographie

- [1] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, 3rd ed. USA: Academic Press, Inc., 2008.
- [2] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, ser. Cambridge Studies in Modern Optics. Cambridge University Press, 1990.
- [3] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, 1st ed., ser. Oxford series in optical and imaging sciences 6. Oxford University Press, 1995.
- [4] R. R. Alfano and S. L. Shapiro, “Emission in the region 4000 to 7000Å via four-photon coupling in glass,” *Physical Review Letters*, vol. 24, no. 11, pp. 584–588, 1970.
- [5] —, “Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses,” *Physical Review Letters*, vol. 24, no. 11, pp. 592–594, 1970.
- [6] J. I. Gersten, R. R. Alfano, and M. Belic, “Combined stimulated raman scattering and continuum self-phase modulations,” *Phys. Rev. A*, vol. 21, pp. 1222–1224, Apr 1980. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.21.1222>
- [7] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. J. Russell, and D. M. Atkin, “All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding: errata,” *Optics Letters*, vol. 22, no. 7, p. 484, 1997.
- [8] S. P. Singh and N. Singh, “Nonlinear effects in optical fibers: Origin, management and applications,” *Progress in Electromagnetics Research*, vol. 73, pp. 249–275, 2007.
- [9] J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, “Supercontinuum generation in photonic crystal fiber,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, pp. 1135–1184, Oct 2006. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.78.1135>
- [10] V. E. Zakharov and L. A. Ostrovsky, “Modulation instability: The beginning,” *Physica D: Nonlinear Phenomena*, vol. 238, no. 5, pp. 540–548, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physd.2008.12.002>

- [11] F. M. Mitschke and L. F. Mollenauer, “Discovery of the soliton self-frequency shift,” *Optics Letters*, vol. 11, no. 10, p. 659, 1986.
- [12] E. M. Vartiainen, H. A. Rinia, M. Müller, and M. Bonn, “Direct extraction of raman line-shapes from congested CARS spectra,” *Opt. Express*, vol. 14, no. 8, pp. 3622–3630, Apr 2006. [Online]. Available: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-14-8-3622>
- [13] E. Capitaine, “Nouveaux procédés de microspectroscopie Raman cohérente à bande ultralarge,” Ph.D. dissertation, Université de Limoges, 2017.
- [14] K. Bito, M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, and H. o Hamaguchi, “Three-pulse multiplex coherent anti-stokes/stokes raman scattering (cars/csrs) microspectroscopy using a white-light laser source,” *Chemical Physics*, vol. 419, pp. 156 – 162, 2013, supra Functional System. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010413000876>
- [15] H. Segawa, M. Okuno, P. Leproux, V. Couderc, T. Ozawa, and H. Kano, “Multimodal imaging of living cells with multiplex coherent anti-stokes Raman scattering (CARS), third-order sum frequency generation (TSFG) and two-photon excitation fluorescence (TPEF) using a nanosecond white-light laser source,” *Analytical Sciences*, vol. 31, no. 4, pp. 299–305, 2015.
- [16] E. M. Vartiainen, “Phase retrieval approach for coherent anti-Stokes Raman scattering spectrum analysis,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 9, no. 8, p. 1209, 1992.
- [17] E. M. Vartiainen, K.-E. Peiponen, and T. Asakura, “Phase retrieval in optical spectroscopy: Resolving optical constants from power spectra,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 50, no. 10, pp. 1283–1289, Oct 1996. [Online]. Available: <http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-50-10-1283>

Non-linéarité optique au sein des matériaux oxydes inorganiques (tellurites, borophosphate de niobium) et d'échantillons biologiques

Résumé : La description quantitative des phénomènes d'optique non linéaire nécessite de connaître la réponse du milieu de propagation à une excitation par un champ optique très intense. La connaissance de cette réponse se fait à travers la détermination des susceptibilités non linéaires du matériau. Dans ce cadre, cette thèse présente une méthode de mesure des susceptibilités non linéaires du second et du troisième ordre de matériaux oxydes inorganiques et d'échantillons biologiques. Cette méthode se base sur l'utilisation de la diffusion Raman anti-Stokes cohérente multiplexée en longueurs d'onde (M-CARS) et l'exploitation du bruit de fond non résonant qu'elle présente systématiquement afin de déterminer la composante électronique de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois du matériau étudié. Cette approche est ensuite appliquée à l'imagerie multimodale non linéaire.

Mots clés : Non-linéarité optique, susceptibilité optique, M-CARS.

Optical nonlinearity within inorganic oxide (tellurites, niobium borophosphate) and biological materials

Abstract: The quantitative description of nonlinear optical phenomena requires knowledge of the response of the propagation medium to an excitation by a very intense optical field. The knowledge of this response is done through the determination of the nonlinear susceptibilities of the material. In this framework, this thesis presents a method for measuring second and third order nonlinear susceptibilities of inorganic oxide materials and biological samples. This method is based on the use of wavelength-multiplexed coherent anti-Stokes Raman scattering (M-CARS) and the exploitation of the non-resonant background noise that it systematically presents in order to determine the electronic component of the third-order nonlinear susceptibility of the material under study. This approach is then applied to nonlinear multimodal imaging.

Keywords: Optical non-linearity, optical susceptibility, M-CARS

**Univ. de Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315, 12 Rue Atlantis – 87068 Limoges,
France**

**Univ. de Limoges, CNRS, XLIM, UMR 7252, 123 avenue Albert Thomas – 87060
Limoges, France**