

François Hache

# Optique non linéaire

S A V O I R S   A C T U E L S  
EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

*Illustration de couverture : « Génération de seconde harmonique dans un cristal de BBO »* © Vincent Kemlin. Le faisceau bleu (longueur d'onde 400 nm) est créé dans un cristal de BBO à partir du faisceau rouge (800 nm) incident : la génération de seconde harmonique est un des principaux phénomènes de l'optique non linéaire.

Imprimé en France.

© 2016, **EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf, 91944 Les Ulis Cedex A  
et  
**CNRS ÉDITIONS**, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

**ISBN** EDP Sciences 978-2-7598-1840-2

**ISBN** CNRS ÉDITIONS 978-2-271-09274-8

# Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| <b>Préface</b>  | <b>vii</b> |
| <b>Avant-Propos</b>   | <b>ix</b>  |
| <b>Introduction</b>   | <b>1</b>   |
| <b>1 Susceptibilités non linéaires</b>                          | <b>5</b>   |
| 1.1 Optique ondulatoire : notions de base .....                 | 5          |
| 1.2 Susceptibilités non linéaires .....                         | 8          |
| 1.2.1 Susceptibilité linéaire .....                             | 8          |
| 1.2.2 Susceptibilités non linéaires .....                       | 9          |
| 1.2.3 Aspects tensoriels des susceptibilités .....              | 10         |
| 1.2.4 Symétrie de Kleinman .....                                | 11         |
| 1.2.5 Modèles classiques de susceptibilités non linéaires ..... | 12         |
| 1.2.6 Transferts d'énergie .....                                | 16         |
| <b>2 Équation de propagation non linéaire</b>                   | <b>25</b>  |
| 2.1 Équation de propagation linéaire .....                      | 25         |
| 2.1.1 Onde plane dans un milieu isotrope .....                  | 26         |
| 2.1.2 Onde plane dans un milieu anisotrope .....                | 26         |
| 2.1.3 Ondes non planes .....                                    | 28         |
| 2.2 Équation de propagation non linéaire .....                  | 30         |
| 2.3 Mélange à trois ondes : relations de Manley-Rowe .....      | 31         |
| <b>3 Génération de seconde harmonique</b>                       | <b>37</b>  |
| 3.1 Introduction .....  | 37         |
| 3.2 SHG en régime paramétrique .....                            | 38         |
| 3.3 SHG : cas général .....                                     | 40         |
| 3.4 Notation contractée de la susceptibilité non linéaire ..... | 44         |
| 3.5 Accord de phase .....                                       | 44         |
| 3.5.1 Accord de phase par biréfringence .....                   | 44         |
| 3.5.2 Quasi-accord de phase .....                               | 46         |
| 3.6 Génération de troisième harmonique en régime focalisé ..... | 47         |

|   |            |
|---|------------|
| <b>4 Oscillateur et amplificateur paramétriques optiques</b>            | <b>55</b>  |
| 4.1 Introduction .....  | 55         |
| 4.2 Amplification paramétrique optique .....                            | 55         |
| 4.3 Oscillateur paramétrique optique .....                              | 57         |
| 4.3.1 OPO simplement et doublement résonnants .....                     | 57         |
| 4.3.2 Seuils d'oscillation .....  | 57         |
| 4.3.3 Différents OPO .....  | 60         |
| 4.4 OPO et optique quantique .....                                      | 62         |
| <b>5 Effet Kerr optique</b>   | <b>71</b>  |
| 5.1 Effet Kerr optique .....  | 71         |
| 5.2 Propagation d'une onde dans un milieu Kerr :                        |            |
| Autofocalisation .....  | 73         |
| 5.3 Bistabilité optique .....   | 76         |
| 5.4 Conjugaison de phase .....  | 77         |
| 5.5 Automodulation de phase .....                                       | 80         |
| 5.6 Absorption à deux photons .....                                     | 80         |
| 5.7 Effet Kerr croisé : couplage de deux faisceaux .....                | 82         |
| <b>6 Diffusions Raman et Brillouin</b>                                  | <b>91</b>  |
| 6.1 Introduction : diffusion de la lumière .....                        | 91         |
| 6.2 Diffusion Raman .....   | 92         |
| 6.2.1 Diffusion Raman spontanée .....                                   | 92         |
| 6.2.2 Absorption infrarouge/Raman .....                                 | 94         |
| 6.2.3 Diffusion Raman stimulée .....                                    | 96         |
| 6.2.4 Diffusion antiStokes cohérente (CARS) .....                       | 99         |
| 6.3 Diffusion Brillouin .....   | 100        |
| 6.3.1 Diffraction d'une onde lumineuse sur une<br>onde acoustique ..... | 101        |
| 6.3.2 Diffusion Brillouin stimulée .....                                | 103        |
| <b>7 Optique non linéaire des impulsions courtes</b>                    | <b>107</b> |
| 7.1 Propagation d'impulsions courtes dans un milieu linéaire ..         | 108        |
| 7.1.1 Équation de propagation .....                                     | 108        |
| 7.1.2 Dispersion de la vitesse de groupe .....                          | 110        |
| 7.2 Propagation d'impulsions courtes dans un milieu Kerr.               |            |
| Solitons .....  | 112        |
| 7.2.1 Équation de propagation non linéaire .....                        | 112        |
| 7.2.2 Effet Kerr .....  | 113        |
| 7.2.3 Solitons .....  | 114        |
| 7.3 Impulsions ultracourtes .....                                       | 116        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>8 Calcul quantique des fonctions-réponse et des susceptibilités non linéaires</b> | <b>125</b> |
| 8.1 Fonctions-réponse et susceptibilités non linéaires .....                         | 125        |
| 8.2 Équation de Liouville pour un système couplé à un bain ..                        | 127        |
| 8.2.1 Résolution de l'équation .....   | 128        |
| 8.2.2 Développement perturbatif .....  | 129        |
| 8.3 Calcul des susceptibilités .....   | 131        |
| 8.3.1 1 <sup>er</sup> ordre .....  | 131        |
| 8.3.2 2 <sup>e</sup> ordre .....   | 132        |
| <b>9 Bases théoriques de la spectroscopie résolue en temps</b>                       | <b>137</b> |
| 9.1 Fonctions-réponse : cas résonnant .....  | 137        |
| 9.1.1 Approximation de l'onde tournante .....  | 138        |
| 9.1.2 Diagrammes de Feynman résonnants .....   | 138        |
| 9.1.3 Propagateur $G_{eg}(t)$ .....  | 140        |
| 9.1.4 Processus d'absorption .....   | 141        |
| 9.2 Expérience pompe-sonde .....   | 141        |
| 9.3 Raman résonnant/Fluorescence .....   | 148        |
| <b>10 Introduction à la spectroscopie multidimensionnelle</b>                        | <b>155</b> |
| 10.1 Système à 2 niveaux .....   | 157        |
| 10.2 Transitions couplées .....  | 157        |
| 10.3 États excités .....   | 160        |
| 10.4 Cas général .....   | 161        |
| 10.5 Conclusion .....  | 161        |
| <b>Conclusion</b>  | <b>163</b> |
| <b>Corrigés des problèmes</b>  | <b>165</b> |
| <b>Index</b>   | <b>181</b> |



# Préface

L’invention du laser dans les années 60 a permis l’avènement d’une nouvelle physique, appelée « optique non-linéaire », qui s’intéresse à l’interaction entre la matière et la lumière intense et a connu un développement spectaculaire. Elle a conduit à de belles découvertes et à de nombreuses applications. De nouveaux phénomènes d’interaction matière-lumière ont été mis en évidence, qui ont pu à leur tour être utilisés comme sonde des propriétés de la matière. On peut ainsi mesurer à distance et de manière très précise les caractéristiques d’une flamme de réacteur. L’optique non linéaire a aussi permis de nouvelles sources de lumière cohérente dans des domaines de longueurs d’onde où les lasers faisaient souvent défaut. D’une manière inattendue l’optique non linéaire est aussi à l’origine d’un développement spectaculaire des études sur les étranges propriétés du monde quantique : génération de photons uniques ou jumeaux, manipulation des fluctuations quantiques.

Le livre de François Hache nous propose une excellente introduction à cette nouvelle branche de la physique. Il donne les bases du formalisme de l’optique non linéaire, puis étudie successivement les nombreux phénomènes qui apparaissent lorsque de la lumière intense interagit avec la matière et leurs applications. L’originalité de l’ouvrage est qu’il s’attache à décrire aussi les développements récents de la discipline : optique non-linéaire utilisant des impulsions ultra-courtes et spectroscopie multi-dimensionnelle, domaines dont François Hache est un spécialiste reconnu.

L’exposé, issu de l’expérience de différents cours de M2 donné par l’auteur, est extrêmement bien structuré et présenté de manière progressive et pédagogique. Le cours est prolongé par des problèmes corrigés qui permettent souvent d’aborder des sujets proches de la recherche actuelle.

En résumé, un ouvrage moderne permettant aux étudiants et aux chercheurs désireux d’aborder le domaine d’en connaître les principaux phénomènes tout en ayant une idée des récents développements.

Claude Fabre  
Professeur à l’Université Pierre et Marie Curie  
Laboratoire Kastler-Brossel, Paris



# Avant-propos

Ce livre présente une introduction à l'optique non linéaire et une ouverture vers quelques extensions récentes de cette discipline toujours très active. Cet ouvrage est issu de plusieurs cours donnés dans le cadre de Masters 2 à l'université Paris XI et à l'École normale supérieure. Il s'adresse aux étudiants de Master ainsi qu'aux doctorants ou chercheurs désirant s'initier à cette discipline de l'optique. Il ne requiert pas de connaissances préalables autres que quelques notions sur les ondes électromagnétiques.

J'ai été formé à l'optique non linéaire par les cours donnés par Christos Flytzanis dans le cadre du DEA de Physique atomique et moléculaire de l'université Paris XI et le présent ouvrage doit beaucoup à cet enseignement dont il conserve l'esprit. Il présente néanmoins des aspects plus modernes tels que le formalisme des fonctions-réponse et l'introduction à la spectroscopie multidimensionnelle. Pour ces derniers développements, je me suis appuyé sur les cours de Manuel Joffre que je remercie vivement.

Ce livre donne un aperçu d'un grand nombre de phénomènes d'optique non linéaire de façon succincte. Les grands principes ainsi que les principales applications de cette discipline sont présentés de façon rigoureuse, mais en évitant autant que possible d'entrer dans des considérations trop complexes. Le lecteur souhaitant approfondir est invité à se reporter à des ouvrages plus complets ou plus spécialisés.

Des problèmes corrigés sont proposés à la fin de chaque chapitre. Plus que de simples exercices d'application, ces problèmes sont à considérer comme des compléments du cours qui introduisent des phénomènes plus spécifiques complémentaires de ceux décrits dans le chapitre.

Ce livre se donne comme ambition de présenter les fondements de l'optique non linéaire et de donner un aperçu des multiples applications de cette discipline afin d'inciter le lecteur à en approfondir divers aspects et à les utiliser pour en proposer des applications sans cesse plus innovantes. La recherche en optique non linéaire est toujours d'actualité et de nombreuses questions restent encore à défricher pour exploiter au mieux l'extrême richesse de ce domaine de l'optique.



# Introduction

L'optique non linéaire est apparue dans le paysage de l'optique dès l'invention des lasers en 1960. Ses principes de base étaient déjà connus et certains de ses effets déjà utilisés, mais il a fallu attendre la première démonstration expérimentale du doublement de fréquences du laser à rubis en 1961 par Franken pour entrer pleinement dans ce nouveau domaine. Jusqu'à cette date, l'optique traitait de faisceaux lumineux dont une caractéristique était intangible : la fréquence du rayonnement. Un certain nombre de phénomènes pouvaient se produire, tels la réfraction, la diffusion ou l'absorption, mais dans tous les cas, la fréquence était conservée. Ce n'est plus vrai dans l'optique non linéaire. Par l'intermédiaire d'un matériau, les ondes lumineuses peuvent interagir et se transformer et l'effet le plus marquant en est cette transformation de fréquence vérifiée expérimentalement par Franken : une onde de fréquence  $\omega$  peut générer une nouvelle onde harmonique de fréquence  $2\omega$ . De tels effets deviendront réellement efficaces à condition que l'intensité des faisceaux soit suffisamment forte ; c'est la raison pour laquelle il a fallu attendre l'arrivée du laser pour que l'optique non linéaire se développe. La compréhension des mécanismes fondamentaux et le développement de théories adaptées ont été faits en parallèle et la maturité de l'optique non linéaire a été reconnue par



Nicolaas Bloembergen, prix Nobel 1981 (© Fondation Nobel).

le prix Nobel de Nicolaas Bloembergen en 1981. De nombreux chercheurs ont contribué à l'essor de cette discipline et il ne saurait être question de les nommer tous ici. Citons simplement Y. R. Shen, R. W. Boyd et G. I. Stegeman, auteurs de livres de référence de cette discipline.

Cette capacité de l'optique non linéaire à jouer avec les fréquences ouvre à une multitude d'applications nouvelles. Grâce à elle, on peut générer de nouvelles fréquences par somme ou différence de fréquences ou bien amplifier un rayonnement au moyen d'un autre faisceau par amplification paramétrique optique. La propagation même des faisceaux lumineux intenses se trouve modifiée : l'intensité lumineuse induit un changement de l'indice de réfraction (effet Kerr optique) qui provoque des phénomènes comme l'autofocalisation ou l'automodulation de phase. De tels phénomènes peuvent être utilisés pour contrôler la propagation des impulsions lumineuses et de nombreuses applications en optoélectronique ou en télécommunications optiques ont été (et sont encore) développées grâce à la compréhension et à la maîtrise de ces processus. Si l'optique non linéaire est apparue il y a plus de cinquante ans, elle n'en est pas moins une discipline extraordinairement jeune et encore en pleine expansion. Les recherches actuelles ouvrent chaque jour de nouvelles perspectives dans des domaines aussi variés que les impulsions attoseconde, le traitement tout optique du signal ou encore l'imagerie multimodale.

L'optique non linéaire s'appuie toujours sur les propriétés des matériaux. Une onde n'est pas non linéaire en elle-même, mais c'est son interaction avec un matériau non linéaire qui permet de profiter de cette richesse de phénomènes nouveaux. Dans un premier temps, on peut décrire la non-linéarité par l'introduction de coefficients phénoménologiques appelés « susceptibilités non linéaires » qui permettent de rendre compte des phénomènes observés. Ces susceptibilités peuvent faire l'objet de mesures précises et être bien connues. En revanche, l'origine microscopique de ces susceptibilités est beaucoup plus délicate à décrire. Partant des équations de base de la physique quantique, il est possible d'en donner des expressions plus ou moins détaillées qui permettent de comprendre l'essence de l'interaction entre une onde électromagnétique et un système matériel. Ces descriptions sont toujours très partielles et peuvent difficilement rendre compte de toute la complexité des systèmes réels. Néanmoins, une compréhension même partielle de l'origine des susceptibilités permet de s'ouvrir à de nouvelles techniques optiques très performantes telles que le contrôle cohérent ou la spectroscopie multidimensionnelle dont on trouve des exemples de plus en plus nombreux dans la recherche scientifique actuelle.

Ce cours d'optique non linéaire se propose d'exposer les bases de cette discipline en insistant sur la compréhension des mécanismes physiques en jeu. Après l'introduction phénoménologique de la réponse non linéaire et des susceptibilités qui y sont attachées, nous introduisons les effets non linéaires dans l'équation de propagation des ondes électromagnétiques qui apparaissent comme un terme de source de rayonnement. Nous présentons ensuite les

principaux phénomènes d'optique non linéaire et leurs applications : les effets du second ordre qui sont à la source de la génération de nouvelles fréquences, pour lesquels le problème d'adaptation des vitesses de phase est crucial, et ceux du troisième ordre qui ont d'importantes conséquences sur la propagation des faisceaux lumineux. Outre la génération de second harmonique qui est traitée en détail, nous exposons les effets paramétriques optiques qui sont à l'origine de nombreux dispositifs expérimentaux et qui jouent également un grand rôle en optique quantique grâce à l'intrication existant entre les photons jumeaux engendrés par le processus non linéaire. Les effets d'ordre trois se concentrent sur l'effet Kerr par lequel un faisceau lumineux modifie lui-même ses propriétés de propagation. Ces effets sont complétés par une introduction aux effets de diffusion de la lumière et de couplage avec les modes de vibration des matériaux, d'où proviennent les effets Raman et Brillouin. Enfin, nous examinons plus en détail la propagation des impulsions courtes avec en particulier les effets de la dispersion de la vitesse de groupe et de l'effet Kerr. Cet exposé des phénomènes de l'optique non linéaire est complété par deux chapitres dédiés à l'introduction des fonctions-réponse et des susceptibilités non linéaires obtenues dans la cadre du modèle de Bloch, ce qui nous permet d'obtenir l'expression quantique de ces quantités et surtout de comprendre les fondements de l'interaction lumière-matière et leurs extensions au régime non linéaire. Ces calculs sont enfin appliqués à la description théorique des expériences de spectroscopie résolue en temps et à une ouverture vers les techniques actuelles de spectroscopie multidimensionnelle.

## Bibliographie générale succincte

### Ouvrages historiques

- N. Bloembergen, *Nonlinear Optics* (W.A. Benjamin, New York, 1965).  
H. Rabin, C. L. Tang eds, *Quantum Electronics: A Treatise* (Academic Press, Amsterdam, 1975).

### Ouvrages généraux

- Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New-York, 1984).  
R. W. Boyd, *Nonlinear Optics - Third Edition* (Academic Press, Amsterdam, 2008).  
P. N. Butcher, D. Cotter, *The elements of nonlinear optics* (Cambridge University Press, 1990).  
G. H. Wagnière, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules* (VCH, Weinheim, 1993).  
G. S. He, S. H. Liu, *Physics of Nonlinear Optics* (World Scientific, 1999).  
G. I. Stegeman, R. A. Stegeman, *Nonlinear Optics, Phenomena, Materials and Devices* (Wiley, New Jersey, 2012).

## Ouvrages en français

- F. Sanchez, *Optique non linéaire* (Ellipses, Paris, 1999).  
C. Delsart, *Lasers et optique non linéaire* (Ellipses, 2008).

## Ouvrages spécialisés

- P. Hamm, M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy* (Cambridge University Press, 2011).  
G. Agrawal, *Nonlinear optical fibers, fifth edition* (Amsterdam, Academic Press, 2013).  
V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, *Handbook of nonlinear optical crystals, third edition* (Springer, Berlin, 1999).  
S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford University Press, 1995).  
R. Thompson, C. Leburn, D. Reid eds, *Ultrafast nonlinear optics* (Springer International Publishing, Berlin, 2013).

# Chapitre 1

## Susceptibilités non linéaires

Dans ce premier chapitre, nous allons rappeler quelques bases de l'électromagnétisme et de l'interaction entre la lumière et la matière. À ce niveau, cette interaction sera introduite de manière phénoménologique par l'intermédiaire de paramètres, appelés les susceptibilités, qui relient la densité de dipôles électriques créés par le champ électrique à ce même champ électrique. En première approximation, on suppose habituellement que ces deux quantités sont proportionnelles. Cependant, lorsque l'intensité lumineuse est trop forte, cette linéarité parfaite n'est plus vérifiée et nous allons introduire de nouveaux paramètres, les **susceptibilités non linéaires**, dont nous étudierons quelques propriétés fondamentales. Un exemple simple d'un oscillateur anharmonique ou de polarisation d'orientation nous donnera un premier aperçu de l'origine physique de ces non-linéarités. L'origine microscopique des susceptibilités non linéaires sera plus amplement développée dans le chapitre 8.

### 1.1 Optique ondulatoire : notions de base

Nous commencerons dans cette partie par quelques rappels d'électromagnétisme linéaire, qui nous permettront en particulier de fixer les notations que nous utiliserons dans cet ouvrage.

Une onde électromagnétique est caractérisée par un champ électrique oscillant  $\mathbf{E}(t)$  et un champ magnétique oscillant  $\mathbf{B}(t)$ . Dans tout le livre, nous ne considérerons que des milieux non magnétiques et nous nous intéresserons uniquement aux effets du champ électrique. Le champ électrique peut s'écrire en notation complexe, pour une onde plane se propageant le long d'un axe  $z$ <sup>1</sup>

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} A(\mathbf{r}, t) e^{i(kz - \omega t)} + c.c. \quad (1.1)$$

---

<sup>1</sup> Dans l'équation (1.1), nous n'avons pas mis de facteur  $1/2$ . Ce choix est arbitraire. Mais il est important de garder en mémoire que les expressions mathématiques qui suivront dépendent de ce choix.

Dans cette expression,  $\hat{\mathbf{e}}$  est un vecteur normalisé qui représente la polarisation de l'onde électromagnétique<sup>2</sup>,  $A(\mathbf{r}, t)$  est l'amplitude complexe du champ électrique qui dépend en général de la position  $\mathbf{r}$  et du temps  $t$ .  $\omega$  est la fréquence angulaire qui caractérise l'onde électromagnétique (qu'on appellera simplement fréquence dans la suite), reliée à la longueur d'onde dans le vide  $\lambda$  par la relation  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$  ( $c$  : vitesse de la lumière).  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde qui caractérise la propagation de l'onde. Il est lié à l'indice de réfraction du milieu  $n$  par la relation  $\mathbf{k} = \frac{n\omega}{c}$ . Deux vitesses vont intervenir pour décrire l'onde : la vitesse de phase  $v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n}$  et la vitesse de groupe qui décrit la vitesse de propagation de l'énergie (que nous retrouverons plus précisément dans le chapitre 7) :  $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$ .

Un paramètre essentiel de l'onde est son intensité qui correspond au flux d'énergie par unité de surface. Avec nos notations, nous avons pour un milieu non absorbant  $I = 2\varepsilon_0 c n |A|^2$  où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.

À un niveau plus fondamental, toute l'évolution des ondes électromagnétiques est donnée par les équations de Maxwell, qui s'écrivent pour un milieu non magnétique

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}\tag{1.2}$$

où  $\rho$  est la densité de charges libres du milieu et  $\mathbf{j}$  la densité de courant électrique. Dans le cas d'un milieu non magnétique,  $\mu_0 \mathbf{H} = \mathbf{B}$ . Afin de pouvoir traiter la propagation des ondes dans un milieu diélectrique, il a fallu introduire un nouveau vecteur  $\mathbf{D}$  appelé **déplacement électrique**. À cause de ce nouveau vecteur, les équations de Maxwell ne sont pas suffisantes pour décrire la propagation des ondes et il est nécessaire d'introduire la **relation constitutive**  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  qui relie le déplacement électrique à la **polarisation**  $\mathbf{P}$  du milieu, c'est-à-dire la densité volumique de dipôles électriques créée par l'onde électromagnétique. Cette polarisation contient donc **toute l'interaction lumière-matière**. La relation entre la polarisation du milieu  $\mathbf{P}$  et le champ électrique  $\mathbf{E}$  qui l'a créée n'est en revanche pas donnée par les équations de Maxwell et doit être introduite directement. Elle n'est pas connue et nous verrons dans la suite du livre des pistes pour la calculer. À ce stade, nous nous contenterons de l'introduire phénoménologiquement. En première approximation, on peut supposer que le milieu répond de façon proportionnelle à l'excitation et introduire la **susceptibilité**  $\chi$

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}.\tag{1.3}$$

---

<sup>2</sup> Il peut s'agir d'un vecteur complexe dans le cas général d'une onde polarisée elliptiquement.

On a alors  $\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 + \chi)\mathbf{E} \equiv \varepsilon_0\varepsilon_r\mathbf{E}$  où l'on a introduit la **constante diélectrique**  $\varepsilon_r$  du matériau qui est reliée à son indice de réfraction par la relation  $\varepsilon_r = n^2$ . La susceptibilité contient donc toute l'information sur l'interaction lumière-matière. Cette approximation est le cadre de l'**optique linéaire** ; elle est adaptée à une première description de la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau et rend compte de phénomènes tels que la diffraction, la réfraction ou l'absorption.

Même si on ne connaît pas la relation entre  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{E}$ , on peut toujours développer  $\mathbf{P}$  en puissances de  $\mathbf{E}$  et écrire

$$\boxed{\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots]} \quad (1.4)$$

et introduire, outre la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)} (\equiv \chi)$  les susceptibilités non linéaires du deuxième ordre  $\chi^{(2)}$ , du troisième ordre  $\chi^{(3)} \dots$  : c'est le domaine de l'**optique non linéaire**. Avant d'aller plus loin, il est bon de mieux définir le régime de validité de l'optique non linéaire. D'une part, il faut que le champ électrique soit suffisamment fort pour que les termes non linéaires ne soient pas complètement négligeables. Plus quantitativement, cela signifie que le champ électrique appliqué ne doit pas être trop petit par rapport au champ électrique intra-atomique que ressent un électron dans un atome. Rappelons que pour l'atome d'hydrogène, ce champ est de  $5 \times 10^{11} \text{ V/m}$ . Mais le champ électrique ne doit pas non plus être trop fort. En effet, un développement tel que celui de l'équation (1.4) n'a de sens que si le terme d'ordre  $p$  est très petit devant celui d'ordre  $p - 1$ . Si le champ électrique devient trop fort, le développement n'est plus justifié et on sort du cadre de l'optique non linéaire. Ce domaine des champs électromagnétiques intenses est de nos jours couramment atteint dans les laboratoires qui développent des lasers ultra-intenses. Il donne lieu à des développements théoriques poussés qui sortent du cadre de ce livre et qui font largement appel à la physique des plasmas puisque, lorsque les champs électriques deviennent très intenses, ils ont pour effet d'ioniser la matière et de séparer les charges électriques négatives et positives [1].

Mathématiquement parlant, le rajout des termes non linéaires dans l'équation (1.4) n'apporte donc que des corrections mineures. Cependant les conséquences physiques de ces termes rajoutés sont très importantes car ils n'apportent pas seulement une petite correction à l'estimation de l'indice de réfraction par exemple mais ils sont à l'origine de phénomènes complètement nouveaux que nous étudierons dans ce livre. L'archétype des phénomènes d'optique non linéaire est la **génération de seconde harmonique**. Considérons un champ électrique monochromatique à la fréquence  $\omega$ ,  $E = A \cos \omega t$ . Tous les phénomènes d'optique linéaire conservent cette fréquence : que l'on absorbe ou réfracte l'onde, sa fréquence reste inchangée. Cependant, la polarisation non linéaire d'ordre 2 dépend du carré du champ électrique et s'écrit

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} A^2 \cos^2 \omega t = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} A^2 [\cos 2\omega t + 1]. \quad (1.5)$$

On voit donc qu'elle est composée d'un terme oscillant à la fréquence  $2\omega$  et d'un terme constant. La partie de la polarisation qui oscille va générer une nouvelle onde électromagnétique oscillant également à  $2\omega$ . On a donc créé *ex nihilo* une nouvelle fréquence. Un tel phénomène est impossible en optique linéaire et on voit donc que ce qui n'est qu'une petite correction mathématique ouvre la voie à des phénomènes optiques entièrement nouveaux. On verra par la suite que l'onde générée à  $2\omega$  peut devenir très intense et être utilisée facilement dans des expériences ou des dispositifs optiques. La génération de seconde harmonique a été observée expérimentalement par Franken en 1961, c'est-à-dire juste après la découverte du laser. Cette expérience fondatrice marque la naissance de l'optique non linéaire sur un plan expérimental (figure 1.1).

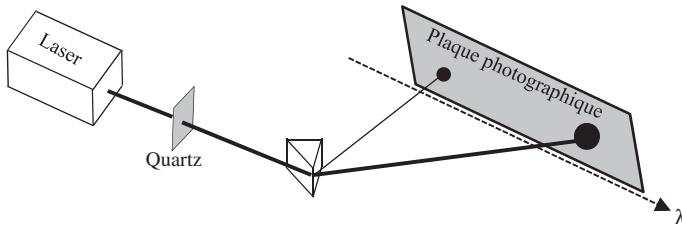


FIG. 1.1 – Première expérience de génération de second harmonique par Franken [2] : le faisceau d'un laser à rubis est envoyé sur un cristal de quartz. Après séparation spectrale par un prisme, un faible rayonnement à  $2\omega$  est observé.

## 1.2 Susceptibilités non linéaires

Comme on vient de le voir, la non-linéarité optique dépend des susceptibilités non linéaires introduites dans l'équation (1.4). Ces paramètres sont des caractéristiques des matériaux, de la même façon que l'indice de réfraction est une caractéristique du matériau. Nous allons maintenant en étudier quelques propriétés générales. Auparavant, donnons quelques précisions sur la susceptibilité linéaire.

### 1.2.1 Susceptibilité linéaire

La polarisation qui apparaît dans un diélectrique soumis à une onde électromagnétique s'écrit, en négligeant l'aspect vectoriel de la polarisation et du champ électrique, sous la forme

$$P(t) = \int_{-\infty}^t R(t-t')E(t')dt'. \quad (1.6)$$

Les développements théoriques qui seront présentés dans le chapitre 8 permettront de mieux apprécier l'origine d'une telle expression, mais la

structure de cette équation est simple : la polarisation au temps  $t$  n'est pas uniquement due au champ électrique au temps  $t$  mais est la somme de toutes les contributions du champ électrique qui ont interagi avec le matériau à tous les temps antérieurs  $t'$ . La **fonction-réponse**  $R$  prend en compte ce qu'il reste de l'excitation au temps  $t'$  lorsqu'on en regarde les effets au temps  $t$ . Pour un système invariant par translation dans le temps, cette fonction ne dépend que de la différence entre les temps  $(t - t')$ . La fonction-réponse  $R$  est de plus causale, c'est-à-dire que  $R(t) = 0$  si  $t < 0$ .

Pour relier l'équation (1.6) à l'équation (1.3), il est nécessaire d'effectuer une transformée de Fourier<sup>3</sup> qui permet de passer du domaine temporel  $t$  à celui des fréquences  $\omega$ . Le produit de convolution de l'équation (1.6) se transforme alors en un simple produit que l'on écrit

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega). \quad (1.7)$$

On voit donc que la susceptibilité linéaire s'introduit naturellement dans le domaine des fréquences  $\omega$  et non dans le domaine temporel  $t$ . Il n'y a proportionnalité entre la polarisation et le champ électrique dans le domaine temporel que dans le cas d'une réponse **instantanée** : dans ce cas, seul le champ électrique au temps  $t$  intervient, la susceptibilité devient alors indépendante de la fréquence  $\omega$  et on a  $P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t)$ .

La susceptibilité est de ce fait une quantité complexe. Des propriétés de la fonction-réponse  $R(t)$  découlent plusieurs propriétés :

- $R(t)$  est une fonction réelle  $\implies \chi^{(1)}(\omega) = [\chi^{(1)}(-\omega)]^*$ , où  $*$  désigne le complexe conjugué ;
- $R(t)$  est une fonction causale  $\implies$  on peut en déduire les relations de Kramers-Krönig qui relient les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité.

### 1.2.2 Susceptibilités non linéaires

De la même façon, la polarisation non linéaire du second ordre va s'écrire

$$P^{(2)}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' R^{(2)}(t - t', t - t'') E(t') E(t'') \quad (1.8)$$

et c'est en faisant une double transformée de Fourier par rapport aux temps  $t'$  et  $t''$  qu'on peut définir la susceptibilité du deuxième ordre. Plusieurs écritures sont possibles et nous définirons la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  par

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \varepsilon_0 D_2 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2). \quad (1.9)$$

$\chi^{(2)}$  dépend ainsi de deux composantes spectrales  $\omega_1, \omega_2$  du champ électrique excitateur qui se combinent pour donner une polarisation oscillant à la

---

<sup>3</sup> L'annexe du chapitre 7 rappelle les résultats essentiels sur la transformée de Fourier.

fréquence  $\omega_1 + \omega_2$ . On a de plus introduit un **facteur de dégénérescence**  $D_2$  qui tient compte du nombre de permutations possibles de  $\omega_1$  et  $\omega_2$  :  $D_2 = 1$  si  $\omega_1 = \omega_2$  tandis que  $D_2 = 2$  si  $\omega_1 \neq \omega_2$ . La raison d'être de ce facteur sera plus claire dans la suite. Notons que l'utilisation de ce facteur n'est pas générale, mais que cette convention est la plus courante. Les fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  ne sont pas nécessairement positives : une fréquence *négative* signifie que c'est la composante *complexe conjugué* du champ électrique qui intervient (selon la convention  $E(-\omega) = E^*(\omega)$ ).

On utilise également fréquemment une notation plus complète du  $\chi^{(2)}$  :  $\chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)$  qui indique plus explicitement que les fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  vont créer une nouvelle fréquence  $\omega_1 + \omega_2$  par l'intermédiaire du  $\chi^{(2)}$ . Cette notation plus lourde est néanmoins très utile, en particulier pour prendre en compte les aspects tensoriels dont nous allons parler maintenant.

### 1.2.3 Aspects tensoriels des susceptibilités

L'équation (1.9) que nous venons d'introduire néglige le fait qu'aussi bien les champs électriques que la polarisation créée sont en réalité des vecteurs. Le coefficient  $\chi^{(2)}$  n'est de ce fait pas un scalaire, mais un tenseur de rang 3

$$\boxed{\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \varepsilon_0 D_2 \chi^{(2)}_{\equiv}(\omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2)} \quad (1.10)$$

et le vecteur polarisation se calcule en contractant le tenseur  $\chi^{(2)}_{\equiv}$  deux fois avec les deux champs électriques : si on note  $i, j, k$  les coordonnées spatiales des vecteurs ( $= x, y, z$ ), on a

$$P_i^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \varepsilon_0 D_2 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2). \quad (1.11)$$

On voit qu'il est nécessaire d'avoir 3 indices pour définir quelle composante du  $\chi^{(2)}$  est en jeu. Le  $\chi^{(2)}$  est donc composé de 27 composantes  $\chi_{ijk}^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)$ . Dans cette notation, il apparaît clairement que  $i$  se rapporte à la polarisation qui oscille à la fréquence  $\omega_1 + \omega_2$  tandis que  $j$  et  $k$  se rapportent aux champs électriques qui oscillent aux fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  respectivement. On peut aisément étendre ces équations aux ordres supérieurs et on voit ainsi que la susceptibilité du troisième ordre sera un tenseur de rang 4 ayant 81 composantes.

Des règles de symétrie générales existent pour le  $\chi^{(2)}$  : d'une part, la réalité de la fonction-réponse  $R^{(2)}$  implique que  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = [\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1, -\omega_2)]^*$  ; d'autre part, les champs oscillant à  $\omega_1$  et  $\omega_2$  jouant des rôles symétriques, ils peuvent être interchangés dans la définition, ce qui implique que  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_2, \omega_1)$ . Ces règles de symétrie ne réduisent malheureusement pas le nombre de composantes *a priori* indépendantes du  $\chi^{(2)}$ .

Pour réduire ce nombre, il est nécessaire de prendre en compte la symétrie des matériaux non linéaires. Le traitement général de ces symétries est présenté dans l'annexe A2 à la fin du chapitre. Mais nous allons voir un cas particulier très important : la centrosymétrie. Un milieu est dit centrosymétrique s'il est invariant par inversion, c'est-à-dire par la transformation  $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$ ,  $z \rightarrow -z$ . Appliquons cette transformation à l'équation (1.10) : les vecteurs  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{E}$  se transforment en leur opposé. Si le milieu est centrosymétrique, cela veut dire qu'après inversion, le milieu n'a pas changé et donc que le tenseur  $\underline{\underline{\chi}}^{(2)}$  qui ne dépend que du matériau est invariant par cette transformation. On obtient ainsi que le membre de droite ne change pas de signe tandis que celui de gauche est transformé en son opposé, ce qui implique que  $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = 0$ . Cette propriété est une propriété générale des tenseurs de rang 3. Elle a pour conséquence que **la polarisation du deuxième ordre dans un milieu centrosymétrique est nulle**. Étant donné que la plupart des milieux courants (gaz, liquides, verres...) sont centrosymétriques, on voit *a contrario* qu'il n'y aura d'effets non linéaires du deuxième ordre que dans des matériaux spécifiquement choisis pour être non centrosymétriques. Il s'agira en particulier de cristaux. Une conséquence de cette propriété est que dans les matériaux courants, le premier terme non linéaire sera celui du troisième ordre. La susceptibilité du troisième ordre étant un tenseur de rang 4, elle ne s'annule pas dans les milieux centrosymétriques (une propriété importante de symétrie de la susceptibilité de troisième ordre dans les milieux isotropes est abordée dans le problème 1).

L'optique non linéaire se divise en deux grandes familles d'effets que nous étudierons par la suite. D'une part les effets du second ordre qui n'apparaissent que dans des matériaux spécifiques, choisis pour présenter de tels effets et qu'on utilise principalement pour générer de nouvelles fréquences, et d'autre part les phénomènes du troisième ordre qui existent dans tous les matériaux et dont on verra que les effets les plus importants concernent la propagation des faisceaux lumineux, en particulier des impulsions courtes.

### 1.2.4 Symétrie de Kleinman

Une autre propriété de symétrie joue un rôle important lorsqu'il n'y a pas d'absorption dans le milieu non linéaire. La conservation de l'énergie impose alors que le tenseur  $\chi_{ijk}^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)$  est invariant par toute permutation des paires  $(i, \omega_1 + \omega_2)$ ,  $(j, \omega_1)$  et  $(k, \omega_2)$ , symétrisant complètement le rôle des trois fréquences en jeu. Cette symétrie peut être poussée plus loin si on suppose de plus que les processus sont loin de toute résonance du système, c'est-à-dire lorsque les énergies des photons en jeu sont toutes très inférieures aux énergies de transition du milieu non linéaire. Dans ce cas, en bonne approximation, les susceptibilités non linéaires deviennent indépendantes des fréquences, ce qui se traduit par le fait que toutes les composantes tensorielles correspondant à une permutation d'un ensemble donné d'indices sont égales. Au niveau

du  $\chi^{(2)}$ , on obtient ainsi par exemple  $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}$ , ce qui réduit considérablement le nombre de composantes indépendantes. Cette symétrie porte le nom de **symétrie de Kleinman**. Étant donné que les processus du deuxième ordre sont toujours hors résonance, la symétrie de Kleinman est toujours supposée s'appliquer dans ce cas. Notons cependant que cette symétrie est en réalité extrêmement difficile à observer en pratique car elle nécessite de se trouver effectivement très loin de toute résonance.

### 1.2.5 Modèles classiques de susceptibilités non linéaires

#### Oscillateur anharmonique

Un modèle abondamment utilisé pour décrire la réponse d'un système à un champ électrique oscillant est celui de l'électron élastiquement relié à un noyau de masse infinie (figure 1.2) à une dimension. L'électron est alors supposé connecté au noyau par un ressort de raideur  $K$  qui décrit la force de rappel électrostatique ressentie par le nuage électronique à cause du noyau. La forme parabolique du puits de potentiel correspond en première approximation au minimum de n'importe quel puits de potentiel, ce qui explique l'universalité de ce simple modèle. Lorsqu'on applique un champ électrique  $E = Ae^{i(kz-\omega t)} + c.c$ , l'électron est soumis à une force égale à  $-eE$ , avec  $-e$  sa charge électrique. Introduisant la fréquence propre du système,  $\omega_0^2 = K/m_e$  où  $m_e$  est la masse

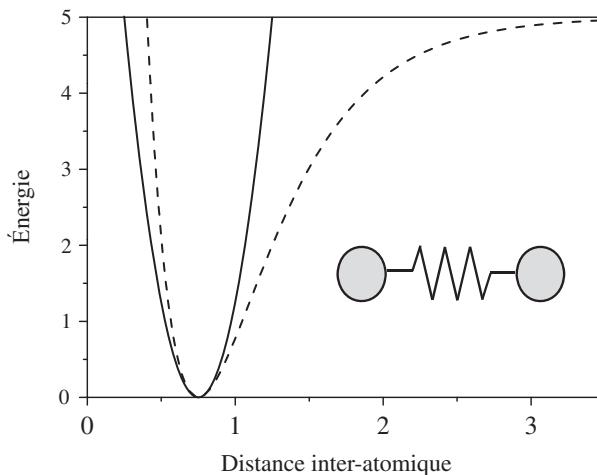


FIG. 1.2 – Modèle des oscillateurs harmonique et anharmonique : l'électron est soumis à une force de rappel correspondant à un puits de potentiel. Tant que le mouvement de l'électron est petit, le potentiel peut être supposé harmonique. Lorsque le mouvement devient plus important, l'effet de l'anharmonicité du potentiel apparaît.

de l'électron, l'équation du mouvement est alors

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m_e} E. \quad (1.12)$$

Cherchons une solution sous la forme  $x^{(1)} = x_0^{(1)} e^{i(kz - \omega t)} + c.c.$  On calcule aisément que  $x_0^{(1)} = -\frac{e}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} A$ . Le dipôle électrique associé est  $p = -ex^{(1)}$  à partir duquel on peut obtenir la polarisation du milieu  $P = Np$  où  $N$  est la densité d'oscillateurs dans le système. On voit que  $P$  est alors proportionnelle à  $A$ , ce qui permet de calculer la susceptibilité linéaire

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e D(\omega)} \quad (1.13)$$

où on a défini  $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma$ . Cette expression est en réalité très proche du résultat obtenu par un calcul quantique complet comme on le verra au chapitre 8. Cette similitude justifie *a posteriori* l'utilisation de ce modèle apparemment simpliste pour décrire la réponse optique d'un système.

Dans le calcul précédent, la force de rappel du ressort est proportionnelle à l'allongement du ressort. De ce fait, l'excitation ne peut induire qu'une réponse linéaire. Cependant, si la force appliquée devient très intense, la réponse du ressort peut devenir non linéaire, ce qui veut dire que si le champ appliqué devient trop fort, la déformation du nuage électronique n'est plus proportionnelle à l'excitation. On peut rendre compte de ce phénomène en rajoutant un terme non linéaire à la force de rappel du ressort et l'équation (1.12) devient

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + \beta x^2 = -\frac{e}{m_e} E. \quad (1.14)$$

Cette équation ne peut pas se résoudre exactement, mais si on suppose que le terme non linéaire est suffisamment faible, on va pouvoir chercher la solution sous la forme  $x = x^{(1)} + x^{(2)}$  où l'on suppose que  $x^{(1)}$  reste égal à ce qu'on a calculé dans le cas linéaire. On obtient alors

$$\left( \frac{d^2}{dt^2} + \omega_0^2 \right) x^{(2)} = -\beta \left[ x^{(1)} \right]^2. \quad (1.15)$$

On voit que la réponse non linéaire d'ordre 2 est à son origine dans le carré de la réponse d'ordre 1 qui s'écrit

$$\left[ x^{(1)} \right]^2 = \left[ x_0^{(1)} \right]^2 \left( e^{i2(kz - \omega t)} + c.c + 2 \right). \quad (1.16)$$

Ainsi, il y a deux « forces motrices », une oscillant à la fréquence  $2\omega$  et une statique. On va donc chercher la solution de l'équation (1.15) sous la forme

$$x^{(2)} = x_0^{(2)} e^{i2(kz - \omega t)} + c.c + x_{stat}^{(2)}. \quad (1.17)$$

L'identification des différents termes conduit à

$$x_0^{(2)} = \frac{-\beta e^2}{m_e^2 D^2(\omega) D(2\omega)} A^2 \quad (1.18)$$

$$x_{stat}^{(2)} = \frac{-2\beta e^2}{m_e^2 D^2(\omega) D(0)} |A|^2. \quad (1.19)$$

Ces expressions nous permettent de calculer la polarisation non linéaire du deuxième ordre qui va comporter deux termes à partir desquels on peut définir les susceptibilités du deuxième ordre. On a d'une part une polarisation non linéaire qui oscille à la fréquence  $2\omega$ , qui sera à l'origine de la **génération de seconde harmonique**

$$P^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) A^2 \quad (1.20)$$

et d'autre part une polarisation non linéaire statique, responsable de l'apparition d'une différence de potentiel statique, phénomène appelé **rectification optique**

$$P^{(2)}(0) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) |A|^2. \quad (1.21)$$

Dans la deuxième expression, on a introduit le facteur de dégénérescence, égal à 2. Avec ces définitions, il est aisément de voir que les deux susceptibilités  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  et  $\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$  ont exactement la même structure qui peut se résumer par l'expression générale des susceptibilités non linéaires d'ordre 2, responsable de l'apparition d'une polarisation non linéaire à la fréquence  $\omega_1 + \omega_2$  à partir de deux fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  ( $\omega_1$  et/ou  $\omega_2$  pouvant être négatives)

$$\chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2) = \frac{Ne^3\beta}{\varepsilon_0 m_e D(\omega_1 + \omega_2) D(\omega_1) D(\omega_2)}. \quad (1.22)$$

Ce calcul permet de comprendre l'intérêt du facteur de dégénérescence introduit précédemment : c'est la condition nécessaire pour arriver à une forme générale des susceptibilités non linéaires valable pour tous les processus. De même que pour la réponse linéaire, la structure du  $\chi^{(2)}$  est très proche de ce qu'on obtiendra avec un calcul quantique au chapitre 8.

L'équation (1.22) permet d'obtenir la **règle de Miller** : le rapport

$$\Delta = \frac{\chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)}{\chi^{(1)}(\omega_1 + \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2)} \quad (1.23)$$

est une quantité indépendante des fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . La règle de Miller est utilisée pour déduire la variation d'un  $\chi^{(2)}$  avec la fréquence à partir de la dispersion de l'indice de réfraction. Selon les calculs précédents, on a

$$\Delta = \frac{\beta \varepsilon_0^2 m_e}{N^2 e^3}, \quad (1.24)$$

expression qui ne dépend que des caractéristiques du matériau. Le coefficient non linéaire  $\beta$  peut s'estimer en disant que les termes linéaire et non linéaire dans la force de rappel sont de même ordre de grandeur lorsque le déplacement est de l'ordre de la distance interatomique  $d$ , soit  $\beta \approx \omega_0^2/d$  [3]. On calcule alors

$$\Delta = \frac{\varepsilon_0^2 m_e \omega_0^2}{N^2 e^3 d}. \quad (1.25)$$

Les trois quantités qui dépendent du matériau sont la densité électronique  $N$ , la distance interatomique  $d$  et la fréquence de transition  $\omega_0$ . Ce sont trois paramètres qui changent peu d'un cristal à l'autre et on obtient ainsi une autre conséquence de la règle de Miller : le rapport  $\Delta$  est du même ordre de grandeur pour la plupart des matériaux non linéaires usuels. Avec  $N = 3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  (correspondant à une distance interatomique  $d = 0,3 \text{ nm}$ ) et  $\omega_0 = 10^{16} \text{ rad/s}$ , on obtient  $\Delta = 6 \times 10^{-12}$  qui est un bon ordre de grandeur.

## Polarisation d'orientation

Nous allons ici présenter une approche très différente de la précédente qui conduit également à des susceptibilités non linéaires. Considérons un liquide de molécules présentant un dipôle électrique permanent (comme une molécule d'eau par exemple). En absence de tout champ extérieur, la répartition des dipôles est aléatoire et le dipôle moyen est nul. Que se passe-t-il lorsqu'on applique un champ électrique statique ? On s'attend à ce que les molécules s'orientent dans le champ et qu'il apparaisse un dipôle moyen non nul. Cependant, cet effet est perturbé par l'agitation thermique qui tend à faire fluctuer tous ces dipôles.

Considérons un dipôle orienté d'un angle  $\theta$  par rapport au champ électrique (figure 1.3). L'énergie de ce dipôle dans le champ est  $W = -pE \cos \theta$  et, en appelant  $N$  la densité totale de dipôles, la densité de dipôles ayant cette orientation  $\theta$  est donnée par la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$dN = -N \frac{pE}{2kT \sinh \frac{pE}{kT}} e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} pd(\cos \theta). \quad (1.26)$$

On peut calculer la polarisation induite comme

$$P = \int p \cos \theta dN = N p \mathcal{L} \left( \frac{pE}{kT} \right) \quad (1.27)$$

où  $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$  est la **fonction de Langevin**. Cette fonction est représentée sur la figure 1.3 : à faible intensité, le comportement de la fonction est linéaire et  $P = \frac{Np^2 E}{3kT}$ , ce qui permet de définir la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)} = \frac{Np^2}{3\varepsilon_0 kT}$ . En revanche, lorsque l'intensité augmente, on voit apparaître un phénomène de saturation lorsque la majorité des dipôles est orientée selon le champ électrique. Dans le régime intermédiaire, on peut développer la fonction

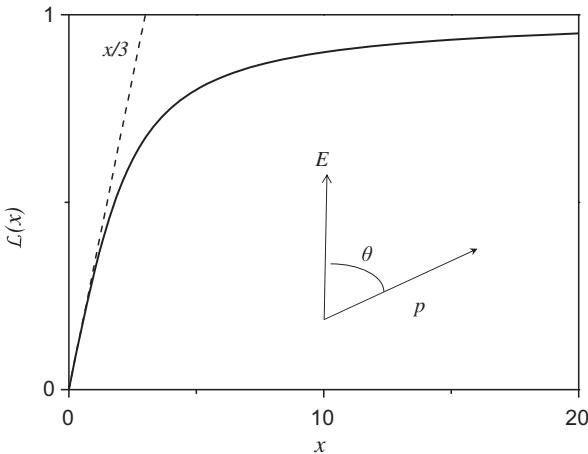


FIG. 1.3 – Fonction de Langevin qui décrit la polarisation d'un ensemble de dipôles électriques : à faible champ électrique, les dipôles commencent à s'orienter et la polarisation varie linéairement avec le champ appliqué ; à fort champ, tous les dipôles s'orientent et la polarisation sature, introduisant une non-linéarité dans la réponse optique du système. L'insert représente un dipôle orienté d'un angle  $\theta$  par rapport au champ électrique appliqué.

de Langevin :  $\mathcal{L}(x) = \frac{x}{3} - \frac{2x^3}{15}$  et on voit apparaître une susceptibilité non linéaire d'ordre 3 égale à

$$\chi^{(3)} = -\frac{2Np^4}{15\epsilon_0 (kT)^3}. \quad (1.28)$$

Cette origine de la non-linéarité a un caractère universel : dès qu'un phénomène optique « sature », il y a apparition de non-linéarité dans la réponse. Ceci est en particulier vrai pour les phénomènes d'absorption : pour toute raie d'absorption, lorsque l'intensité lumineuse augmente, on observe des phénomènes de saturation de l'absorption qui sont à l'origine d'une non-linéarité optique d'ordre 3.

Les deux calculs précédents montrent que les origines des non-linéarités optiques peuvent être très variées. De nombreux autres phénomènes peuvent être à l'origine de ces non-linéarités (effets thermiques, terme magnétique pour les électrons libres...). Mais dans tous les cas, ces effets peuvent se traduire par l'existence de susceptibilités non linéaires (ou plus généralement de fonctions-réponses non linéaires comme on le verra dans le chapitre 8).

### 1.2.6 Transferts d'énergie

Dans ce livre, nous allons nous intéresser en particulier à l'interaction entre les faisceaux lumineux et la matière. Nous voulons ici faire un rappel sur le

traitement des transferts d'énergie entre une onde électromagnétique et un matériau. Le point de départ est là encore les équations de Maxwell. À partir des deux équations suivantes :

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t},\end{aligned}\quad (1.29)$$

on peut calculer  $\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H})$

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H}^2 \right] + \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}. \quad (1.30)$$

Plaçons-nous en régime stationnaire, prenons la moyenne temporelle de ces expressions et intégrons-les sur un volume  $V$ . Le terme  $\frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H}^2 \right]$  donne une contribution nulle en moyenne : on reconnaît l'énergie électromagnétique qui ne change pas au cours du temps en régime stationnaire. Les trois termes restant ne sont cependant pas nuls. On peut les réécrire sous la forme

$$-\int_{\Sigma} \langle (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot \mathbf{n} \rangle d\sigma = \int_V \left( \langle \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \rangle + \left\langle \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right\rangle \right) dv \quad (1.31)$$

où on a utilisé le théorème de Gauss pour remplacer l'intégrale de la divergence d'un vecteur sur un volume  $V$  par le flux de ce vecteur à travers la surface  $\Sigma$  qui délimite le volume  $V$ . Le terme de gauche nous permet de retrouver le **vecteur de Poynting**  $\langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle$  dont le module donne l'**intensité** de l'onde lumineuse.

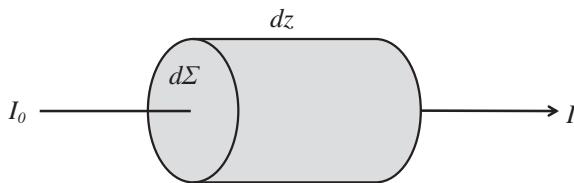


FIG. 1.4 – Volume infinitésimal  $dV = d\Sigma dz$ .

Appliquons l'équation (1.31) au volume infinitésimal de la figure 1.4. Le terme de gauche peut s'écrire

$$-\int_{\Sigma} \langle (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \cdot \mathbf{n} \rangle d\sigma = (I_0 - I) d\Sigma \quad (1.32)$$

tandis que le terme de droite devient  $(\langle \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \rangle + \langle \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \rangle) d\Sigma dz$ . Ainsi l'équation 1.31 s'écrit

$$-\frac{dI}{dz} = \langle \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \rangle + \left\langle \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right\rangle. \quad (1.33)$$

Cette équation rend compte du transfert d'énergie entre l'onde et la matière : ce que l'onde lumineuse perd en intensité est transféré à la matière sous deux formes de transfert d'énergie. Le premier qui fait intervenir le courant électrique correspond à la loi de Joule. Le second permet de quantifier le transfert d'énergie vers un milieu diélectrique.

Dans le cas de milieux non métalliques, l'effet Joule ne joue pas et il reste

$$-\frac{dI}{dz} = \left\langle \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right\rangle. \quad (1.34)$$

Nous réutiliserons cette équation dans les derniers chapitres du livre. Nous allons maintenant examiner plus précisément l'effet de ce terme en optique linéaire et non linéaire.

Une remarque importante concernant le terme  $\langle \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \rangle$  est qu'il est nul dès que l'onde lumineuse et la polarisation n'oscillent pas à la même fréquence : si le champ électrique oscille à la fréquence  $\omega$ , il ne peut se coupler qu'à une polarisation à la fréquence  $\omega$ .

Écrivons (en oubliant le caractère vectoriel de  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{P}$ )  $E = \mathcal{E}e^{-i\omega t} + c.c$  et  $P = \mathcal{P}e^{-i\omega t} + c.c$ . Alors on a  $\langle \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \rangle = 2\omega \text{Im}[\mathcal{E}^* \mathcal{P}]$ . Si on applique cette formule au cas de l'optique linéaire pour lequel on a la relation  $\mathcal{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathcal{E}$ , on obtient

$$\frac{dI}{dz} = 2\omega \text{Im} \left[ \epsilon_0 \chi^{(1)} \right] |\mathcal{E}|^2 \equiv -\alpha I \quad (1.35)$$

et, en utilisant la relation  $I = 2\epsilon_0 c n |\mathcal{E}|^2$ , on retrouve le coefficient d'absorption qui s'exprime en fonction de la partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi^{(1)''}$

$$\alpha = \frac{\omega \chi^{(1)''}}{nc}. \quad (1.36)$$

Avant de passer à l'optique non linéaire d'ordre 2, intéressons-nous à un phénomène d'ordre 3 que nous étudierons en détail au chapitre 5 : l'effet Kerr optique. Ce phénomène est relié à une polarisation non linéaire qui s'écrit

$$\mathcal{P}_{Kerr}^{(3)} = 3\epsilon_0 \chi_{Kerr}^{(3)} |\mathcal{E}|^2 \mathcal{E}. \quad (1.37)$$

L'insertion de cette polarisation non linéaire dans l'équation (1.34) conduit à

$$\frac{dI}{dz} = 6\omega \text{Im} \left[ \epsilon_0 \chi_{Kerr}^{(3)} \right] |\mathcal{E}|^4 \equiv -\alpha_2 I^2 \quad (1.38)$$

et on voit qu'on peut introduire un coefficient d'absorption non linéaire  $\alpha_2$  qui dépend également de la partie imaginaire de  $\chi_{Kerr}^{(3)}$ . Cet effet correspond à l'absorption simultanée de **2 photons**. Nous y reviendrons par la suite.

Examinons maintenant un phénomène d'ordre 2. Considérons deux ondes de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  générant une onde de fréquence somme  $\omega_1 + \omega_2$  par l'intermédiaire de la polarisation

$$\mathcal{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2) \mathcal{E}(\omega_1) \mathcal{E}(\omega_2). \quad (1.39)$$

L'équation (1.34) pour l'onde somme s'écrit

$$\frac{dI}{dz} = 2\omega \text{Im} \left[ \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathcal{E}(\omega_1) \mathcal{E}(\omega_2) \mathcal{E}^*(\omega_1 + \omega_2) \right]. \quad (1.40)$$

Contrairement aux deux cas précédents, dans cette équation, il n'est pas possible de sortir les champs électriques de la partie imaginaire car ces derniers n'apparaissent pas sous forme de module, mais sous forme de nombres complexes. On voit donc que, dans ce cas, le phénomène ne peut pas se traduire par un coefficient d'absorption. Comme on le verra dans le prochain chapitre, dans ce cas, il n'y a pas de transfert d'énergie des ondes vers le matériau, mais uniquement un échange d'énergie entre les différentes ondes par l'intermédiaire du matériau.

## Annexe

### A1. Systèmes d'unités

Toutes les expressions données dans ce livre utilisent le système d'unités international (**SI**) utilisé de façon universelle. Cependant, l'optique non linéaire s'est historiquement développée avec un autre système d'unités : les unités électrostatiques (**esu**). Ce choix est assez naturel. Considérons par exemple la force qui s'exerce entre deux particules de charge  $q$  et  $q'$  séparées par une distance  $d$ . En **SI**, cette force s'écrit

$$F = -\frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0 d^2}. \quad (1.41)$$

Le paramètre  $4\pi\varepsilon_0$  n'apporte rien à la physique, il n'est là que pour des raisons de cohérence d'unités. En **esu**, cette force s'écrit plus simplement

$$F = -\frac{qq'}{d^2}, \quad (1.42)$$

elle ne fait apparaître que les paramètres physiques pertinents. C'est la raison pour laquelle le système **esu** a été préféré. L'utilisation de ce système d'unités par rapport au **SI** apporte plusieurs changements. D'une part, les unités de base sont le centimètre, le gramme, la seconde pour mesurer une longueur, une masse ou un temps au lieu des mètre, kilogramme et seconde utilisés en **SI**. Mais ce changement est mineur, l'utilisation des unités **esu** change également l'expression littérale des formules. On le voit dans l'exemple de la force de Coulomb, et cela va être vrai pour toutes les formules. Ainsi, les équations de Maxwell s'écrivent dans un milieu non magnétique (équivalentes aux équations présentées au début du chapitre)

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi\rho \\
 \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\
 \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\
 \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{1.43}$$

et le déplacement électrique est défini par  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ . L'intensité quant à elle devient  $I = \frac{c n}{2\pi} |A|^2$ .

Il ne faut pas non plus oublier que les constantes fondamentales n'ont pas non plus la même valeur dans les deux systèmes d'unités. Ainsi, la charge de l'électron est de  $1,6 \times 10^{19}$  C en *SI* et de  $4,8 \times 10^{10}$  esu. On peut néanmoins exprimer le passage entre les deux systèmes pour les susceptibilités par les formules suivantes :

$$\chi^{(2)}(\text{SI}) = \frac{4\pi}{3 \times 10^4} \chi^{(2)}(\text{esu}) \tag{1.44}$$

$$\chi^{(3)}(\text{SI}) = \frac{4\pi}{(3 \times 10^4)^2} \chi^{(3)}(\text{esu}). \tag{1.45}$$

Si maintenant on se rappelle l'avertissement donné au début de ce livre, à savoir que la plupart des formules dépendent également du choix initial pour la forme du champ électromagnétique (avec ou sans le facteur  $1/2$ ) et qu'il existe plusieurs définitions des susceptibilités non linéaires (avec ou sans le facteur de dégénérescence), on conçoit qu'il est généralement très difficile (voire impossible) de comparer les valeurs de ces coefficients à partir d'articles différents de la littérature. Nous verrons cependant une exception : dans le cas de l'effet Kerr optique (chapitre 5), l'indice non linéaire qui a la dimension d'une intensité devient une quantité absolue (mais son expression en fonction du  $\chi^{(3)}$  dépend des conventions et du système d'unités utilisés).

## A2. Symétrie des tenseurs

Lorsqu'il existe une symétrie (telle qu'une invariance par rotation ou une symétrie centrale par exemple) dans un matériau, cette symétrie se retrouve nécessairement au niveau des tenseurs susceptibilités. Dans cette annexe, nous développons le calcul de transformation d'un tenseur de rang 3, tel que la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, par une opération de symétrie et en déduisons les simplifications possibles.

Soit  $T$  une transformation de l'espace qui permet de passer d'un repère  $(a, b, c)$  au repère  $(\alpha, \beta, \gamma)$ .  $T$  est une matrice  $3 \times 3$  qui permet d'exprimer un vecteur connu dans le premier repère dans le deuxième repère. Ainsi la polarisation non linéaire dans le nouveau repère (notée avec  $\sim$ ) s'écrit

$$\tilde{P}_\mu^{(2)} = \sum_{m=a,b,c} T_{\mu m} P_m^{(2)} \tag{1.46}$$

Dans l'ancien repère, si la polarisation est créée par deux champs  $\mathbf{E}_1$  et  $\mathbf{E}_2$ , on a  $P_m^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{mkl}^{(2)} E_{1k} E_{2l}$ . On peut maintenant exprimer les composantes du champ électrique de l'ancien repère en fonction du nouveau par

$$E_{1k} = \sum_{\kappa=\alpha,\beta,\gamma} T_{\kappa k} \tilde{E}_{1\kappa} \quad (1.47)$$

où l'on a utilisé la relation  $T_{k\kappa}^{-1} = T_{\kappa k}$ . On a alors

$$\tilde{P}_\mu^{(2)} = \sum_{m,k,l} T_{\mu m} T_{\kappa k} T_{\lambda l} \varepsilon_0 \chi_{mkl}^{(2)} \tilde{E}_{1\kappa} \tilde{E}_{2\lambda} \equiv \varepsilon_0 \tilde{\chi}_{\mu\kappa\lambda}^{(2)} \tilde{E}_{1\kappa} \tilde{E}_{2\lambda} \quad (1.48)$$

à partir de quoi on déduit la transformation de chaque élément du tenseur  $\chi^{(2)}$  :

$$\tilde{\chi}_{\mu\kappa\lambda}^{(2)} = \sum_{m,k,l} T_{\mu m} T_{\mu m} T_{\mu m} \chi_{mkl}^{(2)}. \quad (1.49)$$

Lorsqu'un matériau est invariant par la transformation  $T$ , on a nécessairement  $\chi^{(2)} = \tilde{\chi}^{(2)}$ , d'où l'on peut déduire de nombreuses relations (annulation de composantes, composantes égales...) qui simplifie l'expression finale du tenseur  $\chi^{(2)}$  pour les différentes classes de symétrie des cristaux. Ainsi, pour un cristal de BBO, de symétrie  $3m$ , on a 11 éléments non nuls dont seulement 5 sont indépendants. Le lecteur intéressé peut consulter par exemple Boyd [4] ou Butcher et Cotter [5].

### A3. Champ local

Le champ électrique que ressent une particule dans un milieu dense est différent du champ macroscopique appliqué, car à ce dernier se rajoutent les champs électriques dus aux autres particules : c'est le problème du **champ local**. Notre but ici n'est pas de calculer ce champ local, mais de voir comment ce champ local s'introduit dans les relations que nous avons définies dans ce chapitre.

Dans le cadre de la théorie de Lorentz-Lorenz, on peut calculer le champ local agissant sur une particule par la relation suivante [6] :

$$E_{loc} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0}, \quad (1.50)$$

où  $E$  est le champ appliqué et  $P$  la polarisation induite par ce champ. On peut également introduire le facteur de champ local  $f$  défini par  $E_{loc} = fE$  dont on donnera l'expression par la suite.

Considérons tout d'abord le cas linéaire. Au niveau microscopique (c'est-à-dire d'une particule individuelle), la réponse est caractérisée par la **polarisabilité**  $\alpha$  qui permet d'exprimer le dipôle apparaissant sur la particule en fonction du champ local  $p = \alpha E_{loc}$ . C'est généralement cette polarisabilité que

l'on peut calculer par des modèles simples ou par des calculs théoriques plus complexes. Cependant, au niveau macroscopique (c'est-à-dire le milieu dans son ensemble), on préfère définir la susceptibilité  $P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E$  que l'on relie à la constante diélectrique du milieu  $\varepsilon_r$ . On peut exprimer la susceptibilité en fonction de la polarisabilité par

$$\chi^{(1)} = \frac{Nf\alpha}{\varepsilon_0}. \quad (1.51)$$

À partir des deux équations (1.50) et (1.51), on obtient facilement que  $f = 1 + \chi/3$  que l'on peut réécrire comme

$$f = \frac{\varepsilon_r + 2}{3}. \quad (1.52)$$

C'est cette expression du champ local qui est la plus couramment utilisée. Voyons maintenant comment cette correction de champ local intervient en optique non linéaire. Considérons le cas de la somme de fréquences  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Au niveau microscopique, la réponse est donnée par l'**hyperpolarisabilité**  $\beta(\omega_1, \omega_2)$  qui est responsable de l'apparition dans le milieu d'un dipôle non linéaire oscillant à la fréquence  $\omega_3$ . La polarisation totale à  $\omega_3$  est alors

$$P(\omega_3) = N\alpha(\omega_3)E_{loc}(\omega_3) + N\beta(\omega_1, \omega_2)E_{loc}(\omega_1)E_{loc}(\omega_2) \quad (1.53)$$

que l'on peut réécrire, en introduisant l'équation (1.50)

$$P(\omega_3) \left[ 1 - \frac{N\alpha(\omega_3)}{3\varepsilon_0} \right] = N\alpha(\omega_3)E(\omega_3) + N\beta(\omega_1, \omega_2)f(\omega_1)f(\omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2). \quad (1.54)$$

On peut vérifier que le terme de gauche est égal à  $P(\omega_3)/f(\omega_3)$  et on a alors

$$P(\omega_3) = Nf(\omega_3)\alpha(\omega_3)E(\omega_3) + N\beta(\omega_1, \omega_2)f(\omega_3)f(\omega_1)f(\omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2). \quad (1.55)$$

Le premier terme de droite redonne la relation (1.51) tandis que le deuxième terme permet d'obtenir la relation entre la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre et l'hyperpolarisabilité

$$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \frac{N}{\varepsilon_0}f(\omega_3)f(\omega_1)f(\omega_2)\beta(\omega_1, \omega_2). \quad (1.56)$$

On voit donc que le facteur de champ local intervient aux trois fréquences en jeu,  $\omega_3$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , les deux derniers facteurs correspondant à l'excitation du dipôle non linéaire tandis que le premier est relié à l'influence des dipôles environnants créés à  $\omega_3$  sur le dipôle qu'on étudie. Au troisième ordre, on aura une relation équivalente reliant la susceptibilité  $\chi^{(3)}$  à l'hyperpolarisabilité de second ordre  $\gamma$

$$\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{N}{\varepsilon_0}f(\omega_4)f(\omega_1)f(\omega_2)f(\omega_3)\gamma(\omega_1, \omega_2, \omega_3). \quad (1.57)$$

En général, la correction de champ local ne modifie pas fondamentalement les processus et les paramètres  $f$  sont de l'ordre de l'unité. Ils sont néanmoins importants lorsqu'on veut obtenir des mesures quantitatives des susceptibilités non linéaires. Il existe également des cas où on profite d'une exaltation du champ local pour augmenter les effets non linéaires, comme avec la résonance plasma de surface ou les effets de pointe dans les métaux. Dans la suite de ce livre, nous ne reparlerons plus de ces effets de champ local, mais il est important d'être conscient de leur existence.

## Problèmes

### 1.1 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre dans un milieu isotrope

Un milieu isotrope est invariant par toute rotation autour de tout axe.

- 1) Montrer que toutes les composantes  $\chi_{iiji}^{(3)}$  sont nulles dès que  $i \neq j$ .
- 2) Soit  $Oxyz$  le repère de référence et  $Ox'y'z'$  le repère après une rotation d'angle  $\theta$  autour de l'axe  $Oz$ . En utilisant l'extension de la formule (1.49) au troisième ordre, exprimer  $\tilde{\chi}_{x'x'x'x'}^{(3)}$  en fonction des composantes dans le repère  $Oxyz$ . En déduire que dans un milieu isotrope

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)}.$$

### 1.2 Symétrie de Kleinman

On considère le processus de somme de fréquences  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Soit  $I_p$  l'intensité du faisceau  $p$  ( $p = 1, 2, 3$ ).

- 1) Exprimer  $\frac{dI_p}{dz}$  pour  $p = 1, 2, 3$ .
- 2) On suppose que le milieu est sans pertes pour les trois ondes. Montrer qu'une condition suffisante est

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \chi_{jik}^{(2)}(-\omega_1; \omega_3, -\omega_2) = \chi_{kij}^{(2)}(-\omega_2; \omega_3, -\omega_1)$$

### 1.3 Effets du second ordre dans un liquide molécules chirales

On s'intéresse aux effets d'optique non linéaire du deuxième ordre qui peuvent se produire dans un liquide isotrope.

- 1) Soit  $\underline{\underline{\chi}}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$  le tenseur « susceptibilité » du milieu.
  - a) Quel est le rang de ce tenseur ?
  - b) Si les molécules qui composent le liquide sont centrosymétriques, que peut-on dire de ce tenseur ?

- 2) On suppose maintenant que les molécules qui composent le liquide sont chirales, ce qui implique que ces molécules ne sont pas centrosymétriques. Dans ce cas, les seules composantes non nulles du tenseur sont :

$$\chi_{xyz}^{(2)} = \chi_{yzx}^{(2)} = \chi_{zxy}^{(2)} = -\chi_{xzy}^{(2)} = -\chi_{zyx}^{(2)} = -\chi_{yxz}^{(2)} \equiv \chi^{(2)}$$

- a) Les règles générales de symétrie des susceptibilités non linéaires du deuxième ordre impliquent que  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_2, \omega_1)$ . Que peut-on en conclure pour la génération de second harmonique dans un liquide de molécules chirales ?
- b) On envoie sur l'échantillon deux ondes électromagnétiques  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$  de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Montrer que la polarisation du deuxième ordre oscillant à  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  s'écrit :

$$\vec{P}(\omega_3) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1 \times \vec{E}_2.$$

- c) Pourquoi ne peut-on pas avoir de génération à la fréquence  $\omega_3$  si  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$  sont deux ondes planes qui se propagent selon la même direction ?
- d) Quelle géométrie et quelles polarisations sont possibles pour les faisceaux  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$  pour qu'il y ait génération d'un faisceau à la fréquence  $\omega_3$  ?

## Bibliographie

- [1] K. Ames, dir. *Optics: Ultrashort and ultraintense laser science* (Clanrye International, 2015).
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Generation of optical harmonics*, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).
- [3] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics* (W.A. Benjamin, New York, 1965).
- [4] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics - Third edition* (Academic Press, Amsterdam, 2008).
- [5] P. N. Butcher, D. Cotter, *The elements of nonlinear optics* (Cambridge University Press, 1990).
- [6] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics, third edition* (Wiley, 1999).

# Chapitre 2

## Équation de propagation non linéaire

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des équations de propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu non linéaire. Comment l'apparition d'une polarisation non linéaire modifie-t-elle la propagation de l'onde ? Comment rendre compte des ondes réémises par une polarisation non linéaire harmonique créée par un faisceau fondamental ? Ce chapitre donne quelques résultats généraux concernant ces problèmes et les équations de propagation obtenues permettront de résoudre les problèmes d'optique non linéaire pour des faisceaux continus. L'aspect particulier des impulsions lumineuses sera traité en détail dans le chapitre 7.

### 2.1 Équation de propagation linéaire

Un aspect important du traitement des ondes électromagnétiques est donné par l'**équation de propagation** qui régit l'évolution des ondes lorsqu'elles se propagent dans le vide ou dans un milieu matériel. Le point de départ en est ici encore les équations de Maxwell (écrites ici dans un milieu non métallique, non magnétique)

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}.\end{aligned}\tag{2.1}$$

De ces équations, on tire

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\mu_0 \frac{\partial \nabla \times \mathbf{H}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}\tag{2.2}$$

qu'on peut réécrire

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}\tag{2.3}$$

qui est la forme générale de l'équation de propagation.

### 2.1.1 Onde plane dans un milieu isotrope

Le cas le plus simple est celui d'une onde plane dans un milieu isotrope. En effet, lorsque le milieu est isotrope, la constante diélectrique  $\varepsilon_r$  est un nombre complexe, ce qui signifie que le vecteur polarisation est directement proportionnel au champ électrique. Pour une onde plane se propageant dans la direction  $\mathbf{k}$ , de polarisation  $\hat{\mathbf{e}}$ ,  $\mathbf{E} = \hat{\mathbf{e}} A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c$  et l'équation (2.3) devient

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}) = -k^2 \hat{\mathbf{e}} + (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}}) \mathbf{k} = -\varepsilon_r \frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{e}} \quad (2.4)$$

dont on obtient deux informations importantes. D'une part,  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}} = 0$ , c'est-à-dire que l'onde est **transverse** : le champ électrique oscille dans un plan perpendiculaire à la propagation ; d'autre part, en définissant l'indice de réfraction  $n^2 = \varepsilon_r$ , on obtient la **relation de dispersion**

$$k = n \frac{\omega}{c}. \quad (2.5)$$

### 2.1.2 Onde plane dans un milieu anisotrope

Dans le cas anisotrope, la constante diélectrique n'est plus un nombre mais devient un tenseur de rang 2 qui relie les trois composantes de la polarisation aux trois composantes du champ électrique. L'équation de propagation pour une onde plane devient

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}) - \varepsilon_r \frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{e}} = 0 \quad (2.6)$$

qui n'a plus de solution immédiate. On rentre dans le domaine de l'**optique anisotrope** qui décrit en particulier la propagation des ondes planes dans les cristaux et dont on verra par la suite qu'elle joue un rôle très important en optique non linéaire. Nous donnons ici un rapide traitement de l'optique anisotrope. Pour un traitement complet, voir [1].

Le tenseur « constante diélectrique » s'écrit de façon générale

$$\varepsilon_r = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

et dépend donc en général de trois constantes diélectriques. Ce cas général est assez complexe et nous traiterons en détail le cas plus simple des **cristaux uniaxes** pour lesquels on a  $\varepsilon_x = \varepsilon_y \equiv \varepsilon_{\perp}$  et  $\varepsilon_z \equiv \varepsilon_{\parallel}$  : le matériau a un axe privilégié  $Oz$  et est isotrope dans un plan  $Oxy$  perpendiculaire à cet « axe optique ». Soit un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  choisi dans le plan  $Oyz$ , défini par l'angle  $\theta$  qu'il fait avec l'axe  $Oz$  (figure 2.1)

$$\mathbf{k} = k_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

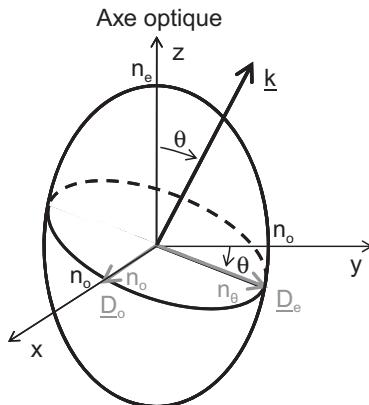


FIG. 2.1 – Représentation des deux directions de polarisation  $\mathbf{D}_o$  et  $\mathbf{D}_e$  et des indices de réfraction correspondants. Le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est dans le plan  $Oyz$  et fait un angle  $\theta$  avec l'axe optique du cristal.

L'équation (2.6) devient alors

$$-k^2 e_x + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\perp} e_x = 0 \quad (2.9)$$

$$(\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}}) k \sin \theta - k^2 e_y + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\perp} e_y = 0 \quad (2.10)$$

$$(\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}}) k \cos \theta - k^2 e_z + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel} e_z = 0. \quad (2.11)$$

Ce système d'équations admet deux solutions :

- $k = n_o \frac{\omega}{c}$  et  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}} = 0$  : il s'agit d'une solution similaire au cas isotrope, qui est adaptée au cas où la polarisation de l'onde est perpendiculaire à l'axe optique. On appelle cette onde l'**onde ordinaire**.  $n_o^2 = \varepsilon_{\perp}$  est l'indice ordinaire ;
- $k = n_{\theta} \frac{\omega}{c}$  et  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}} \neq 0$  : dans ce cas, la polarisation a une composante longitudinale, c'est-à-dire selon l'axe  $Oz$ . On appelle cette onde l'**onde extraordinaire**. L'indice de réfraction de cette onde dépend de l'angle  $\theta$ , de l'indice ordinaire  $n_o$  et de l'indice extraordinaire défini par  $n_{\theta}^2 = \varepsilon_{\parallel}$  selon la relation

$$\boxed{\frac{1}{n_{\theta}^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}}. \quad (2.12)$$

Une propriété remarquable de l'onde extraordinaire est que le champ électrique n'est plus perpendiculaire au vecteur d'onde. En revanche, la relation  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = 0$  reste valable : le vecteur déplacement électrique reste perpendiculaire au vecteur  $\mathbf{k}$  (figure 2.2). La conséquence principale de cet effet est que le vecteur de Poynting n'est plus orienté selon  $\mathbf{k}$  : l'énergie ne se propage plus comme

la phase. Ainsi, une onde polarisée de façon quelconque verra se séparer sa composante ordinaire qui se propage selon  $\mathbf{k}$  de sa composante extraordinaire qui se propage avec un angle par rapport à  $\mathbf{k}$  : il s'agit de la double réfraction, caractéristique de ces milieux qu'on appelle **biréfringents**. L'angle entre les deux faisceaux,  $\alpha$ , appelé angle de double réfraction (« *walk-off* » en anglais), est défini par la relation suivante

$$\operatorname{tg} \alpha = n_\theta^2 \left( \frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right) \frac{\sin 2\theta}{2}. \quad (2.13)$$

Dans le cas le plus général, les trois directions de l'espace sont différentes et il y a trois indices de réfraction différents [1]. Les cristaux présentent dans ce cas deux axes optiques : on appelle ces milieux **biaxes**.

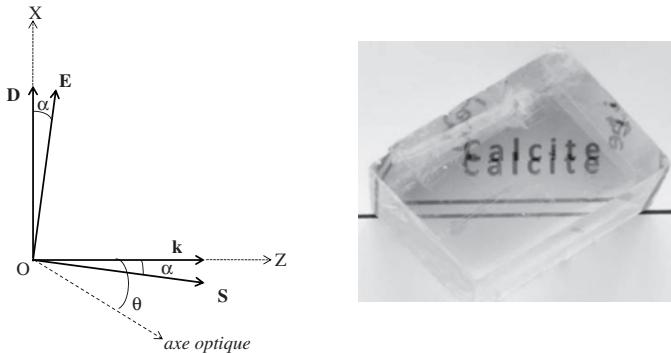


FIG. 2.2 – Représentation des vecteurs caractérisant l'onde lumineuse dans le repère du laboratoire  $OXYZ$  : le champ électrique  $\mathbf{E}$  et le vecteur de Poynting  $\mathbf{S}$  font un angle  $\alpha$ , appelé angle de double réfraction, avec le déplacement électrique  $\mathbf{D}$  et le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  respectivement. © Droits réservés.

Nous verrons dans la suite que l'utilisation de la biréfringence des cristaux non linéaires joue un rôle très important pour les processus non linéaires du second ordre.

### 2.1.3 Ondes non planes

Dans les expressions précédentes, nous avons supposé que les ondes étaient planes, c'est-à-dire qu'elles étaient uniformes dans tout le plan perpendiculaire à la direction de propagation. Il ne peut s'agir que d'une approximation et, en réalité, l'extension spatiale d'un faisceau est finie et la répartition de lumière dans un plan transverse est non uniforme. L'équation de propagation dans le vide fait alors intervenir les gradients du champ électrique dans les

directions transverses, noté  $\Delta_{\perp}$ , responsables des phénomènes de diffraction de la lumière :

$$\Delta_{\perp} A + 2ik \frac{\partial A}{\partial z} = 0. \quad (2.14)$$

Une solution générale de l'équation est donnée par les **faisceaux Gaussiens** [2] dont nous rappelons ici la structure<sup>1</sup>

$$E(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A}{w(z)} \exp \left\{ -\frac{x^2 + y^2}{w^2(z)} \right\} \exp \left\{ ik \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} \right\} \exp i(kz - \omega t - \varphi(z)). \quad (2.15)$$

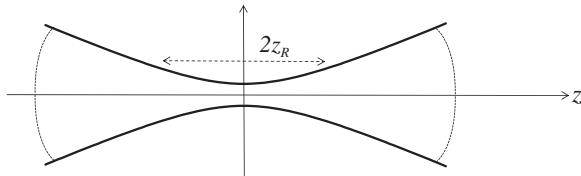


FIG. 2.3 – Représentation d'un faisceau gaussien. La dimension transverse minimale est appelée le col du faisceau. Après propagation sur une longueur de Rayleigh, la surface du faisceau a été doublée.

Le profil d'un tel faisceau est représenté sur la figure 2.3. Le point  $z = 0$  correspond à la taille minimum du faisceau, le col (*waist* en anglais :  $w_0$ ). En ce point, la surface d'onde est un plan. Lorsqu'on s'éloigne du col, la taille du faisceau change selon

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left( \frac{z}{z_R} \right)^2} \quad (2.16)$$

tandis que la surface d'onde se courbe, jusqu'à approcher une onde sphérique à grande distance

$$R(z) = z + \frac{z_R^2}{z}. \quad (2.17)$$

La taille caractéristique de focalisation du faisceau est donnée par la **longueur de Rayleigh**  $z_R$  : c'est la longueur de propagation nécessaire pour doubler la surface du faisceau

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (2.18)$$

Le terme de phase  $\varphi(z) = \arctg \frac{z}{z_R}$  est appelé **phase de Gouy**. Nous verrons qu'il jouera un rôle important lors de la génération d'harmoniques par des faisceaux focalisés.

<sup>1</sup> Avec cette normalisation, on a  $\iint |E(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy = |A|^2$ .

## 2.2 Équation de propagation non linéaire

Nous nous placerons ici dans le cas d'une onde plane monochromatique dans un milieu homogène. Le champ électrique s'écrit alors

$$\mathbf{E}(z, t) = \hat{\mathbf{e}} A(z, t) e^{i(kz - \omega t)} + c.c. \quad (2.19)$$

Dans ce cas,  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$  et l'équation (2.3) se réduit à

$$\Delta \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (2.20)$$

Le membre de gauche s'écrit (en omettant les variables  $z$  et  $t$  dans  $A$ )

$$\Delta \mathbf{E} = \hat{\mathbf{e}} \left[ \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} + 2ik \frac{\partial A}{\partial z} - k^2 A \right] e^{i(kz - \omega t)} + c.c. \quad (2.21)$$

À ce stade, nous allons invoquer l'**approximation de l'enveloppe lentement variable**<sup>2</sup> : si l'enveloppe  $A$  varie lentement quand  $z$  varie d'une longueur d'onde  $\lambda$ , on a  $\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \ll k \frac{\partial A}{\partial z}$  et on peut négliger le premier terme du crochet. Par ailleurs, en séparant dans la polarisation la partie linéaire  $\mathbf{P}^L$  et la partie non linéaire  $\mathbf{P}^{NL}$ , le déplacement électrique  $\mathbf{D}$  s'écrit

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} + \mathbf{P}^{NL}. \quad (2.22)$$

Écrivons la polarisation non linéaire sous la forme

$$\mathbf{P}^{NL} = \mathbf{P}^{NLS} e^{i(k_\Sigma z - \omega t)} + c.c. \quad (2.23)$$

Dans cette équation,  $\mathbf{P}^{NL}$  est la polarisation qui oscille à la fréquence  $\omega$ , identique à celle du champ électromagnétique dont on cherche l'évolution. En effet, seule une polarisation à  $\omega$  peut interagir avec un champ de fréquence  $\omega$ . En revanche, rien ne fixe le vecteur d'onde de la polarisation à  $k$  ! Bien au contraire, le vecteur d'onde de la polarisation est imposé par le phénomène non linéaire considéré. Par exemple dans le cas de la génération de second harmonique où la polarisation non linéaire est créée par le carré du champ électrique, son vecteur d'onde est égal à  $2k$ .  $k_\Sigma$  dénote ainsi le vecteur d'onde de la polarisation d'une façon générique et dépend du processus étudié.

L'insertion des équations (2.21) et (2.22) dans l'équation (2.20) donne alors

$$2ik \frac{\partial A}{\partial z} - k^2 A = -\varepsilon_r \frac{\omega^2}{c^2} A - \mu_0 \omega^2 \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}^{NLS} e^{i(k_\Sigma - k)z}. \quad (2.24)$$

Vu que  $k^2 = -\varepsilon_r \frac{\omega^2}{c^2}$ , cette équation se réduit à

$$\frac{\partial A}{\partial z} = i \frac{\omega}{2\varepsilon_0 n c} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}^{NLS} e^{i\Delta kz}$$

(2.25)

<sup>2</sup> SVEA (*slow varying envelope approximation*) en anglais.

où nous avons posé  $\Delta k = k_\Sigma - k$ . Cette équation est l'équation de propagation non linéaire dans sa forme la plus simple. Elle est néanmoins bien adaptée à de nombreux problèmes que nous traiterons par la suite pour des faisceaux continus. En revanche, cette équation devra être complétée si on travaille avec des impulsions courtes. Ce cas sera traité en détail dans le chapitre 7.

L'annexe à la fin du chapitre présente par ailleurs des écritures plus élaborées de cette équation lorsqu'on prend en compte la biréfringence. Les effets de l'absorption sont également abordés dans le problème 2.1.

## 2.3 Mélange à trois ondes : relations de Manley-Rowe

Nous allons dans cette partie examiner un cas particulier de mélange à trois ondes où deux ondes de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  créent une troisième onde de fréquence  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  par l'intermédiaire d'un milieu possédant une susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)}$  non nulle. Cet effet s'appelle la **génération de fréquence somme** (on utilise fréquemment l'acronyme anglais SFG : *Sum-Frequency Generation*).

Nous considérons ici des ondes planes se propageant dans la direction  $z$  en régime stationnaire. Chaque champ électromagnétique est noté

$$\mathbf{E}_j(z, t) = \hat{\mathbf{e}}_j A_j(z) e^{i(k_j z - \omega_j t)} + c.c \quad (2.26)$$

où l'indice  $j$  peut prendre les valeurs 1, 2 ou 3.

Considérons tout d'abord le processus de sommes de fréquences. L'interaction des champs 1 et 2 crée une polarisation oscillant à la fréquence  $\omega_3$  qui s'écrit

$$\mathbf{P}_3^{NL}(z, t) = 2\epsilon_0 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) : \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_2 A_1(z) A_2(z) e^{i((k_1 + k_2)z - \omega_3 t)} + c.c \quad (2.27)$$

qui va venir « alimenter » l'onde 3. Il ne s'agit cependant pas du seul effet non linéaire pertinent. En effet, parallèlement à cet effet, on peut avoir une **génération de fréquence différence** (DFG : *difference-frequency generation*) qui recrée un rayonnement à la fréquence  $\omega_1$  (*resp.*  $\omega_2$ ) à partir de  $\omega_3 - \omega_2$  (*resp.*  $\omega_3 - \omega_1$ ). La polarisation non linéaire correspondante pour  $\omega_1$  s'écrit

$$\mathbf{P}_1^{NL}(z, t) = 2\epsilon_0 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega_1; \omega_3, -\omega_2) : \hat{\mathbf{e}}_3 \hat{\mathbf{e}}_2 A_3(z) A_2^*(z) e^{i((k_3 - k_2)z - \omega_1 t)} + c.c \quad (2.28)$$

et on a une expression identique pour  $\omega_2$  en interchangeant les indices 1 et 2. En insérant ces expressions des polarisations non linéaires dans

l'équation (2.25), on obtient un système de trois équations de propagation couplées :

$$\frac{\partial A_1(z)}{\partial z} = -\frac{\omega_1}{n_1 c} \hat{\mathbf{e}}_1 \cdot \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega_1; \omega_3, -\omega_2) : \hat{\mathbf{e}}_3 \hat{\mathbf{e}}_2 A_3(z) A_2^*(z) e^{-i\Delta kz} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial A_2(z)}{\partial z} = -\frac{\omega_2}{n_2 c} \hat{\mathbf{e}}_2 \cdot \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega_2; \omega_3, -\omega_1) : \hat{\mathbf{e}}_3 \hat{\mathbf{e}}_1 A_3(z) A_1^*(z) e^{-i\Delta kz} \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial A_3(z)}{\partial z} = -\frac{\omega_3}{n_3 c} \hat{\mathbf{e}}_3 \cdot \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) : \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_2 A_1(z) A_2(z) e^{i\Delta kz} \quad (2.31)$$

où on a défini le **désaccord de phase**  $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$ .

On peut voir dans les équations précédentes que ce sont différentes composantes du tenseur  $\underline{\underline{\chi}}^{(2)}$  qui interviennent. Cependant, lorsqu'on est dans un régime non résonnant, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'absorption (ce qui est toujours le cas expérimentalement), on peut utiliser la symétrie introduite au chapitre précédent (voir le problème I.2) et définir une susceptibilité d'ordre 2 effective

$$\chi_{eff}^{(2)} = \hat{\mathbf{e}}_1 \cdot \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega_1; \omega_3, -\omega_2) : \hat{\mathbf{e}}_3 \hat{\mathbf{e}}_2 \quad (2.32)$$

$$= \hat{\mathbf{e}}_2 \cdot \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega_2; \omega_3, -\omega_1) : \hat{\mathbf{e}}_3 \hat{\mathbf{e}}_1 \quad (2.33)$$

$$= \hat{\mathbf{e}}_3 \cdot \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) : \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_2. \quad (2.34)$$

La résolution de ces équations n'est pas immédiate et on en reparlera dans les chapitres suivants. Intéressons-nous cependant à l'évolution de l'intensité de ces trois faisceaux au cours de la propagation. Rappelons que l'intensité du faisceau  $j$  s'écrit  $I_j(z) = 2\varepsilon_0 n_j c |A_j(z)|^2$  et donc que  $\frac{dI_j(z)}{dz} = 2\varepsilon_0 n_j c \left[ A_j \frac{dA_j^*}{dz} + A_j^* \frac{dA_j}{dz} \right]$ . On peut aisément calculer ces expressions à partir des équations précédentes et on obtient alors deux informations intéressantes. D'une part, on a

$$\boxed{\frac{d}{dz} (I_1 + I_2 + I_3) = 0} \quad (2.35)$$

ce qui correspond à la **conservation de l'énergie**. Ce résultat n'est pas vraiment surprenant, mais il est néanmoins important de souligner un point : aucune énergie n'est déposée dans le milieu non linéaire. Toute l'énergie contenue dans les faisceaux incidents reste sous forme d'énergie lumineuse et il ne peut y avoir transfert d'énergie qu'entre les différentes ondes. Le milieu non linéaire n'en est pas moins indispensable, c'est par son intermédiaire que les ondes peuvent échanger de l'énergie. D'autre part, on peut vérifier que

$$\boxed{\frac{d}{dz} \left( \frac{I_1}{\hbar\omega_1} \right) = \frac{d}{dz} \left( \frac{I_2}{\hbar\omega_2} \right) = -\frac{d}{dz} \left( \frac{I_3}{\hbar\omega_3} \right).} \quad (2.36)$$

Cette relation peut se traduire par une relation sur le **nombre de photons**. En effet la quantité  $N_j = \frac{I_j}{\hbar\omega_j}$  peut être assimilée au flux de photons dans

le faisceau  $j$ . Notons cependant que dans le cadre semi-classique de ce livre, nous n'introduisons pas la quantification du champ électromagnétique (sauf à la fin du chapitre 4), mais cette relation nous permet d'utiliser cette notion de photon pour mieux comprendre les processus d'optique non linéaire : lors du mélange à trois ondes, deux photons de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$  disparaissent pour créer un photon de fréquence  $\omega_3$  ou réciproquement, un photon  $\omega_3$  disparaît pour créer deux photons  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Ainsi pour chaque photon  $\omega_3$  qui apparaît (*resp.* disparaît), un photon  $\omega_1$  et un photon  $\omega_2$  disparaissent (*resp.* apparaissent) simultanément. Cette importante relation porte le nom de **relation de Manley-Rowe**. Elle a été établie par Manley et Rowe dès 1956 [3]. Elle permet de représenter les processus non linéaires par les schémas ci-dessous.

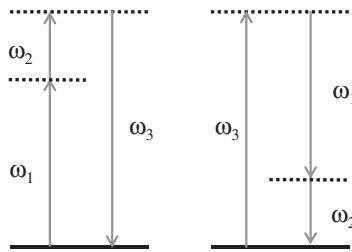


FIG. 2.4 – Diagramme représentant la génération de fréquence somme (SFG) et la génération de fréquence différence (DFG) en termes de photons. Notez que les traits en pointillés ne correspondent pas nécessairement à des niveaux d'énergie réels : on parle alors de transitions « virtuelles ».

## Annexe

### Équation de propagation non linéaire dans un milieu biréfringent

Nous allons dans cette section montrer comment l'équation de propagation non linéaire (équation (2.25)) est modifiée lorsqu'on prend en compte la biréfringence des matériaux. Si l'onde est polarisée selon la direction ordinaire, rien ne change. En revanche, comme nous l'avons vu dans la section 2.1.2, dans un milieu biréfringent, le champ électrique de l'onde polarisée extraordinaire n'est plus perpendiculaire au vecteur d'onde, mais fait un angle  $\alpha$  avec la direction du vecteur  $\mathbf{D}$  (figure 2.2). Si l'on écrit  $\mathbf{E} = \hat{\mathbf{e}} A e^{ikz} + c.c$ , le vecteur polarisation a pour coordonnées dans le repère de la figure  $\hat{\mathbf{e}} = (\cos \alpha, 0, \sin \alpha)$ . L'équation de propagation (2.3) projetée sur le vecteur  $\hat{\mathbf{e}}$  peut s'écrire (avec l'équation (2.22))

$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_r \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}. \quad (2.37)$$

Dans cette équation,  $\varepsilon_r$  est la constante diélectrique « extraordinaire » :  $\varepsilon_r = n_\theta^2$ .

Dans l'approximation de l'enveloppe lentement variable qui permet de négliger les dérivées secondes de  $A$ , le premier terme se calcule comme

$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \left( -2ik \frac{\partial A}{\partial z} \cos^2 \alpha + 2ik \frac{\partial A}{\partial x} \sin \alpha \cos \alpha + k^2 A \cos^2 \alpha \right) e^{ikz}. \quad (2.38)$$

Avec l'aide de la relation de dispersion (équation (2.6)) qui se réduit à  $\varepsilon_r \frac{\omega^2}{c^2} = k^2 \cos^2 \alpha$ , le deuxième terme est simplement  $-k^2 A e^{ikz} \cos^2 \alpha$  et l'équation (2.37) devient

$$-2ik \left( \frac{\partial A}{\partial z} - \frac{\partial A}{\partial x} \operatorname{tg} \alpha \right) \cos^2 \alpha = \mu_0 \omega^2 \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}^{NL} e^{i\Delta kz} \quad (2.39)$$

ce qui nous donne l'équation de propagation non linéaire pour l'onde extraordinaire

$$\frac{\partial A}{\partial z} - \frac{\partial A}{\partial x} \operatorname{tg} \alpha = i \frac{\omega}{2\varepsilon_0 n_\theta c \cos^2 \alpha} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}^{NL} e^{i\Delta kz}. \quad (2.40)$$

## Problèmes

### 2.1 Effet paramétrique optique avec absorption

On s'intéresse ici à l'effet de l'absorption sur l'équation de propagation non linéaire. Pour tenir compte de l'absorption, on suppose que la susceptibilité linéaire s'écrit  $\chi^{(1)} = \chi' + i\chi''$ .

- 1) Exprimer l'indice de réfraction complexe  $n = n' + in''$  en fonction de  $\chi'$  et  $\chi''$ .
- 2) Montrer que l'équation (2.25) devient

$$\frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\alpha}{2} A = i \frac{\omega}{2\varepsilon_0 n c} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}^{NL} e^{i\Delta kz}.$$

Exprimez le coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de  $n''$ .

- 3) On considère un cristal non linéaire (susceptibilité  $\chi^{(2)}$ ) absorbant. Ce milieu est en interaction avec deux ondes d'amplitudes  $A_2$  et  $A_3$  et de fréquences  $\omega_2$  et  $\omega_3$ , respectivement. On s'intéresse à la génération en régime stationnaire d'une onde d'amplitude  $A_1$  et de fréquence  $\omega_1 = \omega_3 - \omega_2$ . On suppose que les susceptibilités ne dépendent pas de la fréquence.
  - a) Écrire les équations d'évolution de  $A_1$  et  $A_2$ .
  - b) Résoudre ces équations avec les conditions initiales  $A_1(0) = 0$  et  $A_2(0)$  donné en supposant que  $A_3$  reste constante. On posera  $g_0 = \chi^{(2)} A_3 \sqrt{\frac{\omega_1 \omega_2}{n_1 n_2 c^2}}$  où  $n_{1,2}$  sont les indices de réfraction. [On pourra

écrire les solutions sous la forme  $A_j(z) = \sqrt{\frac{\omega_j}{n_j}} a_j e^{(s+i\Delta k/2)z}$  ( $j = 1, 2$ ) et chercher les valeurs possibles de  $s$ .]

- c) Montrer que l'amplification n'est possible que si  $g_0$  dépasse une valeur que l'on calculera. En déduire l'intensité minimale de la pompe,  $I_{3,\text{seuil}}$  pour que l'amplification soit possible.

## 2.2 Instabilité de modulation

On considère une impulsion électromagnétique  $E(z, t) = A(z, \tau) e^{i(k_0 z - \omega_0 t)} + \text{c.c}$  où  $\tau$  désigne le temps dans le repère se déplaçant avec l'impulsion :  $\tau = t - z/v_g$  où  $v_g$  est la vitesse de groupe. Pour cette impulsion, l'équation de propagation s'écrit (voir chapitre 7 pour la signification des différents termes) :

$$\frac{\partial A}{\partial z} = i \frac{k_2}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial \tau^2} + i 2 \varepsilon_0 \omega_0 n_0 n_2 |A|^2 A.$$

- 1) Montrer que pour une onde plane ( $A(z, \tau) = A_0(z)$ ), le module de  $A_0$  reste constant lors de la propagation. *On supposera que cela reste vérifié dans la suite de l'exercice et on note  $I_0$  l'intensité de l'onde.*
- 2) Durant la propagation, de nouvelles ondes électromagnétiques ayant des fréquences légèrement différentes peuvent apparaître (voir chapitre 6) et on écrit l'amplitude totale du champ électrique  $A(z, \tau) = A_0(z) + A_1(z) e^{-i\delta\tau} + A_2(z) e^{+i\delta\tau}$  avec  $A_1, A_2 \ll A_0$ .

Montrer que les équations de propagation pour  $A_1(z)$  et  $A_2(z)$  s'écrivent (en ne gardant que les termes d'ordre 1 en  $A_1$  et  $A_2$ )

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} = i(2\gamma - \kappa) A_1 + i\gamma A_2^* e^{i2\gamma z} \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial A_2^*}{\partial z} = -i(2\gamma - \kappa) A_2^* - i\gamma A_1 e^{-i2\gamma z} \quad (2.42)$$

Exprimer  $\gamma$  et  $\kappa$  en fonction de  $I_0$ .

- 3) Montrer que  $A_1$  peut connaître un gain exponentiel lors de la propagation selon les conditions (= **instabilité de modulation**). Montrer que dans le cas où il y a cette instabilité, il existe un seuil pour  $I_0$  pour l'apparition de cet effet.

## Bibliographie

- [1] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics*, 7th edition (Cambridge University Press, 1999).
- [2] C. Delsart, *Lasers et optique non linéaire* (Ellipses, Paris, 2008).
- [3] J. M. Manley, H. E. Rowe, *Some general properties of nonlinear elements - part I. General energy relations*, Proc. IRE **44**, 2904 (1956).



# Chapitre 3

## Génération de seconde harmonique

### 3.1 Introduction

La génération de seconde harmonique (souvent désignée par son acronyme anglais **SHG** : *Second-Harmonic Generation*) est l’archétype des effets non linéaires du second ordre. Il s’agit du processus qui va transformer deux photons de fréquence  $\omega$  en un photon de fréquence  $2\omega$ . C’est un cas particulier du mélange à trois ondes considéré à la fin du chapitre précédent. La première expérience de SHG a été faite en 1961 par Franken [1]. Dans son expérience, Franken a envoyé le faisceau d’un laser à rubis, qui venait tout juste d’être inventé ( $\lambda = 694,3$  nm) sur un cristal de quartz et il a pu observer un très faible rayonnement à  $\lambda = 347,2$  nm. Le rendement de conversion ne dépassait pas quelques  $10^{-8}$ , mais cette expérience a été la première à démontrer la génération de seconde harmonique ; elle marque la **naissance de l’optique non linéaire**.

Rappelons qu’une telle expérience n’est possible que dans des cristaux soigneusement choisis car il faut un milieu non centrosymétrique pour avoir une susceptibilité du deuxième ordre non nulle. Le schéma expérimental est donné sur la figure 3.1.

Le faisceau incident à la fréquence  $\omega$  est appelé le faisceau **fondamental**, celui à  $2\omega$  est appelé faisceau **harmonique**. Les deux faisceaux se propagent selon la direction  $z$  et traversent un cristal d’épaisseur  $L$ . On suppose qu’il n’y a pas de faisceau harmonique envoyé à l’entrée du cristal. Le faisceau fondamental s’écrit

$$\mathbf{E}_1(z, t) = \hat{\mathbf{e}}_1 A_1(z, t) e^{i(k_1 z - \omega t)} + c.c \quad (3.1)$$

et le faisceau harmonique s’écrit

$$\mathbf{E}_2(z, t) = \hat{\mathbf{e}}_2 A_2(z, t) e^{i(k_2 z - 2\omega t)} + c.c. \quad (3.2)$$

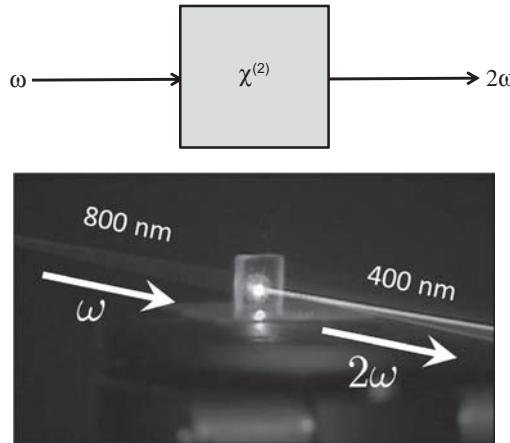


FIG. 3.1 – Schéma de principe d'une expérience de génération de seconde harmonique. La photo représente le doublage d'une impulsion de longueur d'onde 800 nm (peu visible sur la photo) dans un cristal de BBO, résultant en un faisceau à 400 nm bien visible (© V. Kemlin).

### 3.2 SHG en régime paramétrique

Plaçons-nous tout d'abord en **régime paramétrique** : on suppose que le rendement de conversion de la SHG est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger la variation du faisceau fondamental. L'amplitude du fondamental  $A_1$  est donc indépendante de  $z$ . On cherche à décrire la croissance du faisceau harmonique au cours de la propagation dans le cristal. L'équation de propagation que nous avons introduite dans le chapitre précédent (équation (2.25)) s'écrit ici

$$\frac{dA_2(z)}{dz} = i \frac{\omega}{n_2 c} \chi_{eff}^{(2)} A_1^2 e^{i\Delta kz} \quad (3.3)$$

où  $\Delta k = 2k_1 - k_2$  et où nous avons introduit la susceptibilité effective  $\chi_{eff}^{(2)} = \hat{\mathbf{e}}_2 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) : \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_1$ . Cette équation se résout immédiatement en prenant en compte la condition initiale  $A_2(0) = 0$

$$A_2(z) = i \frac{\omega}{n_2 c} \chi_{eff}^{(2)} A_1^2 e^{i\Delta kz/2} \frac{\sin \Delta kz/2}{\Delta k/2} \quad (3.4)$$

qui permet d'exprimer l'intensité  $I_2$  du faisceau harmonique en fonction de celle du fondamental  $I_1$

$$I_2(z) = \frac{\omega^2}{2\epsilon_0 c^3 n_1^2 n_2} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I_1^2 \left( \frac{\sin \Delta kz/2}{\Delta k/2} \right)^2. \quad (3.5)$$

Plusieurs remarques peuvent être faites sur ce résultat :

- l'intensité de l'harmonique dépend du carré de celle du fondamental : c'est la signature d'un effet non linéaire d'ordre 2. Cette caractéristique est fréquemment utilisée expérimentalement. Lorsqu'on a affaire à un processus indéterminé, en regardant la dépendance entre l'intensité produite et celle du (ou des) faisceau(x) initial (iaux), on peut en déduire l'ordre de non-linéarité optique en jeu ;
- l'intensité de l'harmonique dépend bien évidemment de la susceptibilité non linéaire. Cependant, le paramètre qui intervient en réalité est la **figure de mérite**  $\frac{|\chi_{eff}^{(2)}|^2}{n_1^2 n_2}$ . Cette figure de mérite s'avère relativement constante dans les divers cristaux non linéaires : c'est une conséquence de la règle de Miller (voir chapitre 1).

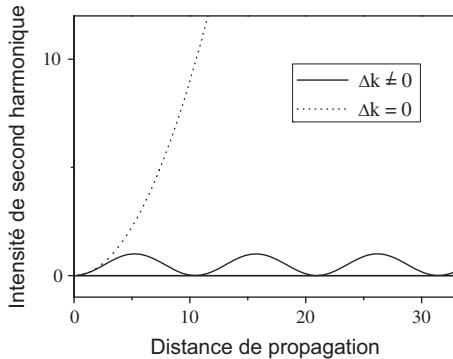


FIG. 3.2 – Intensité SHG en fonction de la distance de propagation dans le cristal non linéaire. La courbe en trait plein est pour  $\Delta k \neq 0$ ; celle en pointillés pour  $\Delta k = 0$ .

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de  $I_2$  au cours de la propagation. Deux cas sont à considérer :  $\Delta k \neq 0$  et  $\Delta k = 0$ . Si  $\Delta k \neq 0$ ,  $I_2(z)$  varie comme  $\sin^2 \Delta kz/2$ . La courbe correspondante est tracée sur la figure 3.2 : l'évolution de  $I_2$  varie périodiquement au cours de la propagation. Le signal harmonique atteint une valeur maximale pour une longueur  $l_c = \frac{\pi}{\Delta k}$  appelée **longueur de cohérence**. Examinons l'origine de  $\Delta k$ . Un calcul simple montre que  $\Delta k = (n_1 - n_2) \frac{2\omega}{c}$ . Ainsi,  $\Delta k$  est relié à la différence entre les indices de réfraction du matériau non linéaire mesurés à la fréquence du fondamental et à celle de l'harmonique. Dans le cas d'un matériau non absorbant, ces deux indices sont très proches, mais en réalité, ils ne sont jamais exactement identiques et en général, la longueur de cohérence n'excède pas quelques micromètres. On voit donc que, quelle que soit la longueur du cristal non linéaire, l'efficacité de la SHG ne sera pas meilleure que celle d'un cristal de quelques microns d'épaisseur, dont on peut calculer qu'elle sera extrêmement faible. Cependant, si on arrive (ainsi qu'on le verra par la suite) à obtenir  $\Delta k = 0$ , le résultat

change complètement. En effet, dans ce cas,  $\left(\frac{\sin \Delta k z/2}{\Delta k/2}\right)^2 \rightarrow z^2$  et l'intensité de l'harmonique varie comme le carré de l'épaisseur du cristal (voir figure 3.2).

On attend ainsi une intensité tendant vers l'infini si le cristal devient infiniment épais. Nous rediscuterons ce point dans la prochaine partie. Ce calcul montre l'importance d'annuler  $\Delta k$  si on veut obtenir une bonne efficacité de génération de seconde harmonique. Pour comprendre pourquoi l'influence de  $\Delta k$  est si grande, examinons la figure 3.3. On voit qu'en un point  $z$  à l'intérieur du cristal, le second harmonique va être la superposition des ondes harmoniques qui ont été créées auparavant, et qui se déplacent avec une vitesse de phase  $k_2$  et de l'onde harmonique créée en ce point par la polarisation non linéaire qui se déplace avec une vitesse de phase  $2k_1$ . Si ces deux vitesses ne sont pas les mêmes, les deux sortes d'onde se déphasent au cours de la propagation, jusqu'à interférer destructivement. Ainsi, au bout d'une longueur de cohérence, les ondes nouvellement créées vont détruire les ondes précédemment créées, générant l'oscillation de l'intensité au cours de la propagation. En revanche, si les deux vitesses sont exactement égales, toutes les ondes interfèrent constructivement et un signal macroscopique de SHG peut être généré. Ce problème est central en optique non linéaire :  $\Delta k$  est appelé le **désaccord de phase**. Lorsqu'on a  $\Delta k = 0$ , on est arrivé à un **accord de phase** parfait.

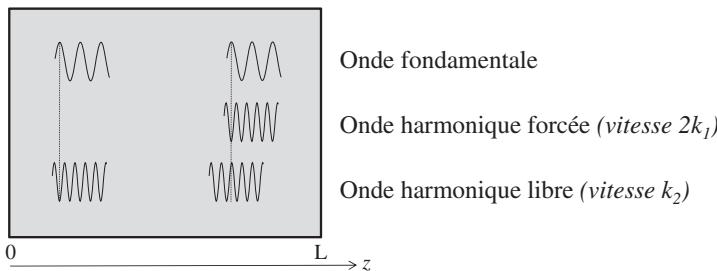


FIG. 3.3 – Accord de phase : lors de la propagation dans le cristal non linéaire, les ondes harmoniques *libre* et *forcée* se déphasent si  $\Delta k \neq 0$ .

Une manifestation du désaccord de phase s'observe dans les **franges de Maker** (figure 3.4) : lorsqu'on change l'angle  $\theta$ , on modifie l'épaisseur de l'échantillon et on observe des franges qui proviennent de la variation en  $(\sin \Delta k z/2)^2$  de l'intensité harmonique.<sup>1</sup>

### 3.3 SHG : cas général

Nous venons de voir que l'intensité du faisceau harmonique peut croître indéfiniment lorsque l'accord de phase est satisfait. Une telle divergence n'est

<sup>1</sup> L'annulation en  $\theta = 0$  provient du fait que, dans cette géométrie, la susceptibilité effective s'annule.

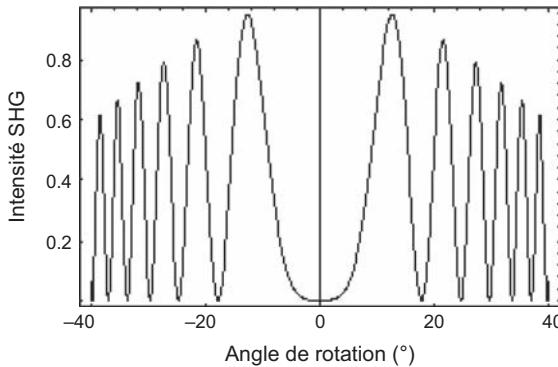


FIG. 3.4 – Franges de Maker obtenues en mesurant l'intensité du second harmonique en fonction de l'inclinaison du cristal.

bien entendu pas possible physiquement et il faut remettre en cause l'approximation paramétrique que nous avons faite dans la partie précédente. En effet, nous avons vu au chapitre 2 qu'il y avait conservation de l'intensité totale lors des processus de mélange à trois ondes en régime non résonnant. Ainsi, l'intensité qui est générée dans le faisceau harmonique est nécessairement prise au faisceau fondamental qu'on ne peut plus supposer constant. Cette diminution de l'intensité du fondamental à cause de la conversion vers l'harmonique est appelée **déplétion du fondamental**.

Si on ne suppose plus le fondamental constant lors de la propagation, il faut introduire l'équation de propagation de ce dernier, couplé au faisceau harmonique. La polarisation non linéaire associée est

$$\mathbf{P}^{(2)}(z, t) = 2\varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega; 2\omega, -\omega) : \hat{\mathbf{e}}_2 \hat{\mathbf{e}}_1 A_2(z) A_1^*(z) e^{i((k_2 - k_1)z - \omega t)} + c.c \quad (3.6)$$

qui correspond à la régénération de photons à la fréquence  $\omega$  par différence de fréquences entre un photon à  $2\omega$  et un photon à  $\omega$ .

Dans le cas où on a un accord de phase parfait ( $\Delta k = 0$ ), les équations couplées entre le fondamental et l'harmonique s'écrivent

$$\frac{dA_1(z)}{dz} = i \frac{\omega}{n_1 c} \chi_{eff}^{(2)} A_2(z) A_1^*(z) \quad (3.7)$$

$$\frac{dA_2(z)}{dz} = i \frac{\omega}{n_2 c} \chi_{eff}^{(2)} A_1^2(z) \quad (3.8)$$

avec  $\chi_{eff}^{(2)} = \hat{\mathbf{e}}_2 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) : \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 = \hat{\mathbf{e}}_1 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega; 2\omega, -\omega) : \hat{\mathbf{e}}_2 \hat{\mathbf{e}}_1^2$ . Ce système d'équations couplées peut être résolu analytiquement et nous allons maintenant en donner la solution.

<sup>2</sup> On reconnaît la symétrie générale des tenseurs dans le cas d'un milieu non absorbant (chapitre 1).

Écrivons les amplitudes complexes des champs sous la forme  $A_j = \frac{\rho_j}{\sqrt{n_j}} e^{i\varphi_j}$  où  $\rho_j$  et  $\varphi_j$  sont des fonctions réelles représentant l'amplitude et la phase de l'onde. Toutes ces quantités sont des fonctions de  $z$ , que nous n'écrivons pas pour plus de clarté. Posons de plus  $q = \frac{\omega}{c} \chi_{eff}^{(2)} \frac{1}{n_1 \sqrt{n_2}}$ . Le système d'équations (3.7-3.8) devient

$$\frac{d\rho_1}{dz} + i\rho_1 \frac{d\varphi_1}{dz} = iq\rho_1\rho_2 e^{i\Phi} \quad (3.9)$$

$$\frac{d\rho_2}{dz} + i\rho_2 \frac{d\varphi_2}{dz} = iq\rho_1^2 e^{-i\Phi} \quad (3.10)$$

où on a posé  $\Phi = \varphi_2 - 2\varphi_1$ . En séparant les parties réelles et imaginaires, il vient

$$\frac{d\rho_1}{dz} = -q\rho_1\rho_2 \sin \Phi \quad (3.11)$$

$$\frac{d\rho_2}{dz} = q\rho_1^2 \sin \Phi \quad (3.12)$$

$$\rho_1 \frac{d\Phi}{dz} = q\rho_1 (\rho_1^2 - 2\rho_2^2) \cos \Phi. \quad (3.13)$$

De ces trois équations, on peut vérifier que  $\frac{d}{dz} (\rho_1^2 \rho_2 \cos \Phi) = 0$ , ce qui implique que  $\rho_1^2 \rho_2 \cos \Phi$  est invariant lors de la propagation. Or, si l'on considère comme condition limite qu'il n'y avait pas d'harmonique à l'entrée du cristal, on obtient que cet invariant est nul en  $z = 0$  et donc qu'il reste nul pour tout  $z$ . Puisque  $\rho_1$  et  $\rho_2$  ne sont pas nuls, il est donc nécessaire que  $\cos \Phi$  soit nul pour tout  $z$ . Ce résultat montre que le faisceau harmonique est généré avec une phase précise, telle que  $\cos \Phi = 0$ , c'est-à-dire telle que  $\Phi = \frac{\pi}{2}$ <sup>3</sup>. Les équations (3.11) et (3.12) s'écrivent maintenant

$$\frac{d\rho_1}{dz} = -q\rho_1\rho_2 \quad (3.14)$$

$$\frac{d\rho_2}{dz} = q\rho_1^2 \quad (3.15)$$

d'où on tire facilement que  $\frac{d}{dz} (\rho_1^2 + \rho_2^2) = 0$ , ce qui correspond à la conservation de l'intensité totale déjà obtenue dans le cas général. De ces équations, on peut aussi obtenir la relation suivante

$$\frac{d^2}{dz^2} \left( \frac{1}{\rho_1} \right) = q^2 \frac{\rho_1^2 + \rho_2^2}{\rho_1} = q^2 \frac{\rho_1^2(o)}{\rho_1} \quad (3.16)$$

où la seconde égalité utilise la conservation de l'intensité : pour tout  $z$ ,  $\rho_1^2 + \rho_2^2 = \rho_1^2(o)$ . Cette équation s'intègre facilement et on obtient

---

<sup>3</sup> La solution  $\Phi = -\frac{\pi}{2}$  est identique à celle qu'on calcule ici.

$$\rho_1(z) = \frac{\rho_1(0)}{\cosh \frac{z}{L}} \quad (3.17)$$

$$\rho_2(z) = \rho_1(0) \tanh \frac{z}{L} \quad (3.18)$$

avec  $L = \frac{1}{q\rho_1(0)}$ . Les deux courbes correspondantes sont dessinées sur la figure 3.5. Le point le plus remarquable est la prévision théorique selon laquelle 100 % de l'intensité du fondamental peut être convertie en harmonique pour un cristal grand devant la longueur  $L$ . Ce résultat surprenant montre toute la richesse de l'optique non linéaire. Alors que, par définition, les effets non linéaires sont faibles et ne représentent mathématiquement qu'une petite correction à la réponse linéaire, leurs effets peuvent devenir extrêmement forts. C'est l'addition cohérente de tous les petits effets élémentaires qui permet cette efficacité extraordinaire.

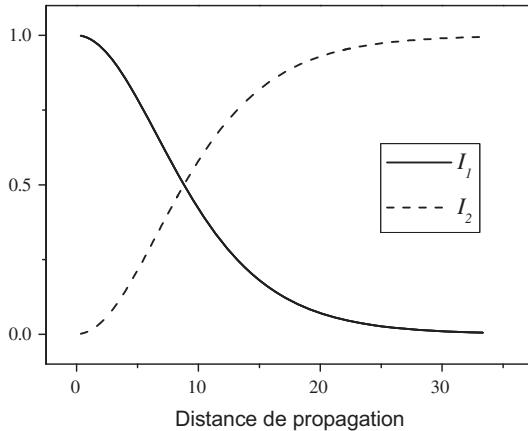


FIG. 3.5 – Évolution de l'intensité du fondamental et de l'harmonique au cours de la propagation dans le cristal non linéaire lorsque  $\Delta k = 0$ . À grande distance, la conversion du fondamental vers l'harmonique est totale.

En pratique, on n'arrive pas à de tels rendements, mais on peut atteindre des rendements de 50 % en un passage et de 85 % en cavité [2]. Plusieurs raisons expliquent cette limitation. Pour obtenir des intensités élevées tout en conservant une énergie moyenne raisonnable, on est amené à utiliser des impulsions courtes et des focalisations fortes des faisceaux lumineux. Se posent alors des problèmes de recouvrement temporel ou spatial entre le fondamental et l'harmonique au cours de la propagation dans les cristaux qui empêchent d'utiliser des cristaux très longs et limitent le rendement.

Dans le calcul qu'on vient de présenter, on a supposé qu'il n'y avait pas d'harmonique à l'entrée du cristal. Lorsqu'un faisceau harmonique est présent

à  $z = 0$ , on peut montrer que si le faisceau harmonique a la bonne phase ( $\Phi = \frac{\pi}{2}$ ), il y aura transfert total de l'énergie du fondamental vers l'harmonique. En revanche, si ce n'est pas le cas, on observera des oscillations avec transfert retour de l'harmonique vers le fondamental.

### 3.4 Notation contractée de la susceptibilité non linéaire

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'il existe une règle générale de symétrie dans le tenseur  $\chi^{(2)}$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_2, \omega_1). \quad (3.19)$$

Dans le cas de la SHG,  $\omega_1 = \omega_2$  et par conséquent, le tenseur  $\chi^{(2)}$  est invariant par permutation des deux derniers indices. On introduit alors un tenseur contracté défini par

$$d_{il} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}. \quad (3.20)$$

avec la convention suivante

|        |    |    |    |        |        |        |
|--------|----|----|----|--------|--------|--------|
| $jk :$ | 11 | 22 | 33 | 23, 32 | 31, 13 | 12, 21 |
| $l :$  | 1  | 2  | 3  | 4      | 5      | 6      |

(3.21)

Le tenseur  $d$  s'exprime donc comme une matrice  $2 \times 6$ . La symétrie de Kleinman s'écrit de façon simplifiée dans cette représentation, par exemple  $d_{14} = d_{23} = d_{36}$ ,  $d_{15} = d_{31}$ ,  $d_{16} = d_{21}$ ... Cette notation est couramment utilisée pour décrire la réponse du second ordre des cristaux non linéaires.

### 3.5 Accord de phase

On a vu précédemment qu'il était indispensable d'obtenir un accord de phase parfait, mais que cet accord n'était en général pas obtenu spontanément. Il a donc fallu trouver des moyens de forcer cet accord de phase. Deux techniques ont émergé : l'accord de phase par biréfringence et le quasi-accord de phase.

#### 3.5.1 Accord de phase par biréfringence

Ainsi qu'on l'a vu dans le chapitre 2, il existe dans les cristaux dits biréfringents deux indices de réfraction correspondant à des directions de polarisation orthogonales. Une idée pour obtenir l'accord de phase est alors de jouer sur ces deux directions de polarisation pour réussir à obtenir l'accord de phase. En effet, vu l'aspect tensoriel des susceptibilités non linéaires, rien n'oblige les faisceaux fondamental et harmonique à avoir la même direction de polarisation.

Considérons une onde fondamentale envoyée sur un cristal non linéaire biréfringent selon la figure 3.6.

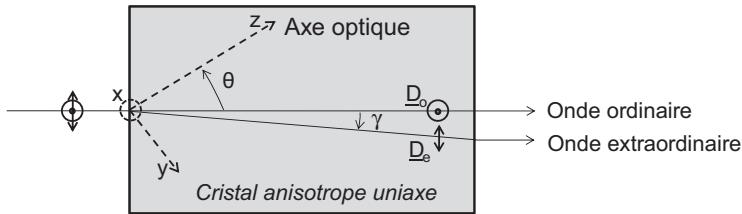


FIG. 3.6 – L'onde fondamentale peut se décomposer sur les deux polarisations *ordinaire* et *extraordinaire* du cristal.

Le champ électrique peut être décomposé selon les deux directions ordinaire et extraordinaire selon

$$\mathbf{E}_1 = \hat{\mathbf{e}}_o A_o e^{i(k_o z - \omega t)} + \hat{\mathbf{e}}_\theta A_\theta e^{i(k_\theta z - \omega t)} + c.c \quad (3.22)$$

avec  $k_{o,\theta} = n_{o,\theta} \frac{\omega}{c}$ . La polarisation non linéaire du deuxième ordre s'écrit alors

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)} = & \varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) : \hat{\mathbf{e}}_o \hat{\mathbf{e}}_o A_o^2 e^{i(2k_o z - 2\omega t)} \\ & + 2\varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) : \hat{\mathbf{e}}_o \hat{\mathbf{e}}_\theta A_o A_\theta e^{i((k_o + k_\theta)z - 2\omega t)} \\ & + \varepsilon_0 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) : \hat{\mathbf{e}}_\theta \hat{\mathbf{e}}_\theta A_\theta^2 e^{i(2k_\theta z - 2\omega t)} + c.c. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Pour qu'il y ait accord de phase, il faut qu'apparaisse dans la polarisation non linéaire un terme en  $e^{i(k_2 z - 2\omega t)}$ . On voit donc qu'il y a deux possibilités pour chaque polarisation du faisceau harmonique :

- si l'onde à  $2\omega$  est polarisée ordinaire, on peut avoir  $n_o(2\omega) = n_\theta(\omega)$  ou  $n_o(2\omega) = \frac{1}{2} [n_o(\omega) + n_\theta(\omega)]$ ;
- si l'onde à  $2\omega$  est polarisée extraordinaire, on peut avoir  $n_\theta(2\omega) = n_o(\omega)$  ou  $n_\theta(2\omega) = \frac{1}{2} [n_o(\omega) + n_\theta(\omega)]$ .

Les deux premières solutions ne seront possibles que dans les cristaux *positifs* pour lesquels  $n_\theta > n_o$  tandis que les deux dernières le seront dans les cristaux *négatifs* pour lesquels  $n_\theta < n_o$ .

On définit ainsi deux types d'accord de phase :

- **type I**, qu'on note également  $e + e \rightarrow o$  (*resp.*  $o + o \rightarrow e$ ) dans les cristaux positifs (*resp.* négatifs) quand l'indice à  $2\omega$  dans une polarisation est égal à l'indice à  $\omega$  dans l'autre polarisation;
- **type II**, qu'on note également  $o + e \rightarrow o$  (*resp.*  $o + e \rightarrow e$ ) dans les cristaux positifs (*resp.* négatifs) quand l'indice à  $2\omega$  est égal à la moyenne des indices à  $\omega$  dans les deux polarisations.

Il faut noter que, pour chaque situation, on aura affaire à une composante particulière du tenseur de susceptibilité, c'est-à-dire que la valeur du  $\chi_{eff}^{(2)}$  sera différente pour chaque géométrie d'accord de phase. Pour un cristal non linéaire, il faudra choisir la meilleure configuration pour optimiser le rendement de SHG.

En pratique, une fois la configuration de l'accord de phase choisie, il faudra optimiser l'angle  $\theta$  pour obtenir la plus grande conversion. Cependant, dans d'autres systèmes (dits non critiques), l'angle  $\theta$  est fixé et on ajuste finement l'accord de phase en changeant la température du cristal non linéaire.

De très nombreux cristaux non linéaires existent et de nouveaux cristaux apparaissent régulièrement. Toutes les informations sur les cristaux non linéaires (susceptibilités non linéaires, mais également indice de réfraction, géométrie d'accord de phase, zone d'utilisation...) sont rassemblées dans le livre *Handbook of nonlinear optical crystals* [3]. Parmi les cristaux les plus communs, citons :

- KDP, ADP : les premiers cristaux utilisés, fréquemment employés pour le doublage en fréquence des lasers Nd:YAG ;
- LiNbO<sub>3</sub> : utilisé pour le doublage des lasers Nd:YAG en configuration non critique dans tous les systèmes commerciaux ;
- KTP : un cristal apparu en 1976, très efficace pour le doublage dans l'infra-rouge proche ;
- BBO : un cristal apparu en 1985, très efficace pour le doublage dans le visible ;
- AgGaS<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub> : cristaux utilisés dans l'infrarouge moyen et lointain.

### 3.5.2 Quasi-accord de phase

Dans certaines conditions, il n'est pas possible d'obtenir un accord de phase. Une autre idée est alors apparue, basée sur la longueur de cohérence. L'idée est simple : puisqu'au bout d'une longueur de cohérence, l'harmonique générée commence à interférer destructivement, pourquoi ne pas changer le signe de la susceptibilité non linéaire et ainsi forcer l'harmonique à interférer constructivement de nouveau ? Ainsi s'est développé le concept de **quasi-accord de phase** schématisé sur la figure 3.7 .

Un traitement plus détaillé du quasi-accord de phase est proposé dans l'exercice 3.1. Comme on le voit sur la figure 3.7, l'intensité de SHG croît continûment lors de la propagation dans le milieu.

Ce retournement des zones est possible dans les milieux ferroélectriques, tels que LiNbO<sub>3</sub> (PPLN) ou KTP (PPKTP) où le signe du  $\chi^{(2)}$  dépend d'un champ électrique appliqué. De tels dispositifs sont maintenant couramment utilisés, en particulier en géométrie de guides d'ondes planaires.

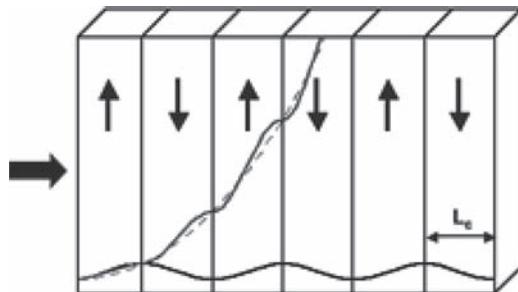


FIG. 3.7 – Principe du quasi-accord de phase : le signe de la susceptibilité non linéaire change toutes les longueurs de cohérence, remettant en phase les composantes de second harmonique générées en différents points du cristal.

### 3.6 Génération de troisième harmonique en régime focalisé

La génération de troisième harmonique (THG) se traite de façon identique à la SHG. Le faisceau harmonique est généré par la polarisation non linéaire

$$\mathbf{P}^{(3)}(z, t) = 2\varepsilon_0 \underset{\equiv}{\chi}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) : \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 A_1^3(z) e^{i(3k_1 z - 3\omega t)} + c.c \quad (3.24)$$

et si on néglige la déplétion du fondamental, on obtient des résultats tout à fait équivalents. En particulier, lorsqu'on satisfait à l'accord de phase, l'intensité harmonique croît comme le carré de l'épaisseur du cristal. Cependant, dans toutes ces approches, les faisceaux sont considérés comme des ondes planes. Cette approximation n'est généralement pas satisfaite en pratique, d'autant moins en optique non linéaire où on a tendance à focaliser les faisceaux pour en augmenter l'intensité. Nous allons dans cette partie montrer comment on peut traiter la THG avec des faisceaux gaussiens (chapitre II, section 1.3). L'équation de propagation non linéaire dans laquelle on introduit les effets de diffraction s'écrit

$$\frac{1}{2ik} \Delta_{\perp} A + \frac{\partial A}{\partial z} = i \frac{\omega}{2\varepsilon_0 n c} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{P}^{NL} e^{i\Delta kz}, \quad (3.25)$$

équation dont la solution en l'absence d'effet non linéaire est donnée par les faisceaux gaussiens que l'on peut exprimer en introduisant  $q(z) = z - iz_R$  comme

$$A_1(x, y) = \frac{A_0 z_R}{\pi} \frac{1}{iq(z)} \exp \left\{ ik \frac{x^2 + y^2}{2q(z)} \right\} \exp i\varphi(z). \quad (3.26)$$

Considérons le cas général de la THG en supposant que l'accord de phase est satisfait. L'équation (3.25) devient, en notant  $A_3$  l'amplitude du faisceau généré

$$\frac{1}{2ik} \Delta_{\perp} A_3 + \frac{\partial A_3}{\partial z} = i \frac{\omega}{2nc} \chi^{(3)} A_1^3. \quad (3.27)$$

Si on cherche  $A_3$  sous la forme  $A_3(x, y) = f(z)A_1(x, y)$ ,<sup>4</sup> on obtient une équation simple pour  $f(z)$  :

$$\frac{df}{dz} = K \frac{\chi^{(3)}}{(z - iz_R)^2} \quad (3.28)$$

où  $K$  est une constante. Pour un cristal non linéaire de longueur  $L \gg z_R$ , la solution est donnée par

$$f = K \chi^{(n)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{(z - iz_R)^2} \quad (3.29)$$

dont on peut facilement montrer par le théorème des résidus qu'elle est nulle. Ainsi, la génération d'harmonique d'ordre 3 est nulle quand on utilise un faisceau focalisé, contrairement à ce qu'on obtient avec un calcul d'ondes planes. Ce résultat surprenant est lié à la phase de Gouy. À cause de cette phase, les faisceaux harmonique et fondamental se déphasent au cours de la propagation et on se retrouve avec un problème similaire au désaccord de phase : les interférences destructives annulent l'intensité harmonique. On peut d'ailleurs corriger ce problème en introduisant un désaccord de phase  $\Delta k$  qui va contre-carrer le déphasage dû à la phase de Gouy [4]. Cette caractéristique de la THG<sup>5</sup> a trouvé une application remarquable dans la **microscopie non linéaire** [5]. En effet, si on observe sous microscope un milieu homogène, le signal de THG va s'annuler. En revanche, dès qu'il y a une inhomogénéité (par exemple une interface entre deux milieux différents), le signal THG n'est plus nul. Ainsi, la THG permet d'observer spécifiquement les inhomogénéités des matériaux. Cette propriété a beaucoup d'application en imagerie biologique, par exemple pour observer les gouttes de lipides dans les tissus ou les embryons [6].

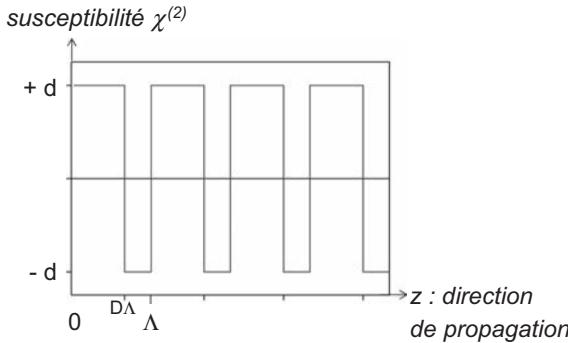
## Problèmes

### 3.1 Quasi-accord de phase

On prend un milieu non linéaire formé d'une alternance de couches, tel que sa susceptibilité non linéaire du second ordre ait le profil représenté sur la figure ci-dessous.

<sup>4</sup> On peut vérifier que la longueur de Rayleigh est identique pour les faisceaux fondamental et harmonique.

<sup>5</sup> C'est aussi vrai pour toutes les harmoniques d'ordre supérieur à 2.



Pour traiter ce problème, on introduit la série de Fourier  $\chi^{(2)}(z) = \sum_{m=0}^{\infty} d_m e^{-i2\pi mz/\Lambda}$  où les coefficients de Fourier sont définis par  $d_m = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} \chi^{(2)}(z) e^{i2\pi mz/\Lambda} dz$ .

- 1) Calculer les coefficients  $d_m$  pour ce profil de  $\chi^{(2)}$ .
- 2) On utilise ce milieu pour faire de la génération de second harmonique. On envoie donc un faisceau fondamental  $E_1(z, t) = A_1(z) e^{i(k_1 z - \omega t)} + c.c$  et on s'intéresse au faisceau harmonique créé lors de la traversée  $E_2(z, t) = A_2(z) e^{i(k_2 z - 2\omega t)} + c.c$  (on ne s'occupera pas de l'aspect vectoriel des champs). Écrire l'équation de propagation dans l'hypothèse paramétrique ( $A_1(z) = \text{constante}$ ). On notera  $\Delta k = 2k_1 - k_2$  et  $n_2 = n(2\omega)$ .
- 3) Montrer qu'il existe une infinité de valeurs de  $\Lambda$  qu'on notera  $\Lambda_m$  pour lesquelles il y a une génération de second harmonique efficace. À quoi correspond le cas  $m = 0$ ? À quoi correspond la longueur  $\Lambda_1/2$ ?
- 4) Pour  $m > 0$ , calculer le rendement  $\eta_m = \frac{I_2(L)}{I_1(0)}$  où  $I_1(0)$  est l'intensité du fondamental à l'entrée du milieu non linéaire et  $I_2(L)$  celle de l'harmo-nique à la sortie. Comparer  $\eta_m$  au rendement  $\eta_0$  qu'on obtiendrait avec un milieu homogène de susceptibilité  $d$  en situation d'accord de phase. Comment a-t-on intérêt à choisir  $m$  et  $D$ ? Que vaut alors  $\eta_m/\eta_0$ ?
- 5) Tracer qualitativement l'allure de  $I_2(z)$ .
- 6) On utilise cette technique de quasi-accord de phase avec  $LiNbO_3$ . Dans ce cas, on peut avoir tous les faisceaux polarisés selon la même direction et bénéficier de la composante « parallèle » du tenseur :  $d \equiv \chi_{\parallel}^{(2)} = 70 \text{ pm/V}$ . Au contraire, dans le cas d'un cristal massif, on ne peut obtenir l'accord de phase que par biréfringence, auquel cas la génération se fait via la composante « perpendiculaire » du tenseur :  $d \equiv \chi_{\perp}^{(2)} = 12 \text{ pm/V}$ . Expliquer pourquoi le montage le plus favorable pour la génération de second harmonique est le quasi-accord de phase quand  $m = 1$ . Jusqu'à quelle valeur de  $m$  le quasi-accord de phase est-il plus efficace?

### 3.2 Effet électro-optique ou effet Pockels

#### 1) Effet électro-optique

On considère un cristal biréfringent avec trois indices de réfraction *a priori* distincts :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} n_{11}^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_{22}^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_{33}^2 \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

Ce cristal présente une susceptibilité non linéaire  $\underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$  non nulle. On applique sur ce matériau une tension constante, correspondant à un champ électrique statique  $\vec{\mathcal{E}}$ .

- On envoie une onde électromagnétique  $\mathbf{E}$  sur ce cristal. On définit le tenseur « constante diélectrique effective » par  $\mathbf{D} = \underline{\underline{\varepsilon}}^{eff} \cdot \mathbf{E}$ . Exprimer les composantes de  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{eff}$  en fonction des  $n_{ii}^2$ , des composantes de  $\underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$  et de celles de  $\mathbf{E}$ .
- Afin d'étudier les effets de ce champ appliqué sur la propagation des faisceaux, on préfère travailler avec l'ellipsoïde des indices. Pour ce faire, on introduit le tenseur électro-optique  $\underline{\underline{r}}$  défini par  $(i, j, k = 1, 2, 3) \Delta \eta_{ij} \equiv \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k$  où la matrice  $\underline{\underline{\eta}}$  est l'inverse de la matrice  $\underline{\underline{\varepsilon}}$ . Montrer que  $\underline{\underline{\Delta \varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}} \underline{\underline{\eta}} \underline{\underline{\varepsilon}}$  et exprimer  $r_{ijk}$  en fonction de  $\chi_{ijk}^{(2)}$  et des indices de réfraction.
- Expliquer pourquoi on a  $r_{ijk} = r_{jik}$  pour tous les indices  $i, j, k$ . On introduit donc la notation contractée  $r_{lk}$  où  $l = 4$  représente  $i, j = 2, 3$ ,  $l = 5$  représente  $i, j = 3, 1$  et  $l = 6$  représente  $i, j = 1, 2$ .<sup>6</sup>

#### 2) Application au KDP

Le KDP est un cristal électro-optique dont le tenseur  $\underline{\underline{r}}$  s'écrit :

$$\underline{\underline{r}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

avec  $r_{41} = 8,8 \text{ pm/V}$  et  $r_{63} = 10,5 \text{ pm/V}$ . Les indices de réfraction du KDP sont  $n_{11} = n_{22} \equiv n_0 = 1,51$  et  $n_{33} \equiv n_e = 1,47$ .

---

<sup>6</sup> Attention, ne pas confondre cette notation contractée avec celle de la SHG introduite dans le chapitre 4.

- a) La symétrie de Kleinman est-elle respectée ? Commentez.
- b) On applique sur ce cristal un champ statique  $\mathcal{E}$  orienté selon la direction 3. On rappelle que l'équation des indices s'écrit (en l'absence de champ appliqué)

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1. \quad (3.32)$$

Montrer qu'en présence du champ appliqué, cette équation devient

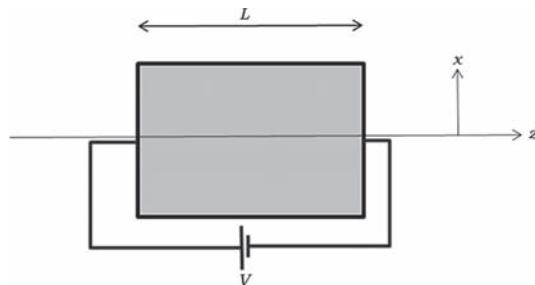
$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2\alpha xy\mathcal{E} = 1 \quad (3.33)$$

et exprimer  $\alpha$  en fonction des composantes de  $\underline{\underline{r}}$ .

- c) Pour calculer les nouveaux axes propres de propagation, il faut diagonaliser le problème, c'est-à-dire retrouver une équation semblable à l'équation (3.32). Montrer que les nouveaux axes sont définis par  $x' = (x + y)/\sqrt{2}$ ,  $y' = (-x + y)/\sqrt{2}$  et  $z' = z$  et déterminer les nouveaux indices de réfraction du système, en supposant que les effets électro-optiques sont faibles.

### 3) Cellule de Pockels longitudinale

Une cellule de Pockels longitudinale est formée d'un cristal de KDP de longueur  $L$  aux bornes duquel on applique une tension continue  $V$ , comme schématisé sur la figure.



- a) On envoie sur cette cellule une onde électromagnétique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{x}Ae^{i(kz-\omega t)} + c.c.$  Montrer qu'après traversée de la cellule, cette onde s'écrit  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}Ae^{i(n_0 \frac{\omega}{c}L - \omega t)} [\hat{x}'e^{-i\phi} - \hat{y}'e^{i\phi}] + c.c.$  Calculer  $\phi$ .
- b) Comment est l'onde à la sortie de la cellule de Pockels si  $\phi = \pi/4$ ? Si  $\phi = \pi/2$ ?
- c) Calculer la valeur de  $V$  (notée  $V_\pi$ ) pour laquelle on a  $\phi = \pi/2$ . Comment varie  $V_\pi$  avec la longueur d'onde? Application numérique : calculer  $V_\pi$  pour  $\lambda = 630 \text{ nm}$ .
- d) On applique une tension  $V = V_\pi/2 + V_m \cos \Omega t$  avec  $V_m \ll V_\pi$  et on place un analyseur croisé (c'est-à-dire un polariseur qui ne laisse

passer que la composante  $y$  du champ électrique). Calculer le rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente. À quoi sert un tel dispositif ?

- e) Quelle géométrie doit-on utiliser pour moduler la phase de l'onde électromagnétique sans changer son intensité ?

### 3.3 Génération de second harmonique dans un milieu gauche

On appelle milieu « gauche » un matériau pour lequel la permittivité diélectrique  $\varepsilon$  et la perméabilité magnétique  $\mu$  sont toutes deux négatives. Longtemps considérés comme un cas d'école, de tels matériaux ont récemment été fabriqués : il s'agit de métamatériaux généralement composés d'un ensemble de petites structures métalliques. Dans ce problème, on s'intéresse à la génération de second harmonique dans un matériau « gauche » pour le fondamental et normal (ou « droit ») pour la seconde harmonique.

#### 1) Matériau « gauche » linéaire

On rappelle les équations de Maxwell générales  $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ ,  $\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$  avec les relations constitutives  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}$  et  $\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}$ . On suppose que le milieu est homogène et que  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont des constantes.

- Considérons une onde plane transverse  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{e} A e^{i(kz - \omega t)} + c.c.$  Montrer que le trièdre  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  est direct si  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont tous deux positifs et indirect si  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont tous deux négatifs (ce qui explique le nom de milieu « gauche »).
- Le vecteur de Poynting qui définit la propagation de l'énergie est donné par  $\mathbf{S} = \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle$ . Que peut-on dire du sens de propagation de l'énergie dans un milieu « gauche » ?
- On définit l'indice de réfraction par  $k^2 = (n\omega/c)^2$ . Exprimer  $n^2$  en fonction de  $\varepsilon$  et  $\mu$ . (On remarquera que le signe de l'indice n'est pas connu. Par convention, il est positif dans un milieu « droit » et négatif dans un milieu « gauche »).

#### 2) Milieu « gauche » non linéaire

On suppose que le milieu est non linéaire et que  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} + \mathbf{P}^{NL}$ . Montrer que l'équation de propagation non linéaire (dans sa forme la plus simple, voir chapitre 2) s'écrit  $\frac{\partial A(z)}{\partial z} = \pm i \frac{\omega}{2\varepsilon_0 c} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} P^{NLS} e^{i\Delta kz}$  où le signe « + » (resp. « - ») est pour les milieux « droits » (resp. « gauches »).

#### 3) Génération de second harmonique dans un milieu « gauche »

On considère un milieu non linéaire caractérisé par une susceptibilité du second ordre  $\chi^{(2)}$  supposée indépendante de la fréquence et on s'intéresse à

la génération de seconde harmonique. Dans toute la suite, l'indice 1 (*resp.* 2) se rapporte au fondamental (*resp.* à l'harmonique). Le milieu est supposé « gauche » pour le fondamental ( $\varepsilon_1 = -1$  et  $\mu_1 = -1$ ) et « droit » pour l'harmonique ( $\varepsilon_2 = 1$  et  $\mu_2 = 1$ ).

- On suppose que le champ fondamental se déplace dans le sens des  $z > 0$ . Montrer que l'accord de phase est nul pour un faisceau harmonique se déplaçant dans la même direction.
- Quelles sont les directions des vecteurs de Poynting  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  dans la lame ?
- Écrire les équations de propagation pour le fondamental et l'harmonique.
- Montrer que  $\frac{\partial \mathbf{S}_1}{\partial z} - \frac{\partial \mathbf{S}_2}{\partial z} = 0$ . Commenter cette équation.
- Pour résoudre les équations de propagation, on pose  $A_i = \rho_i e^{i\phi_i}$ ,  $i = 1, 2$ , où  $\rho_i$  et  $\phi_i$  sont des fonctions réelles de  $z$ .  
Écrire les équations couplées qui relient  $\rho_1$  et  $\rho_2$  et montrer que  $\rho_1^2(z) - \rho_2^2(z) = K^2$  où  $K$  est une constante.  
On peut montrer que  $\theta = \phi_2 - 2\phi_1 = \pi/2$ . Les conditions initiales sont  $\rho_1(L) = e_0$  supposé connu et  $\rho_2(0) = 0$ . Commenter ces conditions initiales. Résoudre l'équation pour  $\rho_2$  en fonction du paramètre  $K$  (on rappelle que l'équation différentielle  $df/dz = 1 + f^2$  a pour solution  $f(z) = tg(z)$ ). En déduire  $\rho_1(z)$ .
- Tracer l'allure de  $\rho_1^2(z)$  et  $\rho_2^2(z)$ . Calculer le rendement de conversion  $\eta$  en fonction de  $K$  et  $e_0$ .
- Donner l'équation implicite qui permet de déterminer  $K$  en fonction de  $e_0$ . Donner une résolution graphique de cette équation. On voit que si  $e_0$  est suffisamment grand, il y a plusieurs solutions. Pourquoi n'y a-t-il que la plus petite valeur de  $K$  qui est physiquement possible ?
- Quelle est la valeur limite de  $K$  quand  $e_0$  devient très grand ? Que vaut le rendement  $\eta$  dans ce cas ?
- Application numérique : le fondamental est tel que son champ électrique  $e_0 = 10^7$  V/m. On désire atteindre un rendement  $\eta = 0,99$ . Calculer  $K$ .

Le milieu possède une susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)} = 5$  pm/V et la longueur d'onde du fondamental est  $\lambda = 1,064\ \mu\text{m}$ . Calculer la longueur que doit faire le milieu non linéaire pour atteindre le rendement désiré.

## Bibliographie

- P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Generation of optical harmonics*, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).
- Z. Y. Ou, S. F. Pereira, E. S. Polzik, H. J. Kimble, *85% efficiency for cw frequency doubling from 1.08 to 0.54μm*, Opt. Lett. **17**, 640 (1992).

- [3] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, *Handbook of nonlinear optical crystals*, 3rd ed. (Springer, Berlin, 1999).
- [4] J. F. Ward, G. H. C. New, *Optical third harmonic generation in gases by a focused laser beam*, Phys. Rev. **185**, 57 (1969).
- [5] J. A. Squier, M. Müller, G. J. Brakenhoff, K. R. Wilson, *Third harmonic generation microscopy*, Opt. Expr. **3**, 315 (1998).
- [6] M. Zimmerley, P. Mahou, D. Débarre, M. C. Schanne-Klein, E. Beau-repaire, *Probing ordered lipid assemblies with polarized third-harmonic-generation microscopy*, Phys. Rev. X **3**, 011002 (2013).

# Chapitre 4

## Oscillateur et amplificateur paramétriques optiques

### 4.1 Introduction

Dans la famille des phénomènes d'optique non linéaire du deuxième ordre, le mélange à trois ondes  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  telles que  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  joue un rôle particulièrement important. Comme nous l'avons déjà mentionné, ces processus recouvrent la génération de somme de fréquences et la génération de différence de fréquences qui permettent de générer de nouvelles fréquences. Ce processus s'avère en réalité encore plus performant dans la configuration d'**amplification paramétrique** que nous allons étudier dans ce chapitre.

### 4.2 Amplification paramétrique optique

Envoyons sur un cristal non linéaire à la fois l'onde  $\omega_3$ , supposée intense, et l'onde  $\omega_1$  supposée faible en intensité. Nous allons montrer que l'interaction de ces deux faisceaux a pour effet d'amplifier celui à  $\omega_1$  et de créer un faisceau à  $\omega_2$  en empruntant de l'énergie au premier faisceau. Le faisceau  $\omega_3$  est de ce fait appelé la **pompe**, celui à  $\omega_1$  est appelé le **signal** tandis que celui à  $\omega_2$  est appelé **complémentaire** (ou *idler* en anglais).

Plaçons-nous dans l'approximation paramétrique pour laquelle on suppose que la pompe est suffisamment intense pour que son intensité ne change pas notablement lors du processus non linéaire. Lorsque l'accord de phase  $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3 = 0$  est satisfait, les équations de propagation du signal et du complémentaire s'écrivent

$$\frac{\partial A_1(z)}{\partial z} = i \frac{\omega_1}{n_1 c} \chi_{eff}^{(2)} A_3(z) A_2^*(z) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial A_2(z)}{\partial z} = i \frac{\omega_2}{n_2 c} \chi_{eff}^{(2)} A_3(z) A_1^*(z) \quad (4.2)$$

où  $\chi_{eff}^{(2)}$  est la susceptibilité effective du processus. Ces deux équations peuvent se combiner en une équation unique en  $A_1$

$$\frac{d^2 A_1(z)}{dz^2} = \gamma^2 A_1(z) \quad (4.3)$$

où

$$\boxed{\gamma^2 = \frac{\omega_1 \omega_2}{2 \varepsilon_0 n_1 n_2 n_3 c^3} \left[ \chi_{eff}^{(2)} \right]^2 I_3} \quad (4.4)$$

est le **gain paramétrique optique**. La solution de l'équation (4.3) lorsqu'on suppose qu'il n'y a pas de faisceau complémentaire injecté dans le cristal est

$$A_1(z) = A_1(0) \cosh \gamma z \quad (4.5)$$

tandis que le calcul pour  $A_2$  donne

$$A_2(z) = i \left( \frac{n_1 \omega_2}{n_2 \omega_1} \right)^{1/2} \frac{A_3}{|A_3|} A_1^{*'}(0) \sinh \gamma z. \quad (4.6)$$

On voit donc que le signal et le complémentaire sont amplifiés exponentiellement lors de la traversée du cristal non linéaire : c'est l'**amplification paramétrique optique**. Le gain paramétrique optique (équation (4.4)) dépend du produit  $\omega_1 \omega_2$  et sera donc plus efficace dans le visible que dans l'infrarouge. Notons également qu'on retrouve la figure de mérite des mélanges à trois ondes  $\left[ \chi_{eff}^{(2)} \right]^2 / n_1 n_2 n_3$ .

Ce gain paramétrique va être très utile. En effet, un cristal non linéaire sur lequel est envoyée une pompe peut être vu pour le signal ou le complémentaire comme un milieu à gain, de la même façon qu'un milieu avec inversion de population est un milieu avec gain utilisé dans les lasers. On va donc pouvoir se servir de ce milieu avec gain comme un milieu laser : on peut l'utiliser en milieu amplificateur simple passage, ce qu'on appelle un **amplificateur paramétrique optique** (et on utilise souvent l'acronyme anglais **OPA**) ou on peut utiliser ce milieu à gain dans une cavité optique et obtenir un rayonnement cohérent similaire à un faisceau laser, ce qu'on appelle un **oscillateur paramétrique optique (OPO)**. Dans ce dernier cas, à l'instar d'un laser, l'oscillation démarre spontanément sur le bruit. Il ne s'agit pas ici d'émission spontanée, mais de la scission spontanée d'un photon pompe en un photon signal et un photon complémentaire. Ce processus, que l'on ne peut expliquer que dans le cadre de la quantification du rayonnement, est la **fluorescence paramétrique optique** (voir section 4.4). Le choix des fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  est dicté par la condition d'accord de phase du processus.

## 4.3 Oscillateur paramétrique optique

### 4.3.1 OPO simplement et doublement résonnats

Le principe d'un OPO est similaire à celui d'un laser. Il consiste à placer un cristal non linéaire à l'intérieur d'une cavité et à envoyer un faisceau pompe, après s'être assuré que l'accord de phase du processus non linéaire est satisfait. Il y a cependant une première différence, à savoir que dans l'OPO, deux faisceaux sont présents, le signal et le complémentaire. On peut donc choisir d'avoir une cavité qui sera résonnante uniquement sur la fréquence du signal (**SROPO** : OPO simplement résonnant) ou une cavité résonnante à la fois sur le signal et le complémentaire (**DROPO** : OPO doublement résonnant).

### 4.3.2 Seuils d'oscillation

Dans cette partie, nous allons étudier plus précisément le fonctionnement des OPO et en particulier calculer le seuil d'oscillation des SROPO et des DROPO. Le point de départ en est les équations couplées entre les trois ondes que nous réécrivons d'une façon plus compacte en posant (pour  $j = 1, 2, 3$ )

$$A_j(z) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_j}{n_j c}} \alpha_j(z) \quad \text{et} \quad \xi = \chi_{eff}^{(2)} \sqrt{\frac{\hbar\omega_1\omega_2\omega_3}{n_1 n_2 n_3 c^3}}. \quad (4.7)$$

Les équations de l'OPO deviennent alors, en supposant l'accord de phase réalisé

$$\frac{d\alpha_1(z)}{dz} = i\xi\alpha_3\alpha_2^* \quad (4.8)$$

$$\frac{d\alpha_2(z)}{dz} = i\xi\alpha_3\alpha_1^* \quad (4.9)$$

$$\frac{d\alpha_3(z)}{dz} = i\xi\alpha_1\alpha_2. \quad (4.10)$$

Cette notation a d'une part l'avantage de la concision, mais d'autre part, on peut voir facilement que  $\Phi_j(z) = |\alpha_j(z)|^2$  correspond au flux de photons de l'onde  $j$ . Avec ces notations, le gain paramétrique est  $\gamma^2 = \xi^2\Phi_3$ .

Les équations (4.8-4.10) sont cependant difficiles à résoudre. Une résolution analytique a été proposée dès 1962 par Armstrong *et al.* [1], mais les formules finales ne sont pas très lisibles. Nous allons donc faire ici une approximation : nous supposons que le gain paramétrique lors d'un unique passage dans le cristal non linéaire est faible. Comme on le verra par la suite, cette approximation est tout à fait réaliste dans un OPO. Dans ce cas, nous pouvons

linéariser les variations des  $\alpha_j(z)$  lors de la propagation entre l'entrée ( $z = 0$ ) et la sortie ( $z = L$ ) du cristal et écrire

$$\alpha_j(0) = \alpha_j(L/2) - \frac{L}{2} \frac{d\alpha_j}{dz} \big|_{L/2} \quad (4.11)$$

$$\alpha_j(L) = \alpha_j(L/2) + \frac{L}{2} \frac{d\alpha_j}{dz} \big|_{L/2}. \quad (4.12)$$

Ainsi, les valeurs des champs à l'entrée ou à la sortie du cristal peuvent s'exprimer en fonction de la valeur prise par le champ au milieu du cristal. Nous allons donc prendre ces valeurs en  $L/2$  comme valeurs de référence et introduire la notation  $\alpha_j \equiv \alpha_j(L/2)$ . À l'aide des équations (4.8-4.10), nous obtenons

$$\alpha_{1,2}(0) = \alpha_{1,2} - i\xi \frac{L}{2} \alpha_3 \alpha_{2,1}^*; \quad \alpha_{1,2}(L) = \alpha_{1,2} + i\xi \frac{L}{2} \alpha_3 \alpha_{2,1}^* \quad (4.13)$$

$$\alpha_3(0) = \alpha_3 - i\xi \frac{L}{2} \alpha_1 \alpha_2; \quad \alpha_3(L) = \alpha_3 + i\xi \frac{L}{2} \alpha_1 \alpha_2. \quad (4.14)$$

Il est important de noter que ces formes linéarisées prennent en compte la variation des ondes lors de la propagation dans le cristal due au couplage entre les trois ondes et que la déplétion de la pompe y est également incluse.

Considérons une cavité en anneau, comme dessinée sur la figure 4.1. Lorsque la pompe est présente, une oscillation peut se construire à partir de la fluorescence paramétrique comme dans une cavité laser. Il faut cependant noter ici une différence : à cause de l'accord de phase, l'émission sera unidirectionnelle alors qu'elle est bidirectionnelle dans un laser en anneau. Nous allons maintenant déterminer le seuil d'oscillation de cette cavité selon qu'on a un SROPO ou un DROPO.

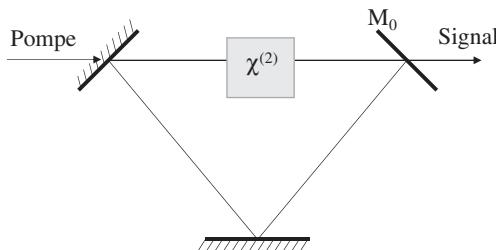


FIG. 4.1 – Cavité en anneau : le miroir  $M_0$  est le coupleur de sortie, il est résonnant soit uniquement pour le signal (SROPO), soit pour le signal et le complémentaire (DROPO).

## SROPO

Dans le cas d'un SROPO, on suppose que seul le signal est résonnant dans la cavité, c'est-à-dire que le miroir de sortie est fortement réfléchissant

pour le signal, mais est complètement transparent pour le complémentaire. La condition de bouclage pour le signal en régime stationnaire s'écrit

$$\alpha_1(0) = r\alpha_1(L)e^{i\varphi} \quad (4.15)$$

où  $r$  est le coefficient de réflexion en amplitude du miroir de sortie. Il est relié au coefficient de transmission en intensité  $T$  par  $r \approx 1 - T/2$  pour une faible transmission.  $\varphi$  est le déphasage accumulé par le signal au cours de la propagation dans la cavité. En introduisant les équations (4.13-4.14), on obtient

$$\alpha_1(1 - re^{i\varphi}) = i\xi \frac{L}{2} \alpha_3 \alpha_2^* (1 + re^{i\varphi}). \quad (4.16)$$

Nous avons examiné les conditions de bouclage pour le signal. Qu'en est-il du complémentaire ? Puisque le complémentaire n'est pas résonnant dans la cavité, il n'y a pas de réinjection de ce faisceau à l'entrée du cristal et donc  $\alpha_2(0) = 0$ , ce qui avec l'équation (4.13) donne  $\alpha_2 = i\xi \frac{L}{2} \alpha_3 \alpha_1^*$  que l'on peut introduire dans l'équation (4.16) pour obtenir

$$\alpha_1(1 - re^{i\varphi}) = \left(\xi \frac{L}{2}\right)^2 \Phi_3 \alpha_1(1 + re^{i\varphi}). \quad (4.17)$$

On voit donc que lorsque l'OPO est en fonctionnement (c'est-à-dire lorsque  $\alpha_1 \neq 0$ ), on a nécessairement

$$\Phi_3 = \frac{1}{\left(\xi \frac{L}{2}\right)^2} \frac{(1 - re^{i\varphi})}{(1 + re^{i\varphi})} \quad (4.18)$$

d'où l'on peut tirer  $\sin \varphi = 0$  et  $\Phi_3 = \frac{T}{\xi^2 L^2}$ . La première égalité indique que l'OPO émettra sur un mode longitudinal de la cavité. La seconde égalité montre que, quelle que soit l'intensité de pompe initiale, la valeur de  $\Phi_3$  (mesurée au centre du cristal) est constante. Cette condition est à rapprocher de la condition de fonctionnement d'un laser en régime stationnaire : le gain saturé doit être égal aux pertes. Il en est de même dans l'OPO, l'énergie de la pompe s'adapte de façon à ce que le gain saturé, égal à  $\xi^2 L^2 \Phi_3$ , soit égal aux pertes de la cavité, égales à  $T$ . En général,  $T \ll 1$  et on peut vérifier que le gain par passage est bien inférieur à 1 comme supposé au début du calcul. Bien entendu, l'OPO ne pourra fonctionner que si l'intensité de la pompe est supérieure à cette valeur, qui définit donc le **seuil d'oscillation du SROPO**

$$\Phi_{3,SR} = \frac{T}{\xi^2 L^2}. \quad (4.19)$$

## DROPO

Dans le cas du DROPO, la cavité est supposée résonnante à la fois pour le signal et pour le complémentaire. On suppose que le coefficient de transmission est identique pour les deux ondes. La condition de bouclage pour le

signal est identique au cas précédent et l'équation (4.16) est toujours valable. La différence est que, maintenant, on a une équation identique pour le complémentaire. Ainsi, les deux équations suivantes doivent être simultanément satisfaites

$$\alpha_1 (1 - re^{i\varphi_1}) - i\xi \frac{L}{2} \alpha_3 \alpha_2^* (1 + re^{i\varphi_1}) = 0 \quad (4.20)$$

$$i\xi \frac{L}{2} \alpha_3^* \alpha_1 (1 + re^{-i\varphi_2}) + \alpha_2^* (1 - re^{-i\varphi_2}) = 0 \quad (4.21)$$

où on a écrit le complexe conjugué de la seconde équation. On a ainsi un système homogène pour les deux inconnues  $\alpha_1$  et  $\alpha_2^*$ , qui admet une solution non triviale seulement si le déterminant du système est nul. En séparant parties réelle et imaginaire, on obtient deux relations. La première est que  $\varphi_1 = \varphi_2$  : les deux phases doivent être identiques, mais **pas nécessairement nulles**. On obtient ce résultat surprenant que la cavité peut osciller sur des fréquences différentes des modes de la cavité. Ce résultat s'explique par le fait que le gain paramétrique est complexe et que le déphasage induit au cours de la propagation dans la cavité peut être compensé par la phase ajoutée lors du processus d'amplification paramétrique. Si on suppose que  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ , on peut aisément calculer le **seuil d'oscillation du DROPO**

$$\Phi_{3,DR} = \frac{T^2}{4\xi^2 L^2}. \quad (4.22)$$

On voit que  $\Phi_{3,DR} = \frac{T}{4} \Phi_{3,SR}$ , ce qui signifie que le seuil du DROPO est nettement plus faible que celui du SROPO. Ainsi il est beaucoup plus facile de faire fonctionner un DROPO qu'un SROPO. Les OPO continus ont pendant longtemps été des DROPO. Les DROPO ont cependant un inconvénient : ils sont difficilement accordables. En effet, lorsqu'on veut changer de longueur d'onde, il faut à la fois changer  $\omega_1$  et  $\omega_2$  tout en maintenant la condition  $\varphi_1 = \varphi_2$ , ce qui s'avère difficile et se traduit par des sauts de modes de l'OPO. Contrairement à un SROPO, un DROPO n'est donc pas continûment accordable en pratique.

### 4.3.3 Différents OPO

Il y a une différence importante entre un laser et un OPO, à savoir que dans le cas d'un mélange à trois ondes, **aucune énergie n'est stockée dans le cristal non linéaire**. On ne peut donc pas jouer sur la dynamique de relaxation de l'énergie comme on le fait dans un laser pour obtenir des impulsions à partir d'un pompage continu. Dans le cas d'un OPO, les caractéristiques temporelles des impulsions signal seront donc imposées par celles du faisceau pompe. En utilisant des lasers continus ou à impulsions, on peut ainsi obtenir des OPO dans tous les régimes temporels.

## OPO continu

Le premier OPO continu est apparu en 1968 [2]. Il utilisait un cristal de  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  pompé par le second harmonique d'un laser Nd :YAG. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, cet OPO, et la plupart de ceux qui ont suivi, était un OPO doublement résonnant. Il a fallu attendre 1993 [3] pour que le premier OPO simplement résonnant soit construit, grâce aux progrès des cristaux non linéaires et des revêtements des miroirs qui permettent d'obtenir des cavités avec de très faibles pertes. Les OPO continus ont ensuite connu un fort développement avec l'utilisation du quasi-accord de phase dans du PPLN [4]. Ils se sont révélés extrêmement utiles pour l'optique quantique. En effet, quand ils fonctionnent dans le régime dit **dégénéré**, c'est-à-dire lorsque les fréquences signal et complémentaire sont égales, ces OPO sont des sources de photons intriqués qui permettent de tester les lois fondamentales de la physique quantique (voir section 4.4).

## OPO nanoseconde

Avec le développement des lasers émettant des impulsions nanosecondes grâce aux techniques de « Q-switch », une nouvelle catégorie d'OPO a été construite. Le principe de fonctionnement est identique à celui des OPO continus, et pour profiter au maximum de la pompe, l'idée a été de construire des cavités beaucoup plus courtes que l'extension spatiale des impulsions, qui est de l'ordre du mètre pour des impulsions nanosecondes. Ainsi, le signal peut effectuer un grand nombre d'allers-retours dans la cavité pendant que la pompe est présente, suffisant pour permettre l'oscillation. L'intensité instantanée de la pompe étant élevée, ces OPO fonctionnent facilement. Le premier OPO a d'ailleurs été construit selon ce principe [5]. Le principal défaut des OPO nanosecondes est qu'à cause de leur petite cavité, les modes transverses des faisceaux sont généralement de mauvaise qualité. De nombreuses compagnies commercialisent de tels OPO.

## OPO picoseconde et femtoseconde

Une impulsion pompe dans les régimes pico et femtoseconde n'ayant une extension spatiale que de quelques fractions de millimètres, on ne peut pas utiliser la même stratégie que pour les OPO nanosecondes. Étant donné que les sources laser pico et femtosecondes délivrent des trains d'impulsions, on utilise le pompage synchrone qui consiste à ajuster les longueurs des cavités de sorte qu'après un aller-retour dans la cavité, l'impulsion signal créée par une impulsion pompe se retrouve synchronisée avec l'impulsion pompe suivante. L'OPO génère ainsi un train d'impulsions de durée similaire à celle de la pompe, continûment accordable. Les cavités étant longues de plusieurs mètres, la qualité spatiale des faisceaux est excellente. Cette stratégie a été utilisée

aussi bien dans l'infrarouge proche que dans le visible. Cette technologie est également passée dans le domaine industriel.



FIG. 4.2 – OPO femtoseconde accordable dans le visible. On voit le cristal de BBO ainsi que le faisceau signal. En revanche, le faisceau pompe bleu n'est pas visible (© Ph. Lavialle, X).

Les OPO permettent de pallier l'absence de lasers dans certains domaines de longueur d'onde et sont abondamment utilisés. En outre, comme ils émettent deux longueurs d'onde (signal et complémentaire) parfaitement synchronisées, ils ouvrent la possibilité de faire des mélanges de fréquence qui permettent d'étendre les domaines d'accordabilité, soit vers l'ultraviolet, soit vers l'infrarouge lointain.

Ces stratégies pour obtenir de nouvelles fréquences sont également beaucoup utilisées avec des OPA [6]. Avec les lasers titane-saphir amplifiés, la réserve d'énergie est suffisante pour permettre de cumuler plusieurs étages d'amplification paramétrique et de somme ou différence de fréquences pour couvrir un très large domaine spectral. Un exemple est donné sur la figure 4.3.

La première étape consiste à générer un continuum de lumière blanche (effet non linéaire dont on reparlera dans le chapitre 7) et d'amplifier une bande spectrale dans deux étages d'OPA pompés par le second harmonique du laser. Enfin une dernière étape de somme de fréquences permet d'obtenir des impulsions femtosecondes dans l'ultraviolet lointain. À noter qu'à chaque mélange de fréquences (OPA ou SFG), il faut introduire un retard optique qui permet de synchroniser parfaitement les impulsions et ajuster l'angle du cristal non linéaire de manière à optimiser l'accord de phase.

## 4.4 OPO et optique quantique

Les OPO se sont révélés être de très bonnes sources pour faire des expériences d'optique quantique [8, 9]. Rappelons que l'optique quantique étudie

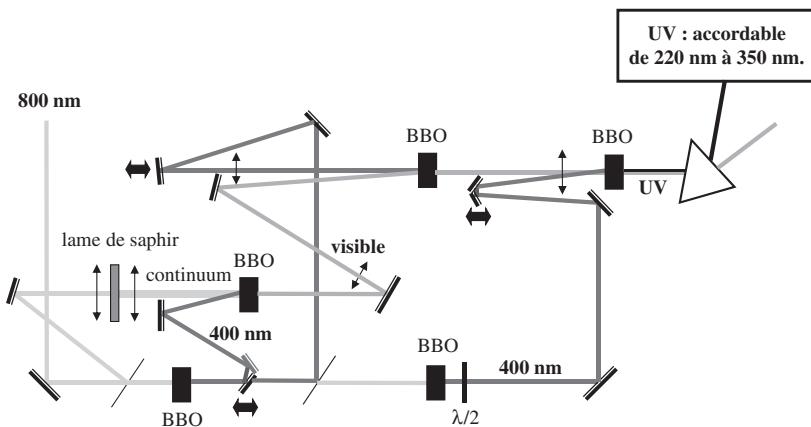


FIG. 4.3 – Exemple d'utilisation de l'optique non linéaire pour générer de nouvelles fréquences [7] : une longueur d'onde issue d'un continuum de lumière visible est amplifiée dans un OPA pompé par le second harmonique d'un laser titane-saphir. Une somme de fréquences entre cette longueur d'onde et le second harmonique du laser permet de générer des impulsions accordables dans l'ultraviolet.

les propriétés fondamentales des photons uniques et leurs applications pour de nouveaux dispositifs tels que la cryptographie ou l'informatique quantiques. Les OPO sont depuis les années 1990 utilisés dans trois directions : (i) les OPO sont par nature la source de deux photons simultanés, le signal et le complémentaire. Cette gémellité des photons leur donne des propriétés de corrélation quantique tout à fait uniques qui ont beaucoup été exploitées pour tester l'intrication en mécanique quantique (avec en particulier des tests des inégalités de Bell) ; (ii) un problème important en optique quantique est la lutte contre le bruit quantique minimal, le bruit de grenaille (*shot noise* en anglais). Il a été montré que les deux photons jumeaux issus d'un OPO ont des propriétés remarquables et qu'il est possible de franchir la limite quantique et d'obtenir des états comprimés (*squeezed states*) sur une quadrature du champ ; (iii) récemment, l'utilisation d'OPO en pompage synchrone a permis d'obtenir des trains d'impulsions présentant des corrélations entre elles. Cette nouvelle voie ouvre des perspectives très intéressantes en métrologie quantique par l'utilisation de peignes de fréquence au-delà de la limite du *shot noise* [10].

Avant d'en venir à une description quantique des effets paramétriques optiques, rappelons succinctement le principe de la quantification du champ électromagnétique. Dans la description quantique, les états d'un mode du champ électromagnétique oscillant à la fréquence  $\omega$  sont décrits par des états quantiques obéissant à l'équation de Schrödinger

$$\hat{H} |n\rangle = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle. \quad (4.23)$$

Les états  $|n\rangle$  sont les états propres d'un oscillateur harmonique dont on rappelle que les énergies propres sont régulièrement espacées de  $\hbar\omega$ ,  $n$  représentant le nombre de photons dans le mode. Deux opérateurs ont une importance particulière : les opérateurs *annihilation*  $\hat{a}$  et *création*  $\hat{a}^+$  qui sont caractérisés par

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (4.24)$$

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (4.25)$$

et qui ont une signification claire : l'opérateur  $\hat{a}$  détruit un photon tandis que l'opérateur  $\hat{a}^+$  crée un photon. Les deux opérateurs sont adjoints l'un de l'autre et obéissent à la règle de commutation canonique

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1. \quad (4.26)$$

L'Hamiltonien (équation (4.23)) peut s'exprimer en fonction de ces opérateurs

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (4.27)$$

Dans le cas du mélange paramétrique, les trois champs électromagnétiques (pompe  $\omega_p$ , signal  $\omega_s$  et complémentaire  $\omega_i$ ) sont présents et les états quantiques s'écrivent alors  $|n_p, n_s, n_i\rangle$ . Pour décrire l'interaction paramétrique optique, il faut introduire dans l'Hamiltonien un terme de couplage entre ces trois ondes qui s'écrit [11]

$$\hat{H}_{param} \propto -i (\hat{a}_p \hat{a}_s^+ \hat{a}_i^+ - \hat{a}_p^+ \hat{a}_s \hat{a}_i) \quad (4.28)$$

le facteur  $i$  assurant que l'Hamiltonien est bien un opérateur réel. Le premier terme correspond à l'annihilation d'un photon pompe pour générer un photon signal et un photon complémentaire tandis que le second terme correspond au processus inverse. Ainsi, le terme  $\hat{a}_p \hat{a}_s^+ \hat{a}_i^+$  va permettre des transitions entre l'état  $|n_p, n_s, n_i\rangle$  et l'état  $|n_p - 1, n_s + 1, n_i + 1\rangle$

$$\langle n_p - 1, n_s + 1, n_i + 1 | \hat{a}_p \hat{a}_s^+ \hat{a}_i^+ | n_p, n_s, n_i \rangle = n_p (n_s + 1) (n_i + 1). \quad (4.29)$$

Il est intéressant de noter que l'élément de matrice donné par l'équation (4.29) est non nul même si  $n_s = n_i = 0$ . Cet effet correspond à l'émission spontanée d'un photon signal et d'un photon complémentaire à partir de l'annihilation d'un photon pompe, que l'on nomme la **fluorescence paramétrique optique**. C'est sur cette fluorescence paramétrique optique que se construit l'oscillation dans les OPO de la même façon qu'un laser démarre sur l'émission spontanée. Cet effet est purement quantique et ne peut pas être décrit dans l'approche classique.

La figure 4.4 montre un tel effet de fluorescence paramétrique optique. Envoyant uniquement un faisceau pompe sur un cristal non linéaire, on observe l'émission d'un cône lumineux. L'explication de cette émission cônique

est à chercher dans l'accord de phase : même si l'émission initiale est isotrope, seules les directions pour lesquelles on a accord de phase vont être amplifiées. Vu la symétrie cylindrique du problème autour de la direction de propagation de la pompe, on observe une émission cône de révolution dont l'ouverture dépend de la longueur d'onde. En réalité, il y a deux cônes d'émission : un pour le signal et un pour le complémentaire.

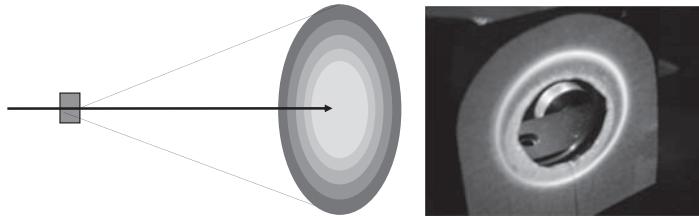


FIG. 4.4 – Fluorescence paramétrique optique : un faisceau pompe incident induit l'émission spontanée de deux photons signal + complémentaire. À cause de l'accord de phase, l'émission se fait selon un cône de révolution autour de l'axe du faisceau pompe. Une démonstration expérimentale est donnée sur la photo de droite (© CNRS Photothèque).

Un OPO utilisé dans une configuration dégénérée, c'est-à-dire pour lequel  $\omega_s = \omega_i = \frac{\omega_p}{2}$ , a la propriété remarquable de générer un champ électromagnétique comprimé pour lequel le bruit quantique peut être rendu inférieur au *shot noise*. Pour comprendre cet effet, il est utile de caractériser un champ électromagnétique quantique par ses deux quadratures<sup>1</sup>

$$E_Q = (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (4.30)$$

$$E_P = -i(\hat{a} - \hat{a}^\dagger). \quad (4.31)$$

Ces deux quadratures, qui sont reliées aux champs magnétique et électrique de l'onde respectivement, peuvent facilement être mesurées expérimentalement grâce à la détection homodyne. À partir des relations (4.24) et (4.25), on peut calculer la variance de ces quadratures dans l'état fondamental  $|0\rangle$  :

$$\Delta E_Q^2 = \Delta E_P^2 = 1. \quad (4.32)$$

On obtient ainsi que le bruit quantique est le même sur les deux quadratures et qu'il obéit aux relations d'incertitude d'Heisenberg

$$\Delta E_Q \Delta E_P \geq 1. \quad (4.33)$$

Considérons maintenant le cas du mélange paramétrique dégénéré pour lequel  $\hat{a}_s = \hat{a}_i \equiv \hat{a}$ . Dans le cas où le faisceau pompe est suffisamment intense, on peut oublier son caractère quantique et le traiter comme un champ

<sup>1</sup> Dans les expressions suivantes, nous normalisons l'amplitude du photon unique à 1.

classique. L'Hamiltonien de couplage (équation (4.28)) s'écrit alors

$$\hat{H}_{param} = -i\hbar\kappa (\hat{a}^2 - \hat{a}^{+2}) \quad (4.34)$$

où le paramètre  $\kappa$  contient d'une part la susceptibilité non linéaire de couplage et d'autre part l'amplitude (classique) de la pompe. Sous l'effet de cet Hamiltonien, les opérateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^+$  vont évoluer<sup>2</sup> en suivant les équations suivantes

$$\frac{d\hat{a}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}, \hat{H}] = \kappa\hat{a}^+ \quad (4.35)$$

$$\frac{d\hat{a}^+}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}^+, \hat{H}] = \kappa\hat{a} \quad (4.36)$$

que l'on peut combiner pour obtenir les équations d'évolution des quadratures

$$\frac{dE_Q}{dt} = \kappa E_Q \quad (4.37)$$

$$\frac{dE_P}{dt} = -\kappa E_P \quad (4.38)$$

qui se résolvent en

$$E_Q(t) = E_Q(0) e^{\kappa t} \quad (4.39)$$

$$E_P(t) = E_P(0) e^{-\kappa t}. \quad (4.40)$$

Ces expressions nous permettent d'obtenir l'évolution de la variance des quadratures

$$\Delta E_Q^2(t) = e^{2\kappa t} \Delta E_Q^2(0) \quad (4.41)$$

$$\Delta E_P^2(t) = e^{-2\kappa t} \Delta E_P^2(0). \quad (4.42)$$

Ces résultats montrent que, alors que le produit  $\Delta E_Q \Delta E_P$  reste constant au cours du temps, ce n'est pas le cas des variances prises individuellement. Ainsi, on obtient que le champ électromagnétique est comprimé sur la quadrature  $P$  au détriment de la quadrature  $Q$  dont le bruit quantique augmente. Ce traitement est bien entendu très simplifié<sup>3</sup>, en particulier dans le cas d'un OPO où il faut tenir compte de la cavité et de ses pertes. Cependant, cette approche simple permet de comprendre tout l'enjeu de l'utilisation des OPO en dessous du seuil d'oscillation pour obtenir des états de rayonnement du vide comprimé. La première démonstration expérimentale a été faite en 1986 [12] et depuis, de nombreuses améliorations ont permis d'obtenir 12,7 dB de compression du bruit dans un OPO [13].

<sup>2</sup> Dans la représentation d'Heisenberg.

<sup>3</sup> Le lecteur intéressé pourra se reporter à la référence [9] pour une description plus rigoureuse.

## Problèmes

### 4.1 Mélange de fréquences en contrapropagation

On considère l'interaction paramétrique  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  (on ne suppose nécessairement que  $\omega_1 > \omega_2$ ) dans un cristal non linéaire compris entre  $z = 0$  et  $z = L$  (susceptibilité  $\chi^{(2)}$ ). Les ondes  $\omega_2$  et  $\omega_3$  se propagent dans le sens  $z > 0$  tandis que l'onde  $\omega_1$  se propage dans le sens  $z < 0$ .

- 1) Écrire les équations de propagation pour les ondes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  (on posera  $\Delta k = k_3 - k_2 - k_1$ ).
- 2) L'interaction est effectuée dans un cristal biréfringent supposé non dispersif ayant un indice extraordinaire  $n_e = 3,58$  et un indice ordinaire  $n_o = 2,78$ . On suppose que la polarisation des ondes est soit ordinaire, soit purement extraordinaire ; calculer les longueurs d'onde signal qui permettent d'avoir l'accord de phase pour une longueur d'onde de pompe  $\lambda_3 = 1,06 \mu\text{m}$  .
- 3) On se place dans le cas  $\Delta k = 0$  et on néglige la déplétion de la pompe (amplitude  $A_3$ ). Soit  $A_1(L)$  l'amplitude du signal à l'entrée du cristal non linéaire. Calculer l'amplitude du signal en  $z = 0$ . Montrer qu'il existe une intensité de la pompe pour laquelle l'amplitude du signal devient infinie.

### 4.2 Tolérance angulaire et spectrale

On considère le processus paramétrique  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  dans un cristal de BBO taillé pour un accord de phase de type I.

- 1) Sachant que BBO est un cristal uni-axe négatif, écrire l'équation d'accord de phase en fonction des indices ordinaire et extraordinaire.
- 2) Tolérance angulaire  
Soit  $\theta_0$  l'angle du cristal pour lequel l'accord de phase est satisfait. On tourne le cristal d'un petit angle  $\Delta\theta$ .
  - a) Exprimer le désaccord de phase  $\Delta k$  en fonction des indices  $n_o(\omega_3)$ ,  $n_e(\omega_3)$ , et de  $\omega_3$ ,  $c$  et  $\theta_0$ .
  - b) On appelle tolérance angulaire l'étendue angulaire  $\Delta\theta$  pour laquelle  $\Delta kL < 2\pi$  où  $L$  est l'épaisseur du cristal. Calculer la tolérance angulaire pour un cristal de BBO de 1 mm d'épaisseur.

Données numériques :  $\lambda_3 = 400 \text{ nm}$ ,  $\lambda_1 = 600 \text{ nm}$ ,  $\theta_0 = 27,7^\circ$ .

Les indices de réfraction sont donnés par les équations de Sellmeier suivantes (avec  $\lambda$  en  $\mu\text{m}$ ) :  $n_o^2 = 2,7359 + \frac{0,01878}{\lambda^2 - 0,01822} - 0,01354\lambda^2$ ,  $n_e^2 = 2,3753 + \frac{0,01224}{\lambda^2 - 0,01667} - 0,01516\lambda^2$ .

## 3) Tolérance spectrale

On suppose que  $\omega_3$  est constante et que l'angle d'accord de phase reste fixé à  $\theta_0$ . On augmente la fréquence  $\omega_1$  de  $\Delta\omega$ .

- On rappelle que la vitesse de groupe est définie par (voir chapitre 7) :  $\frac{1}{v_g} = \frac{dk}{d\omega}$  avec  $k(\omega) = n(\omega) \frac{\omega}{c}$ . Exprimer  $\frac{\omega}{v_g}$  en fonction de  $\frac{dn}{d\omega}$ .
- Donner l'expression du désaccord de phase  $\Delta k$  en fonction des vitesses de groupe du signal et du complémentaire  $v_{g1}$  et  $v_{g2}$ .
- On appelle tolérance spectrale l'étendue spectrale  $\Delta\omega$  pour laquelle  $\Delta k L < 2\pi$  où  $L$  est l'épaisseur du cristal. Calculer la tolérance angulaire pour un cristal de BBO de 1 mm d'épaisseur (on donne  $v_{g1} = c/1,8915$  et  $v_{g2} = c/1,7544$ ).

### 4.3 OPO doublement résonnant (pompe et signal)

On reprend la cavité d'OPO de la figure 4.1 et on suppose que l'OPO est résonnant pour la fréquence du signal et celle de la pompe (mais pas pour celle du complémentaire). Calculer le seuil d'oscillation de l'OPO dans cette configuration. On appellera  $t_3$  et  $r_3$  les coefficients de transmission et de réflexion du miroir d'entrée pour la pompe.

## Bibliographie

- [1] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, *Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*, Phys. Rev. **127**, 1918 (1962).
- [2] R. G. Smith, J. E. Geusic, J. H. Levinstein, J. J. Rubin, S. Singh, L. G. van Uitent, *Continuous optical parametric oscillation in  $Ba_2NaNb_5O_{15}$* , Appl. Phys. Lett. **12**, 308 (1968).
- [3] S. T. Yang, R. C. Eckardt, R. L. Byer, *Continuous-wave singly resonant optical parametric oscillator pumped by a single-frequency resonantly doubled  $Nd:YAG$  laser*, Opt. Lett. **18**, 971 (1993).
- [4] W. R. Bosenberg, A. Drobshoff, J. I. Alexander, L. E. Myers, R. L. Byer, *Continuous-wave singly resonant optical parametric oscillator based on periodically poled  $LiNbO_3$* , Opt. Lett. **21**, 713 (1996).
- [5] J. A. Giordmaine, R. C. Miller, *Tunable coherent parametric oscillation in  $LiNbO_3$  at optical frequencies*, Phys. Rev. Lett. **14**, 973 (1965).
- [6] G. Cerullo, S. De Silvestri, *Ultrafast optical parametric amplifiers*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 1 (2003).
- [7] T. Dartigalongue, C. Niezborala, F. Hache, *Subpicosecond UV spectroscopy of carbonmonoxy-myoglobin: absorption and circular dichroism studies*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 1 (2007).
- [8] L. A. Wu, M. Xiao, H. J. Kimble, *Squeezed states of light from an optical parametric oscillator*, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 1465 (1987).

- [9] M. Martinelli, C. L. Garrido Alzar, P. H. Souto Ribeiro, P. Nussenzveig, *Classical and quantum properties of optical parametric oscillators*, Braz. J. Phys. **31**, 597 (2001).
- [10] O. Pinel, P. Jian, R. Mediros de Araùjo, J. Feng, B. Chalopin, C. Fabre, N. Treps, *Generation and characterization of multimode quantum frequency combs*, Phys. Rev. Lett. **108**, 083601 (2012).
- [11] M. Orszag, *Quantum optics: including noise reduction, trapped ions, quantum trajectories, and decoherence* (Springer, New-York, 2007).
- [12] L. A. Wu, H. J. Kimble, J. L. Hall, H. Wu, *Generation of squeezed states by parametric down conversion*, Phys. Rev. Lett. **57**, 2520 (1986).
- [13] T. Eberle, S. Steinlechner, J. Bauchrowitz, V. Händchen, H. Vahlbruch, M. Mehmet, H. Müller-Ebhardt, R. Schnabel, *Quantum enhancement of the zero-area Sagnac interferometer topology for gravitational wave detection*, Phys. Rev. Lett. **104**, 251102 (2010).



# Chapitre 5

## Effet Kerr optique

Nous avons vu dans le problème 3.2 l'effet par lequel l'indice de réfraction d'un matériau peut être modifié par un champ électrique statique  $\Delta n_{Pockels} = -\frac{1}{2}n^3r\mathcal{E}$ . Un effet similaire était connu depuis la fin du dix-neuvième siècle, l'effet Kerr, par lequel l'indice de réfraction est également changé par un champ électrique, mais avec une dépendance quadratique :  $\Delta n_{Kerr} = -\frac{1}{2}n^3s\mathcal{E}^2$ . De même que l'effet Pockels peut être vu comme un effet d'optique non linéaire du deuxième ordre impliquant un champ de fréquence nulle, l'effet Kerr peut être vu comme un effet d'optique non linéaire du troisième ordre impliquant deux champs de fréquence nulle. Nous allons dans ce chapitre étudier une extension de cet effet lorsque les fréquences des champs électriques ne sont plus nulles et introduire l'**effet Kerr optique** (ou **dynamique**) qui se traduit par une dépendance de l'indice de réfraction d'un matériau avec l'intensité de l'onde lumineuse.

### 5.1 Effet Kerr optique

L'effet Kerr optique est un phénomène d'optique non linéaire du troisième ordre dû à la susceptibilité Kerr  $\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega)$ . Rappelons qu'une telle susceptibilité du troisième ordre n'est *a priori* jamais nulle : l'effet Kerr se produit dans tous les milieux matériels, y compris dans l'air par exemple. Lorsqu'une onde monochromatique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}}A(\mathbf{r}, t)e^{i(kz-\omega t)} + c.c$  se propage dans un tel milieu, il apparaît une polarisation non linéaire qui **oscille également à la fréquence**  $\omega$  qui s'écrit (en supposant une réponse instantanée)

$$\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega)\hat{\mathbf{e}}\hat{\mathbf{e}}\hat{\mathbf{e}}|A(\mathbf{r}, t)|^2A(\mathbf{r}, t)e^{i(kz-\omega t)} + c.c \quad (5.1)$$

qui a la propriété remarquable de satisfaire automatiquement les conditions d'accord de phase. En effet, le vecteur d'onde de la polarisation non linéaire qui s'écrit  $\mathbf{k} - \mathbf{k} + \mathbf{k} = \mathbf{k}$  est identique à celui du champ électromagnétique

incident. Ainsi, l'effet Kerr est naturellement présent et efficace dans tous les matériaux.

Pour mieux comprendre les conséquences de l'effet Kerr, considérons la polarisation totale que nous écrivons en négligeant l'aspect vectoriel pour alléger l'écriture

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |A(\mathbf{r}, t)|^2 \right] A(\mathbf{r}, t) e^{i(kz - \omega t)} + c.c \\ &\equiv \varepsilon_0 \chi_{eff}(I) A(\mathbf{r}, t) e^{i(kz - \omega t)} + c.c. \end{aligned} \quad (5.2)$$

On voit que l'effet Kerr peut se traduire par une susceptibilité effective qui dépend de l'intensité de la lumière. Il est alors légitime de définir un indice de réfraction effectif qui va lui aussi dépendre de l'intensité. En définissant cet indice par  $n(I) = (1 + \chi_{eff}(I))^{1/2}$  et en introduisant l'indice de réfraction habituel  $n_0 = (1 + \chi^{(1)})^{1/2}$ , on arrive à

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (5.3)$$

où on a introduit l'**indice de réfraction non linéaire**  $n_2$  défini par

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega)}{4\varepsilon_0 n_0^2 c}. \quad (5.4)$$

Cet indice non linéaire a les dimensions de l'inverse d'une intensité. Il a été mesuré dans de nombreux matériaux et s'exprime en  $\text{m}^2/\text{W}$  ou plus fréquemment en  $\text{cm}^2/\text{W}$ . À noter que le  $n_2$  est la seule quantité de l'optique non linéaire qui a une définition absolue et pour laquelle on n'a pas besoin de connaître les conventions pour utiliser les valeurs numériques ! Les origines physiques de cet indice non linéaire sont en réalité multiples. Dès que pour une raison ou une autre, l'indice de réfraction peut changer avec l'intensité lumineuse, on a affaire à un effet Kerr (qui n'est pas nécessairement instantané). Ainsi, comme on l'a vu au chapitre 1, à côté des réponses électroniques (modèle de l'oscillateur anharmonique par exemple), un effet d'orientation de molécules dipolaires va également se traduire par un effet Kerr. De même, un simple effet thermique où l'intensité d'un laser échauffe un matériau, ce qui change la valeur de son indice, peut également être vu comme un effet Kerr. Quelques ordres de grandeurs des  $n_2$  correspondant à ces phénomènes sont donnés dans le Tableau 5.1. Les temps de réponse caractéristiques de ces effets sont également indiqués et on voit qu'il y a une forte corrélation entre la valeur de l'indice non linéaire et le temps de réponse : plus le phénomène est lent, plus l'indice non linéaire est fort.

TAB. 5.1 – Ordres de grandeur des indices non linéaires et des temps de réponse caractéristiques selon leur origine physique.

| Mécanismes                | $n_2$ (cm <sup>2</sup> /W) | Temps de réponse (secondes) |
|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Polarisation électronique | $10^{-16}$                 | $10^{-15}$                  |
| Orientation moléculaire   | $10^{-14}$                 | $10^{-12}$                  |
| Électrostriction          | $10^{-14}$                 | $10^{-9}$                   |
| Saturation d'absorption   | $10^{-10}$                 | $10^{-8}$                   |
| Effets thermiques         | $10^{-6}$                  | $10^{-3}$                   |

## 5.2 Propagation d'une onde dans un milieu Kerr : Autofocalisation

La conséquence la plus immédiate de l'effet Kerr s'observe lors de la propagation d'un faisceau dont la répartition transverse d'intensité n'est pas uniforme (contrairement aux ondes planes), ce qui correspond à tous les faisceaux réels. Le principe de l'effet est illustré sur la figure 5.1. Entre le point central du faisceau et un point à la périphérie, l'intensité est différente et donc l'indice de réfraction ressenti par l'onde est différent. Si on suppose que l'indice non linéaire est positif, on voit que le centre du faisceau aura un indice effectif supérieur à celui de la périphérie, ce qui aura pour conséquence de courber le front d'onde lors de la propagation. Une telle courbure du front d'onde est équivalente à ce qui se passe lorsqu'un faisceau traverse une lentille convergente : le faisceau subit une focalisation à cause de l'effet Kerr. Puisque c'est le faisceau lui-même qui crée cette focalisation, on parle d'**autofocalisation**. Si l'indice non linéaire est négatif, on observe une autodéfocalisation.

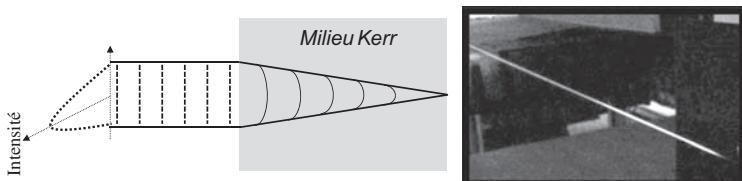


FIG. 5.1 – Principe de l'autofocalisation d'un faisceau gaussien. Du fait de la distribution transverse de l'intensité, l'indice de réfraction effectif change entre le centre du faisceau et sa périphérie, engendrant un effet de lentille. Photo : filamentation d'un faisceau laser femtoseconde dans l'air (© LOA, X).

Nous pouvons apporter une description semi-quantitative de cet effet en considérant un faisceau gaussien, tel que présenté au chapitre 2. Le champ

électrique est donné par

$$E(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A}{w(z)} \exp \left\{ -\frac{x^2 + y^2}{w^2(z)} \right\} \exp \left\{ ik \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} \right\} \times \exp i(kz - \omega t - \varphi(z)). \quad (5.5)$$

Le vecteur d'onde étant défini par  $k = n \frac{\omega}{c}$ , il dépend de l'intensité par l'intermédiaire de l'indice de réfraction  $n = n_0 + n_2 I(z)$ . Au niveau du col du faisceau et près de l'axe de propagation, là où l'intensité est la plus forte, on a

$$I(z) = I_0 \exp \left\{ -2 \frac{x^2 + y^2}{w_0^2} \right\} \simeq I_0 \left[ 1 - 2 \frac{x^2 + y^2}{w_0^2} \right], \quad (5.6)$$

et après une propagation sur la longueur de Rayleigh  $z_R$ , le terme de propagation  $\exp(ikz)$  introduit un terme

$$\exp \left\{ -i2z_R n_2 I_0 \frac{\omega}{c} \frac{x^2 + y^2}{w_0^2} \right\} \quad (5.7)$$

qui correspond à une courbure du front d'onde avec un rayon

$$R_{Kerr} = -\frac{n_0 w_0^2}{4n_2 I_0 z_R} = -\frac{n_0 \lambda}{4\pi n_2 I_0}. \quad (5.8)$$

Cette courbure supplémentaire acquise par le faisceau correspond à l'autofocalisation. Bien qu'approchée, cette expression permet de voir les paramètres importants de l'effet. Comme attendu, si le  $n_2$  est positif,  $R_{Kerr}$  est négatif, ce qui correspond à une focalisation. Cette expression montre qu'il existe un seuil pour cet effet car il faut que cette courbure supplémentaire l'emporte sur la courbure naturelle du faisceau qui correspond à la diffraction  $R(z_R) = 2\pi w_0^2/\lambda$ . Cette condition est réalisée si

$$I > \frac{n_0}{8\pi^2 n_2} \left( \frac{\lambda}{w_0} \right)^2. \quad (5.9)$$

On observe que ce seuil d'autofocalisation sera plus bas (et donc que l'effet sera plus sensible) pour les gros faisceaux.

Bien entendu, l'autofocalisation est d'autant plus forte que l'intensité est élevée. Il est instructif de comparer le cas d'un laser continu à un laser impulsif. Prenons un laser titane-saphir émettant à 800 nm, avec un col  $w_0 = 20 \mu\text{m}$  et de puissance moyenne 1 W. L'indice non linéaire est  $n_2 = 3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ . Pour un fonctionnement en continu,  $I_0 = 8 \times 10^8 \text{ W/m}^2$  et on calcule  $R_{Kerr} = -2000 \text{ m}$ , ce qui donne un effet complètement négligeable. En revanche, si le laser fonctionne en régime impulsif, délivrant des impulsions de 100 fs à 100 MHz,  $I_0 = 7,7 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  ce qui donne  $R_{Kerr} = 2,6 \text{ cm}$ , non négligeable devant la diffraction ( $R(z_R) = 3 \text{ mm}$ ). Cet exemple numérique contient l'explication de l'effet de blocage de modes dans ces lasers, qui a pendant des années été qualifié de « *magic mode-locking* ».

C'est en effet l'autofocalisation dans le barreau de titane-saphir qui provoque un blocage de modes spontané dans ces lasers : lorsque l'intensité augmente, la lentille Kerr qui se rajoute modifie le profil spatial du faisceau dans la cavité, ce qui peut abaisser les pertes si par exemple on a inséré un diaphragme dans la cavité et ainsi privilégier le fonctionnement en impulsions par rapport au fonctionnement en continu. Ce processus est maintenant appelé le blocage de modes par lentille Kerr (« *Kerr-lens mode-locking* » en anglais).

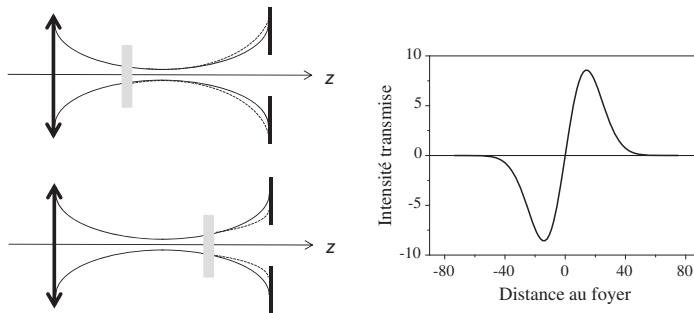


FIG. 5.2 – Principe du « z-scan » : on mesure l'intensité transmise à travers une ouverture en fonction de la position de l'échantillon par rapport au point de focalisation du faisceau. Pour un  $n_2$  positif, l'intensité transmise diminue (*resp.* augmente) lorsque l'échantillon est en amont (*resp.* en aval) du foyer.

Une autre application de l'autofocalisation est la technique du **z-scan** qui permet d'obtenir très simplement le signe et l'amplitude de l'indice non linéaire. Le principe est expliqué sur la figure 5.2. On translate l'échantillon à étudier de part et d'autre du col d'un faisceau laser focalisé et on mesure la transmission du faisceau à travers un diaphragme. Supposons que l'effet Kerr est positif. Quand on est avant le col, l'autofocalisation déplace le point de focalisation vers les  $z$  négatifs, ce qui accroît la taille du faisceau au niveau du diaphragme et diminue par conséquent la transmission. Au contraire, après le col, l'autofocalisation refocalise le faisceau divergent et l'intensité qui passe à travers le diaphragme augmente. On obtient ainsi une courbe caractéristique (figure 5.2). La mesure de l'amplitude de la courbe donne directement la valeur du  $n_2$  grâce à la formule empirique suivante [1]

$$\Delta T_{p-v} \cong 0,406 (1 - S)^{0,27} \Delta \Phi_0 \quad (5.10)$$

avec

$$\Delta \Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff}. \quad (5.11)$$

Dans ces équations,  $S$  est la transmission du diaphragme,  $I_0$  est l'intensité sur l'axe et  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha$  tient compte de l'absorption de

l'échantillon. En outre, la forme de la courbe (vallée/pic ou pic/vallée) détermine le signe de  $n_2$ . Il est à noter que la détermination du signe n'est généralement pas aisée dans la plupart des autres techniques qui donnent accès à des intensités et sont de ce fait insensibles au signe de la non-linéarité. La mesure très simple n'est cependant généralement pas si directe car à l'effet d'indice se rajoute souvent un effet d'absorption non linéaire (l'absorption augmente avec l'intensité : voir plus loin). On peut néanmoins mesurer cet effet par une mesure de z-scan sans diaphragme et normaliser le résultat obtenu avec le diaphragme par celui obtenu sans le diaphragme. Cette technique est extrêmement simple et très efficace pour déterminer les indices non linéaires (à condition toutefois de ne pas polluer la mesure par des effets délétères, tels que les effets d'ordres supérieurs qui peuvent apparaître à fortes intensités!).

### 5.3 Bistabilité optique

Un phénomène intéressant apparaît lorsqu'on place un milieu à effet Kerr dans une cavité optique de type Fabry-Pérot. Le calcul détaillé du Fabry-Pérot non linéaire est présenté dans l'annexe à la fin du chapitre. Nous présentons ici les résultats de ce calcul : la transmission d'un Fabry-Pérot s'écrit

$$T = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 kL} \quad (5.12)$$

où  $R$  est la réflectivité des miroirs et  $L$  l'espacement entre eux.  $k$  est le vecteur d'onde qui est proportionnel à l'indice de réfraction. La fonction  $T$  s'appelle la fonction d'**Airy** ; elle est représentée sur la figure 5.3. Quand la finesse de la cavité est élevée, cette fonction est caractérisée par des pics de transmission très fins dont la position est donnée par la formule  $kL = p\pi$  où  $p$  est un nombre entier, soit en termes de longueur d'onde :  $\lambda = \frac{2nL}{p}$ . Si le milieu qui remplit le Fabry-Pérot est non linéaire, l'indice de réfraction  $n$  va dépendre de l'intensité. Comme la dépendance de la transmission est une fonction complexe de l'intensité intracavité, on peut s'attendre à un comportement particulier du dispositif lorsqu'on modifie l'intensité incidente. Le résultat, détaillé dans l'annexe, est représenté sur la figure 5.3 : on obtient un comportement bistable, c'est-à-dire qu'il existe deux transmissions possibles pour une intensité incidente donnée. Qui plus est, la transmission effectivement observée dépend de l'histoire du dispositif. Si on arrive à l'intensité choisie par les valeurs basses, la transmission sera basse tandis que si on y arrive depuis des valeurs élevées, la transmission sera forte. Un tel dispositif présente donc un **effet de mémoire tout optique** qui trouve des applications intéressantes en optoélectronique [2].

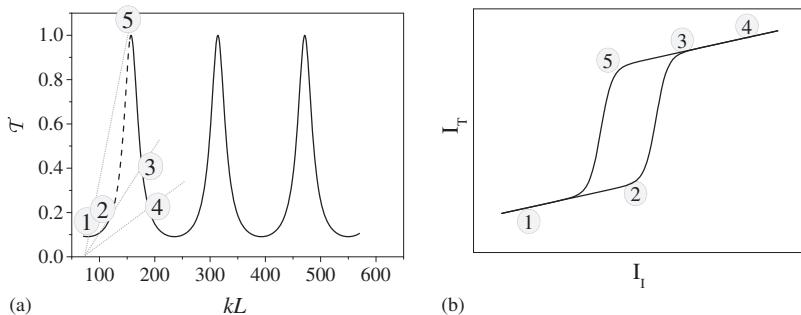


FIG. 5.3 – Bistabilité optique. La figure (a) représente la résolution graphique du problème : l'intensité transmise est obtenue à l'intersection de la courbe d'Airy et de la droite de transmission. On obtient ainsi un comportement bistable représenté sur la figure (b). La partie tiretée de la courbe d'Airy correspond à une zone instable (voir problème 5.2).

## 5.4 Conjugaison de phase

Tous les phénomènes présentés jusqu'ici ne font intervenir qu'un seul faisceau qui voit ses propriétés de propagation modifiées. Il y a cependant une autre application de l'effet Kerr qu'on peut obtenir en présence de plusieurs faisceaux : la **conjugaison de phase** [3]. Partant d'un faisceau  $E = \text{Re}[Ae^{-i\omega t}]$ , on définit le faisceau conjugué par  $E_c = \text{Re}[A^*e^{-i\omega t}]$  que l'on peut réécrire comme  $\text{Re}[Ae^{+i\omega t}]$ , ce qui montre que le faisceau conjugué a la propriété de *remonter le temps*. Cette caractéristique donne au faisceau conjugué des propriétés remarquables, comme on peut le voir sur la figure 5.4.

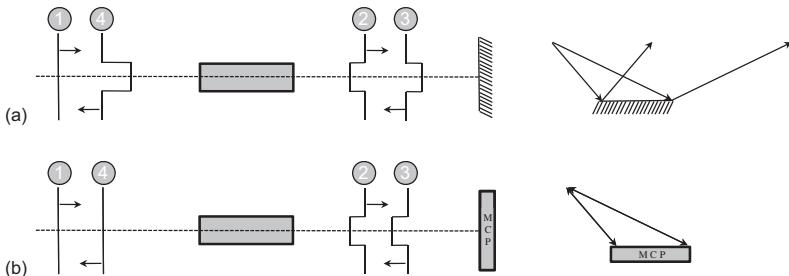


FIG. 5.4 – Principe d'un miroir à conjugaison de phase. Le schéma (a) correspond à un miroir normal tandis que le schéma (b) correspond à un miroir à conjugaison de phase. Parce qu'il « remonte » le temps, le faisceau conjugué peut corriger les aberrations du faisceau incident qui sont schématisées ici par une déformation du front d'onde.

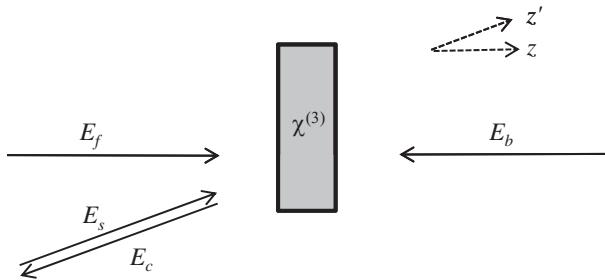


FIG. 5.5 – Conjugaison de phase optique par mélange à quatre ondes dégénérée.

On peut en particulier utiliser des « miroirs à conjugaison de phase » pour corriger parfaitement des aberrations ou pour obtenir des miroirs autoalignés.

L'effet Kerr permet d'obtenir un tel faisceau conjugué dans la configuration décrite sur la figure 5.5. Tous les faisceaux sont supposés à la même fréquence  $\omega$  : on parle de « mélange à quatre ondes dégénérée ». Les deux faisceaux  $E_f$  et  $E_b$  sont appelés les faisceaux « pompe » (*forward* et *backward*), ils sont exactement contrapropageants, le faisceau  $E_p$  est appelé le faisceau sonde (*probe* en anglais)

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} A_f(\mathbf{r}, t) e^{i(kz' - \omega t)} + c.c \quad (5.13)$$

$$\mathbf{E}_b(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} A_b(\mathbf{r}, t) e^{i(-kz' - \omega t)} + c.c \quad (5.14)$$

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} A_p(\mathbf{r}, t) e^{i(kz - \omega t)} + c.c. \quad (5.15)$$

L'interaction de ces trois faisceaux crée une polarisation non linéaire d'ordre 3

$$\mathbf{P}^{(3)} = 3\epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega) \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{e}} A_f A_p^* A_b e^{-i(kz - \omega t)} \quad (5.16)$$

qui oscille également à la fréquence  $\omega$  et dont la phase est le conjugué de la phase du signal. Cette polarisation génère donc un **faisceau conjugué** qui aura toutes les propriétés décrites ci-dessus. Expérimentalement, on obtient donc l'émission d'un nouveau faisceau qui remonte exactement le trajet du faisceau signal.

La solution du problème passe par la résolution de 4 équations de propagation couplées entre ces 4 faisceaux. Pour obtenir des expressions manipulables, plaçons-nous dans l'approximation paramétrique où nous supposons que les faisceaux pompe sont suffisamment intenses pour qu'on puisse négliger leur déplétion. Il reste alors deux équations couplant le signal et le faisceau conjugué (défini par  $\mathbf{E}_c(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} A_c(\mathbf{r}, t) e^{i(-kz - \omega t)} + c.c$ )

$$\frac{dA_p}{dz} = i \frac{\omega}{2nc} 3\chi_{eff}^{(3)} A_f A_b A_c^* \quad (5.17)$$

$$\frac{dA_c}{dz} = i \frac{\omega}{2nc} 3\chi_{eff}^{(3)} A_f A_b A_s^* \quad (5.18)$$

d'où on tire

$$\frac{d^2 A_c}{dz^2} = -\kappa A_c \quad (5.19)$$

où le coefficient  $\kappa$  (choisi positif) est défini par

$$\kappa = \left( \frac{3\omega}{2nc} \right) \left| \chi_{eff}^{(3)} \right| |A_f| |A_b|. \quad (5.20)$$

En prenant comme condition initiale  $A_p(0)$  et  $A_c(L) = 0$ , on calcule

$$A_p(z) = A_p(0) \frac{\cos \kappa(z - L)}{\cos \kappa L} \quad (5.21)$$

$$A_c(z) = i A_p^*(0) \frac{\sin \kappa(z - L)}{\cos \kappa L}. \quad (5.22)$$

On peut alors définir la réflectivité du miroir à conjugaison de phase

$$R = \left| \frac{A_c(0)}{A_p(0)} \right|^2 = tg^2 \kappa L \quad (5.23)$$

ainsi que sa transmission

$$T = \left| \frac{A_p(L)}{A_p(0)} \right|^2 = \frac{1}{\cos \kappa L}. \quad (5.24)$$

Il est notable que la transmission mesurée pour le signal est toujours supérieure à 1 : le signal est amplifié lors du processus. De même, la réflectivité peut être supérieure à 1. Bien plus, cette réflectivité peut tendre vers l'infini lorsque  $\kappa L$  tend vers  $\pi/2$ . Il est alors possible d'obtenir des oscillations avec la génération d'un faisceau conjugué à partir du bruit [4]. Bien entendu dans ce cas, l'énergie fournie aussi bien au signal qu'au faisceau conjugué est prise aux pompes et l'approximation paramétrique n'est plus valable.

Il est intéressant de fournir une interprétation de la conjugaison de phase en termes de réseaux, comme décrit sur la figure 5.6. Trois mécanismes interviennent : l'écriture d'un réseau entre le signal et la pompe avant sur lequel se diffracte la pompe arrière, l'écriture d'un réseau entre le signal et la pompe arrière sur lequel se diffracte la pompe avant, la création d'un indice non linéaire oscillant à la fréquence  $2\omega$  créé par les deux pompes qui « diffracte » le faisceau signal. Les deux premiers mécanismes sont similaires à l'holographie et on compare souvent le mélange à quatre ondes dégénéré à de « l'holographie en temps réel » puisque les phases d'écriture et de lecture sont simultanées. Le troisième mécanisme n'a pas en revanche d'équivalent holographique.

Cette description en réseaux peut être rendue plus quantitative en revenant sur l'aspect tensoriel de la polarisation. Considérons un milieu isotrope pour lequel on rappelle que les seules composantes non nulles de la susceptibilité Kerr sont celles dans lesquelles il y a un nombre pair de  $x, y, z$  avec de plus la

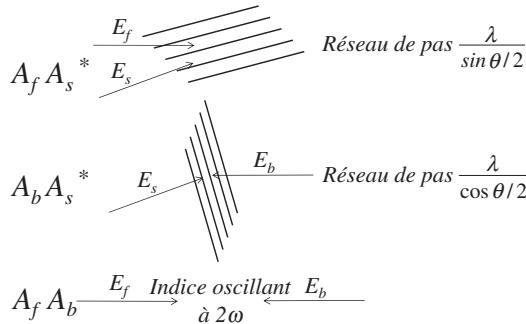


FIG. 5.6 – Interprétation de la conjugaison de phase en termes holographiques : les faisceaux pompe *forward* (resp. *backward*) et sonde forment un réseau sur lequel vient se diffracter l'autre pompe. Un troisième terme, sans équivalent holographique, peut s'interpréter comme la génération d'un indice de réfraction oscillant à la fréquence  $2\omega$ .

relation  $\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)}$  (voir le problème 1.1 du chapitre 1). On peut facilement vérifier que l'équation (5.16) peut s'écrire

$$\mathbf{P} = 3\epsilon_0 \left[ \chi_{xyyx}^{(3)} (\mathbf{E}_s^* \cdot \mathbf{E}_f) \mathbf{E}_b + \chi_{xxyy}^{(3)} (\mathbf{E}_s^* \cdot \mathbf{E}_b) \mathbf{E}_f + \chi_{xyxy}^{(3)} (\mathbf{E}_f \cdot \mathbf{E}_b) \mathbf{E}_s^* \right] \quad (5.25)$$

et on retrouve les trois mécanismes de la figure 5.6. On peut ainsi attribuer chaque mécanisme à une composante du tenseur  $\chi^{(3)}$ . Cette expression permet de voir que, pour mesurer  $\chi_{xyyx}^{(3)}$  (*resp.*  $\chi_{xxyy}^{(3)}$  ou  $\chi_{xyxy}^{(3)}$ ), il suffit de croiser la polarisation du faisceau *b* (*resp.* *f* ou *s*) par rapport aux deux autres faisceaux, ce qui annule les autres termes de l'équation (5.25).

## 5.5 Automodulation de phase

Une autre conséquence de l'effet Kerr est l'automodulation de phase. Cet effet est dû au fait qu'une onde se propageant dans un milieu non linéaire sur une distance  $z$  voit sa phase augmenter de  $kz = (n_0 + n_2 I) \frac{\omega}{c} z$ . Ainsi l'intensité du faisceau produit un changement de sa phase. On verra les conséquences de cette automodulation de phase en détail dans le chapitre traitant des impulsions courtes.

## 5.6 Absorption à deux photons

S'il existe une résonance entre l'écart d'énergie entre deux états du système et deux fois l'énergie des photons incidents (figure 5.7), il peut y avoir absorption simultanée de deux photons. Cette effet d'**absorption à deux photons** a été mis en évidence expérimentalement en 1961 par Kaiser et Garret qui

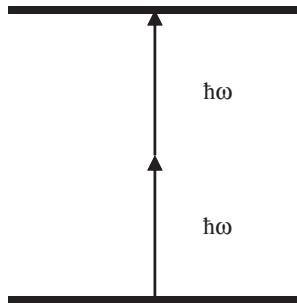


FIG. 5.7 – Principe de l'absorption à deux photons.

ont observé que des ions  $\text{Eu}^{3+}$  excités par un laser à rubis émettaient une fluorescence à une fréquence plus élevée [5]. Cet effet est une conséquence de la partie imaginaire de la susceptibilité Kerr. En effet, de l'équation de propagation non linéaire, on obtient facilement l'équation d'évolution de l'intensité qu'on peut écrire

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_2 I^2 \quad (5.26)$$

où on a introduit le coefficient d'absorption à deux photons

$$\alpha_2 = \frac{3\omega I \text{Im} \chi_{Kerr}^{(3)}}{2\epsilon_0 n^2 c^2}. \quad (5.27)$$

Nous avons déjà rencontré cette équation dans la chapitre 1. Contrairement à l'absorption classique, on voit que c'est le carré de l'intensité qui intervient dans le membre de droite de l'équation (5.26) : il faut en effet que les deux photons incidents soient simultanés pour que l'absorption ait lieu. La solution de l'équation (5.26) est

$$I(z) = \frac{I(0)}{1 + \alpha_2 I(0)z} \quad (5.28)$$

qui est donc moins rapide que l'absorption linéaire qui varie en  $e^{-\alpha z}$ . En outre, les règles de sélection sont différentes : l'absorption linéaire entre deux états quantiques  $|g\rangle$  et  $|e\rangle$  dépend des éléments de matrice  $|\langle e | \hat{\mu} | g \rangle|^2$  tandis que l'absorption à deux photons dépend de  $|\langle e | \hat{\mu} | f \rangle \langle f | \hat{\mu} | g \rangle|^2$  où  $|f\rangle$  est un autre état électronique du système. En particulier, dans un atome, l'absorption à un photon polarisé linéairement se fera entre niveaux caractérisés par une variation du nombre quantique orbital  $\Delta l = \pm 1$  tandis que l'absorption à deux photons se fera pour  $\Delta l = 0, \pm 2$ . On a ainsi accès à d'autres transitions qu'en absorption à un photon.

Une des conséquences de l'absorption à deux photons est qu'un milieu transparent à faible intensité peut devenir absorbant à forte intensité, ce qui peut induire des effets délétères. Ainsi, pour les composants optoélectroniques

qui utilisent l'indice non linéaire, on définit une figure de mérite égale à  $n_2/\alpha_2$  qu'il faut optimiser pour avoir un fort effet réfractif sans être perturbé par l'absorption à deux photons. Cependant, cette caractéristique peut également être bénéfique. D'une part, cela permet d'obtenir de la **limitation optique**, très utile pour protéger des détecteurs de trop fortes intensités. D'autre part, cet effet est maintenant couramment utilisé en **microscopie non linéaire** et on utilise l'absorption à deux photons pour exciter un matériau et en observer la fluorescence, ce qui présente plusieurs avantages (figure 5.8) :

- l'effet d'absorption n'étant efficace qu'au foyer de la lentille, on obtient naturellement un sectionnement optique qui permet d'obtenir des images résolues en profondeur ;
- le fondamental n'étant pas absorbé, on profite d'une meilleure profondeur de pénétration ;
- la diffusion du fondamental ne pose plus de problème puisqu'elle se trouve dans un domaine spectral éloigné de la fluorescence.

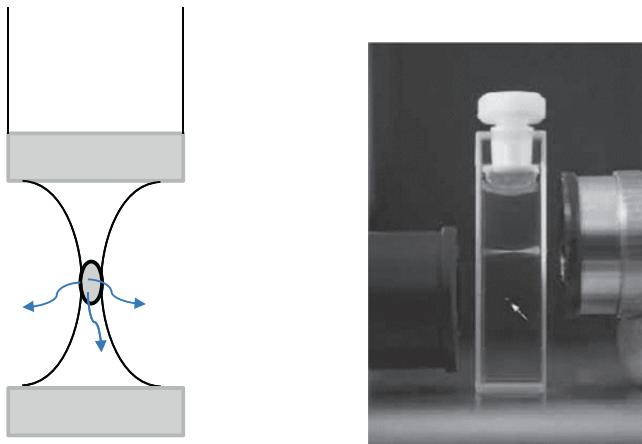


FIG. 5.8 – Principe de la microscopie non linéaire TPEF (*two-photon excited fluorescence*). Grâce au caractère non linéaire de l'absorption à deux photons, seule la zone focale est efficacement excitée. On obtient ainsi un sectionnement optique intrinsèque. La photographie montre la différence entre une excitation à un photon (en haut : toute la zone éclairée est visible) et une excitation à deux photons (en bas : seul le point focal est visible). © Droits réservés.

## 5.7 Effet Kerr croisé : couplage de deux faisceaux

L'effet Kerr peut également se manifester en présence de deux faisceaux. En particulier, si on mélange un faisceau intense ( $\omega_p$ ) et un faisceau de faible

intensité ( $\omega_s$ ) dans un milieu Kerr, l'indice du second va se trouver modifié par le premier. La susceptibilité en jeu est  $\chi^{(3)}(\omega_p, -\omega_p, \omega_s)$  et l'accord de phase du processus non linéaire est automatiquement satisfait : le faisceau  $\omega_s$  va percevoir un indice dont la valeur sera dépendante de l'intensité  $I_p$  du faisceau  $\omega_p$

$$n_s = n_0 + n_2 I_p. \quad (5.29)$$

Cette propriété trouve de nombreuses applications en optoélectronique : on peut en effet modifier l'indice de réfraction d'un faisceau grâce à un faisceau de contrôle. Cet effet est particulièrement efficace dans un interféromètre de type Mach-Zehnder (figure 5.9) dans lequel un petit changement de phase sur l'un des bras entraîne une forte variation de l'intensité de sortie : on peut ainsi obtenir une modulation tout optique de la transmission de l'interféromètre.

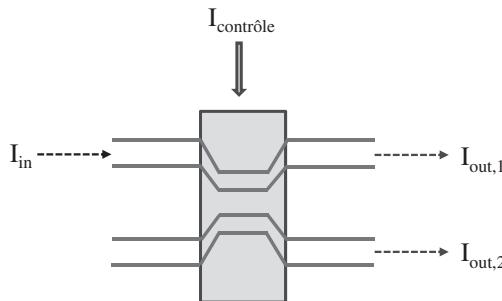


FIG. 5.9 – Interféromètre de Mach-Zehnder utilisé en optoélectronique.

On vient de voir qu'on peut facilement jouer sur la phase d'un faisceau. Peut-on également jouer sur son amplitude ? En d'autres termes, peut-on amplifier un faisceau de faible intensité par un faisceau de forte intensité ? Considérons le schéma de la figure 5.10 avec  $I_p \gg I_s$ . L'interférence entre les deux ondes va créer un réseau d'indice sur lequel vont se réfracter les ondes. Y-a-t-il alors transfert d'énergie entre les deux faisceaux ? Pour répondre à cette question, écrivons les équations d'évolution de l'amplitude du faisceau  $s$

$$\frac{dA_s}{dz} = i \frac{\omega_s}{2n_s c} 6\chi^{(3)}(\omega_p, -\omega_p, \omega_s) |A_p|^2 A_s \quad (5.30)$$

ce qui se traduit en termes d'intensité par

$$\frac{dI_s}{dz} = -\frac{3\omega_s}{2\varepsilon_0^2 n_s^2 n_p c^3} \text{Im} \left[ \chi^{(3)}(\omega_p, -\omega_p, \omega_s) \right] I_p I_s. \quad (5.31)$$

On voit donc qu'il n'y aura aucun transfert d'énergie dû au réseau d'indice (c'est-à-dire à  $\text{Re} [\chi^{(3)}(\omega_p, -\omega_p, \omega_s)]$ ) : l'intensité de  $I_p$  diffractée dans la direction de  $I_s$  est exactement contrebalancée par l'intensité de  $I_s$  diffractée

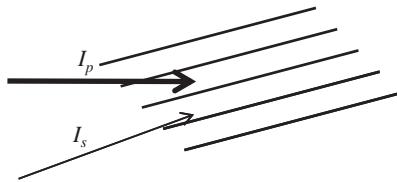


FIG. 5.10 – Couplage entre deux ondes : une onde intense interfère avec une onde peu intense : y a-t-il transfert d'énergie ?

dans la direction de  $I_p$ . Pour qu'il y ait un transfert d'énergie de  $I_p$  vers  $I_s$ , il faudra avoir une partie imaginaire dans la susceptibilité Kerr, c'est-à-dire avoir une interaction réelle avec le matériau non linéaire. Ce sera le cas qu'on abordera dans le chapitre suivant où l'interaction des ondes avec les vibrations ou les phonons du matériau permettront d'obtenir des effets d'amplification. Il existe également un cas où on peut avoir un transfert d'énergie entre deux faisceaux dans une configuration uniquement réfractive : il s'agit de l'effet photoréfractif. Mais dans ce cas, le transfert d'énergie est rendu possible car le réseau d'indice se retrouve décalé par rapport au réseau d'intensité à cause de mouvements complexes des charges électriques du matériau.

## Annexe

### Bistabilité optique

Rappelons tout d'abord le comportement d'un Fabry-Pérot linéaire. Un tel dispositif est représenté sur la figure 5.11 avec les champs électriques qui interviennent dans le problème. À chaque interface, les champs électriques peuvent être soit transmis (coefficients  $t_1$ ,  $t_2$ ), soit réfléchis

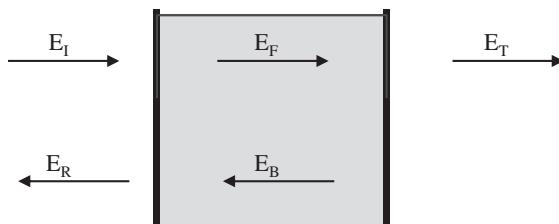


FIG. 5.11 – Fabry-Pérot : deux miroirs délimitent une cavité à l'intérieur de laquelle vont osciller les faisceaux lumineux. Ce dispositif qui induit un filtrage des ondes est beaucoup utilisé pour affiner spectralement un faisceau lumineux.

(coefficients  $r_1, r_2$ ). Les coefficients de transmission et de réflexion en intensité de chaque face sont définis par

$$\begin{aligned} T &\equiv \frac{I_T}{I_I} = t_1 t_2 \\ R &\equiv \frac{I_R}{I_I} = |r_1|^2 = |r_2|^2 \end{aligned} \quad (5.32)$$

avec  $R + T = 1$ . Les conditions de traversée des deux interfaces s'écrivent

$$\begin{aligned} E_F(0) &= r_1 E_B(0) + t_1 E_I(0) \\ E_R(0) &= r_1 E_I(0) + t_1 E_B(0) \\ E_T(L) &= t_2 E_F(L) \\ E_B(L) &= r_2 E_F(L). \end{aligned} \quad (5.33)$$

À partir de ces relations, on peut calculer la transmission globale du Fabry-Pérot

$$\mathcal{T} \equiv \frac{I_T}{I_I} = \left| \frac{TE_F(L)}{E_F(0) - r_1 E_B(0)} \right|^2. \quad (5.34)$$

En notant  $E_F(0) = A_{F0}e^{i\phi_F(0)}$  et  $E_B(0) = A_{B0}e^{i\phi_B(0)} \equiv r_2 A_{F0}e^{i\phi_B(0)}$ , on obtient

$$\mathcal{T} = \frac{(1-R)^2}{1 + R^2 - 2R \cos(\phi_F(0) - \phi_B(0))} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2(\phi_F(0) - \phi_B(0))}. \quad (5.35)$$

Dans cette équation,  $\phi_F(0) - \phi_B(0)$  est la différence de phase entre les ondes  $F$  et  $B$ . Dans le cas où le milieu est un milieu linéaire, cette différence de phase est simplement due à la propagation des ondes entre les deux miroirs et  $\phi_F(0) - \phi_B(0) = -2kL$  où  $k$  est le vecteur d'onde. On retrouve ainsi la formule habituelle du Fabry-Pérot qu'on peut écrire

$$\mathcal{T} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 kL}. \quad (5.36)$$

La transmission du Fabry-Pérot est donnée par la **fonction d'Airy** qui est représentée sur la figure 5.3. L'intervalle entre deux pics est appelé l'intervalle spectral libre  $\Delta\sigma = \frac{1}{2nL}$  et la largeur des pics est  $2\delta\sigma = \frac{1}{nL} \frac{1-R}{2\pi\sqrt{R}}$ . On définit alors la **finesse** de la cavité par le rapport entre l'intervalle spectral libre et la largeur des pics

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}. \quad (5.37)$$

On peut voir que plus le coefficient de réflexion  $R$  est élevé, plus la finesse sera grande. Dans ce cas, le facteur d'exaltation à l'intérieur de la cavité peut devenir très fort, au détriment de la largeur spectrale.

L'expression (5.35) est particulièrement adaptée au calcul du **Fabry-Pérot non linéaire** pour lequel la cavité est supposée remplie d'un milieu présentant un effet Kerr caractérisé par une susceptibilité non linéaire  $\chi_{eff}^{(3)}$ . Cet effet Kerr va être à l'origine d'une modulation de phase comme on l'a vu précédemment. Mais pour traiter correctement le cas, il faut tenir compte non seulement de l'automodulation de phase des deux faisceaux  $F$  et  $B$ , mais également des effets de modulation croisée (effet du faisceau  $F$  sur la phase du faisceau  $B$  et réciproquement). Ainsi, les équations d'évolution des ondes  $F$  et  $B$  s'écrivent

$$\frac{\partial A_F}{\partial z} = i \frac{\omega}{2nc} 3\chi_{eff}^{(3)} \left( |A_F|^2 + 2|A_B|^2 \right) A_F \quad (5.38)$$

$$\frac{\partial A_B}{\partial z} = -i \frac{\omega}{2nc} 3\chi_{eff}^{(3)} \left( |A_B|^2 + 2|A_F|^2 \right) A_B \quad (5.39)$$

à partir desquelles on obtient, en introduisant l'indice non linéaire (équation (5.4))

$$\phi_F(0) - \phi_B(0) = -2kL - 3\frac{\omega}{c}n_2 (I_F + I_B) L. \quad (5.40)$$

La somme des intensités  $I_F + I_B$  peut s'exprimer en fonction de l'intensité transmise  $I_T$  par  $I_F + I_B = \frac{1+R}{1-R}I_T$  et on obtient ainsi le coefficient de transmission du Fabry-Pérot non linéaire

$$T = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \left[ kL + \frac{3}{2} \frac{\omega}{c} n_2 \frac{1+R}{1-R} I_T L \right]}. \quad (5.41)$$

$T$  étant égal à  $I_T/I_I$ , l'expression précédente permet de déterminer  $I_T$  en fonction de  $I_I$ . La résolution analytique n'est pas possible, mais la figure 5.3 montre la résolution graphique du problème. On observe alors un comportement bistable tel que celui décrit sur la droite de la figure : selon que l'intensité incidente augmente ou diminue, l'intensité transmise est différente dans la région intermédiaire.

Il faut noter que le résultat donné par l'équation (5.41) est différent du résultat « simpliste » qui consiste à remplacer  $kL$  par  $kL + \frac{\omega}{c}n_2 (I_F + I_B) L$  : il y manque le facteur  $3/2$ . Le calcul « simpliste » ne tient en effet pas compte de l'effet de modulation croisée entre les deux faisceaux  $F$  et  $B$ .

## Problèmes

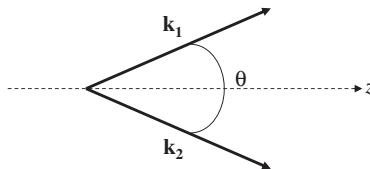
### 5.1 Mélange à deux ondes : étude du couplage via un réseau d'indice déphasé

On considère le couplage entre deux ondes de même fréquence dans un milieu non linéaire, isotrope :  $E(r, t) = A_1(z)e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + A_2(z)e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c.$

Les vecteurs  $k_1$  et  $k_2$  forment un angle  $\theta$ . L'axe  $z$  est parallèle à la bissectrice de cet angle.

Les deux champs interfèrent dans le matériau et créent ainsi un réseau d'indice. On suppose que le réseau d'indice est déphasé par rapport à la figure d'interférence qui le crée d'un angle  $\Phi$  :  $n = n_0 + n_2 A_1^* A_2 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} e^{i\Phi} + c.c$  avec  $K = k_2 - k_1$ .

### 1) Équations couplées



Les équations de propagation pour  $A_1$  et  $A_2$  s'écrivent

$$\begin{aligned}\frac{dA_1}{dz} &= -i \frac{\omega n_2}{c \cos(\theta/2)} |A_2|^2 A_1 e^{-i\Phi} \\ \frac{dA_2}{dz} &= -i \frac{\omega n_2}{c \cos(\theta/2)} |A_1|^2 A_2 e^{+i\Phi}\end{aligned}$$

- On considère l'amplitude  $dA_2(z)$  du champ créé à la côte  $z + dz$ . Écrire la phase  $\phi = \phi(dA_2) - \phi(A_2)$  du champ  $dA_2(z)$  par rapport à celle de  $A_2(z)$ . On supposera  $n_2$  et  $\cos(\theta/2) > 0$ . Pour quelle valeur de  $\Phi$  le champ  $dA_2$  est-il en phase avec  $A_2$ ? Dans ce cas, quelle est qualitativement l'évolution de l'amplitude  $A_2$  au cours de la propagation?
- Quelle est l'évolution de  $A_2$  au cours de la propagation dans le cas  $\Phi = 0$ ?

### 2) Résolution des équations couplées

- Déduire des équations couplées les équations pour  $I_2(z) = |A_2(z)|^2$  et  $I_1(z) = |A_1(z)|^2$  en fonction de  $\gamma = 2\omega n_2 / (c \cos(\theta/2))$ . Vérifier que l'intensité  $I_0 = I_1 + I_2$  se conserve.
- Pour quelles valeurs de  $\Phi$  n'y a-t-il aucun échange d'énergie entre les deux ondes? Pour quel domaine de valeurs de  $\Phi$  y a-t-il transfert d'énergie de  $A_1$  vers  $A_2$  (on suppose  $\gamma > 0$ )?
- La solution de l'équation différentielle  $df/dz = af(b - f)$  où  $a$  et  $b$  sont des constantes est

$$f(z) = \frac{b}{1 - e^{-abz} e^{-bC}}$$

où  $C$  est une constante qui dépend des conditions initiales. En déduire la solution  $I_2(z)$  en fonction de  $I_0$  et  $m = I_1(0)/I_2(0)$ . Quelle est l'évolution de  $I_2$  dans le cas  $\sin(\Phi) > 0$ .

## 5.2 Bistabilité optique : stabilité des solutions

On veut dans ce problème analyser la stabilité des solutions obtenues dans le traitement de la stabilité du Fabry-Pérot non linéaire. Les équations précédentes peuvent s'exprimer comme deux équations couplées :  $\mathcal{T} = f(\theta)$  et  $\theta = g(\mathcal{T})$  où  $\mathcal{T}$  est la transmission du Fabry-Pérot (équation (5.41)) et  $\theta = \phi_F(0) - \phi_B(0)$  (équation (5.40)).

- 1) Exprimer les fonctions  $f$  et  $g$ .
- 2) Lorsqu'on s'éloigne de la solution d'équilibre :  $\mathcal{T}' = \mathcal{T} + \delta\mathcal{T}$  et  $\theta' = \theta + \delta\theta$ , les deux variables répondent avec des temps caractéristiques  $\tau_{\mathcal{T}}$  et  $\tau_{\theta}$  :

$$\begin{aligned}\tau_{\mathcal{T}} \frac{d\delta\mathcal{T}}{dt} + \delta\mathcal{T} &= f'_0 \delta\theta \\ \tau_{\theta} \frac{d\delta\theta}{dt} + \delta\theta &= g'_0 \delta\mathcal{T}\end{aligned}$$

où  $f'_0$  et  $g'_0$  sont les dérivées des fonctions  $f$  et  $g$  autour de l'équilibre. En écrivant une équation uniquement pour  $\delta\mathcal{T}$ , montrer que la solution générale de ce système est  $\delta\mathcal{T}(t) = \alpha e^{\rho_+ t} + \beta e^{\rho_- t}$ . Donner les expressions de  $\rho_{\pm}$ .

- 3) La solution est stable lorsque  $\text{Re}(\rho_{\pm}) < 0$ . Montrer que cette condition se réduit à  $f'_0 g'_0 < 1$ .
- 4) En déduire les zones de stabilité de  $\mathcal{T}$  sur la figure 5.3.

## 5.3 Cascade d'effets non linéaires du deuxième ordre

- 1) On considère le processus de génération de second harmonique dans un cristal non absorbant : onde fondamentale  $\mathbf{E}_1(z, t) = \hat{\mathbf{e}}_1 A_1(z, t) e^{i(k_1 z - \omega t)} + \text{c.c.}$ , onde harmonique  $\mathbf{E}_2(z, t) = \hat{\mathbf{e}}_2 A_2(z, t) e^{i(k_2 z - 2\omega t)} + \text{c.c.}$ . On pose  $\chi_{eff}^{(2)} = \hat{\mathbf{e}}_2 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  :  $\hat{\mathbf{e}}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 = \hat{\mathbf{e}}_1 \underline{\underline{\chi}}^{(2)}(-\omega; 2\omega, -\omega) : \hat{\mathbf{e}}_2 \hat{\mathbf{e}}_1$  et  $\Delta k = k_2 - 2k_1$ .

Écrire les équations d'évolution de  $A_1$  et  $A_2$ .

- 2) On suppose que  $A_2(0) = 0$ . Montrer que ces équations se ramènent à

$$\frac{d^2 A_1(z)}{dz^2} - i\Delta k \frac{dA_1(z)}{dz} - \Gamma^2 I_0 \left( 1 - 2 \frac{I_1(z)}{I_0} \right) A_1(z) = 0 \quad (5.42)$$

où  $I_1(z)$  est l'intensité de l'onde fondamentale au point  $z$  et  $I_0$  l'intensité de l'onde fondamentale au point  $z = 0$ . Donner l'expression de  $\Gamma^2$ .

- 3) On cherche  $A_1(z)$  sous la forme  $A_1(z) = A_0 e^{i\kappa z}$  où  $A_0$  et  $\kappa$  sont des constantes indépendantes de  $z$ . Dans quel cas cette forme de  $A_1(z)$  est-elle adaptée ? Calculer les valeurs de  $\kappa$ .
- 4) On suppose  $\Delta k \gg \Gamma^2 I_0$  et on ne garde que la plus petite (en valeur absolue) valeur de  $\kappa$ <sup>1</sup>. Donner l'expression de  $A_1(z)$  au premier ordre en  $\Gamma^2 I_0 / \Delta k$  et montrer que l'effet de  $\kappa$  est équivalent à un effet Kerr. Exprimer le  $n_2$  équivalent en fonction de  $\Delta k$ .
- 5) Que se passe-t-il pour  $n_2$  quand  $\Delta k \rightarrow 0$  ? Pourquoi le traitement précédent ne marche-t-il pas dans ce cas ?

## Bibliographie

- [1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*, IEEE J. Quant. Electr. **26**, 760 (1990).
- [2] H. M. Gibbs, *Optical bistability*, Academic Press, New-York, 1985.
- [3] B. Y. Zel'Dovich, N. F. Pilipetsky, V. V. Shkunov, *Principles of phase conjugation*, Springer, Berlin, 1985.
- [4] A. Brignon, J. P. Huignard, eds, *Phase Conjugate Laser Optics*, John Wiley and Sons, Hoboken, 2004.
- [5] W. Kaiser, C. B. G. Garrett, *Two-photon excitation in  $CaF_2 : Eu^{2+}$* , Phys. Rev. Lett. **7**, 229 (1961).

---

<sup>1</sup> On peut montrer que la contribution de la plus grande valeur de  $\kappa$  est négligeable.



# Chapitre 6

## Diffusions Raman et Brillouin

### 6.1 Introduction : diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière est le phénomène par lequel un milieu matériel qui reçoit une onde électromagnétique la renvoie dans toutes les directions de l'espace.

Pour comprendre l'origine physique de la diffusion, revenons à l'équation de propagation pour un champ électromagnétique incident  $\mathbf{E}_i$

$$\Delta \mathbf{E}_i = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}_i}{\partial t^2} \quad (6.1)$$

avec  $\mathbf{D}_i = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}_i$ . Comme on l'a vu dans le chapitre 1, le milieu matériel apparaît dans cette équation à travers la constante diélectrique  $\varepsilon_r$ . Lorsque le milieu est composé de particules dont la position fluctue au cours du temps, que ce soit à cause des fluctuations thermiques ou sous l'effet d'ondes acoustiques par exemple, cela induit une variation de la constante diélectrique, et on a  $\varepsilon_r = \varepsilon_{r0} + \delta \varepsilon_r$ . La polarisation induite par cette variation de la constante diélectrique émet un champ électromagnétique, à l'origine de l'onde diffusée. Le champ électrique s'écrit alors comme la somme du champ électrique incident  $\mathbf{E}_i$  et du champ diffusé  $\mathbf{E}_d$ . De la même façon  $\mathbf{D} = \mathbf{D}_i + \mathbf{D}_d$ . De la relation  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 (\varepsilon_{r0} + \delta \varepsilon_r) \mathbf{E}$ , on tire (en négligeant le terme  $\varepsilon_0 \delta \varepsilon_r \mathbf{E}_d$ )

$$\mathbf{D}_d = \varepsilon_0 \varepsilon_{r0} \mathbf{E}_d + \varepsilon_0 \delta \varepsilon_r \mathbf{E}_i \quad (6.2)$$

et l'équation d'onde pour le champ diffusé devient

$$\Delta \mathbf{E}_d - \frac{\varepsilon_{r0}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_d}{\partial t^2} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \delta \varepsilon_r \mathbf{E}_i}{\partial t^2}. \quad (6.3)$$

On reconnaît dans le membre de gauche la propagation libre de l'onde  $\mathbf{E}_d$  tandis que le membre de droite est le terme source dont l'origine se trouve dans les fluctuations de la constante diélectrique. Ces fluctuations peuvent

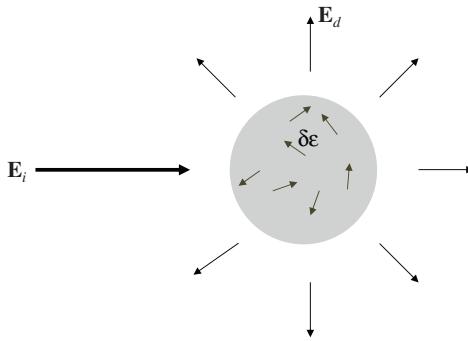


FIG. 6.1 – Diffusion de la lumière : les fluctuations ou les irrégularités de la matière provoquent l'émission de rayonnement dans toutes les directions de l'espace.

avoir plusieurs origines. Rappelons que la constante diélectrique dépend de la densité de particules  $N$  et de leur polarisabilité  $\alpha$

$$\varepsilon_r = 1 + N\alpha. \quad (6.4)$$

Ainsi les fluctuations de  $\varepsilon_r$  peuvent venir des variations de ces deux quantités. Les fluctuations de densité se décomposent elles-mêmes en deux origines :

$$\delta N = \frac{\partial N}{\partial T}|_P \delta T + \frac{\partial N}{\partial P}|_T \delta P. \quad (6.5)$$

Le premier terme décrit les fluctuations thermiques de la densité, il est à l'origine de la **diffusion Rayleigh**; le second terme fait intervenir les variations de pression dans le matériau. Ces variations de pression sont dues en particulier à la propagation d'ondes acoustiques et donnent lieu à la **diffusion Brillouin** dont on reparlera à la fin de ce chapitre.

Une autre origine de fluctuation de  $\varepsilon_r$  provient des variations de la polarisabilité  $\alpha$  qui sont liées aux vibrations du matériau : elles sont à l'origine de la **diffusion Raman** que nous allons étudier en détail dans ce chapitre.

Lorsque les fluctuations que nous venons d'introduire sont caractérisées par une fréquence  $\omega_V$ , le champ électrique diffusé oscille aux fréquences  $\omega_d = \omega_i \pm \omega_V$ . Au final, le spectre de diffusion aura l'allure représentée sur la figure 6.2 avec des pics de diffusion clairement séparés du pic central. Nous allons dans ce chapitre introduire plus en détail les difusions Raman et Brillouin et examiner leur description en termes d'optique non linéaire.

## 6.2 Diffusion Raman

### 6.2.1 Diffusion Raman spontanée

La diffusion Raman a été découverte indépendamment par Raman et Krishnan en Inde et Lansberg et Mandelstam en URSS en 1928. Étudiant

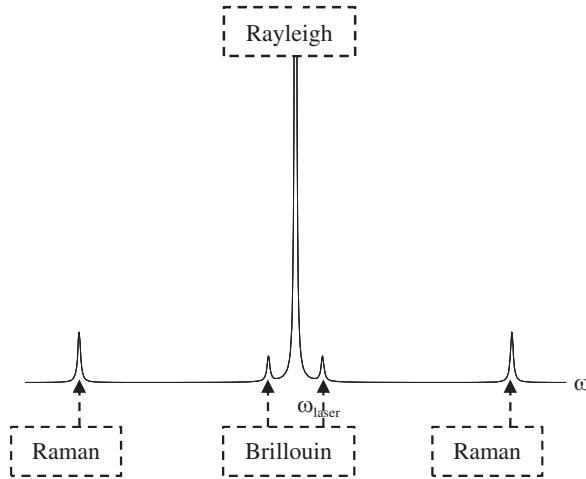


FIG. 6.2 – Représentation schématique des diffusions Rayleigh, Brillouin et Raman.

la fluorescence du pentane soumis au rayonnement solaire, ces chercheurs ont observé l'apparition de nouvelles raies spectrales. Des études plus poussées ont révélé des spectres ressemblant à ceux de la figure 6.2 : de part et d'autre de la raie centrale correspondant à la lumière incidente, apparaissent de nouvelles raies spectrales. Les positions des raies sont symétriques par rapport à la fréquence centrale et les écarts de fréquence ne dépendent pas de la fréquence centrale, mais seulement de la nature du matériau étudié. Les raies de fréquences plus basses que la fréquence centrale sont appelées les raies **Stokes** tandis que celles à hautes fréquences sont appelées **antiStokes**.

L'origine physique de ces raies satellites est à chercher dans les vibrations du matériau qui induisent une modulation de la polarisabilité. Appelons  $q$  la distance interatomique dans la molécule étudiée. Sous l'effet de la vibration,  $q$  oscille à la fréquence  $\omega_V$

$$q = q_0 + q_1 \cos \omega_V t \quad (6.6)$$

ce qui induit alors une variation de la polarisabilité

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} (q - q_0) = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q_1 \cos \omega_V t. \quad (6.7)$$

Lorsque ce milieu est soumis à une onde électromagnétique dont le champ électrique s'écrit  $E = A \cos \omega t$ , il apparaît un dipôle électrique  $p = \alpha E$  qui s'écrit

$$p = \alpha_0 A \cos \omega t + \frac{1}{2} q_1 \frac{\partial \alpha}{\partial q} A [\cos(\omega - \omega_V) t + \cos(\omega + \omega_V) t] \quad (6.8)$$



FIG. 6.3 – Sir C. V. Raman (© Fondation Nobel).

et qui réémet des ondes aux fréquences  $\omega$ ,  $\omega - \omega_V$  (Stokes) et  $\omega + \omega_V$  (anti-Stokes). Ce modèle simple donne une interprétation correcte des observations expérimentales. Il y a cependant un point qui n'est pas décrit par ce modèle classique. En effet, expérimentalement, l'intensité des raies antiStokes est nettement plus faible que celle des raies Stokes (figure 6.4) alors que le modèle classique les donne égales. L'origine de cette différence est à chercher dans la nature quantique du processus. Les processus de diffusion Stokes et antiStokes sont décrits sur la partie (a) de la figure 6.4. Dans le cas Stokes, le système quantique est initialement dans l'état fondamental alors qu'il est dans l'état vibrationnel excité dans le cas antiStokes. Ainsi l'efficacité des diffusions dépend directement de la population des états vibrationnels fondamental et excité, ce qui explique que la diffusion antiStokes soit beaucoup moins efficace que la diffusion Stokes. Le traitement correct de ces effets ainsi que la description de l'aspect spontané de ces phénomènes ne peuvent se faire que dans le cadre de l'optique quantique avec quantification du champ électromagnétique.

### 6.2.2 Absorption infrarouge/Raman

La diffusion Raman est beaucoup utilisée comme sonde spectroscopique des vibrations d'une molécule [1]. En effet, chaque molécule est caractérisée par son spectre Raman qui présente des raies caractéristiques dont la position correspond à des modes de vibration. Cette technique est très complémentaire de l'absorption infrarouge qui sonde également les vibrations des molécules. Comme on peut le voir sur la figure 6.5, les deux spectres donnent des

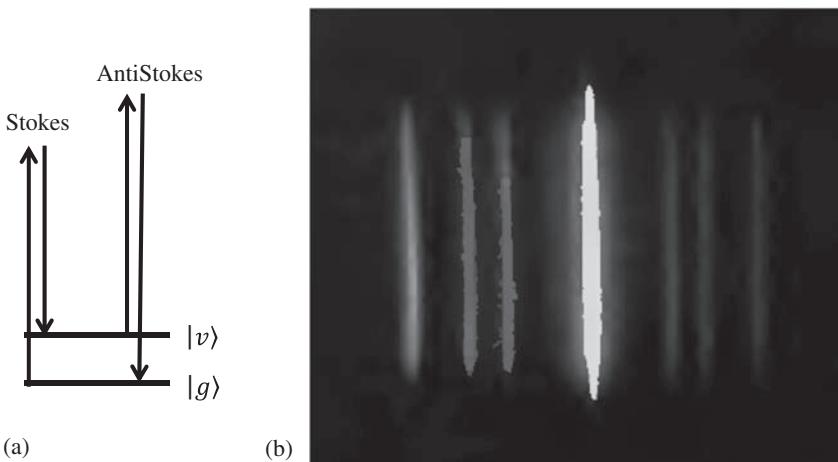


FIG. 6.4 – Niveaux d'énergie impliqués dans les transitions Raman : alors que la raie Stokes s'appuie sur le niveau fondamental, la raie antiStokes s'appuie sur le niveau vibrationnel excité. La seconde est donc beaucoup moins intense que la première. La figure (b) représente un spectre expérimental obtenu dans du tétrachlorure de carbone ([1], reproduit avec permission).

informations très différentes. Ces différences viennent des **règles de sélection**<sup>1</sup>. Considérons les niveaux de vibration de la figure 6.5. L'absorption de l'état fondamental vers le premier état vibrationnel excité dépend de la force d'oscillateur (voir chapitre 8)  $|\langle v | \hat{\mu} | g \rangle|^2$  tandis qu'on peut montrer que la transition Raman correspondante dépend de  $|\langle v | \hat{\mu} | e \rangle \langle e | \hat{\mu} | g \rangle|^2$  où  $|e\rangle$  est un état électronique excité. Ainsi, les règles de sélection sont différentes dans les deux cas et le plus souvent complémentaires ; une raie d'absorption infrarouge autorisée peut correspondre à une transition Raman interdite et réciproquement. Par exemple, la vibration d'elongation symétrique de  $\text{CO}_2$  est inactive en absorption infrarouge mais active en Raman.

Pour pallier la faiblesse des signaux Raman, plusieurs stratégies sont possibles. On peut par exemple utiliser le Raman résonnant dans lequel l'état  $|e\rangle$  (figure 6.5) est un état électronique réel. L'effet Raman est alors fortement exalté par cette résonance électronique (voir chapitre 9). Une autre possibilité est d'utiliser l'exaltation des champs électriques à proximité des pointes métalliques : lorsqu'une molécule est proche d'une telle pointe (ou plus simplement d'une surface métallique rugueuse), l'effet Raman devient beaucoup plus intense. Cet effet est appelé le **SERS** (pour « *surface enhanced Raman scattering* ») [3].

<sup>1</sup> Cet effet est similaire à la différence entre absorption à un photon et absorption à deux photons vue au chapitre précédent.

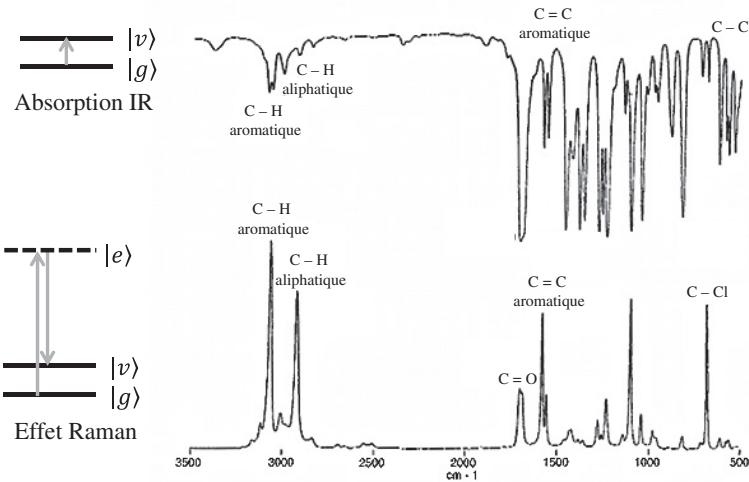


FIG. 6.5 – Niveaux d'énergie en jeu dans les phénomènes d'absorption infrarouge et Raman. Spectres d'absorption infrarouge et de Raman mesuré dans 2,5-dichloroacétophenone [2] : les informations obtenues dans les deux spectres sont de natures très différentes à cause des règles de sélection.

La spectroscopie Raman présente plusieurs avantages sur la spectroscopie infrarouge car, d'une part, elle utilise des faisceaux dans le domaine visible qui sont plus faciles à mesurer et, d'autre part, elle peut facilement être utilisée dans de l'eau sans être polluée par les raies d'absorption de l'eau. De plus, elle donne des spectres fortement structurés qui sont riches d'information. Cette spectroscopie est par exemple régulièrement utilisée pour la détection de substances chimiques (polluants, drogues...) dans l'atmosphère ou en solution.

### 6.2.3 Diffusion Raman stimulée

À l'instar de ce qui se passe en émission normale, on peut observer de l'émission Raman stimulée lorsqu'on envoie simultanément sur une solution un faisceau laser et le faisceau Stokes correspondant. On observe alors une amplification du faisceau Stokes. Nous proposons dans ce chapitre une description classique de ce phénomène, ce qui est justifié dès que l'émission stimulée devient suffisamment forte pour qu'on puisse négliger l'émission spontanée présentée précédemment.

Considérons une solution de molécules diatomiques. On note  $q$  la séparation des deux atomes, et  $\omega_V$  la fréquence de vibration. On envoie sur ces molécules un faisceau laser  $E_L(\mathbf{r}, t) = A_L(\mathbf{r}, t)e^{i(k_L z - \omega_L t)} + c.c$  et un faisceau Stokes  $E_S(\mathbf{r}, t) = A_S(\mathbf{r}, t)e^{i(k_S z - \omega_S t)} + c.c$  avec  $\omega_L \approx \omega_S + \omega_V$ . Intéressons-nous tout d'abord à la dynamique d'une molécule. Sous l'effet du champ électrique,

la molécule acquiert une énergie  $W = -\frac{1}{2}\alpha(q)|E|^2$ , ce qui correspond à une force  $F = \frac{1}{2}\frac{\partial\alpha}{\partial q}|E|^2$ . L'équation du mouvement s'écrit alors (en omettant la dépendance des amplitudes en  $\mathbf{r}$  et  $t$ )

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \gamma \frac{dq}{dt} + \omega_V^2 q = \frac{1}{2m_r} \frac{\partial\alpha}{\partial q} \left| A_L e^{i(k_L z - \omega_L t)} + A_S e^{i(k_S z - \omega_S t)} + c.c \right|^2 \quad (6.9)$$

où  $m_r$  est la masse réduite de la molécule et  $\gamma$  un coefficient de friction. Parmi tous les termes de la force extérieure, il en existe un qui, oscillant à la fréquence  $\omega_L - \omega_S$ , se trouve en résonance avec la fréquence de vibration de la molécule  $\omega_V$

$$\frac{1}{2m_r} \frac{\partial\alpha}{\partial q} 2A_L A_S^* e^{i((k_L - k_S)z - (\omega_L - \omega_S)t)} + c.c. \quad (6.10)$$

La solution résonnante de l'équation (6.9) s'écrit alors  $q = q_0 e^{i((k_L - k_S)z - (\omega_L - \omega_S)t)} + c.c$  avec

$$q_0 = \frac{1}{m_r} \frac{\partial\alpha}{\partial q} \frac{A_L A_S^*}{\omega_V^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 - i\gamma(\omega_L - \omega_S)}. \quad (6.11)$$

La signification de ce calcul est la suivante : sous l'effet conjoint du faisceau laser et du faisceau Stokes, on a créé une **excitation cohérente de la vibration** dans les molécules.

Similairement à ce qu'on a vu précédemment, cette vibration a à son tour des répercussions sur la constante diélectrique ou sur la susceptibilité de la solution. Le changement de susceptibilité s'écrit

$$\varepsilon_0 \delta\chi = N \frac{\partial\alpha}{\partial q} q \quad (6.12)$$

et la polarisation correspondante est

$$P = \varepsilon_0 \delta\chi E \quad (6.13)$$

soit

$$\begin{aligned} P &= \frac{N}{m_r} \\ &\times \left( \frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)^2 \left[ \frac{A_L A_S^*}{\omega_V^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 - i\gamma(\omega_L - \omega_S)} e^{i((k_L - k_S)z - (\omega_L - \omega_S)t)} + c.c \right] \\ &\times \left[ A_L e^{i(k_L z - \omega_L t)} + A_S e^{i(k_S z - \omega_S t)} + c.c \right]. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Au final, on voit apparaître un très grand nombre de termes différents. Parmi tous ces termes, un premier terme se dégage : celui qui oscille à la fréquence  $\omega_S$  et qui est proportionnel à  $|A_L|^2 A_S$ . Cette polarisation va pouvoir

se coupler au faisceau Stokes incident sur la solution. On peut retrouver ici une description en susceptibilité non linéaire : il apparaît dans la solution une polarisation non linéaire du troisième ordre que l'on peut écrire

$$P_{Stokes}^{NLS}(\omega_S) = 6\varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega_L, -\omega_L, \omega_S) |A_L|^2 A_S e^{ikSz} \quad (6.15)$$

dépendant de la susceptibilité non linéaire

$$\boxed{\chi^{(3)}(\omega_L, -\omega_L, \omega_S) = \frac{N}{6\varepsilon_0 m_r} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \frac{1}{\omega_V^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 + i\gamma(\omega_L - \omega_S)}} \quad (6.16)$$

Comme on peut le voir dans l'argument, cette susceptibilité est de même nature que l'effet Kerr croisé introduit au chapitre précédent.

Examinons maintenant l'effet de cette polarisation non linéaire sur la propagation du faisceau Stokes. L'équation de propagation du faisceau Stokes est

$$\frac{\partial A_S}{\partial z} = i \frac{\omega_S}{2n_S c} 6\chi^{(3)}(\omega_L, -\omega_L, \omega_S) |A_L|^2 A_S \quad (6.17)$$

l'accord de phase étant automatiquement satisfait. Lorsqu'on néglige la déplétion de l'onde laser, cette équation se résout immédiatement en

$$A_S(z) = A_S(0) e^{i \frac{\omega_S}{2n_S c} 6\chi^{(3)}(\omega_L, -\omega_L, \omega_S) |A_L|^2 z} \quad (6.18)$$

et on voit que l'intensité du faisceau Stokes connaît un gain exponentiel

$$I_S(z) = I_S(0) e^{g_S z} \quad (6.19)$$

où le **gain Raman** s'exprime comme

$$\boxed{g_S = \frac{3\omega_S I_L}{\varepsilon_0 n_S n_L c^2} \text{Im} \chi^{(3)}(\omega_L, -\omega_L, \omega_S).} \quad (6.20)$$

Le gain Raman est directement proportionnel à la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire qui s'écrit à résonance

$$\text{Im} \chi^{(3)}(\omega_L, -\omega_L, \omega_S) = \frac{N}{6\varepsilon_0 m_r} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \frac{1}{\gamma \omega_V}. \quad (6.21)$$

On remarque en particulier qu'il est fonction de  $1/\gamma$  qui est la largeur de la transition  $T_2$ . Ainsi, plus une raie Raman sera fine, plus l'amplification par Raman stimulé sera forte. On retrouve également un résultat énoncé dans le chapitre précédent, à savoir qu'il ne peut y avoir transfert d'énergie d'un faisceau vers un autre (ici, amplification du Stokes par le laser) qu'avec une susceptibilité non linéaire ayant une partie imaginaire non nulle. L'amplification

Raman est en particulier utilisée dans des fibres optiques pour l'amplification des signaux de télécommunications optiques [4].

Le Raman stimulé est également employé pour obtenir un rayonnement Stokes intense. Il sert par exemple à décaler la fréquence d'un laser et on utilise pour cela différents gaz sous pression ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ). Lorsque la conversion devient forte, on ne peut plus négliger la déplétion de l'onde laser, mais de la même manière que pour la SHG, on peut montrer qu'on obtient en théorie une conversion de 100 % de l'onde laser vers l'onde Stokes. Le processus sera cependant pollué par l'apparition de « Stokes secondaires » à la fréquence  $\omega_L - p\omega_V$  où  $p$  est un nombre entier.

### 6.2.4 Diffusion antiStokes cohérente (CARS)

Dans l'expression (6.14) de la polarisation non linéaire, un second terme peut avoir des conséquences intéressantes. Il s'agit du terme proportionnel à  $A_L^2 A_S^*$  qui oscille à la fréquence  $2\omega_L - \omega_S$ . Cette fréquence n'est autre que la fréquence antiStokes  $\omega_{AS} = \omega_L + \omega_V$  qui correspond au mélange de fréquences décrit sur la figure 6.6. Ainsi apparaît dans la solution une polarisation non linéaire oscillant à la fréquence  $\omega_{AS}$  qui est à l'origine de l'émission de cette nouvelle fréquence. Ce rayonnement est appelé **CARS** (selon l'acronyme anglais « *Coherent antiStokes Raman Scattering* ») [5]. L'origine physique de la polarisation antiStokes est donc clairement identique à celle de la polarisation Stokes. Cette origine commune se traduit par un fort couplage entre les faisceaux Stokes et antiStokes (cf problème 6.1). Il existe cependant une différence importante que l'on peut voir en écrivant la polarisation non linéaire correspondante

$$P_{antiStokes}^{NLS}(\omega_{AS}) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}(\omega_L, -\omega_S, \omega_L) A_L^2 A_S^* e^{i(2k_L - k_S)z}. \quad (6.22)$$

Dans ce cas, il n'y a pas d'accord de phase automatique : le vecteur d'onde de la polarisation  $(2k_L - k_S)$  n'est pas nécessairement égal à celui de l'onde

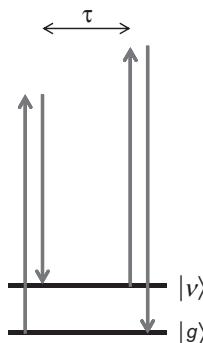


FIG. 6.6 – Principe de la Spectroscopie antiStokes cohérente (CARS).

antiStokes  $k_{AS}$  et il n'y aura d'émission CARS notable que selon des directions spécifiques réalisant la condition d'accord de phase  $2k_L - k_S - k_{AS} = 0$ . En pratique, on utilise des géométries non colinéaires telles que décrites sur la figure 6.7<sup>2</sup> en envoyant le faisceau Laser et le faisceau Stokes avec un angle déterminé.

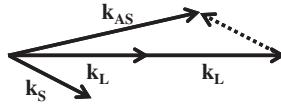


FIG. 6.7 – Accord de phase non colinéaire pour le CARS.

La spectroscopie CARS a beaucoup été utilisée dans une configuration résolue en temps. Il est en effet possible de travailler avec des impulsions laser et d'imposer un délai entre la première paire de photons ( $\omega_L, \omega_S$ ) et le troisième photon ( $\omega_L$ ) (figure 6.6). La première paire crée une cohérence<sup>3</sup> qu'on laisse évoluer librement avant de venir la lire avec le troisième faisceau. Ainsi la décroissance du signal CARS donne-t-elle accès non pas au temps de vie du niveau vibrationnel excité, mais au **temps de cohérence de la vibration**, quantité qu'il n'est pas facile d'obtenir par d'autres techniques.

Le CARS connaît également un très fort regain d'intérêt depuis quelques années grâce à son implémentation en imagerie non linéaire [6]. Bien que la technique soit intrinsèquement délicate à mettre en œuvre à cause de la multiplicité des faisceaux, elle a l'avantage de permettre d'observer sélectivement des espèces chimiques ou biochimiques particulières grâce aux signatures spectroscopiques bien définies des vibrations moléculaires. Un exemple d'application de l'imagerie CARS est donnée sur la figure 6.8.

### 6.3 Diffusion Brillouin

La partie précédente traitait du couplage entre la propagation d'un faisceau et les modes de vibration d'un matériau pour donner l'effet Raman. Nous allons dans cette partie nous intéresser au couplage avec les ondes acoustiques et à la diffusion correspondante appelée **diffusion Brillouin**. Ces deux phénomènes sont identiques dans le principe. La principale différence provient des ordres de grandeur très différents des décalages de fréquence qu'on induit. Alors que les décalages Raman sont de l'ordre de quelques dizaines de THz, les décalages Brillouin sont plutôt dans la gamme 1-100 GHz. Nous allons dans cette partie nous intéresser à la diffraction d'une onde lumineuse sur une onde

<sup>2</sup> Le formalisme développé dans ce chapitre, qui suppose une direction de propagation des ondes selon l'axe  $z$ , n'est pas complètement général et ne peut pas rendre compte proprement de la géométrie non colinéaire.

<sup>3</sup> La signification de cette création d'une cohérence apparaîtra clairement dans les chapitres 8 et 9.

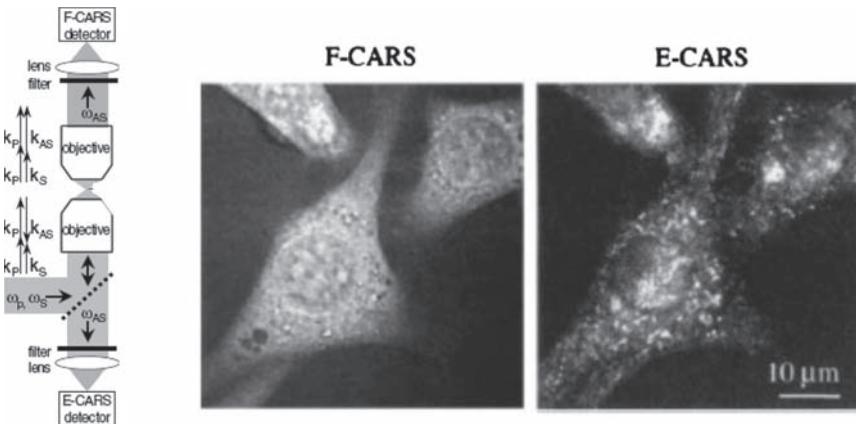


FIG. 6.8 – Imagerie CARS (d'après Xie [6]). Dans les techniques d'imagerie, on peut obtenir un signal CARS vers l'avant (F-CARS) ou vers l'arrière (E-CARS). À cause des différences d'accord de phase, les deux signaux donnent des informations complémentaires. (Reproduit avec permission.)

acoustique et à la diffusion Brillouin stimulée. La diffusion Brillouin stimulée joue un rôle particulièrement important dans les fibres optiques [7].

### 6.3.1 Diffraction d'une onde lumineuse sur une onde acoustique

Une onde acoustique transverse<sup>4</sup> se traduit par une onde de pression

$$p(\mathbf{r}, t) = a e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t)} + c.c \quad (6.23)$$

caractérisée par sa fréquence  $\Omega$  et son vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ . Ces deux quantités sont reliées par la relation  $\mathbf{q} = \Omega \mathbf{v}$  où  $v$  est la vitesse du son. Cette onde de pression va modifier la susceptibilité linéaire du système en modifiant la densité des particules. Il est d'usage d'introduire la **constante d'électrostriction**  $\gamma = \epsilon_0 \rho \partial \chi / \partial \rho$  et la **compressibilité**  $C = (1/\rho) \partial \rho / \partial p$  où  $\rho$  est la masse volumique du milieu. Avec ces constantes, la variation de la susceptibilité s'écrit

$$\Delta \chi = \frac{\partial \chi}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} p = \gamma C p / \epsilon_0. \quad (6.24)$$

<sup>4</sup> Il existe aussi des ondes acoustiques longitudinales qui ne se couplent pas aux ondes électromagnétiques.

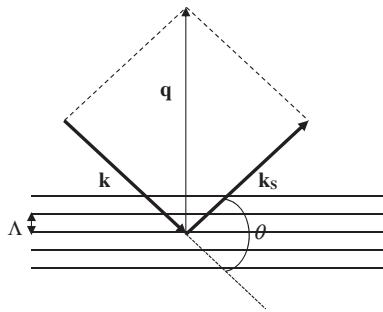


FIG. 6.9 – Géométrie du couplage entre les ondes optique et acoustique.

Lorsque le milieu est parcouru par une onde électromagnétique

$$E(\mathbf{r}, t) = A \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + c.c, \quad (6.25)$$

la polarisation linéaire qui apparaît dans le milieu est modifiée par le changement de susceptibilité d'une quantité

$$\Delta P = \epsilon_0 \Delta \chi E \quad (6.26)$$

$$= \gamma C \{ A a^* \exp i[(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega - \Omega)t] \\ + A a \exp i[(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega + \Omega)t] + c.c. \}. \quad (6.27)$$

On voit donc apparaître deux nouvelles fréquences, qu'on va appeler de la même façon qu'en Raman Stokes ( $\omega - \Omega$ ) et antiStokes ( $\omega + \Omega$ ). Intéressons-nous à l'onde Stokes. Le vecteur d'onde de cette nouvelle onde est  $\mathbf{k}_s = \mathbf{k} - \mathbf{q}$ . Les fréquences acoustiques étant beaucoup plus faibles que les fréquences optiques, on a en bonne approximation  $k_s = k$ , ce qui implique que  $q = 2k \sin(\theta/2)$ , où  $\theta$  est l'angle entre les directions de propagation des ondes (figure 6.9). Cette relation peut aussi s'interpréter comme la relation de Bragg  $2\Lambda \sin(\theta/2) = \lambda$  qui exprime que la différence de marche entre les rayons diffractés sur deux plans d'onde successifs de l'onde acoustique doit être égal à  $\lambda$ . Ainsi, la génération de l'onde Stokes peut s'interpréter comme la diffraction de l'onde incidente sur le réseau acoustique, qui est un réseau épais, impliquant l'égalité entre l'angle d'incidence et l'angle de réfraction. Cette condition peut aussi s'écrire  $\Omega = 2n\omega(v/c) \sin(\theta/2)$  où  $v$  est la vitesse du son dans le milieu matériel. Ce décalage s'interprète alors comme un effet Doppler car le réseau acoustique est en réalité un réseau de diffraction mobile se déplaçant à la vitesse du son. Il est maximal pour le cas où  $\mathbf{k}_s = -\mathbf{k}$  et vaut alors environ  $5 \times 10^{-5} \omega$  pour un verre de silice. Il est nul pour  $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}$ . On voit que l'on a bien dans tous les cas  $\Omega \ll \omega$  ce qui justifie l'approximation  $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}$ .

### 6.3.2 Diffusion Brillouin stimulée

Nous venons de voir comment une onde acoustique pouvait interagir avec une onde lumineuse pour créer une nouvelle onde Stokes. Nous allons maintenant voir le processus inverse dans lequel deux ondes lumineuses de fréquences  $\omega_1 > \omega_2$  peuvent exciter un mode acoustique de fréquence  $\Omega = \omega_1 - \omega_2$ . Ce phénomène est basé sur l'**électrostriction**.

Lorsqu'un milieu polarisable est soumis à une onde électromagnétique, il apparaît un dipôle  $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$  où  $\alpha$  est la polarisabilité. L'énergie stockée dans ce dipôle couplé au champ électrique s'écrit  $U = -\frac{1}{2}\alpha |\mathbf{E}|^2$ , ce qui se traduit par l'apparition d'une force agissant sur la molécule  $\mathbf{F} = -\frac{1}{2}\nabla |\mathbf{E}|^2$ . Sous l'effet de cette force, les molécules ont tendance à se concentrer là où le champ électrique est le plus fort : c'est l'**électrostriction**.

Lorsqu'on envoie simultanément les deux ondes (supposées avoir la même polarisation  $\hat{\mathbf{e}}$  et se propager selon l'axe  $z$  dans des directions opposées) que l'on note  $\mathbf{E}_1 = \hat{\mathbf{e}}A_1 e^{i(kz-\omega_1 t)} + c.c$  et  $\mathbf{E}_2 = \hat{\mathbf{e}}A_2 e^{i(-kz-\omega_2 t)} + c.c$ <sup>5</sup>, il y a dans la force électrostrictive une composante liée au gradient de  $A_1 A_2^* e^{i[2kz-(\omega_1-\omega_2)t]} + c.c$  qui oscille à la fréquence  $\Omega$  et qui va pouvoir exciter l'onde acoustique si la condition d'accord de phase  $q \equiv \Omega v = 2k$  est satisfaite. L'amplitude de l'onde acoustique est alors (avec  $\Gamma$  le taux de relaxation des phonons acoustiques)

$$a = -\frac{i}{2}\gamma\frac{\Omega}{\Gamma}A_1 A_2^*. \quad (6.28)$$

À l'instar de ce que nous avons vu précédemment, cette onde acoustique va provoquer un changement des susceptibilités linéaires (équation (6.26)). On obtient ainsi

$$\Delta P_1 = -\frac{i}{2}\gamma^2 C\frac{\Omega}{\Gamma}A_1 A_2^* A_2 e^{i(kz-\omega_1 t)} + c.c \quad (6.29)$$

$$\Delta P_2 = +\frac{i}{2}\gamma^2 C\frac{\Omega}{\Gamma}A_1 A_1^* A_2 e^{i(kz-\omega_2 t)} + c.c \quad (6.30)$$

et on retrouve que l'effet Brillouin stimulé est équivalent à un effet Kerr avec la susceptibilité<sup>6</sup>

$$\chi^{(3)}(\omega_2, -\omega_2, \omega_1) = \left[ \chi^{(3)}(\omega_1, -\omega_1, \omega_2) \right]^* = -\frac{i}{12}\gamma^2 C\frac{\Omega}{\Gamma}. \quad (6.31)$$

Ce résultat est identique à celui que nous avons obtenu plus haut pour le Raman stimulé et on peut en déduire qu'ici aussi, les deux ondes incidentes vont être amplifiées au cours de la propagation par **effet Brillouin stimulé**<sup>7</sup>.

<sup>5</sup> Les deux fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  étant très proches, on suppose que les vecteurs d'onde des deux ondes sont égaux.

<sup>6</sup> Nous avons ici seulement considéré l'effet parfaitement résonnant et nous obtenons donc une susceptibilité purement imaginaire.

<sup>7</sup> Dans le cas de l'onde 2, le signe du  $\chi^{(3)}$  est opposé, mais vu que la propagation se fait vers les  $z$  négatifs, cela correspond également à une amplification.

L'effet Brillouin stimulé est un effet qui existe dans tous les matériaux solides. Il joue un rôle important dans la propagation des impulsions courtes dans les fibres optiques. Il est en particulier fortement impliqué dans génération de supercontinuum de lumière blanche (chapitre 8).

## Problèmes

### 6.1 Couplage Stokes-antiStokes dans la diffusion Raman stimulée

On s'intéresse à l'amplification par diffusion Raman stimulée d'une onde « Stokes » ( $\omega_S$ ) en présence d'une onde « pompe » ( $\omega_L$ ) intense, dans un milieu Raman occupant le demi-espace  $z > 0$ . Les ondes incidentes  $\omega_S$  et  $\omega_L$  ont la même polarisation linéaire, et se propagent suivant la même direction définie par l'axe  $z$ . L'onde antiStokes créée dans le milieu Raman, de fréquence  $\omega_{AS}$ , est polarisée suivant la même direction. On suppose de plus que les transitions permises à un photon sont à des fréquences très grandes devant  $\omega_{AS}$ ,  $\omega_L$  et  $\omega_S$ . On appellera  $I_L(0)$  et  $I_S(0)$  les intensités des ondes pompe et Stokes incidentes sur le milieu.

- 1) Les effets non linéaires en jeu sont tous des effets de type Kerr. Quelles sont les combinaisons de fréquences qui donnent une polarisation non linéaire à la fréquence  $\omega_S$ ? Même question pour  $\omega_{AS}$ . En déduire les équations d'évolution pour les amplitudes  $A_S$  et  $A_{AS}$  des ondes Stokes et antiStokes dans l'approximation paramétrique.
- 2) À résonance exacte ( $\omega_L - \omega_S = \omega_{AS} - \omega_L = \omega_{ba}$ ), on peut montrer que les équations précédentes se ramènent à

$$\frac{\partial A_S}{\partial z} = g_S A_S + \alpha_S A_{AS}^* e^{i\Delta kz} \quad (6.32)$$

$$\frac{\partial A_{AS}}{\partial z} = -g_{AS} A_{AS} - \alpha_{AS} A_S^* e^{i\Delta kz} \quad (6.33)$$

où  $g_S$  (*resp.*  $g_{AS}$ ) est le gain de l'onde Stokes (*resp.* antiStokes) et  $g_{AS} > g_S$ . Les constantes de couplage  $\alpha_S$  et  $\alpha_{AS}$  sont complexes et vérifient la relation  $\alpha_S \alpha_{AS}^* = g_S g_{AS}$ . Calculer  $A_S(z)$  en fonction de  $g_S$ ,  $g_A$  et  $\Delta k$  (on cherchera à écrire une équation différentielle pour  $A_S$  uniquement).

- 3) Étudier les cas limites  $\Delta k \gg g_S, g_{AS}$  et  $\Delta k \ll g_{AS} - g_S$ .

### 6.2 CARS polarisé

Les expériences de CARS sont souvent polluées par l'existence d'une susceptibilité « non-résonnante » qui perturbe les mesures. L'utilisation des propriétés de polarisation des différents signaux résonnant et non résonnant permet de s'affranchir du problème [8].

On envoie sur un échantillon un faisceau « pompe » ( $\omega_L$ ) polarisé selon la direction  $x$  et un faisceau « Stokes » ( $\omega_S$ ) polarisé dans le plan  $Oxy$ , avec un angle  $\phi$  par rapport à la direction  $x$ . Le milieu non linéaire est caractérisé par une susceptibilité  $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_L, -\omega_S, \omega_L)$  dont les seules composantes non nulles sont celles pour lesquelles  $x, y$  ou  $z$  apparaît un nombre pair de fois (voir Problème 1.1). On suppose que l'accord de phase est satisfait.

- 1) Montrer que la polarisation non linéaire  $P_z^{NLS}$  donnée par l'équation (6.22) est nulle.
- 2) Exprimer  $P_x^{NLS}$  et  $P_y^{NLS}$  en fonction des composantes du  $\chi^{(3)}$ .
- 3) La susceptibilité s'écrit sous la forme  $\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}$  où  $\chi_R^{(3)}$  est la susceptibilité CARS que l'on veut mesurer et  $\chi_{NR}^{(3)}$  la susceptibilité non résonnante qui perturbe la mesure. Cette dernière étant non résonnante,  $\chi_{NR}^{(3)}$  est réel et de plus  $\chi_{R,xxxx}^{(3)} = 3\chi_{R,yxyx}^{(3)}$ . Montrer que la polarisation non linéaire correspondant à  $\chi_{NR}^{(3)}$  est linéairement polarisée et donner l'expression de l'angle  $\alpha$  entre  $P_{NR}^{NLS}$  et l'axe  $x$ .
- 4) On place un analyseur dont l'axe fait un angle  $\alpha - \pi/2$  avec l'axe  $x$ . Calculer la composante de la polarisation non linéaire  $P_{\perp}^{NLS}$  qui oscille selon l'axe de l'analyseur. Commentez.

## Bibliographie

- [1] M. Ito, *Unforgettable Raman*, Curr. Sci. **74**, 300 (1998).
- [2] P. J. Hendra, C. Jones, G. Warnes, *Fourier transform Raman spectroscopy: instrumentation and chemical applications* (Ellis Horwood, 1991).
- [3] J. R. Lombardi, R. L. Birke, *A unified approach to Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C **112**, 5605 (2008).
- [4] M. N. Islam, *Raman amplifiers for telecommunications*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **8**, 548 (2002).
- [5] W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. R. McDonald, A. B. Harvey, *A review of the theory and application of Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS)*, Appl. Spectroscopy **31**, 253 (1977).
- [6] J. X. Cheng, Y. K. Jia, G. Zheng and X. S. Xie, *Laser-scanning coherent antiStokes Raman scattering microscopy and applications to cell biology*, Biophys. J. **83**, 502 (2002) ; C. L. Evans and X. S. Xie, *Coherent antiStokes Raman scattering microscopy: chemical imaging for biology and medicine*, Ann. Rev. Anal. Chem. **1**, 883 (2008).
- [7] M. J. Damzen, V. Vlad, A. Mocofanescu, V. Babin, *Stimulated Brillouin Scattering: Fundamentals and applications*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003.
- [8] J. X. Cheng, L. D. Book, X. S. Xie, *Polarization coherent antiStokes Raman scattering microscopy*, Opt. Lett. **26**, 1341 (2001).



# Chapitre 7

## Optique non linéaire des impulsions courtes

Ce chapitre traite des effets non linéaires rencontrés lorsqu'on utilise des impulsions courtes. De telles impulsions sont de plus en plus utilisées, que ce soit dans les laboratoires de recherche comme sondes temporelles permettant d'atteindre des résolutions inégalées ou dans le développement de technologies d'information, telles que la transmission d'information à travers des fibres optiques par des impulsions laser.

Rappelons tout d'abord un point important qui caractérise les impulsions courtes et qui va jouer un rôle essentiel dans la suite : une impulsion courte, c'est-à-dire étroite dans le domaine temporel, va avoir un spectre large dans le domaine des fréquences (figure 7.1). Cette propriété est une conséquence immédiate de la transformée de Fourier (TF)<sup>1</sup> étant donné que les deux espaces temps-fréquences sont conjugués par cette transformation. Si on note  $\Delta t$  la durée de l'impulsion, définie comme la largeur à mi-hauteur<sup>2</sup> de la courbe d'intensité  $I(t)$  et  $\Delta\nu$  la largeur du spectre de cette impulsion, on a  $\Delta t\Delta\nu \geq K$  où  $K$  est une constante qui dépend de la forme de l'impulsion. Le tableau 7.1 donne la valeur de  $K$  pour différentes formes classiques d'impulsions.

Il est important de noter qu'il s'agit d'une inégalité. Lorsqu'on a  $\Delta t\Delta\nu = K$ , on dit qu'on a une **impulsion limitée par transformée de Fourier**. Pour une largeur spectrale donnée, c'est l'impulsion la plus courte qui puisse exister. Mais, ainsi qu'on le verra par la suite, rien n'empêche que la durée de l'impulsion soit bien supérieure à cette durée minimale. En pratique, les effets dus aux impulsions courtes vont se faire sentir lorsque la largeur spectrale associée devient non négligeable devant la fréquence centrale de l'impulsion : il s'agit du domaine **femtoseconde**<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> Un rappel ainsi qu'un formulaire de base des transformées de Fourier sont donnés dans l'Annexe à la fin du chapitre.

<sup>2</sup> Noté FWHM (*full-width-half-maximum*) en anglais.

<sup>3</sup>  $1\text{ fs} = 10^{-15}\text{ s}$ .

TAB. 7.1 – Formes courantes d’impulsions courtes dans le domaine temporel et dans le domaine spectral.

| $A(t)$  | $ A(\omega) ^2$   | $\Delta t$ | $K$     |
|---|---|------------|---------|
| $e^{-(t/T)^2}$  | $e^{-\omega^2 T^2/2}$                                     | $1,177 T$  | $0,441$ |
| $\operatorname{sech}\left(\frac{t}{T}\right) = 1/\operatorname{ch}\left(\frac{t}{T}\right)$ | $\operatorname{sech}^2\left(\frac{\pi\omega T}{2}\right)$ | $1,763 T$  | $0,315$ |

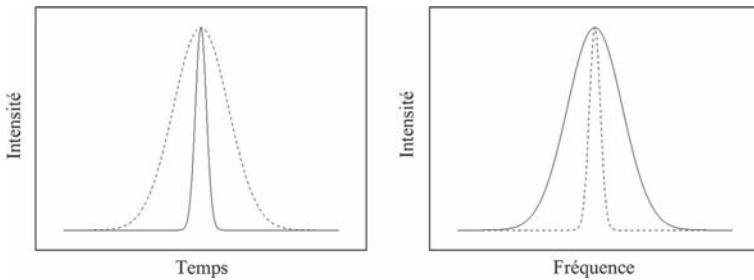


FIG. 7.1 – Impulsions électromagnétiques dans les domaines temporel et spectral. Plus l’impulsion est courte, plus son spectre est large et réciproquement.

Nous commencerons ce chapitre en examinant le changement apporté à l’équation de propagation dans le régime linéaire, puis nous introduirons l’effet Kerr et en étudierons les effets lors de la propagation d’impulsions dans un milieu matériel, tels que la propagation d’impulsions lumineuses dans des fibres optiques.

## 7.1 Propagation d’impulsions courtes dans un milieu linéaire

### 7.1.1 Équation de propagation

Nous allons considérer le cas d’une onde plane et recalculer l’équation de propagation en ne supposant plus l’onde monochromatique, mais en supposant que le spectre a une largeur  $\Delta\omega$  qui reste très petite devant la fréquence

centrale de l'impulsion  $\omega_0$ <sup>4</sup>. Le champ électrique associé à une impulsion a toujours la même expression (en négligeant ici l'aspect vectoriel)

$$E(z, t) = A(z, t) e^{i(k_0 z - \omega_0 t)} + c.c \equiv \mathcal{E}(z, t) + \mathcal{E}^*(z, t) \quad (7.1)$$

où  $k_0 = n(\omega_0)\omega_0/c$  est le vecteur d'onde associé à la fréquence centrale. La TF du champ s'écrit alors  $E(z, \omega) = \mathcal{E}(z, \omega) + \mathcal{E}^*(z, -\omega)$ <sup>5</sup> avec

$$\mathcal{E}(z, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(z, t) e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} A(z, t) e^{i(k_0 z - \omega_0 t)} e^{i\omega t} dt = A(z, \omega') e^{ik_0 z} \quad (7.2)$$

où on a défini la *fréquence relative*  $\omega' = \omega - \omega_0$ .

L'équation de propagation qui s'écrit

$$\frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 D(z, t)}{\partial t^2} = 0, \quad (7.3)$$

devient après TF

$$\frac{\partial^2 E(z, \omega)}{\partial z^2} + \mu_0 \omega^2 D(z, \omega) = 0. \quad (7.4)$$

Cette équation peut encore s'écrire en introduisant le vecteur d'onde  $k(\omega) = n(\omega)\omega/c$  et en ne gardant que les termes oscillant à  $\omega$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}(z, \omega)}{\partial z^2} + k^2(\omega) \mathcal{E}(z, \omega) = 0. \quad (7.5)$$

D'autre part, on a, d'après l'équation (7.2)

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}(z, \omega)}{\partial z^2} = \left[ \frac{\partial^2 A(z, \omega')}{\partial z^2} + 2ik_0 \frac{\partial A(z, \omega')}{\partial z} - k_0^2 A(z, \omega') \right] e^{ik_0 z} \quad (7.6)$$

et finalement, l'équation (7.5) devient

$$\frac{\partial^2 A(z, \omega')}{\partial z^2} + 2ik_0 \frac{\partial A(z, \omega')}{\partial z} + (k^2(\omega) - k_0^2) A(z, \omega') = 0. \quad (7.7)$$

On voit que la différence par rapport au calcul présenté au chapitre 2 est qu'il n'y a plus égalité entre  $k^2(\omega)$  et  $k_0^2$ . Dans la mesure où on suppose que  $\omega' \ll \omega_0$ , on peut cependant utiliser un développement limité de  $k(\omega)$  :  $k(\omega) = k_0 + \omega' k'_0 + \frac{\omega'^2}{2} k''_0$  et on obtient

$$\frac{\partial^2 A(z, \omega')}{\partial z^2} + 2ik_0 \frac{\partial A(z, \omega')}{\partial z} + 2k_0 k'_0 \omega' A(z, \omega') + (k'^2_0 + k_0 k''_0) \omega'^2 A(z, \omega') = 0. \quad (7.8)$$

<sup>4</sup> Quand  $\Delta\omega$  devient grande, la fréquence centrale  $\omega_0$  n'est plus bien définie et on sort du cadre de ce cours. Le cas intermédiaire sera abordé en fin de chapitre.

<sup>5</sup> La notation  $\mathcal{E}^*(z, -\omega)$  sera plus claire au chapitre 9 :  $|\mathcal{E}^*(z, -\omega)|$  est centré en  $-\omega_0$ .

Revenons à une description dans le domaine temporel en utilisant la transformée de Fourier inverse et introduisons la vitesse de groupe  $v_g = 1/k'_0$  :

$$\frac{1}{2ik_0} \frac{\partial^2 A(z, t)}{\partial z^2} + \frac{\partial A(z, t)}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial A(z, t)}{\partial t} - \frac{1}{2ik_0} (k'^2_0 + k_0 k''_0) \frac{\partial^2 A(z, t)}{\partial t^2} = 0. \quad (7.9)$$

Si on isole dans cette équation les dérivées du premier ordre, il vient  $\frac{\partial A(z, t)}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial A(z, t)}{\partial t} = 0$  et on retrouve qu'à ce niveau d'approximation l'enveloppe de l'impulsion se déplace avec la vitesse de groupe  $v_g$  sans déformation. Les dérivées secondes vont apporter des changements à ce régime et modifier l'enveloppe des impulsions. Pour séparer les deux effets, plaçons-nous dans le repère qui se déplace à la vitesse de groupe. Mathématiquement, cela revient à adopter de nouvelles variables définies par  $\tau = t - z/v_g$  et  $z' = z$ . Après quelques manipulations algébriques, l'équation (7.9) devient alors

$$\frac{\partial A(z', \tau)}{\partial z'} + i \frac{k''_0}{2} \frac{\partial^2 A(z', \tau)}{\partial \tau^2} + \frac{1}{2ik_0} \left[ \frac{\partial^2 A(z, \tau)}{\partial z^2} - 2k'_0 \frac{\partial^2 A(z', \tau)}{\partial z' \partial \tau} \right] = 0. \quad (7.10)$$

À ce stade, on peut invoquer l'**approximation de l'enveloppe lentement variable** qui consiste à supposer que la variation relative de l'amplitude de l'enveloppe  $A$  lorsqu'elle se propage sur une longueur d'onde est très faible, ce qui revient mathématiquement parlant à négliger  $\frac{\partial^2 A(z', \tau)}{\partial z^2}$  et  $k'_0 \frac{\partial^2 A(z', \tau)}{\partial z' \partial \tau}$  devant  $k_0 \frac{\partial A(z, \omega')}{\partial z}$ <sup>6</sup>. Finalement, on obtient

$$\boxed{\frac{\partial A(z', \tau)}{\partial z'} + i \frac{k''_0}{2} \frac{\partial^2 A(z', \tau)}{\partial \tau^2} = 0} \quad (7.11)$$

équation qui décrit la propagation d'une impulsion courte dans un milieu matériel linéaire.

### 7.1.2 Dispersion de la vitesse de groupe

Examinons l'équation (7.11) : à cause du second terme, l'enveloppe va se déformer au cours de la propagation :  $\frac{\partial A}{\partial z'}$  n'est plus égal à 0. L'origine de cet effet provient du facteur  $k''_0$  que l'on peut encore écrire  $\frac{\partial}{\partial \omega} \left( \frac{1}{v_g} \right)$  et qui décrit donc le fait que la vitesse de groupe elle-même dépend de la fréquence. On appelle ce terme la **dispersion de la vitesse de groupe** que l'on note **GVD** selon l'acronyme anglais. La GVD, qui s'exprime généralement en  $\text{fs}^2/\text{cm}$ , est un paramètre des milieux matériels. Nous allons maintenant regarder la conséquence de ce terme.

Faisons tout d'abord une remarque. Si on prend la TF de l'équation (7.11), on obtient

$$\frac{\partial A(z', \omega')}{\partial z'} - i \frac{k''_0}{2} \omega'^2 A(z', \omega') = 0 \quad (7.12)$$

<sup>6</sup> On a  $\frac{\partial A(z', \tau)}{\partial \tau} \sim \omega' A(z', \tau)$  et donc  $k'_0 \frac{\partial^2 A(z', \tau)}{\partial z' \partial \tau} \sim k'_0 \omega' \frac{\partial A(z', \tau)}{\partial z'} \ll k_0 \frac{\partial A(z', \tau)}{\partial z'}$ .

qui se résoud immédiatement en  $A(z', \omega') = A(0, \omega')e^{i\frac{k_0''}{2}\omega'^2 z}$  ce qui montre que lors de la propagation, l'amplitude spectrale ne change pas et que seule la phase spectrale est modifiée. Ainsi, le spectre de l'impulsion ne sera pas changé lors de la propagation.

Intéressons-nous maintenant à la durée de l'impulsion que l'on définit par

$$T^2(z) \equiv \langle \Delta\tau^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \tau^2 |A(z', \tau)|^2 d\tau.$$

En faisant appel au théorème de Parseval-Plancherel (voir Annexe), on peut réécrire

$$T^2(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{\partial A(z', \omega')}{\partial \omega'} \right|^2 d\omega' = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{\partial A(0, \omega')}{\partial \omega'} + ik_0'' \omega'^2 z A(0, \omega') \right|^2 d\omega'. \quad (7.13)$$

La forme générale de  $T^2(z)$  est donc un polynôme du second degré en  $z$  :  $A + Bz + Cz^2$ . Si on choisit l'origine des  $z$  au minimum de cette parabole,  $B = 0$ . Le coefficient  $A$  est alors la durée minimale de l'impulsion qu'on note  $T_0^2$ . Le terme  $C$  peut s'exprimer comme  $k_0'' \langle \Delta\omega^2 \rangle$  ou  $\langle \Delta\omega^2 \rangle$  est la largeur spectrale de l'impulsion et on obtient finalement

$$T^2(z) = T_0^2 + k_0''/2 \langle \Delta\omega^2 \rangle z^2. \quad (7.14)$$

L'allure de  $T(z)$  est représentée sur la figure 7.2. En  $z = 0$ , l'impulsion a sa durée minimale : elle est limitée par la transformée de Fourier et le produit  $T_0 \sqrt{\langle \Delta\omega^2 \rangle}$  est égal au minimum fixé par la TF. Lorsque l'impulsion se propage, sa durée augmente, sans que sa largeur spectrale ne change et le produit  $T_0 \sqrt{\langle \Delta\omega^2 \rangle}$  augmente. Lorsque  $z$  devient grand,  $T(z) \simeq k_0'' \sqrt{\langle \Delta\omega^2 \rangle} z$ ,

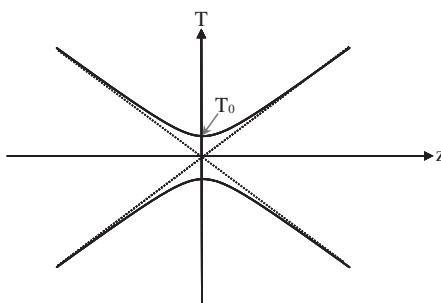


FIG. 7.2 – Évolution de la durée d'une impulsion courte sous l'effet de la dispersion de la vitesse de groupe (GVD). Au minimum, l'impulsion est dite « limitée par transformée de Fourier ».

ce qui a une interprétation physique simple : l'impulsion s'élargit parce que les différentes composantes spectrales n'ont pas la même vitesse de groupe. Ainsi, après propagation sur une certaine distance, l'impulsion prend la forme décrite sur la figure 7.3 : la période des oscillations du champ électrique change à l'intérieur de l'enveloppe et on dit que l'impulsion est **à dérive de fréquence**<sup>7</sup>. Introduisant la constante  $\Lambda = T_0 \sqrt{\langle \Delta\omega^2 \rangle}$ , on peut réécrire

$$T(z) = T_0 \sqrt{1 + \frac{k_0''^2 \Lambda^2 z^2}{T_0^4}} \quad (7.15)$$

et on voit que l'élargissement temporel sera d'autant plus important que la durée initiale de l'impulsion est courte. Ainsi, dans du verre ( $k_0'' = 500 \text{ fs}^2/\text{mm}$ ), il faudra 18 cm pour doubler la durée d'une impulsion gaussienne ( $\Lambda = 2$ ) de 100 fs tandis qu'il ne faudra que 7 mm pour une impulsion de 20 fs. D'autre part, on voit sur la figure 7.2 que si on part de  $z < 0$ , on observe une diminution de la durée de l'impulsion. Ce phénomène est couramment employé : il s'agit de la *pré-compensation*. Si on prépare une impulsion chirpée négativement, elle va commencer par se racourcir jusqu'à atteindre sa valeur minimale puis augmenter de nouveau. Avec cette technique, on peut s'arranger pour que l'impulsion soit la plus courte possible là où on le désire. Cette technique est en particulier utilisée lors de la **compression temporelle** en microscopie [1].

## 7.2 Propagation d'impulsions courtes dans un milieu Kerr. Solitons

### 7.2.1 Équation de propagation non linéaire

Intéressons-nous maintenant à la propagation d'une impulsion dans un milieu optique non linéaire. La polarisation non linéaire va ajouter un terme au second membre de l'équation (7.3) :  $\mu_0 \frac{\partial^2 P^{NL}(z,t)}{\partial t^2}$  qui donne après TF  $-\mu_0 \omega^2 P^{NL}(z, \omega)$ . De manière similaire à ce qu'on a vu pour le champ électrique, on écrit  $P^{NL}(z, \omega) = \mathcal{P}^{NL}(z, \omega) + \mathcal{P}^{NL*}(z, -\omega)$  avec  $\mathcal{P}^{NL}(z, \omega) = \mathcal{P}^{NLS}(z, \omega') e^{ik_\Sigma z}$ . Dans cette équation,  $k_\Sigma$  est le vecteur d'onde de la polarisation non linéaire, ainsi qu'on l'avait introduit dans le chapitre 2. À ce stade, nous allons faire une approximation et remplacer  $-\mu_0 \omega^2 P^{NL}(z, \omega)$  par  $-\mu_0 \omega_0^2 P^{NL}(z, \omega)$ . Cette approximation est justifiée dans la mesure où on suppose  $\omega' \ll \omega_0$ . Nous verrons à la fin du chapitre les extensions récentes qui vont au-delà de cette approximation. De retour dans le domaine temporel, on

---

<sup>7</sup> On utilise souvent le mot anglais *chirp* qui décrit ce phénomène en le francisant : on dit que l'impulsion est *chirpée*.

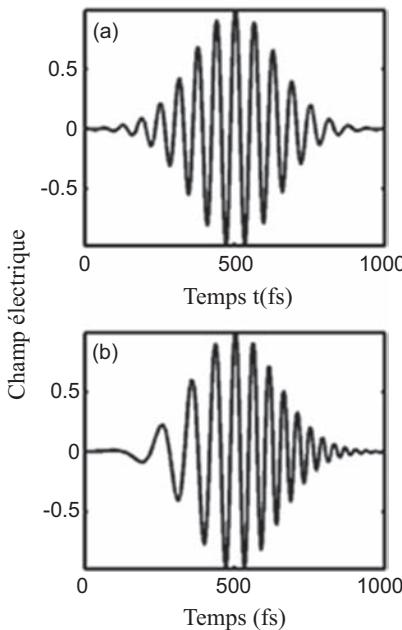


FIG. 7.3 – Représentation d'une impulsion électromagnétique limitée par transformée de Fourier et d'une impulsion à dérive de fréquence. La quantité représentée est la partie réelle du champ électrique.

obtient alors l'**équation de propagation non linéaire pour les impulsions courtes** :

$$\frac{\partial A(z', \tau)}{\partial z'} + i \frac{k_0''}{2} \frac{\partial^2 A(z', \tau)}{\partial \tau^2} = i \frac{\omega_0}{2\epsilon_0 n_0 c} \mathcal{P}^{NLS}(z', \tau) e^{i \Delta k z} \quad (7.16)$$

où  $\Delta k = k_\Sigma - k_0$ . Cette équation permet de traiter tous les phénomènes d'optique non linéaire en tenant compte de la GVD pour les impulsions courtes.

### 7.2.2 Effet Kerr

Une application importante de l'équation précédente est le traitement de l'effet Kerr. En effet, les impulsions courtes sont en particulier beaucoup utilisées en télécommunications optiques et ces impulsions se propagent le plus souvent dans des fibres optiques. De telles fibres sont en général centrosymétriques et ne donnent donc pas lieu à des effets non linéaires du second ordre. En revanche, elles sont le siège d'effets du troisième ordre et en particulier d'effet Kerr<sup>8</sup>. Même si cet effet est très faible, vu que les impulsions se propagent sur de très grandes distances, on ne peut pas en négliger les effets. Dans le cas

<sup>8</sup> De nombreux autres effets existent dans les fibres (en particulier l'effet Brillouin). Pour plus d'informations, voir [2].

de l'effet Kerr à un faisceau, l'accord de phase est automatiquement satisfait et l'équation (7.16) s'écrit

$$\frac{\partial A(z', \tau)}{\partial z'} + i \frac{k_0''}{2} \frac{\partial^2 A(z', \tau)}{\partial \tau^2} = i \frac{\omega_0}{2n_0 c} 3\chi_{Kerr}^{(3)} |A(z', \tau)|^2 A(z', \tau). \quad (7.17)$$

Examinons tout d'abord les conséquences de l'effet Kerr seul et supposons  $k_0'' = 0$ . L'équation à traiter s'écrit

$$\frac{\partial A(z', \tau)}{\partial z'} = i\gamma |A(z', \tau)|^2 A(z', \tau). \quad (7.18)$$

avec  $\gamma = \frac{\omega_0}{2n_0 c} 3\chi_{Kerr}^{(3)}$ . On peut immédiatement vérifier que  $\frac{\partial |A(z', \tau)|^2}{\partial z'} = 0$ , ce qui signifie que la forme *temporelle* de l'impulsion ne va pas changer lors de la propagation. Soit  $a(\tau)$  l'amplitude du champ électrique en  $z' = 0$  (supposée réelle), alors

$$A(z', \tau) = a(\tau) e^{i\gamma |a(\tau)|^2 z'} \quad (7.19)$$

et on voit que la *phase* de l'impulsion va dépendre de l'intensité du faisceau, proportionnelle à  $|a(\tau)|^2$ . Cet effet est appelé **l'automodulation de phase**. Une façon de comprendre les conséquences de cette modulation de phase est de définir la **fréquence instantanée**  $\omega(z', \tau) = -\frac{\partial \Phi(z', \tau)}{\partial \tau}$  en appelant  $\Phi(z', \tau)$  la phase qui à la fois dépend de la propagation et varie à l'intérieur de l'impulsion.

On obtient alors

$$\omega(z', \tau) = \omega_0 - \gamma \frac{d |a(\tau)|^2}{d \tau} z'. \quad (7.20)$$

La forme de la fréquence instantanée due à l'effet Kerr est représentée sur la figure 7.4. La signification de cette figure est qu'au cours de la propagation, on crée à l'intérieur de l'impulsion de nouvelles fréquences, et ce d'autant plus que la distance de propagation  $z'$  est longue. Cet effet a des conséquences très importantes puisqu'il élargit le spectre de l'impulsion. Nous verrons qu'il s'agit de la première étape vers la création d'un supercontinuum de lumière par une impulsion courte. On peut également voir que la distribution de ces nouvelles fréquences n'est pas symétrique : les basses fréquences sont générées d'un côté de l'impulsion tandis que les hautes fréquences le sont de l'autre côté. On obtient ainsi une impulsion « chirpée », similaire à ce qu'on avait vu précédemment avec la GVD. Les deux effets sont complémentaires : tandis que la GVD ne modifie pas le spectre mais élargit temporellement l'impulsion, l'effet Kerr ne modifie pas la forme temporelle mais élargit le spectre de l'impulsion, et dans les deux cas, on obtient des impulsions « chirpées ».

### 7.2.3 Solitons

La remarque précédente permet d'entrevoir un effet de compensation lorsque les deux effets de chirp vont être de sens opposés. Le sens du chirp

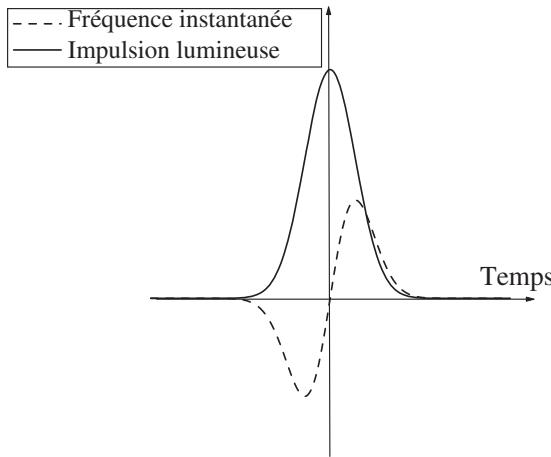


FIG. 7.4 – Représentation de l’impulsion (trait plein) et de la fréquence instantanée (tirets) qui apparaît à cause de l’automodulation de phase. L’axe des abscisses correspond à la fréquence centrale de l’impulsion  $\omega_0$ .

dépend du signe de la GVD et de l’effet Kerr. Si les deux effets ont le même signe, les chirps vont dans le même sens et les effets s’ajoutent. En revanche, si les deux effets ont des signes opposés, une compensation va être possible. Supposons par exemple que  $k_0''$  est négatif tandis que  $\gamma$  est positif. Réécrivons l’équation (7.17) en introduisant les paramètres suivants :  $T_0$  la durée de l’impulsion incidente,  $L_D = T_0^2 / |k_0''|$  la **longueur de dispersion**<sup>9</sup>. En notant  $\zeta = z/L_D$ ,  $\eta = \tau/T_0$  et  $u(\zeta, \eta) = \sqrt{\gamma T_0^2 / |k_0''|} A(z, \tau)$ , on obtient

$$i \frac{\partial u}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + |u|^2 u. \quad (7.21)$$

Cette équation n’est autre que l'**équation de Schrödinger non linéaire** qui a beaucoup été étudiée. Elle admet toute une famille de solutions [2] et nous nous contenterons d’en étudier la première qui est donnée par

$$u(\zeta, \eta) = \frac{e^{i\zeta/2}}{ch(\eta)}. \quad (7.22)$$

La propriété la plus remarquable de cette impulsion est que son module reste constant quel que soit  $\zeta$ , autrement dit, l’impulsion ne se déforme pas au cours de sa propagation. De telles impulsions ont été baptisées **solitons**, en référence aux ondes solitaires qui sont bien connues en hydrodynamique<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> Cette longueur correspond à la longueur caractéristique au bout de laquelle l’impulsion aura environ doublé sa durée à cause de la dispersion.

<sup>10</sup> L’exemple le plus célèbre est le « mascaret », ce phénomène qui apparaît aux embouchures des grands fleuves lors des grandes marées.

Une propriété remarquable de ces solitons est qu'il existe une relation entre leur durée et leur énergie. En effet, l'énergie contenue dans le soliton est proportionnelle à  $\int_{-\infty}^{+\infty} |A(z, t)|^2 dt$  que l'on peut facilement calculer égal à  $2k_0''/\gamma T_0$ . L'origine de cette relation est facilement compréhensible : il faut que la GVD compense l'effet Kerr, or le premier effet dépend de la largeur spectrale, inversement proportionnelle à la durée, tandis que le second effet dépend de l'intensité de l'impulsion. Cette propriété est caractéristique des solitons.

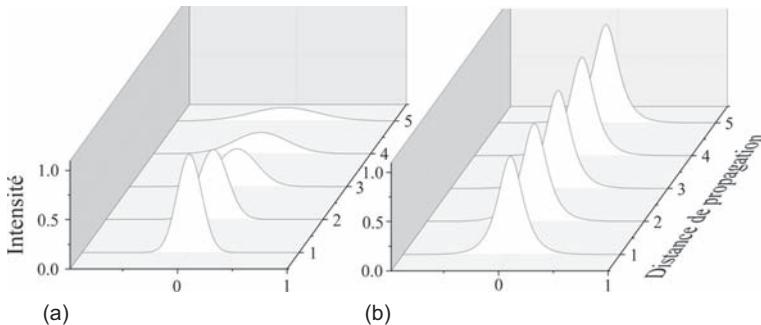


FIG. 7.5 – Propagation d'impulsions lumineuses dans un matériau. La dimension en profondeur correspond à différentes distances de propagation. On voit en (a) l'élargissement d'une impulsion quelconque dû à la dispersion de la vitesse de groupe. Dans le cas des solitons (b), l'impulsion se propage sans aucune déformation.

Le soliton fait apparaître la forme d'impulsion  $\text{sech}^2$  que nous avons introduite au début de ce chapitre. On comprend ici pourquoi les impulsions femtoseconde générées par les lasers ont cette forme. Même s'il ne s'agit pas de solitons à proprement parler, ces impulsions sont néanmoins le résultat d'une compétition entre la GVD et l'effet Kerr. À la différence des solitons, les deux effets n'agissent pas simultanément mais en différents endroits à l'intérieur de la cavité et, dans les lasers à impulsions courtes, la durée des impulsions et leur énergie sont deux paramètres indépendants.

Les solitons ont une grande application en télécommunication optique. Leur capacité à se propager sans déformation leur permet de parcourir de très grandes distances dans les fibres optiques avec un minimum de pertes.

### 7.3 Impulsions ultracourtes

Avec les développements technologiques récents, il est maintenant possible d'obtenir des impulsions extrêmement courtes. On obtient facilement des impulsions à 800 nm de moins de 10 fs, ce qui correspond à une largeur spectrale de 67 nm. On arrive alors à la limite des approximations que nous avons faites dans ce chapitre. Parmi ces approximations, la plus fragile lorsque la

largeur spectrale devient grande est celle de la section 7.2 qui consiste à remplacer  $-\mu_0\omega^2 P^{NL}(z, \omega)$  par  $-\mu_0\omega_0^2 P^{NL}(z, \omega)$ . Nous allons maintenant voir comment aller au-delà de cette approximation. Considérant que  $\omega = \omega_0 + \omega'$ , nous pouvons écrire ce terme en développant au premier ordre sous la forme  $-\mu_0\omega_0^2 \left(1 + 2\frac{\omega'}{\omega_0}\right) P^{NL}(z, \omega)$  qui donne, une fois revenu dans le domaine temporel

$$-\mu_0\omega_0^2 \left(1 + 2i\frac{1}{\omega_0} \frac{\partial}{\partial\tau}\right) P^{NL}(z, \tau). \quad (7.23)$$

Le terme  $\frac{\partial P^{NL}}{\partial\tau}$  va en particulier avoir pour conséquence l'auto-raidissement (*self-steepening* en anglais) de l'impulsion : le front de l'impulsion devient plus raide, jusqu'à provoquer une onde de choc. Le traitement complet de ces effets sort du cadre de ce cours. Le lecteur intéressé pourra consulter les travaux de Brabec et Krausz [3] qui ont développé un nouveau formalisme pour traiter ces cas : la *slowly-evolving wave approximation*.

Lorsque ces effets sont introduits, on arrive à rendre très bien compte de la génération de supercontinuum. Un exemple est donné ci-dessous dans une fibre à cristal photonique [4]. L'expérience consiste simplement à envoyer une impulsion ultracourte dans une fibre de silice et à mesurer son spectre

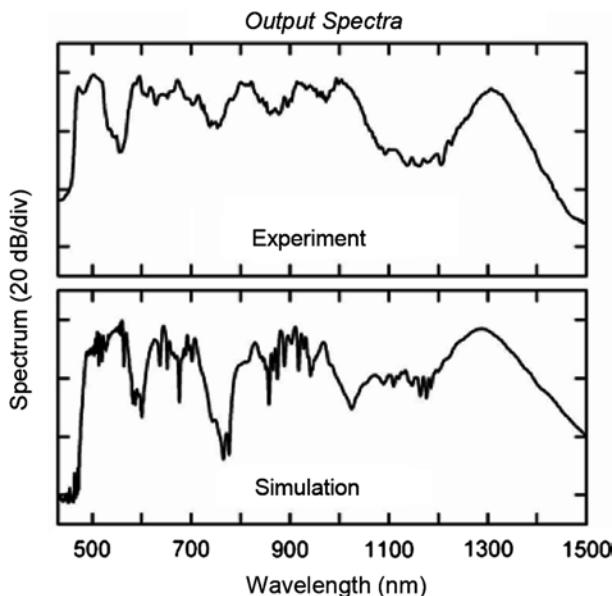


FIG. 7.6 – Spectre d'un supercontinuum de lumière blanche obtenue dans une fibre à cristal photonique. Sur la partie supérieure est représenté le spectre expérimental tandis que la partie inférieure montre le spectre calculé à partir de l'équation (7.24) (d'après [4], reproduit avec permission).

de sortie. Comme on le voit sur la figure 7.6, ce spectre s'est considérablement élargi : c'est la **génération d'un supercontinuum**. Ces continuums très larges sont utilisés dans de nombreuses expériences. Ils ont en particulier révolutionné la métrologie des fréquences laser [5].

Pour décrire l'évolution de l'impulsion lors de sa propagation dans la fibre, les auteurs ont utilisé l'équation de propagation non linéaire suivante (avec les notations de la référence [4])

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\alpha}{2} A - \sum_{k \geq 2} \frac{i^{k+1}}{k!} \beta_k \frac{\partial^k A}{\partial t^k} &= i\gamma \left( 1 + i\tau_{\text{shock}} \frac{\partial}{\partial t} \right) \\ &\times \left[ A \int_{-\infty}^{+\infty} R(t') |A(t-t')|^2 dt' + i\Gamma_R \right]. \end{aligned} \quad (7.24)$$

Cette équation est compliquée, mais nous pouvons en comprendre tous les termes grâce aux notions introduites au cours de ce chapitre :

- $\alpha$  est le coefficient d'absorption ;
- $\sum_{k \geq 2} \frac{i^{k+1}}{k!} \beta_k \frac{\partial^k A}{\partial t^k}$  provient du développement de  $k(\omega)$  à tous les ordres.  $\beta_2 \equiv k_0''$  ;
- $\tau_{\text{shock}} \equiv \frac{2}{\omega_0}$  est le terme qu'on a rajouté dans cette section ;
- $\gamma$  est proportionnel à la susceptibilité Kerr. L'écriture compliquée de l'effet Kerr provient du fait qu'on suppose que le temps de réponse de l'effet Kerr n'est pas instantané. Dans ce modèle, l'effet Kerr se couple aux vibrations Raman et ce couplage se traduit par une fonction-réponse  $R(t)$  et un amortissement  $\Gamma_R$ .

L'accord théorie-expérience est tout à fait remarquable vu la complexité des phénomènes mis en jeu. Ce modèle permet de montrer que le début de l'élargissement provient de l'automodulation de phase qui se couple ensuite aux modes Raman de la fibre.

## Annexe : Transformée de Fourier

Cette annexe présente les définitions de transformée de Fourier utilisées dans cet ouvrage et rappelle quelques résultats importants.

On définit la transformée de Fourier d'une fonction  $f(t)$  par

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt$$

et la transformée de Fourier inverse est définie par

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}.$$

Le tableau suivant rappelle quelques propriétés élémentaires de la transformée de Fourier.

| $f(t)$             | $f(\omega)$                  |
|--------------------|------------------------------|
| $\frac{df(t)}{dt}$ | $-i\omega f(\omega)$         |
| $itf(t)$           | $\frac{df(\omega)}{d\omega}$ |
| $(f \otimes g)(t)$ | $f(\omega)g(\omega)$         |
| $f(t)g(t)$         | $(f \otimes g)(\omega)$      |

Une autre propriété importante est donnée par le théorème de Parseval-Plancherel : pour deux fonctions  $f(t)$  et  $g(t)$  dont les transformées de Fourier sont  $f(\omega)$  et  $g(\omega)$ , on a la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(t) g(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(\omega) g(\omega) d\omega / 2\pi.$$

## Problèmes

### 7.1 Élargissement temporel d'une impulsion gaussienne

On considère une impulsion gaussienne

$$\mathcal{E}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\omega-\omega_0)^2/2\sigma^2} e^{i(kz-\omega t)} d\omega$$

- 1) Soit  $\omega_0$  la fréquence centrale de l'impulsion et on note  $\omega' = \omega - \omega_0$ . On suppose que  $k \equiv k_0$  est indépendant de  $\omega'$ . Calculer  $|\mathcal{E}(t)|^2$  et en déduire la durée (FWHM)  $T_0$  de l'impulsion en fonction de  $\sigma$ .
- 2) On envoie cette impulsion dans un milieu diélectrique. En utilisant le développement  $k(\omega) = k_0 + \omega' k'_0 + \frac{\omega'^2}{2} k''_0$ , calculer l'évolution de la durée de l'impulsion  $T$  lors de sa propagation.
- 3) Comparer avec l'équation (7.15).

## 7.2 Doublage d'une impulsion femtoseconde

On s'intéresse au doublage de fréquence d'une impulsion courte ayant par conséquent un spectre large. On envoie un faisceau fondamental de fréquence centrale  $\omega_0$  se propageant vers les  $z$  positifs. Dans tout le problème, on négligera la déplétion de la pompe et on supposera que l'accord de phase est satisfait pour les fréquences centrales des impulsions.

- 1) On note  $E(z, t) = \mathcal{E}(z, t) + \mathcal{E}^*(z, t)$ . Montrer que  $\mathcal{E}(z, \omega) = \mathcal{E}(\omega) e^{ik_1(\omega)z}$  où  $\mathcal{E}(\omega)$  est calculé en  $z = 0$  et où  $k_1$  est le vecteur d'onde associé.
- 2) La polarisation non linéaire responsable de la génération de second harmonique s'écrit  $P^{NL}(z, t) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}\mathcal{E}^2(z, t)$ . En définissant la TF de  $P^{NL}(z, t)$  par  $P^{NL}(z, \omega) = \int P^{NL}(z, \omega') e^{-i\omega' t} dt$ , montrer que

$$P^{NL}(z, \omega) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)} \int \mathcal{E}(\omega') \mathcal{E}(\omega - \omega') e^{i(k_1(\omega') + k_1(\omega - \omega'))z} \frac{d\omega'}{2\pi}.$$

- 3) On néglige la GVD. L'équation de propagation de l'harmonique peut alors s'écrire

$$\frac{\partial A_2(z', \omega)}{\partial z'} = i \frac{\omega_0}{2\varepsilon_0 n_0 c} \mathcal{P}^{NLS}(z', \omega) e^{i\Delta kz'}$$

où  $\Delta k = k_1(\omega_0) + k_1(\omega - \omega_0) - k_2(\omega)$ . Donner l'expression de  $A_2(z', \omega)$ . Que devient cette expression dans un milieu non dispersif (on notera  $A_{2,ND}(z', \omega)$  cette valeur) ? Interprétation.

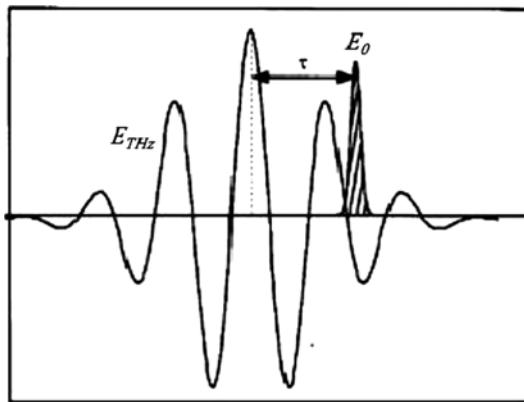
- 4) On suppose maintenant que le milieu est dispersif. En faisant un développement de  $k_1(\omega)$  (*resp.*  $k_2(\omega)$ ) autour de  $\omega_0$  (*resp.*  $2\omega_0$ ) au premier ordre en  $(\omega - \omega_0)$  (*resp.*  $(\omega - 2\omega_0)$ ), calculer  $A_2(z', \omega)$  en fonction de  $A_{2,ND}(z', \omega)$ . Donner l'allure du spectre du faisceau harmonique.

## 7.3 Échantillonage électro-optique

*Remarque : dans ce problème, on ne s'occupera pas de l'aspect vectoriel des différents champs électromagnétiques et on supposera qu'on est toujours hors résonance et que le  $\chi^{(2)}$  est réel et indépendant de la fréquence. De plus, on restera toujours dans le régime paramétrique, ce qui permettra de négliger la variation des enveloppes avec  $z$ .*

Un moyen de mesurer une impulsion TéraHertz (THz) est l'échantillonage électrooptique qui consiste à faire un mélange de fréquence entre l'onde THz à mesurer et une impulsion visible ultracourte. Le principe est le suivant (voir figure) : la somme (ou la différence) de fréquences entre une impulsion visible ultracourte et l'onde THz mesurée au temps  $\tau$  va être directement proportionnelle à  $E_{THz}(\tau)$ .

On rappelle que le domaine THz correspond à des fréquences de l'ordre de  $10^{12}$  rad/s, très inférieures aux fréquences du visible ( $10^{15}$  rad/s).



### 1) Onde THz

On écrit l'onde THz  $E_{THz}(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) e^{i(k(\Omega)z - \Omega t)} d\Omega$ . Montrer que puisque  $E_{THz}(z, t)$  est réel, on a  $\tilde{A}_{THz}^*(\Omega) = A_{THz}(-\Omega)$  et  $k(-\Omega) = -k(\Omega)$ .

### 2) Mélange avec une onde visible monochromatique

On suppose que l'onde visible est une onde monochromatique qui s'écrit, avec  $k_0 = k(\omega_0)$  :  $E_0(z, t) = A_0 e^{i(k_0 z - \omega_0 t)} + c.c.$  Les deux ondes sont envoyées sur un cristal non linéaire de longueur  $L$  possédant un  $\chi^{(2)}$ . On cherche à générer une onde de fréquence  $\omega_p \simeq \omega_0$ .

- Quel phénomène d'optique non linéaire permet la génération de cette onde ? Expliciter les fréquences qui interviennent dans le  $\chi^{(2)}$ . Pourquoi relie-t-on cet effet à l'effet électro-optique (effet Pockels) ?
- On note  $E_p(z, t) = A_p(z) e^{i(k_p z - \omega_p t)} + c.c.$  Écrire l'équation de propagation pour  $A_p(z)$  en supposant que la variation de  $A_{THz}$  et  $A_0$  avec  $z$  est négligeable (régime paramétrique).
- Calculer  $A_p(L)$ .
- On mesure l'intensité  $I_p(L)$  du faisceau généré. Quelle information peut-on tirer concernant le champ THz ?

### 3) Mélange avec une impulsion visible ultracourte

On suppose maintenant que l'onde visible est ultracourte et on l'écrit  $E_0(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A_0(\omega, z) e^{i(k(\omega)z - \omega t)} d\omega$ .

- Montrer qu'on peut générer l'onde à la fréquence  $\omega_p$  par deux mélanges de fréquences différents.
- Écrire l'équation de propagation pour le champ électrique à la fréquence  $\omega_p$ , en introduisant  $\Delta k_+$  et  $\Delta k_-$  pour les deux processus.

- c) Expliciter  $\Delta k_+$  et  $\Delta k_-$  en fonction de la vitesse de phase de l'onde THz et de la vitesse de groupe de l'onde visible. À quelle condition a-t-on  $\Delta k_{+-} = 0$ ? Commenter.
- d) Montrer que si  $\Delta k_{+-} = 0$ , on a  $A_p(L) = 2i\frac{L\omega_p}{n_p c} \chi^{(2)} I(\omega)$  avec

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) A_0(\omega_p - \Omega) d\Omega.$$

#### 4) Mesure du champ électrique THz

On suppose que l'enveloppe complexe du champ visible s'écrit  $A_0(\omega) = e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{4(a+ib)}}$  (\*). Le paramètre  $b$  correspond au « chirp » de l'impulsion.

- a) On donne l'identité suivante, valable pour  $K$  complexe  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-K^2\omega^2} e^{-i\omega t} d\omega = \frac{\sqrt{\pi}}{K} e^{-\frac{t^2}{4K^2}}$ . On se place en  $z = 0$ , exprimer la durée (FWHM de l'intensité de l'impulsion) en fonction de  $a$ . On définit la fréquence instantanée par  $\omega(t) = -\partial\phi/\partial t$  où  $\phi$  est la phase temporelle du champ électrique  $E_0(0, t)$ . Exprimer la fréquence instantanée en fonction de  $b$ .
- b) On suppose que l'accord de phase est satisfait. Montrer que

$$E_{THz}(L, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) e^{-i\Omega\tau} d\Omega,$$

où  $\tau = (t - L/v_g)$ .

De quelle onde  $v_g$  est-elle la vitesse de groupe?

- c) On suppose que  $b \gg a$ , ce qui permet de négliger  $a$  dans l'expression (\*). Par ailleurs, on suppose que le spectre de l'impulsion THz est suffisamment étroit pour qu'on puisse écrire  $\Omega = \Omega_0 + \delta\Omega$  avec  $\delta\Omega \ll \Omega_0$ . Montrer en ne gardant que les termes d'ordre 1 en  $\delta\Omega$  que  $I(\omega) = e^{i\phi(\omega)} E_{THz}(\tau^\omega)$  avec  $\phi(\omega)$  une phase indépendante de  $t$  et  $\tau^\omega$  un temps que l'on exprimera en fonction de  $b$ ,  $\omega - \omega_0$  et de  $\Omega_0$ .
- d) En déduire que la mesure du spectre de l'onde créée dans le cristal non linéaire permet de connaître la forme temporelle de l'impulsion THz.

## Bibliographie

- [1] D. Oron, E. Tal, Y. Silberberg, *Scanningless depth-resolved microscopy*, Opt. Expr. **13**, 1468-1476 (2005).
- [2] G. Agrawal, *Nonlinear optical fibers, fifth edition* (Academic Press, Amsterdam, 2013).

- [3] T. Brabec, F. Krausz, *Nonlinear optical pulse propagation in the single-cycle regime*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3282-3285 (1997).
- [4] J. M. Dudley, G. Genty, S. Coen, *Supercontinuum generation in a photonic crystal fiber*, Rev. Mod. Phys. **78**, 1135-1184 (2006).
- [5] T. Udem, R. Holwartz, T. W. Hänsch, *Optical frequency metrology*, Nature **416**, 233-237 (2002).



# Chapitre 8

## Calcul quantique des fonctions-réponse et des susceptibilités non linéaires

Tous les phénomènes d'optique non linéaire que nous avons vus dans les chapitres précédents s'appuient sur la présence de susceptibilités non linéaires. Ces susceptibilités non linéaires sont introduites de façon phénoménologique ; elles sont une caractéristique des matériaux. Dans ce chapitre, nous allons présenter un calcul théorique de ces susceptibilités non linéaires en partant des équations de base de la mécanique quantique. Afin d'obtenir des expressions facilement utilisables, nous nous placerons dans le cadre des équations de Bloch optiques [1]. Ce calcul n'est donc pas général, mais il permet d'appréhender l'origine physique des susceptibilités et d'en comprendre la structure. Des descriptions beaucoup plus complètes sont présentées dans l'ouvrage de référence de S. Mukamel *Principles of nonlinear optical spectroscopy* [2].

La description en susceptibilités non linéaires est bien adaptée au cas des ondes monochromatiques, mais se retrouve inadaptée au traitement des impulsions courtes qui ont un spectre large. Nous allons donc présenter ici une démarche plus générale et conserver une approche temporelle pour introduire les fonctions-réponse qui nous permettront ensuite de calculer les susceptibilités. Cette approche nous permettra d'étudier au chapitre suivant les interactions non linéaires entre des impulsions courtes et un matériau et de décrire les fondements de la spectroscopie résolue en temps.

### 8.1 Fonctions-réponse et susceptibilités non linéaires

Rappelons tout d'abord quelques définitions que nous avons déjà introduites dans les chapitres précédents. Lorsqu'un système est soumis à une onde électromagnétique  $E(t)$ , il répond en créant une polarisation. Dans le cadre de

l'optique linéaire, cette polarisation peut se calculer par l'intermédiaire d'une fonction-réponse  $R^{(1)}(t)$  selon l'équation

$$P^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt' R^{(1)}(t-t') E(t'). \quad (8.1)$$

La fonction-réponse est supposée causale :  $R^{(1)}(t) = 0$  si  $t < 0$ . Cette relation intégrale a une signification simple : la réponse au champ électrique au temps  $t'$  se propage jusqu'au temps d'observation  $t$ . La réponse totale est donnée par la somme de toutes les réponses au temp  $t'$  du passé. La susceptibilité linéaire est alors donnée par la transformée de Fourier de cette équation :

$$P^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) \quad (8.2)$$

avec

$$\chi^{(1)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau R^{(1)}(\tau) e^{i\omega\tau}. \quad (8.3)$$

Ces définitions s'étendent directement pour la réponse non linéaire : à l'ordre  $n$  en champ électrique, la polarisation non linéaire s'écrit

$$P^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dt_n R^{(n)}(t-t_1, t-t_2, \dots, t-t_n) E(t_1) E(t_2) \dots E(t_n). \quad (8.4)$$

La susceptibilité non linéaire est alors

$$\chi^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_n R^{(n)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) e^{i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 + \dots + \omega_n\tau_n)}. \quad (8.5)$$

L'équation (8.4) peut également s'écrire

$$\begin{aligned} P^{(n)}(t) = & \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega_2}{2\pi} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega_n}{2\pi} \\ & \times \chi^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) E(\omega_1) E(\omega_2) \dots E(\omega_n) e^{-i(\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n)t}, \end{aligned} \quad (8.6)$$

expression qui nous servira pour calculer les susceptibilités non linéaires<sup>1</sup>. Si on est loin de toutes les résonances,  $\chi^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$  devient indépendant des  $\omega_i$  et on retrouve  $P^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(n)} [E(t)]^n$ .

Nous allons dans la suite de ce chapitre développer le calcul de ces fonctions-réponse non linéaires dans le cadre de la matrice densité.

<sup>1</sup> Dans les définitions ci-dessus, on a omis le caractère tensoriel de ces relations.

## 8.2 Équation de Liouville pour un système couplé à un bain

Lorsque l'on s'intéresse à un système complexe comme un solide ou un liquide, la description globale du système s'avère extrêmement compliquée à cause du très grand nombre de degrés de liberté. Une façon de simplifier le problème est d'isoler un constituant du système (une molécule du liquide par exemple) et de considérer que les autres constituants forment un « bain » auquel est couplé le constituant étudié :

- **système** = système quantique avec des niveaux d'énergie discrets<sup>2</sup>, couplé au champ électromagnétique ;
- **bain** = autres constituants qui ont pour effet d'introduire des phénomènes de relaxation.

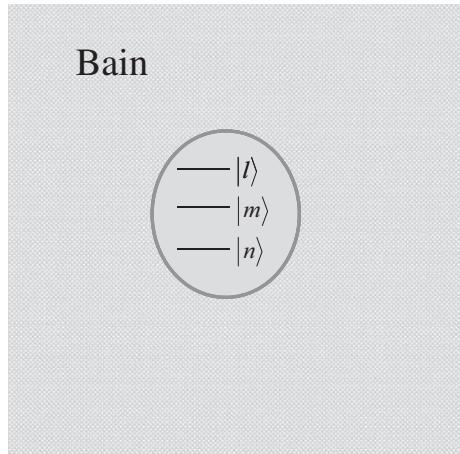


FIG. 8.1 – Système quantique couplé à un bain. Le système quantique est caractérisé par ses états d'énergie ; le couplage au bain se traduit par l'introduction de termes de relaxation.

On choisit de décrire le système par sa matrice densité  $\hat{\rho}$ . Un élément diagonal de cette matrice  $\rho_{nn}$  correspond à la population de l'état  $|n\rangle$  tandis qu'un élément non diagonal  $\rho_{nm}$  donne la cohérence entre les états  $|n\rangle$  et  $|m\rangle$ . L'évolution temporelle de la matrice densité est gouvernée par l'équation de Liouville

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (8.7)$$

<sup>2</sup> Ou continus dans le cas d'un continuum (états d'ionisation par exemple).

où  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien du système. L'effet du bain se réduit à l'introduction d'un terme de relaxation

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} |_{relax} = -\Gamma_{nm} \left( \rho_{nm} - \rho_{nm}^{(0)} \right) \quad (8.8)$$

où  $\rho_{nm}^{(0)}$  est la valeur à l'équilibre thermodynamique (sans champ électromagnétique appliqué). Quand  $n = m$ ,  $\Gamma_{nn}^{-1}$  est la durée de vie du niveau  $|n\rangle$  ( $\equiv T_1$  d'un système à 2 niveaux), quand  $n \neq m$ ,  $\Gamma_{nm}^{-1} = \Gamma_{mn}^{-1}$ <sup>3</sup> correspond au temps de cohérence de la transition  $n \leftrightarrow m$  ( $\equiv T_2$  d'un système à 2 niveaux). Noter qu'à l'équilibre thermodynamique, seuls les termes diagonaux de la matrice densité sont non nuls et donnés par la distribution de Maxwell-Boltzmann  $\rho_{mm} \propto e^{-\frac{E_m}{kT}}$ .

En l'absence de champ électromagnétique, l'Hamiltonien se réduit à  $\hat{H}_0$  défini par  $\hat{H}_0 |n\rangle = \hbar\omega_n |n\rangle$  où  $\hbar\omega_n$  est l'énergie de l'état propre  $|n\rangle$ . Lorsqu'un champ électromagnétique est appliqué au système, il apparaît un Hamiltonien de couplage<sup>4</sup>

$$\hat{W}(t) = -\widehat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}(t) \equiv -\mu^i E_i(t). \quad (8.9)$$

Dans cette dernière relation,  $i = x, y, z$  dénote les coordonnées spatiales des vecteurs en jeu et la convention de sommation implicite est utilisée ( $\mu^i E_i(t) \equiv \sum_{i=x,y,z} \mu^i E_i(t)$ ).

Finalement, l'équation à résoudre s'écrit

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = \left[ \hat{H}_0, \hat{\rho} \right] + \left[ \hat{W}(t), \hat{\rho} \right] + i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} |_{relax}. \quad (8.10)$$

### 8.2.1 Résolution de l'équation

Les différents éléments de matrice en jeu s'écrivent

$$\langle n | \left[ \hat{H}_0, \hat{\rho} \right] | m \rangle = \hbar\omega_{nm} \rho_{nm} \quad (8.11)$$

$$\langle n | \left[ \hat{W}(t), \hat{\rho} \right] | m \rangle = -E_i(t) \sum_l (\mu_{nl}^i \rho_{lm} - \rho_{nl} \mu_{lm}^i) \quad (8.12)$$

et l'équation (8.10) devient

$$\left( i \frac{d}{dt} - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm} \right) \left( \rho_{nm}(t) - \rho_{nm}^{(0)} \right) = -\frac{E_i(t)}{\hbar} \sum_l (\mu_{nl}^i \rho_{lm}(t) - \rho_{nl}(t) \mu_{lm}^i). \quad (8.13)$$

Pour résoudre cette équation, nous utilisons la transformation de Fourier :

$$(\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}) \left( \rho_{nm} - \rho_{nm}^{(0)} \right) (\omega) = -\frac{1}{\hbar} F(\omega) \quad (8.14)$$

<sup>3</sup> On peut vérifier cette égalité en prenant le complexe conjugué de l'équation (8.8).

<sup>4</sup> On se place ici dans l'approximation dipolaire électrique.

où  $-\frac{1}{\hbar}F(\omega)$  est la transformée de Fourier du second membre de (8.13). La résolution est alors immédiate et on obtient

$$\left( \rho_{nm} - \rho_{nm}^{(0)} \right) (\omega) = G_{nm}(\omega)F(\omega) \quad (8.15)$$

où on a introduit la fonction de Green dans l'espace des fréquences

$$G_{nm}(\omega) = \frac{-\frac{1}{\hbar}}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}}. \quad (8.16)$$

À partir de cette fonction, on peut revenir au domaine temporel par transformée de Fourier inverse et le résultat final est

$$\left( \rho_{nm}(t) - \rho_{nm}^{(0)} \right) = G_{nm}(t) \otimes \left( E_i(t) \sum_l (\mu_{nl}^i \rho_{lm}(t) - \rho_{nl}(t) \mu_{lm}^i) \right). \quad (8.17)$$

La forme générale de la solution fait donc intervenir le produit de convolution d'une fonction de Green  $G_{nm}(t)$  (que l'on précisera plus tard) et d'un terme « source ». On peut d'ores et déjà remarquer que la forme est similaire à l'équation (8.1).

### 8.2.2 Développement perturbatif

En tant que telle, l'équation (8.17) est exacte, mais elle ne nous avance guère car l'inconnue  $\rho_{nm}(t)$  se retrouve dans le terme « source ». Mais cette formulation a l'avantage d'être parfaitement adaptée à un développement perturbatif. Si on suppose que les effets du champ électromagnétique sont faibles (ce qui correspond au cadre de l'optique non linéaire), on peut développer  $\rho_{nm}(t)$  en puissance du champ électrique

$$\rho(t) = \rho^{(0)} + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \dots \quad (8.18)$$

où  $\rho^{(p)}(t)$  dépend du champ électrique à la puissance  $p$ . En identifiant les termes de même ordre, l'équation (8.17) se réduit à

$$\rho_{nm}^{(p+1)}(t) = G_{nm}(t) \otimes \left( E_i(t) \sum_l \left( \mu_{nl}^i \rho_{lm}^{(p)}(t) - \rho_{nl}^{(p)}(t) \mu_{lm}^i \right) \right). \quad (8.19)$$

Contrairement à (8.17), cette équation se résout sans difficulté : connaissant l'ordre 0, on déduit l'ordre 1, puis l'ordre 2 et ainsi de suite aussi loin qu'on le désire.

Avant d'exploiter cette formule pour le calcul des fonctions-réponse et des susceptibilités non linéaires, examinons-en la structure. Cette équation qui peut s'écrire

$$\rho_{nm}^{(p+1)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' G_{nm}(t - t') F(t') \quad (8.20)$$

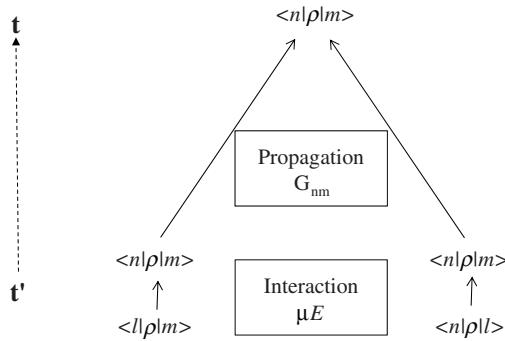


FIG. 8.2 – Structure Interaction/Propagation de l'équation (8.19).

a une interprétation simple : au temps  $t'$  a eu lieu une interaction avec le champ électrique (terme  $F(t')$ ) qui s'est propagée jusqu'au temps  $t$  de l'observation (terme  $G_{nm}(t - t')$ ). Si on considère un élément de matrice  $\rho_{ij}$  de la matrice densité, on voit qu'une interaction avec le champ électrique a pour effet le changement d'un seul des deux indices. Autrement dit, il n'y a transition que du côté des kets ou du côté des bras. Ainsi, pour arriver à l'élément  $\rho_{nm}$  au temps  $t$ , il a fallu partir soit de  $\rho_{lm}$  soit de  $\rho_{nl}$  au temps  $t'$ . Le schéma sur la figure 8.2 résume ainsi la structure de l'équation (8.19).

Ce schéma peut également se décrire par des diagrammes de Feynman à deux côtés (figure 8.3) [2]. Le côté gauche représente l'évolution des kets tandis que le côté droit représente l'évolution des bras, l'interaction avec le champ électrique étant symbolisée par une flèche. Si l'interaction a lieu du côté des kets  $|l\rangle \rightarrow |n\rangle$ , l'élément de matrice est  $\mu_{nl}$ , si elle a lieu du côté des bras  $\langle l| \rightarrow \langle m|$ , c'est  $-\mu_{lm}$ .

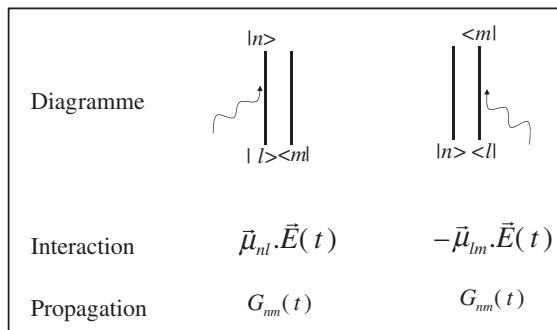


FIG. 8.3 – Diagrammes de Feynman à deux côtés (non résonnantes) qui traduisent les deux mécanismes de base décrits dans la figure 8.1. Le temps s'écoule de bas en haut.

## 8.3 Calcul des susceptibilités

Nous allons maintenant utiliser ce développement perturbatif pour calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre 2.

### 8.3.1 1<sup>er</sup> ordre

À l'ordre 0,  $\rho^{(0)}$  n'a que des termes diagonaux. À l'ordre 1, les seuls termes non nuls sont alors  $\rho_{nm}^{(1)}(t) = \rho_{mn}^{(1)}(t)^*$

$$\begin{aligned}\rho_{nm}^{(1)}(t) &= G_{nm}(t) \otimes E_j(t) \left( \mu_{nm}^j \rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \mu_{nm}^j \right) \\ &= \mu_{nm}^j \left( \rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) G_{nm}(t) \otimes E_j(t).\end{aligned}\quad (8.21)$$

À partir de la matrice densité, on peut calculer la polarisation du système. Pour une densité de  $\mathcal{N}$  systèmes identiques par unité de volume, la polarisation s'écrit

$$\begin{aligned}P_i(t) &= \mathcal{N} \langle \mu^i(t) \rangle \\ &= \mathcal{N} \operatorname{Tr} (\rho(t) \hat{\mu}^i) \\ &= \mathcal{N} \sum_{n,m} \rho_{mn}(t) \mu_{nm}^i\end{aligned}\quad (8.22)$$

ce qui donne avec  $\rho^{(1)}$

$$P_i^{(1)}(t) = \mathcal{N} \sum_{n,m} \mu_{mn}^i \mu_{nm}^j \left( \rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) G_{nm}(t) \otimes E_j(t). \quad (8.23)$$

Si on calcule la transformée de Fourier de cette expression, il vient

$$P_i^{(1)}(\omega) = \mathcal{N} \sum_{n,m} \mu_{mn}^i \mu_{nm}^j \left( \rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) G_{nm}(\omega) E_j(\omega) \quad (8.24)$$

ce qui permet d'exprimer la susceptibilité linéaire

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \frac{-\mathcal{N}}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{n,m} \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}} \left( \rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) \quad (8.25)$$

que l'on peut réécrire en

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \frac{\mathcal{N}}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{n,m} \rho_{mm}^{(0)} \left[ \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nm}^j}{\omega_{nm} - \omega - i\Gamma_{nm}} + \frac{\mu_{nm}^i \mu_{mn}^j}{\omega_{nm} + \omega + i\Gamma_{nm}} \right].$$

(8.26)

Il est intéressant de comparer cette expression quantique de la susceptibilité linéaire à celle introduite dans la chapitre 1 dans le cadre de l'oscillateur

harmonique (équation (1.13)) :

$$\chi_{classique}^{(1)}(\omega) = \frac{\mathcal{N}e^2}{\varepsilon_0 m_e D(\omega)} \text{ avec } D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma. \quad (8.27)$$

Nous pouvons réécrire l'équation (8.26) sous la forme (en omettant l'aspect tensoriel) :

$$\chi_{quantique}^{(1)}(\omega) = \frac{\mathcal{N}e^2}{\varepsilon_0 \hbar} \sum_{n,m} \rho_{mm}^{(0)} \frac{2\omega_{nm} |\mu_{nm}|^2}{D_{nm}(\omega)} \quad (8.28)$$

avec  $D_{nm}(\omega) = \omega_{nm}^2 - \omega^2 - 2i\omega\Gamma_{nm} + \Gamma_{nm}^2$ . On voit que les expressions de  $D$  et  $D_{nm}$  sont très proches si on définit  $\gamma = 2\Gamma_{nm}$ . Cette similitude explique le succès du modèle de l'oscillateur harmonique classique pour décrire l'interaction entre la lumière et la matière : les équations classique et quantique coïncident extrêmement bien ! Pour exprimer plus encore cette correspondance, il est d'usage d'introduire la **force d'oscillateur** de la transition  $nm$

$$f_{nm} = \frac{2m_e \omega_{nm} |\mu_{nm}|^2}{\hbar}$$

(8.29)

et d'écrire la susceptibilité linéaire comme

$$\chi_{quantique}^{(1)}(\omega) = \sum_{n,m} \rho_{mm}^{(0)} f_{nm} \chi_{classique,nm}^{(1)}(\omega). \quad (8.30)$$

Ainsi, la susceptibilité quantique se retrouve être la somme de toutes les susceptibilités classiques associées à une transition  $nm$  pondérées par la force d'oscillateur et la population de l'état de départ. Cette notion de force d'oscillateur est très riche et toutes les transitions optiques sont caractérisées par leur fréquence et leur force d'oscillateur.

### 8.3.2 2<sup>e</sup> ordre

À partir de  $\rho^{(1)}$ , on obtient  $\rho^{(2)}$  et donc la polarisation non linéaire  $P^{(2)}$ . On peut facilement faire le calcul, mais on peut également utiliser les diagrammes : on part de terme du type  $\rho_{ll}^{(0)}$  et on veut arriver à  $\rho_{nm}^{(2)}$  après deux interactions avec le champ électromagnétique. Il y a 4 possibilités détaillées sur la figure 8.4. La polarisation du second ordre est alors  $\mathcal{N} \times$  (somme des 4 termes).

À partir de ces expressions, on peut calculer le  $\chi^{(2)}$  du système. On voit que tous les termes qui interviennent sont de la forme  $G_1(t) \otimes [E_j(t) (G_2(t) \otimes E_k(t))]$ . Un tel terme peut être vu comme la transformée de Fourier inverse de  $\frac{1}{2\pi} G_1(\omega) [E_j(\omega) \otimes (G_2(\omega) E_k(\omega))]$  et s'écrit

$$\int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} G_1(\omega) \int \frac{d\omega_1}{2\pi} E_j(\omega_1) G_2(\omega - \omega_1) E_k(\omega - \omega_1) \quad (8.31)$$

$$= \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} G_1(\omega_1 + \omega_2) G_2(\omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \quad (8.32)$$

| Diagramme | Contribution à $P^{(2)}$  |
|-----------|---|
|           | $\mu_{mn}^i G_{nm}(t) \otimes E_j(t) \mu_{nl}^j [G_{lm}(t) \otimes E_k(t) \mu_{lm}^k \rho_{mm}^{(0)}]$  |
|           | $-\mu_{mn}^i G_{nm}(t) \otimes E_j(t) \mu_{lm}^j [G_{nl}(t) \otimes E_k(t) \mu_{nl}^k \rho_{ll}^{(0)}]$ |
|           | $-\mu_{mn}^i G_{nm}(t) \otimes E_j(t) \mu_{nl}^j [G_{lm}(t) \otimes E_k(t) \mu_{lm}^k \rho_{ll}^{(0)}]$ |
|           | $\mu_{mn}^i G_{nm}(t) \otimes E_j(t) \mu_{lm}^j [G_{nl}(t) \otimes E_k(t) \mu_{nl}^k \rho_{nn}^{(0)}]$  |

FIG. 8.4 – Diagrammes de Feynman non résonnants contribuant à  $\rho^{(2)}$ . Seuls quatre diagrammes permettent d'obtenir  $\rho_{nm}^{(2)}$  à partir d'une matrice densité diagonale à l'ordre 0.

où la dernière expression a été obtenue en effectuant le changement de variable d'intégration  $\omega_2 = \omega - \omega_1$ .

Ainsi,  $P^{(2)}$  s'écrit

$$\begin{aligned}
 P_i^{(2)}(t) &= \mathcal{N} \rho_{mm}^{(0)} \mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k \\
 &\quad \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \\
 &\quad + 3 \text{ termes similaires.}
 \end{aligned} \tag{8.33}$$

Cependant, dans cette écriture, les deux champs électriques ne jouent pas des rôles identiques et on aurait pu faire un traitement similaire en changeant l'ordre temporel des deux interactions. C'est pourquoi on définit la susceptibilité à partir de l'expression symétrisée de  $P^{(2)}$  obtenue en interchangeant  $(j, \omega_1)$  et  $(k, \omega_2)$  et en prenant la demi-somme

$$\begin{aligned}
P_i^{(2)}(t) = & \frac{1}{2} \mathcal{N} \rho_{mm}^{(0)} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \\
& \times [\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_2) \\
& + \mu_{mn}^i \mu_{nl}^k \mu_{lm}^j G_{nm}(\omega_1 + \omega_2) G_{lm}(\omega_1)] \\
& + 3 \text{ termes similaires.}
\end{aligned} \tag{8.34}$$

En comparant les expressions (8.6) et (8.34), on obtient l'expression de la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre <sup>5</sup>, soit, en réexprimant les fonctions  $G$  et en notant  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$

$$\begin{aligned}
\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = & \frac{\mathcal{N}}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \\
& \times \left[ \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{(\omega_3 - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_2 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \frac{\mu_{lm}^k \mu_{mn}^j \mu_{nl}^i}{(\omega_3 - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_2 - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\
& + \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j}{(\omega_3 - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_1 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \frac{\mu_{lm}^j \mu_{mn}^k \mu_{nl}^i}{(\omega_3 - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_1 - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \\
& - \frac{\mu_{lm}^k \mu_{mn}^i \mu_{nl}^j}{(\omega_3 - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_2 - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{(\omega_3 - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_2 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \\
& \left. - \frac{\mu_{ln}^j \mu_{mn}^i \mu_{nl}^k}{(\omega_3 - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_1 - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\mu_{lm}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{(\omega_3 - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_1 - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right]
\end{aligned} \tag{8.35}$$

On retrouve les règles de symétrie générales qu'on peut démontrer à partir des propriétés des fonctions-réponse :

- $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \left( \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1, -\omega_2) \right)^*$  (réalité) ;
- $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_2, \omega_1)$  (par construction : symétrie des champs  $E_1$  et  $E_2$ ) ;
- lorsqu'on est hors résonance, on peut supposer que  $\omega_{ba} - \omega \gg \Gamma_{ba}$  ; dans ce cas, on a une expression plus compacte de la susceptibilité non linéaire (voir problème 8.2)

$$\boxed{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{-\mathcal{N}}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \mathcal{P} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{(\omega_i - \omega_{ln})(\omega_k - \omega_{ml})}} \tag{8.36}$$

où  $\omega_i \equiv -\omega_3$ ,  $\omega_j \equiv \omega_1$ ,  $\omega_k \equiv \omega_2$  et  $\mathcal{P}$  signifie qu'il faut faire les 6 permutations des indices  $i$ ,  $j$ ,  $k$ . Si on est loin de toute résonance, on peut négliger  $\omega_{i,j,k}$  devant les  $\omega_{ln}$  et  $\chi_{ijk}^{(2)}$  devient indépendant des fréquences et

<sup>5</sup>  $l$ ,  $m$ , et  $n$  étant des indices muets, on peut les interchanger sans modifier l'expression du  $\chi_{ijk}^{(2)}$ .

prend la même valeur pour toutes les permutations de  $i, j, k$  avec  $\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{-\mathcal{N}}{2\varepsilon_0\hbar^2} \mathcal{P} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{\omega_{ln} \omega_{ml}}$  : c'est la symétrie de Kleinman.

On peut faire quelques remarques à partir de ces expressions :

- rien n'interdit que les  $\omega_i$  soient négatives (auquel cas c'est  $E^*$  qui intervient) ;
- alors que la fonction-réponse d'ordre 2 contient seulement 4 termes, il y en a 8 dans le  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ . Ceci est dû au fait que dans le  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ , l'ordre d'arrivée des champs  $E_1$  et  $E_2$  est indifférent contrairement au cas de la fonction-réponse ;
- d'une manière générale,  $\chi^{(n)}$  comporte  $2^n n!$  termes :  $2^n$  correspond au nombre de termes de la fonction-réponse (nombre de diagrammes),  $n!$  est le nombre de permutations des  $n$  fréquences incidentes.

## Problèmes

### 8.1 $\chi^{(2)}$ d'un système à deux niveaux non résonnant

On considère un système à deux niveaux  $|a\rangle, |b\rangle$  dont seul l'état fondamental est peuplé à l'équilibre :  $\rho_{aa}^{(0)} = 1$ . On envoie une onde électromagnétique de champ électrique  $E(t)$ , de fréquence  $\omega$ .

- 1) Donner l'expression de  $\rho_{ba}^{(1)}(t)$ .
- 2) On suppose que la fréquence du laser  $\omega$  est très petite comparée à  $\omega_{ba}$  (système à deux niveaux non résonnant). Montrer qu'alors  $\rho_{ba}^{(1)}(t) = G_{ba}E(t)\mu_{ba}$  où  $G_{ba} \equiv G_{ba}(\omega = 0)$  et donner l'expression de  $\chi^{(1)}$  (pour une densité  $\mathcal{N}$  de systèmes).
- 3) Calculer dans la même approximation  $\rho_{ba}^{(2)}(t)$  et en déduire la susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)}$ .
- 4) Application numérique : pour obtenir un ordre de grandeur, on prend  $\mathcal{N} \sim 1 \text{ système}/\text{\AA}^3 = 10^{30} \text{ m}^{-3}$ ,  $\hbar\omega_{ba} = 5 \text{ eV} \sim 10^{-18} \text{ J}$  et on suppose  $\mu_{ba} = \mu_{bb} \sim 1D = 3.3 \times 10^{-30} \text{ Cm}$  et  $\mu_{aa} = 0$ . Calculer l'ordre de grandeur de  $\chi^{(1)}$  et  $\chi^{(2)}$ .

### 8.2 $\chi^{(2)}$ non résonnant

- 1) Démontrer l'équation (8.36) à partir de l'équation (8.35) en négligeant les largeurs  $\Gamma$ .
- 2) Retrouver la symétrie de Kleinman.

## Bibliographie

- [1] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes* (CNRS Éditions - EDP Sciences, Paris), 2001, p. 337.
- [2] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford University Press, New-York), 1995.

# Chapitre 9

## Bases théoriques de la spectroscopie résolue en temps

Les impulsions courtes ont beaucoup d'applications, et il en est une que nous allons étudier en détail dans ce chapitre : la spectroscopie résolue en temps. Grâce au développement d'impulsions de plus en plus courtes<sup>1</sup>, il est possible d'avoir accès à des dynamiques ultrarapides inaccessibles par des techniques électroniques. Ces mesures sont rendues possibles par la spectroscopie résolue en temps qui utilise les impulsions courtes pour exciter et sonder les systèmes étudiés. Dans cette partie, nous allons voir comment le formalisme développé précédemment permet de rendre compte de ces phénomènes.

### 9.1 Fonctions-réponse : cas résonnant

Dans la partie précédente, nous avons vu l'expression générale de la matrice-densité développée à l'ordre  $n$  en champ électrique et nous avons développé le calcul complet pour la réponse non linéaire du second ordre. Les expressions obtenues sont déjà assez lourdes, et on imagine sans peine que les réponses d'ordre supérieur vont donner un nombre de termes importants, difficilement utilisables. Cependant, la plupart des études de spectroscopie font appel à des processus du troisième ordre. C'est le cas par exemple des expériences de type pompe-sonde ou Raman ainsi que des techniques plus récentes de spectroscopies multidimensionnelles dont nous parlerons dans le chapitre suivant. Il est possible de simplifier les formules en utilisant le fait que les expériences sont toujours faites en pratique avec des lasers dont la fréquence est en résonance avec les transitions optiques des milieux étudiés.

---

<sup>1</sup> L'impulsion la plus courte directement issue d'un oscillateur est actuellement d'environ 5 fs [1].

### 9.1.1 Approximation de l'onde tournante (*rotating wave approximation*)

Considérons le système à 2 niveaux soumis à un champ électromagnétique  $E(t)$ .

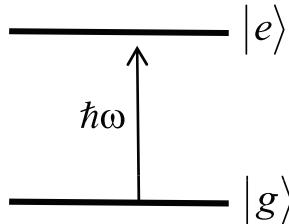


FIG. 9.1 – Système à 2 niveaux en interaction avec une onde quasi résonnante.

À l'ordre 0, seul  $\rho_{gg}^{(0)}$  est non nul ( $= 1$ ). À l'ordre 1, les éléments non nuls sont donc

$$\rho_{eg}^{(1)}(t) = \mu_{eg} G_{eg}(t) \otimes E(t) \quad (9.1)$$

et  $\rho_{ge}^{(1)}(t) = \rho_{eg}^{(1)}(t)^*$ . D'autre part, le champ  $E(t)$  peut s'écrire

$$E(t) = A(t)e^{-i\omega t} + c.c \equiv \mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t). \quad (9.2)$$

L'équation (9.1) s'écrit alors

$$\rho_{eg}^{(1)}(t) = \mu_{eg} G_{eg}(t) \otimes (\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t))$$

ce qui donne, après transformée de Fourier,

$$\rho_{eg}^{(1)}(\omega) = \mu_{eg} G_{eg}(\omega) (\mathcal{E}(\omega) + \mathcal{E}^*(-\omega)). \quad (9.3)$$

Dans cette expression,  $G_{eg}(\omega)$  est centrée sur la fréquence  $\omega_{eg}$ , tandis que  $\mathcal{E}(\omega)$  (*resp.*  $\mathcal{E}(-\omega)$ ) est centrée sur  $\omega$  (*resp.*  $-\omega$ ). Lorsque le laser est en résonance avec la transition,  $\omega \simeq \omega_{eg}$  et ainsi qu'il apparaît clairement sur la figure 9.2, le produit  $G_{eg}(\omega)\mathcal{E}(\omega)$  est beaucoup plus grand que  $G_{eg}(\omega)\mathcal{E}(-\omega)$ .

L'approximation de l'onde tournante consiste à ne garder que le premier terme et à négliger le second. Dans le domaine temporel, cela se réduit à

$$\rho_{eg}^{(1)}(t) = \mu_{eg} G_{eg}(t) \otimes \mathcal{E}(t). \quad (9.4)$$

### 9.1.2 Diagrammes de Feynman résonnantes

Le calcul précédent nous amène à définir un autre type de diagramme de Feynman, couramment utilisé lors des interactions avec un champ électromagnétique résonnant (figure 9.3).

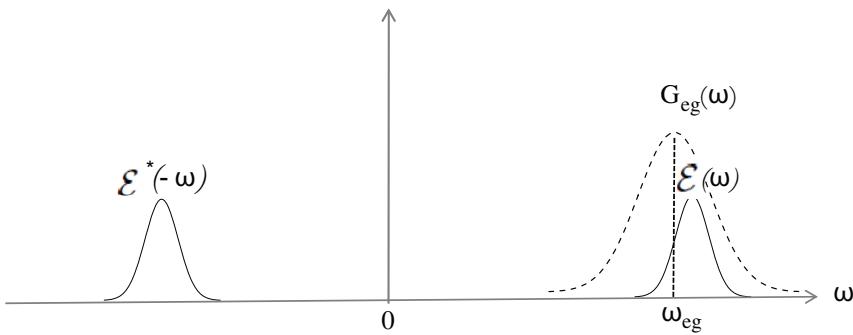


FIG. 9.2 – Représentation graphique de l'approximation de l'onde tournante : le recouvrement entre  $G_{eg}(\omega)$  et le champ électrique est négligeable pour la partie  $\mathcal{E}^*(-\omega)$ .

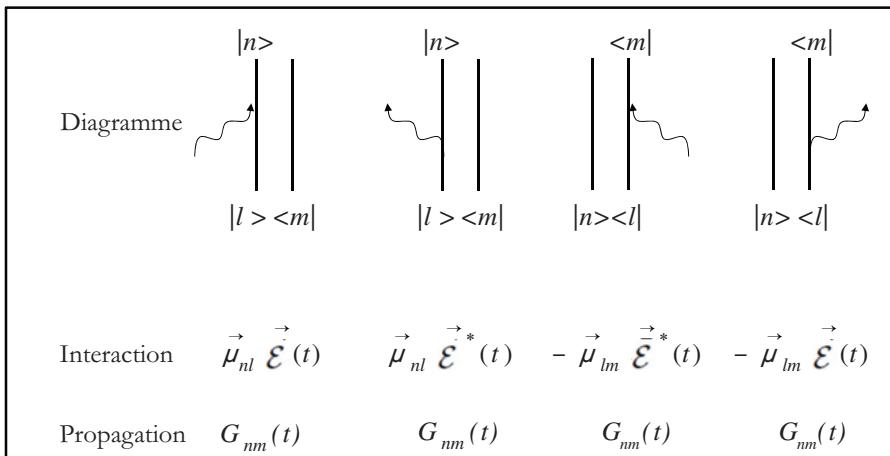


FIG. 9.3 – Diagrammes de Feynman (résonnantes) représentant l'interaction entre le système quantique et la partie résonnante du champ électromagnétique.

Par convention, une flèche orientée de gauche à droite représente une interaction avec  $\mathcal{E}(t)$  tandis qu'une flèche orientée de droite à gauche représente une interaction avec  $\mathcal{E}^*(t)$ .

On peut établir les règles générales d'utilisation suivantes :

- si l'interaction a lieu du côté des kets, il y a un signe « + » ; si elle a lieu du côté des bras, le signe est « - » ;
- une flèche orientée vers le diagramme correspond à un « processus d'absorption » tandis qu'une flèche qui s'éloigne du diagramme correspond à un « processus d'émission ». Attention : les termes « absorption » et « émission » ne sont pas employés dans le sens habituel : « absorption »

(resp. « émission ») veut dire que le ket ou le bra passe d'un niveau inférieur vers un niveau supérieur (resp. d'un niveau supérieur vers un niveau inférieur), ce qui ne veut pas dire qu'il y a un réel processus d'absorption ou d'émission.

Ces règles permettent d'avoir une approche intuitive de la pertinence des interactions à considérer.

### 9.1.3 Propagateur $G_{eg}(t)$

À ce stade, il est temps de s'intéresser à la forme temporelle du propagateur  $G_{eg}(t)$ . Dans le chapitre 8, le propagateur est apparu sous la forme  $G_{nm}(\omega) = \frac{-\frac{1}{\hbar}}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}}$ . Calculons sa transformée de Fourier :

$$G_{eg}(t) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{eg} - \omega - i\Gamma_{eg}} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (9.5)$$

Cette intégrale se calcule par le théorème des résidus (figure 9.4) :  $G_{eg}(t) = 2\pi i \sum \text{résidus}$ .

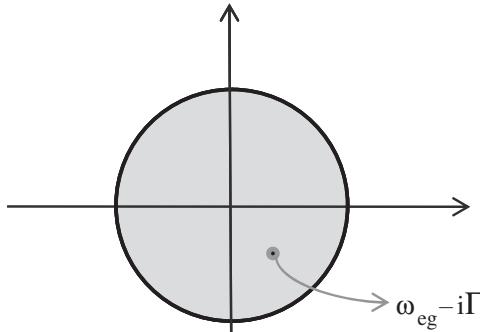


FIG. 9.4 – Contour d'intégration pour le calcul de  $G_{eg}$ .

- Si  $t < 0$ , l'intégration doit se faire dans le demi-cercle supérieur pour que l'exponentielle ne diverge pas. Puisque  $\Gamma_{eg} > 0$ , il n'y a pas de pôle dans ce demi-cercle et l'intégrale s'annule.
- Si  $t > 0$ , l'intégration doit se faire dans le demi-cercle inférieur pour que l'exponentielle ne diverge pas. Dans ce cas, il y a un pôle à  $\omega = \omega_{eg} - i\Gamma_{eg}$  et le résidu correspondant est  $\frac{1}{2\pi} e^{-i(\omega_{eg} - i\Gamma_{eg})t}$ .

Finalement,

$$G_{eg}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) e^{-i(\omega_{eg} - i\Gamma_{eg})t} \quad (9.6)$$

où  $\Theta(t)$  est la fonction de Heaviside.

Il est intéressant de constater que la causalité apparaît directement dans l'expression de  $G_{eg}(t)$  grâce à la fonction de Heaviside. En réalité, la causalité a

été introduite dans notre description par l'existence de processus de relaxation qui donnent une orientation irréversible à l'écoulement du temps.

### 9.1.4 Processus d'absorption

Si on s'intéresse à la population de l'état excité, on voit que  $\rho_{ee}^{(1)} = 0$ . Il n'y a donc pas de processus d'absorption tant que l'on reste à l'ordre 1 et il faut aller à l'ordre 2. En effet, à l'ordre 2, on calcule

$$\rho_{ee}^{(2)}(t) = -|\mu_{eg}|^2 G_{ee}(t) \otimes E(t) [(G_{eg}(t) - G_{ge}(t)) \otimes E(t)] \quad (9.7)$$

qui correspond à un phénomène d'absorption puisque la population de l'état excité a changé. À partir de cette expression, on peut recalculer le coefficient d'absorption habituel.

Il y a plusieurs façons de comprendre pourquoi l'absorption apparaît comme un processus non linéaire d'ordre 2 :

- les expressions précédentes montrent qu'une interaction avec le champ électromagnétique ne change qu'un des indices de la matrice densité. Le changement peut se faire du côté des kets ou du côté des bras, mais pas des deux côtés en même temps. Pour passer de  $\rho_{gg}$  à  $\rho_{ee}$ , il faut donc deux interactions ;
- le processus d'absorption au niveau microscopique peut être vu comme l'interaction entre le champ électrique émis par la polarisation induite par le champ électromagnétique incident et ce même champ incident. Là aussi, il faut deux interactions avec le champ incident ;
- l'absorption est en fait un processus linéaire en intensité :  $\frac{dI}{dz} = -\alpha I$ . Or, l'intensité est quadratique en champ électrique  $I \propto |E|^2$ .

## 9.2 Expérience pompe-sonde

Parmi les techniques de spectroscopie résolue en temps, les expériences pompe-sonde sont très populaires, car très simples à mettre en œuvre et en même temps très utiles pour faire des mesures de dynamiques rapides. Le principe en est le suivant. On envoie sur le système à étudier une première impulsion, assez intense, appelée la pompe, qui a pour but d'exciter le système (par exemple de transférer les molécules d'une solution dans un état excité). On envoie ensuite une seconde impulsion, moins intense, appelée la sonde dont on mesure par exemple la transmission. L'expérience consiste alors à faire la mesure de l'intensité de la sonde en fonction du retard entre la pompe et la sonde. Le retard pour lequel la pompe et la sonde sont parfaitement synchronisées est le retard zéro. Pour des retards négatifs, la sonde arrive avant la pompe et rien ne se passe. En revanche, pour des retards positifs, c'est la pompe qui arrive la première et la sonde mesure les propriétés des molécules excitées, propriétés qui généralement varient avec le retard pompe-sonde. Dans l'exemple simple où la pompe a excité un niveau électronique

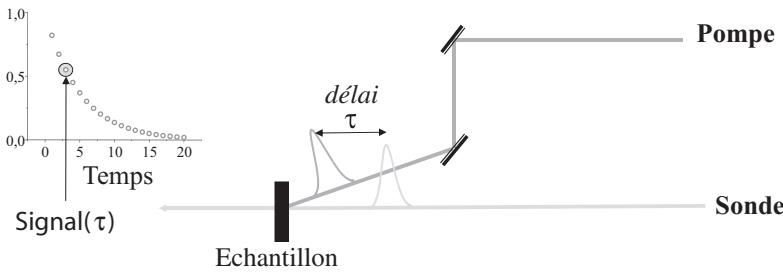


FIG. 9.5 – Schéma d'une expérience pompe/sonde. La mesure du signal en fonction du délai  $\tau$  entre la pompe et la sonde permet de reconstruire la courbe Signal.

supérieur, la transmission de la sonde peut réfléter l'absorption de l'état excité et la décroissance temporelle de cette absorption traduit la relaxation de l'état excité vers l'état fondamental.

Nous voulons ici décrire ce changement de la sonde en fonction du retard pompe-sonde avec le formalisme introduit auparavant. On s'intéresse donc à l'absorption de la sonde. L'échange d'énergie entre la sonde et l'échantillon s'écrit (voir chapitre 1)

$$S = \text{Im} \int dt \mathcal{E}_S^*(t) \frac{dP}{dt} \quad (9.8)$$

où  $P$  est la polarisation du milieu oscillant à la même fréquence que la sonde. Dans les termes de polarisation interviennent à la fois le champ de la sonde  $\mathcal{E}_S$  à la fréquence  $\omega_S$  et le champ de la pompe  $\mathcal{E}_P$  à la fréquence  $\omega_P$ . Si on prend dans  $P$  le terme d'ordre 1, on retrouve le processus d'absorption habituel : seul  $\mathcal{E}_S$  joue un rôle et l'absorption est alors indépendante de la pompe. L'ordre 2 ne joue aucun rôle : d'une part, le  $\chi^{(2)}$  est nul la plupart du temps et d'autre part, il n'y a aucune possibilité de créer une polarisation oscillant à la fréquence  $\omega_S$ . En revanche, à l'ordre 3, un terme va jouer un rôle dominant : la polarisation qui fait intervenir  $\mathcal{E}_S$ ,  $\mathcal{E}_P$  et  $\mathcal{E}_P^{*2}$ . Le produit de ces trois champs oscille en effet à  $\omega_S + \omega_P - \omega_P = \omega_S$ . L'accord de phase est automatiquement satisfait :  $k_S + k_P - k_P = k_S$ . Ainsi, le signal pompe-sonde que l'on mesure peut s'exprimer par

$$S = \text{Im} \omega_S \int dt \mathcal{E}_S^*(t) P_S^{(3)}(t).$$

Nous allons calculer  $P_S^{(3)}(t)$  en utilisant le formalisme des fonctions-réponse. Les calculs généraux sont vite très compliqués et nous allons les développer pour un système à trois niveaux non dégénérés (figure 9.6).

<sup>2</sup> Le terme  $\mathcal{E}_S \mathcal{E}_S \mathcal{E}_S^*$  qui correspond à l'effet Kerr existe bien entendu. Mais, d'une part, il ne nous intéresse pas car il ne dépend pas du champ pompe et, d'autre part, il est le plus souvent négligeable vu que la sonde est peu intense.

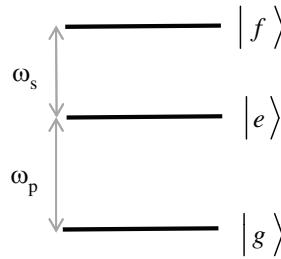


FIG. 9.6 – Système à trois niveaux non dégénéré : l'énergie de transition  $\omega_{fe}$  est plus petite que l'énergie de transition  $\omega_{eg}$ .

Ce schéma correspond à de nombreuses expériences : la pompe excite le système de l'état fondamental  $|g\rangle$  vers le premier état excité  $|e\rangle$  et il apparaît alors une nouvelle absorption possible de l'état  $|e\rangle$  vers l'état  $|f\rangle$ . À cause de l'anharmonicité, on a généralement  $\omega_{fe} < \omega_{eg}$ . On peut tracer les diagrammes de Feynman résonnantes pour ce système (figure 9.7)<sup>3</sup>.

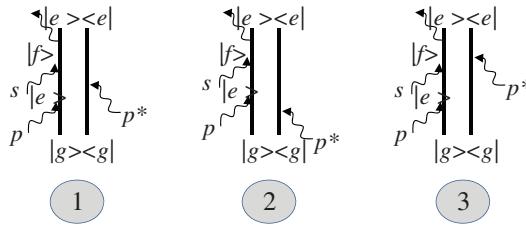


FIG. 9.7 – Diagrammes de Feynman pour l'expérience pompe/sonde appliquée au système à trois niveaux de la figure 9.6.

Il n'y en a que trois et on peut appliquer les règles de calcul pour obtenir les contributions correspondantes.

**Diagramme 1 :**

$$\begin{aligned}
 \rho_{eg}^{(1)} &= G_{eg} \otimes \mathcal{E}_P \mu_{eg} \\
 \rho_{ee}^{(2)} &= -G_{ee} \otimes \mathcal{E}_P^* \left( \rho_{eg}^{(1)} \mu_{ge} \right) \\
 \rho_{fe}^{(3)} &= G_{fe} \otimes \mathcal{E}_S \left( \rho_{ee}^{(2)} \mu_{fe} \right) \\
 P^{(3)} &= \rho_{fe}^{(3)} \mu_{ef}. \tag{9.9}
 \end{aligned}$$

<sup>3</sup> La flèche du haut symbolise la dernière étape du calcul qui permet d'obtenir la polarisation non linéaire à partir de la matrice densité.

**Diagramme 2 :** *idem* en interchangeant  $\mathcal{E}_P$  et  $\mathcal{E}_P^*$ .

**Diagramme 3 :**

$$\begin{aligned}
 \rho_{eg}^{(1)} &= G_{eg} \otimes \mathcal{E}_P \mu_{eg} \\
 \rho_{fg}^{(2)} &= G_{fg} \otimes \mathcal{E}_S \left( \rho_{eg}^{(1)} \mu_{fe} \right) \\
 \rho_{fe}^{(3)} &= -G_{fe} \otimes \mathcal{E}_P^* \left( \rho_{fg}^{(2)} \mu_{ge} \right) \\
 P^{(3)} &= \rho_{fe}^{(3)} \mu_{ef}.
 \end{aligned} \tag{9.10}$$

Si on développe les produits de convolution, le terme 1, appelé terme de population, donne comme signal

$$\begin{aligned}
 S_{pop} = -Im \omega_S \mu_{ef}^i \mu_{fe}^j \mu_{ge}^k \mu_{eg}^l & \int dt \mathcal{E}_S^{*i}(t) \int dt_1 G_{fe}(t_1) \mathcal{E}_S^j(t - t_1) \\
 & \times \int dt_2 G_{ee}(t_2) \mathcal{E}_P^{*k}(t - t_1 - t_2) \int dt_3 G_{eg}(t_3) \mathcal{E}_P^l(t - t_1 - t_2 - t_3).
 \end{aligned} \tag{9.11}$$

On a réintroduit dans cette expression le caractère vectoriel des moments dipolaires et des champs électriques. On retrouve dans cette formule la structure interaction-propagation résumée sur le schéma suivant

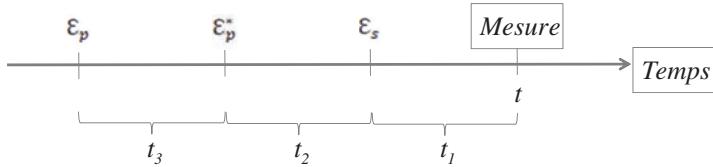


FIG. 9.8 – Ordre temporel des interactions pour le terme de population.

Le champ  $\mathcal{E}_P$  agit au temps  $t - t_1 - t_2 - t_3$ , le système perturbé évolue librement pendant la durée  $t_3$ . Au temps  $t - t_1 - t_2$ , c'est le champ  $\mathcal{E}_P^*$  qui agit, ... jusqu'au temps  $t$  qui est celui de la mesure.

À partir de l'équation (9.11), on peut obtenir l'expression exacte du signal en remplaçant les propagateurs  $G$  par leur expression (équation (9.6)). Cependant, afin de mieux comprendre la forme du signal, on va supposer que les taux de relaxation  $\Gamma_{ij}$  sont très grands (c'est-à-dire que les relaxations des cohérences sont très rapides). Dans ce cas, on peut remplacer les  $G_{ij}(t)$  par  $\frac{1}{\Gamma_{ij}}\delta(t)$ . Cette approximation ne joue pas sur les termes diagonaux et on

a toujours  $G_{ee}(t) = i\Theta(t)e^{-t/T_1}$ . En notant  $I(t) = \mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t)$  et en oubliant le caractère vectoriel, il vient

$$\begin{aligned} S_{pop} &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_S(t) \int_0^{+\infty} dt_2 I_P(t_2)e^{-t_2/T_1} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_S(t) \int_{-\infty}^t dt' I_P(t')e^{-(t-t')/T_1}. \end{aligned} \quad (9.12)$$

Dans les expériences pompe-sonde, la pompe et la sonde sont généralement issues du même laser et donc on peut écrire  $I_S(t) = I(t)$  et  $I_P(t) = I(t + \tau)$  où  $\tau$  est le retard entre les deux impulsions. Le signal est alors

$$S_{pop}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt I(t) \int_{-\infty}^t dt' I(t' + \tau)e^{-(t-t')/T_1}. \quad (9.13)$$

La figure 9.9 montre un signal typique correspondant à cette équation : la décroissance aux temps longs permet de mesurer  $T_1$ .

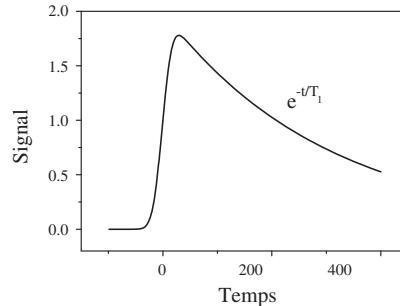


FIG. 9.9 – Signal pompe/sonde dû aux termes de population. La décroissance du signal aux temps longs donne accès à la dynamique du système étudié.

Le terme 2 donne une contribution tout à fait similaire. On peut comprendre aisément la dénomination « terme de population » car ces deux termes font intervenir  $\rho_{ee}^{(2)}$  qui décrit une population dans l'état excité.

Intéressons-nous maintenant au terme 3. L'expression développée du signal donne

$$\begin{aligned} S_{coh} &= +Im \omega_S \mu_{ef}^i \mu_{ge}^j \mu_{fe}^k \mu_{eg}^l \int dt \mathcal{E}_S^{*i}(t) \int dt_1 G_{fe}(t_1) \mathcal{E}_P^{*j}(t-t_1) \\ &\times \int dt_2 G_{fg}(t_2) \mathcal{E}_S^k(t-t_1-t_2) \int dt_3 G_{eg}(t_3) \mathcal{E}_P^l(t-t_1-t_2-t_3) \end{aligned} \quad (9.14)$$

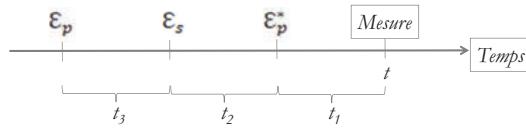


FIG. 9.10 – Ordre temporel des interactions pour le terme de cohérence.

correspondant au schéma temporel de la figure 9.10.

Il existe une grande différence avec le cas précédent car on voit que l'interaction avec  $\mathcal{E}_S$  se place entre les deux interactions avec la pompe alors que pour les diagrammes 1 et 2, les deux interactions avec la pompe précédent celle avec la sonde. Avec la même approximation des temps de relaxation de cohérence très courts, on obtient

$$\begin{aligned}
 S_{coh} &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt \mathcal{E}_S^*(t) \mathcal{E}_P^*(t) \mathcal{E}_S(t) \mathcal{E}_P(t) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_S(t) I_P(t) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt I(t) I(t + \tau).
 \end{aligned} \tag{9.15}$$

Ce signal, que l'on peut appeler terme de cohérence est donc égal au produit de convolution de  $I$  par  $I$ . Il s'agit de la corrélation croisée entre la pompe et la sonde, un signal qui ne sera non nul que pour des retards  $\tau$  tels qu'il y a un recouvrement entre les deux impulsions.

Ces calculs simples reflètent bien les résultats expérimentaux des expériences pompe-sonde. Quand la pompe et la sonde ne se recouvrent pas temporellement, seuls les termes de population jouent un rôle et l'interprétation est immédiate : la pompe excite les molécules et la sonde arrive après l'excitation

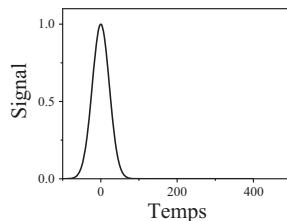


FIG. 9.11 – Signal pompe/sonde dû au terme de cohérence. Ce signal est non nul uniquement quand il y a un recouvrement temporel entre la pompe et la sonde.

pour mesurer l'état du système. En revanche, quand les deux impulsions se recouvrent, il peut y avoir interaction avec les champs électriques dans n'importe quel ordre temporel. En particulier, la séquence pompe/sonde/pompe/sonde contribue au signal total. Cependant, si la pompe et la sonde sont non dégénérées (c'est-à-dire qu'elles n'ont pas la même fréquence), on peut montrer que le rapport entre les termes de population et de cohérence est de l'ordre du rapport entre la durée de l'impulsion et le temps de relaxation des cohérences. Ce rapport est le plus souvent très grand devant 1 et l'effet de cohérence est négligeable. En revanche, si les fréquences pompe et sonde sont dégénérées, on peut vérifier que pour un retard pompe-sonde nul, les deux contributions sont égales. On observe alors des signaux ressemblant à ceux de la figure 9.12.

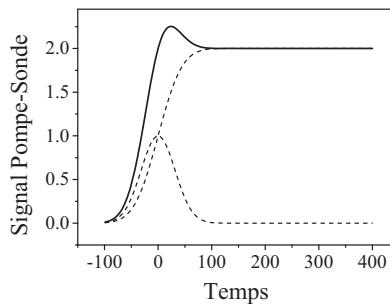


FIG. 9.12 – Signal pompe/sonde total dans le cas dégénéré. Autour du retard nul, les contributions de population et de cohérence s'ajoutent, faisant apparaître une structure indépendante de la réponse du système étudié, appelée « artefact cohérent ».

Le pic au retard zéro n'a donc pas de sens quant à la dynamique du système. On appelle ce pic l'artefact cohérent. Nous avons traité ici le cas où on ne mesure que l'intensité de la sonde. Si on résoud spectralement le signal de sonde, on peut observer de nombreux effets spéciaux autour du retard zéro [2].

Les calculs présentés dans cette partie sont déjà très complets et les équations (9.11) et (9.14) permettent de comprendre bon nombre de résultats expérimentaux. Cependant, ces équations sont loin de répondre à toutes les situations expérimentales. En effet, en utilisant le modèle d'un système quantique dans un bain, on s'est intéressé à un système figé. En particulier, on a supposé que les éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire électrique étaient indépendants du temps. Or il y a beaucoup de raisons pour que ces grandeurs varient au cours du temps. Cela peut être le cas par exemple pour une molécule dans un liquide où les phénomènes de solvatation modifient de façon dynamique l'environnement. C'est également le cas lorsqu'une molécule dans l'état excité change de conformation ou qu'il y a des échanges entre états excités. Dans ce cas, il faut considérer la dépendance temporelle

des  $\mu$  et la bonne formulation du signal pompe-sonde est de la forme

$$S_{pop} \propto \int \int \int dt dt_1 dt_2 dt_3 \langle \mu(t) \mu(t_1) \mu(t_2) \mu(t_3) \rangle \mathcal{E}_S^*(t) \mathcal{E}_S(t_1) \mathcal{E}_P^*(t_2) \mathcal{E}_P(t_3) \quad (9.16)$$

et on voit apparaître la corrélation à 4 temps  $\langle \mu(t) \mu(t_1) \mu(t_2) \mu(t_3) \rangle$  dont le calcul extrêmement compliqué fait appel à la physique statistique hors d'équilibre. Le calcul peut se simplifier lorsqu'on considère les hiérarchies des échelles de temps en jeu [3]. Le lecteur intéressé par ces développements est invité à consulter l'ouvrage de S. Mukamel [4].

### 9.3 Raman résonnant/Fluorescence

On considère le schéma de la figure 9.13 où  $|g\rangle$  est l'état fondamental,  $|v\rangle$  un état vibrationnel excité de l'état électronique fondamental et  $|e\rangle$  un état électronique excité. On envoie un laser monochromatique de fréquence  $\omega_L \simeq \omega_{eg}$  et on s'intéresse à l'émission à la fréquence  $\omega_S$  proche de  $\omega_{ev}$ . Cette émission peut avoir deux origines différentes : il peut s'agir d'un phénomène de fluorescence ou d'un effet Raman résonnant (voir chapitre 6.1). La question se pose de comprendre la différence entre ces deux processus.

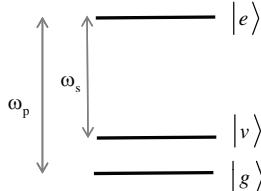


FIG. 9.13 – Système à 3 niveaux pour l'effet Raman résonnant. Le niveau  $|v\rangle$  est un niveau vibrationnel tandis que l'état  $|e\rangle$  est un état électronique excité.

On est en présence de deux champs électromagnétiques aux fréquences  $\omega_L$  et  $\omega_S$  et on cherche les termes de polarisation qui oscillent à la fréquence  $\omega_S$ . À l'ordre 2, aucune combinaison de deux fréquences ne donne  $\omega_S$ . En revanche, à l'ordre 3, il y a une combinaison de fréquences intéressante  $\omega_L - \omega_L + \omega_S = \omega_S$ . Le calcul est donc très semblable à celui qu'on a développé pour les expériences pompe-sonde. La différence est qu'ici on ne considère pas des impulsions, mais des faisceaux continus.

Pour décrire cette interaction, seuls trois diagrammes de Feynman résonnantes interviennent.

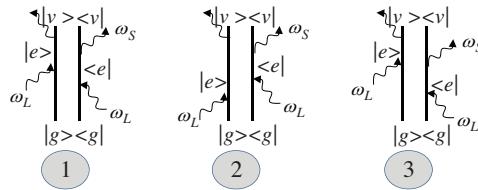


FIG. 9.14 – Diagrammes de Feynman pour le Raman et la fluorescence.

**Diagramme 1 :**

$$\begin{aligned}\rho_{ge}^{(1)} &= -G_{ge} \otimes \mathcal{E}_L^* \mu_{ge} \\ \rho_{ee}^{(2)} &= G_{ee} \otimes \mathcal{E}_L \left( \rho_{ge}^{(1)} \mu_{eg} \right) \\ \rho_{ev}^{(3)} &= -G_{ev} \otimes \mathcal{E}_S \left( \rho_{ee}^{(2)} \mu_{ev} \right).\end{aligned}\quad (9.17)$$

**Diagramme 2 :** similaire à 1 en échangeant  $\mathcal{E}_L$  et  $\mathcal{E}_L^*$ .

**Diagramme 3 :**

$$\begin{aligned}\rho_{ge}^{(1)} &= -G_{ge} \otimes \mathcal{E}_L^* \mu_{ge} \\ \rho_{gv}^{(2)} &= -G_{gv} \otimes \mathcal{E}_S \left( \rho_{ge}^{(1)} \mu_{ev} \right) \\ \rho_{ev}^{(3)} &= G_{ev} \otimes \mathcal{E}_L \left( \rho_{gv}^{(2)} \mu_{eg} \right).\end{aligned}\quad (9.18)$$

Le premier terme se développe en

$$\begin{aligned}P_1^{(3)}(t) &= |\mu_{ev}|^2 |\mu_{eg}|^2 \int dt_1 G_{ev}(t_1) \mathcal{E}_S(t - t_1) \\ &\quad \times \int dt_2 G_{ee}(t_2) \mathcal{E}_L(t - t_1 - t_2) \\ &\quad \times \int dt_3 G_{ge}(t_3) \mathcal{E}_L^*(t - t_1 - t_2 - t_3).\end{aligned}\quad (9.19)$$

On s'intéresse ici à des champs monochromatiques et on écrit  $\mathcal{E}_{L,S}(t) = A_{L,S} e^{-i\omega_{L,S} t}$ . Étant donné que les  $G_{ij}(t)$  varient également en  $e^{-i(\omega_{ij} - i\Gamma_{ij})t}$ , les trois intégrales se calculent facilement et on obtient

$$P_1^{(3)}(t) = \frac{i}{\hbar^3} |\mu_{ev}|^2 |\mu_{eg}|^2 \frac{T_1}{(\omega_{ge} + \omega_L - i\Gamma_{ge}) (\omega_{ev} - \omega_S - i\Gamma_{ev})} |A_L|^2 A_S e^{-i\omega_S t}.\quad (9.20)$$

Le deuxième terme donne une contribution semblable. Enfin, le troisième terme s'écrit

$$P_3^{(3)}(t) = - |\mu_{ev}|^2 |\mu_{eg}|^2 \int dt_1 G_{ev}(t_1) \mathcal{E}_L(t - t_1) \times \int dt_2 G_{gv}(t_2) \mathcal{E}_S(t - t_1 - t_2) \quad (9.21)$$

$$\times \int dt_3 G_{ge}(t_3) \mathcal{E}_L^*(t - t_1 - t_2 - t_3). \quad (9.22)$$

qui donne après intégration

$$P_3^{(3)}(t) = - \frac{1}{\hbar^3} |\mu_{ev}|^2 |\mu_{eg}|^2 |A_L|^2 A_S e^{-i\omega_S t} \times \frac{1}{(\omega_{ge} + \omega_L - i\Gamma_{ge})(\omega_{gv} + \omega_L - \omega_S - i\Gamma_{gv})(\omega_{ev} - \omega_S - i\Gamma_{ev})}. \quad (9.23)$$

Plaçons-nous à la résonance  $\omega_{eg} = \omega_L$ . Au total, la polarisation non linéaire qui oscille à la fréquence  $\omega_S$  s'écrit alors

$$P^{(3)}(\omega_S) = - \frac{1}{\hbar^3} \frac{|\mu_{ev}|^2 |\mu_{eg}|^2}{\Gamma_{ge} (\omega_{ev} - \omega_S - i\Gamma_{ev})} \times \left[ 2T_1 - i \frac{1}{(\omega_{vg} - (\omega_L - \omega_S) + i\Gamma_{gv})} \right] |A_L|^2 A_S. \quad (9.24)$$

Afin de mieux comprendre la structure de cette équation, remplaçons  $(\omega_{vg} - \omega_L - \omega_S + i\Gamma_{gv})$  par  $i\pi\delta(\omega_{vg} - (\omega_L - \omega_S))$  ce qui est justifié si la largeur de la lorentzienne est très faible. On a alors

$$P^{(3)}(\omega_S) = - \frac{1}{\hbar^3} \frac{|\mu_{ev}|^2 |\mu_{eg}|^2}{i\Gamma_{ge} (\omega_{ev} - \omega_S - i\Gamma_{ev})} \quad (9.25)$$

$$\times [2T_1 + \pi\delta(\omega_{vg} - (\omega_L - \omega_S))] |A_L|^2 A_S \quad (9.26)$$

ce qui permet de définir une susceptibilité  $\chi^{(3)}$  dont la partie imaginaire, responsable du gain Raman (voir chapitre 6), s'écrit

$$Im\chi^{(3)} = \frac{-\mathcal{N}}{6\epsilon_0 \hbar^3 \Gamma_{ge}} \frac{|\mu_{ev}|^2 |\mu_{eg}|^2}{(\omega_{ev} - \omega_S)^2 + \Gamma_{ev}^2} [2T_1 + \pi\delta(\omega_{vg} - (\omega_L - \omega_S))]. \quad (9.27)$$

Lorsqu'on s'intéresse à la variation de cette quantité avec  $\omega_S$  (= spectre du gain), on voit apparaître en facteur une lorentzienne de largeur  $\Gamma_{ev}$ . Il est à noter que cette largeur correspond à celle de transitions électroniques qui est généralement très grande. Au contraire, la largeur  $\Gamma_{gv}$  correspond à celle d'une

transition vibrationnelle qui est beaucoup plus faible que la précédente. C'est pour cette raison qu'on a pu remplacer la lorentzienne du crochet par un pic delta, tandis qu'on garde la forme lorentzienne pour le préfacteur. Observons maintenant plus attentivement le crochet. Il y a deux termes : un constant et un en fonction delta centré sur la fréquence définie par  $\omega_L - \omega_S = \omega_{vg}$  qui n'est autre que la raie Raman correspondant à la transition vibrationnelle  $g \rightarrow v$ . La forme globale du spectre est donc comme sur la figure 9.15.

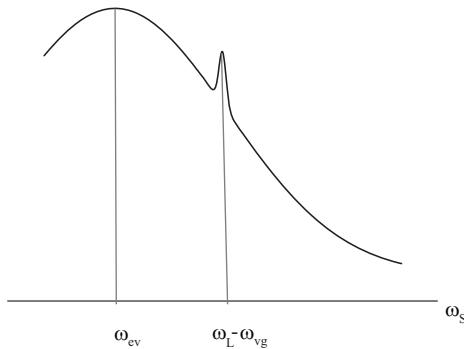


FIG. 9.15 – Spectre schématique de gain Raman : on voit apparaître un pic Raman superposé à un fond de fluorescence.

Cette figure reproduit bien ce qu'on observe expérimentalement : sur un large spectre de fluorescence se détachent des pics fins à des fréquences bien déterminées qui correspondent aux transitions Raman du système.

Il est intéressant de comprendre pourquoi ces deux phénomènes, fluorescence et Raman résonnant, donnent des contributions si différentes alors qu'ils correspondent tous deux à la même configuration expérimentale, définie au début de cette partie. La réponse est donnée par les diagrammes de Feynman : la fluorescence est donnée par les diagrammes qui font intervenir une population dans l'état excité ( $\rho_{ee}^{(2)}$ ) tandis que pour le Raman, seules des cohérences sont excitées (en particulier  $\rho_{gv}^{(2)}$ ). La fluorescence fait intervenir des relaxations en  $T_1$  et le Raman des relaxations en  $T_2$ , d'où la différence de largeur des spectres associés.

## Problèmes

### 9.1 Expérience pompe-sonde dégénérée dans un système à trois niveaux : calcul de la susceptibilité non linéaire

On considère le système à trois niveaux de la figure 9.6, et on suppose que  $\omega_{fe} \approx \omega_{eg}$ .

On envoie sur ce système une onde pompe  $E_p$  suivie d'une onde sonde  $E_s$ . Les deux ondes sont dégénérées, c'est-à-dire qu'elles ont exactement la même fréquence :  $\omega_p = \omega_s \equiv \omega$ . Dans tout le problème, on ne s'occupera pas de l'aspect vectoriel des champs électriques.

On cherche à calculer la susceptibilité non linéaire qui décrit ce problème. On ne s'intéressera qu'au cas où le délai pompe-sonde est suffisamment grand pour qu'il n'y ait aucun recouvrement temporel entre les impulsions pompe et sonde.

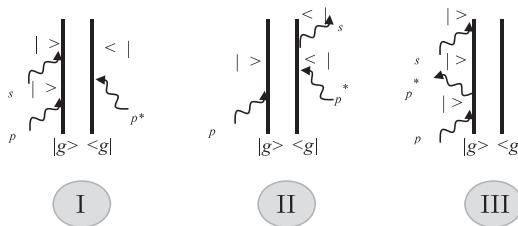
La relaxation du système quantique est telle que  $\Gamma_{gg} = \Gamma_{ee} = \Gamma_{ff} \equiv \Gamma_1$  et  $\Gamma_{ij} \equiv \Gamma_2$  pour  $i \neq j$ .

1) Les trois diagrammes ci-après représentent trois interactions résonnantes dans l'ordre  $\mathcal{E}_p, \mathcal{E}_p^*, \mathcal{E}_s$ .

- Compléter les diagrammes (bras et kets).
- On peut obtenir trois autres diagrammes en intervertissant l'ordre d'interaction de  $\mathcal{E}_p$  et  $\mathcal{E}_p^*$ . Quel est le diagramme (résonnant) correspondant au III ?

Dans la suite, on n'étudiera que les trois diagrammes I, II et III : on peut montrer que les trois autres diagrammes du b) donnent les mêmes résultats.

2) Donner l'expression de  $\rho(t)$  correspondant aux diagrammes I, II, III.



3) Calculer les polarisations non linéaires correspondantes en supposant que toutes les ondes sont monochromatiques :  $\mathcal{E}_{(s,p)}(t) = A_{(s,p)} e^{-i\omega t}$ . En déduire l'expression des susceptibilités non linéaires correspondant aux trois diagrammes  $\chi_I^{(3)}, \chi_{II}^{(3)}, \chi_{III}^{(3)}$ .

#### 4) Oscillateur harmonique

- On rappelle que pour un oscillateur harmonique, les niveaux d'énergie sont équidistants. On note  $\hbar\omega_0$  l'écart d'énergie entre les niveaux de l'oscillateur harmonique.

Montrer que

$$\chi_{total}^{(3)} \equiv \chi_I^{(3)} + \chi_{II}^{(3)} + \chi_{III}^{(3)} = i \frac{\mathcal{N}}{3\epsilon_0 \hbar^3 \Gamma_1} \frac{|\mu_{eg}|^2}{[D(\omega)]^2} [|\mu_{fe}|^2 - 2|\mu_{eg}|^2].$$

Donner l'expression de  $D(\omega)$ .

- b) Il est utile d'introduire les opérateurs *annihilation*  $\hat{a}$  et *création*  $\hat{a}^+$  définis dans la base des états propres  $|n\rangle$  de l'oscillateur harmonique par  $\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$  et  $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ . L'opérateur « moment dipolaire » s'exprime alors comme  $\hat{\mu} = e\sqrt{\hbar/2m\omega_0}(\hat{a} + \hat{a}^+)$  où  $e$  et  $m$  sont respectivement la charge et la masse de l'électron. Que vaut  $\chi_{total}^{(3)}$ ? Expliquez pourquoi on pouvait attendre ce résultat.

## 9.2 SFG/DFG doublement résonnante

- 1) SFG : on considère le système à trois niveaux de la figure 9.13 (densité  $\mathcal{N}$ ) et on envoie deux ondes de fréquence  $\omega_{IR} \simeq \omega_{vg}$  et  $\omega_{vis} \simeq \omega_{ev}$ . On s'intéresse à la génération de fréquence somme  $\omega_{IR} + \omega_{vis}$ . On négligera l'aspect vectoriel des champs électriques.
  - a) Montrer qu'il y a un unique diagramme résonnant pour les deux ondes et exprimer  $\rho_{eg}^{(2)}(t)$ .
  - b) On suppose que les ondes sont des ondes planes monochromatiques ( $\mathcal{E}_j(t) = A_j e^{-i\omega_j t}$  pour  $j = IR, vis$ ). Calculer la polarisation non linéaire du second ordre oscillant à la fréquence  $\omega_{IR} + \omega_{vis}$  (on utilisera l'expression de  $G_{ba}(t)$  donnée par l'équation (9.6)). En déduire la susceptibilité non linéaire  $\chi_{SFG}^{(2)}$ .
- 2) DFG : on envoie maintenant la fréquence  $\omega_{IR} \simeq \omega_{vg}$  et une onde de fréquence  $\omega_{UV} \simeq \omega_{eg}$  et on s'intéresse à la génération de la fréquence différence  $\omega_{UV} - \omega_{IR}$ .
  - a) Montrer qu'il y a maintenant deux diagrammes résonnantes pour les deux ondes.
  - b) Calculer la susceptibilité non linéaire  $\chi_{DFG}^{(2)}$ .
- 3) Comparaison des deux susceptibilités
  - a) Montrer que si on néglige  $\Gamma_{vg}$  par rapport à  $\Gamma_{eg}$  (pourquoi?),  $\chi_{DFG}^{(2)}$  et  $\chi_{SFG}^{(2)}$  ont des expressions très semblables. Quelle est l'unique différence?
  - b) Dans quelle situation cette différence peut-elle avoir un effet (voir [5])?

## Bibliographie

- [1] U. Morgner, F. X. Kärtner, S. H. Cho, Y. Chen, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, *Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti: sapphier laser*, Opt. Lett. **24**, 411 (1999).
- [2] J. P. Likforman, M. Joffre, G. Chériaux, D. Hulin, *Control of the spectral-oscillation artifact in femtosecond pump-probe spectroscopy*, Opt. Lett. **20**, 2006 (1995).

- [3] S. Bratos, J. C. Leicknam, *Ultrafast infrared pump-probe spectroscopy of water: a theoretical description*, J. Chem. Phys. **101**, 4536 (1995).
- [4] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford University Press, 1995).
- [5] J. Y. Huang, Y. R. Shen, *Theory of doubly resonant infrared-visible sum-frequency and difference-frequency generation from adsorbed molecules*, Phys. Rev. A **49**, 3973 (1994).

# Chapitre 10

## Introduction à la spectroscopie multidimensionnelle

Depuis quelques années, une nouvelle spectroscopie est activement développée : la spectroscopie bidimensionnelle ou spectroscopie 2D. Inspirée par le RMN-2D, l'idée de cette spectroscopie est d'exploiter toute la richesse de l'optique non linéaire et de mesurer non pas l'intensité de tel ou tel faisceau ainsi que c'est habituellement fait, mais les susceptibilités non linéaires et leur dépendance en fréquence. Ces quantités renferment toutes les informations sur le système étudié et leur connaissance précise donnerait accès à de très nombreuses informations. Nous n'allons pas développer ici l'étude générale de la spectroscopie 2D, mais étudier un cas expérimental fréquemment utilisé. En utilisant le formalisme exposé dans la partie précédente, nous pourrons montrer la richesse de ces expériences et comprendre comment nous pouvons en extraire des informations nouvelles. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux revues existantes [1, 2].

Le schéma expérimental est représenté sur la figure 10.1.

On envoie trois impulsions courtes sur l'échantillon, choisies de telle sorte que leur spectre couvre les transitions optiques du système à étudier. Le temps d'arrivée des impulsions est précisément contrôlé :  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ . On crée

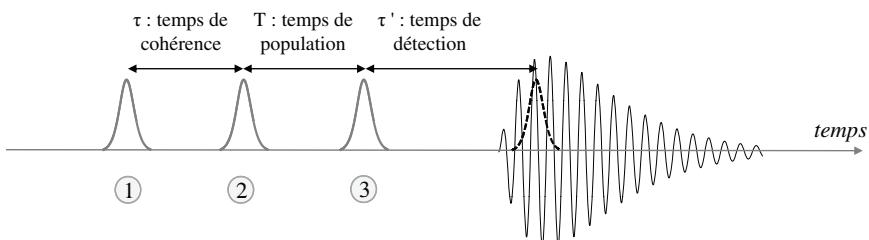


FIG. 10.1 – Spectroscopie multidimensionnelle : les trois impulsions 1, 2, 3 sont envoyées dans cet ordre et on mesure le champ réémis par l'échantillon.

alors une polarisation du troisième ordre  $P^{(3)}(t)$  qui génère à son tour un champ électrique que l'on vient mesurer grâce à une quatrième impulsion (impulsion LO (*local oscillator*)). On utilise une géométrie « BOXCAR » (voir figure 10.2). En raison de l'accord de phase, le champ électrique est émis dans la direction  $k_3 + k_2 - k_1$ , ce qui signifie que le système va être en interaction avec les trois champs électriques  $\mathcal{E}_1^*$ ,  $\mathcal{E}_2$  et  $\mathcal{E}_3$  dans cet ordre.

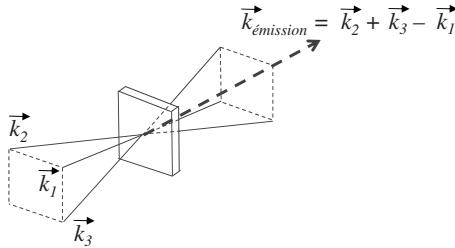


FIG. 10.2 – Géométrie « BOXCAR ». En mesurant le signal émis dans la direction  $k_{\text{émission}}$ , on sélectionne uniquement l'interaction avec les champs  $\mathcal{E}_1^*$ ,  $\mathcal{E}_2$  et  $\mathcal{E}_3$ .

Avant de regarder précisément quelle information on va tirer des expériences en fonction du système étudié (système à 2 ou à 3 niveaux, élargissement homogène ou inhomogène), examinons la forme générique de  $P^{(3)}(t)$  qui s'écrit

$$P^{(3)}(t) = G_3(t) \otimes [\mathcal{E}_3(t) (G_2(t) \otimes \mathcal{E}_2(t) (G_1(t) \otimes \mathcal{E}_1^*(t)))]. \quad (10.1)$$

Afin d'obtenir des expressions simples et lisibles, supposons que les impulsions sont suffisamment courtes pour qu'on les considère comme des fonctions delta :  $\mathcal{E}_i(t) = \mathcal{E}_i \delta(t - \tau_i)$ . Alors

$$\begin{aligned} G_1(t) \otimes \delta(t - \tau_1) &= G_1(t - \tau_1) \\ G_2(t) \otimes (\delta(t - \tau_2) G_1(t - \tau_1)) &= G_2(t - \tau_2) G_1(\tau_2 - \tau_1) \\ G_3(t) \otimes (\delta(t - \tau_3) G_2(t - \tau_2) G_1(\tau_2 - \tau_1)) &= G_3(t - \tau_3) G_2(\tau_3 - \tau_2) G_1(\tau_2 - \tau_1). \end{aligned} \quad (10.2)$$

On voit donc apparaître trois temps :

- $\tau = \tau_2 - \tau_1$ , le temps de cohérence ;
- $T = \tau_3 - \tau_2$ , le temps de population ;
- $\tau' = t - \tau_3$ , le temps de détection.

On peut comprendre la dénomination de ces temps si on se souvient de la structure de la fonction réponse non linéaire du troisième ordre en présence de résonance : la première interaction crée un cohérence qui dure pendant le temps  $\tau$  tandis que la deuxième interaction fait apparaître une population dans l'état excité qui dure un temps  $T$ . Enfin, la troisième interaction crée une

nouvelle cohérence que l'on vient mesurer au bout du temps  $\tau'$ . La polarisation non linéaire s'écrit donc

$$P^{(3)}(t) = G_3(\tau')G_2(T)G_1(\tau)\mathcal{E}_3\mathcal{E}_2\mathcal{E}_1^*. \quad (10.3)$$

On voit que les trois temps ne jouent pas le même rôle. En particulier,  $T$  qui est un temps de population, correspond à temps de type  $T_1$  tandis que  $\tau$  et  $\tau'$  correspondent à des temps  $T_2$ , généralement beaucoup plus petits. Afin de représenter  $P^{(3)}$  d'une façon claire, l'usage veut qu'on effectue une double transformée de Fourier sur  $\tau$  et  $\tau'$ . En appelant  $\omega$  et  $\omega'$  les fréquences associées, on obtient donc un signal fonction de  $T$ ,  $\omega$  et  $\omega'$  :

$$S(\omega, \omega', T) = G_3(\omega_2)G_2(T)G_1(\omega)\mathcal{E}_3\mathcal{E}_2\mathcal{E}_1^*. \quad (10.4)$$

$T$  est considéré comme un paramètre et on trace généralement  $|S(\omega, \omega', T)|$  (ou les parties réelle ou imaginaire) en fonction de  $\omega$  et  $\omega'$  en utilisant un code de couleur pour l'amplitude du signal. On obtient ainsi une carte bidimensionnelle de la réponse non linéaire (d'où le nom de spectroscopie 2D). La structure de la carte est la suivante : le produit  $|G_3(\omega')G_1(\omega_1)|$  donne un pic lorsque  $\omega$  et  $\omega'$  correspondent tous deux à des résonances du système tandis que  $|G_2(T)|$  donne une variation lente du signal avec le temps (de type  $e^{-T/T_1}$ ).

Nous allons maintenant examiner l'aspect de ces cartes 2D pour différents cas simples. Pour ce faire, nous pouvons utiliser les diagrammes de Feynman résonnants en se souvenant que les trois interactions  $\mathcal{E}_1^*$ ,  $\mathcal{E}_2$  et  $\mathcal{E}_3$  sont ordonnées dans le temps.

## 10.1 Système à 2 niveaux

Considérons un système à 2 niveaux comme représenté sur la figure 10.3. Les diagrammes de Feynman pertinents sont également représentés sur la figure.

Nous avons également indiqué sur la figure les états impliqués dans le calcul de  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$ . On obtient alors

$$|S(\omega, \omega', T)| = e^{-T/T_1} L(\omega' - \omega_{eg})L(\omega - \omega_{eg}) \quad (10.5)$$

où  $L(\omega - \omega_{eg})$  est une Lorentzienne centrée en  $\omega_{eg}$  pour la variable  $\omega$ . La carte 2D aura donc un pic unique, placé sur la diagonale en  $\omega = \omega' = \omega_{eg}$  (figure 10.4).

## 10.2 Transitions couplées

Considérons maintenant un système à 3 niveaux comme représenté sur la figure 10.5. On suppose que la largeur spectrale des impulsions est suffisante pour couvrir à la fois les deux transitions  $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$  et  $|g\rangle \rightarrow |f\rangle$ . Les diagrammes de Feynman pertinents sont représentés sur la figure 10.5<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> On a omis les termes faisant intervenir une cohérence à l'étape 2. Ces termes sont négligeables dès que  $T_2 \ll T_1$ .

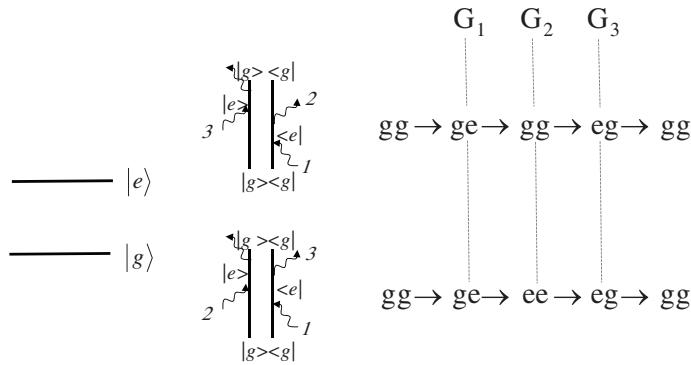


FIG. 10.3 – Système à 2 niveaux. Diagramme de Feynman pertinent pour calculer le signal 2D.

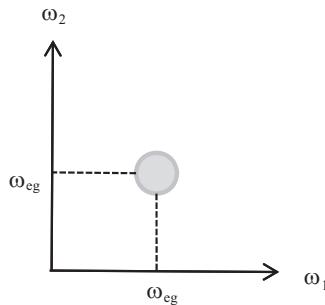


FIG. 10.4 – Carte 2D pour une transition isolée.

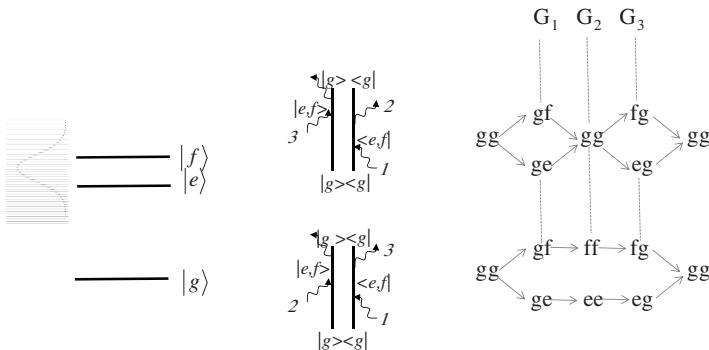


FIG. 10.5 – Système à 3 niveaux permettant de décrire le couplage de deux transitions. Diagrammes de Feynman apportant une contribution au signal 2D.

On obtient alors 4 pics comme représentés sur la figure 10.6.

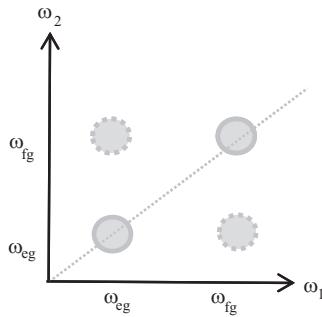


FIG. 10.6 – Carte 2D pour 2 transitions couplées. L'apparition de pics non diagonaux est une signature du couplage entre les transitions  $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$  et  $|g\rangle \rightarrow |f\rangle$ .

En plus des deux pics diagonaux correspondant aux transitions  $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$  et  $|g\rangle \rightarrow |f\rangle$ , on voit apparaître les pics croisés qui sont le signe d'un couplage entre les deux transitions. Si les deux états n'étaient pas couplés, on n'aurait que les deux pics sur la diagonale. Ces pics non diagonaux représentent vraiment la valeur ajoutée de cette technique par rapport aux techniques spectroscopiques conventionnelles. Ils donnent accès à des informations inaccessibles habituellement sur les couplages intramoléculaires et sur leur évolution temporelle.

On peut faire ici plusieurs remarques :

- on peut aisément déduire de ce qu'on vient de voir que, si on a une transition inhomogène, c'est-à-dire composée d'un grand nombre de transitions indépendantes, on va obtenir un pic allongé le long de la diagonale (figure 10.7). La grande largeur du pic donne la largeur inhomogène tandis que la petite largeur donne la largeur homogène. Une telle différentiation est impossible à faire avec une simple mesure d'absorption ;

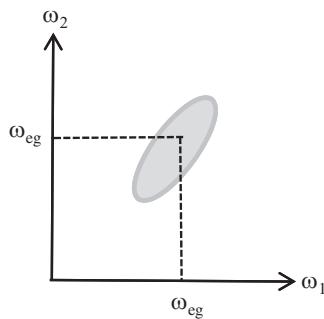


FIG. 10.7 – Carte 2D d'une transition inhomogène.

- dans le cas d'une expérience pompe-sonde classique résolue en fréquence, on n'a pas accès aux pics croisés. Dans ce cas, le temps  $\tau$  est nul et ce qu'on mesure est l'intégrale de  $S(\omega, \omega', T)$  selon  $\omega$ . Les pics croisés étant au même endroit que les pics diagonaux, on ne peut pas les voir.

### 10.3 États excités

Pour décrire la contribution d'une transition d'un état excité vers un autre état excité, considérons le système à 3 niveaux (figure 10.8).

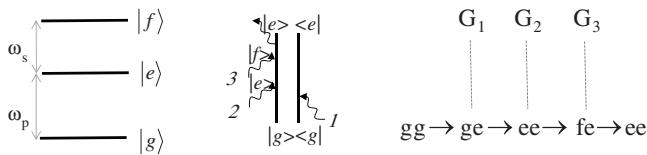


FIG. 10.8 – Système à 3 niveaux permettant de décrire l'absorption de l'état excité. Diagramme de Feynman faisant intervenir l'état  $|f\rangle$  et contribution au signal 2D.

On suppose ici que le spectre des impulsions couvre les transitions  $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$  et  $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$ .

En plus des contributions du système  $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ , identique au système à 2 niveaux traité précédemment et qui donne un pic diagonal, il faut tenir compte des termes qui font intervenir les trois niveaux. Il faut donc rajouter le diagramme de Feynman décrit sur la figure 10.8.

Ce terme rajoute un pic situé hors diagonal, au-dessous du pic diagonal. De plus, en revenant aux calculs, on peut voir que ces termes sont de signe opposé aux termes diagonaux. On obtient donc une carte de 2D avec deux pics de signes opposés (figure 10.9). Cette structure est caractéristique de l'existence d'une absorption de l'état excité.

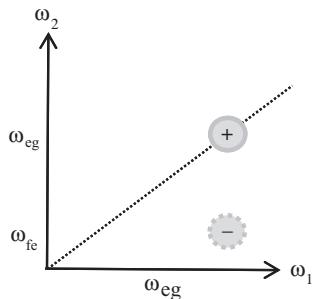


FIG. 10.9 – Carte 2D montrant l'effet de l'absorption de l'état excité.

## 10.4 Cas général

Dans le cas général, toutes les contributions peuvent coexister. Un exemple expérimental est donné (figure 10.10) dans le complexe photosynthétique, protéine composée de 7 pigments [3]. À  $T = 0 \text{ fs}$ , on observe trois niveaux électroniques excités. L'évolution des pics diagonaux et l'apparition des pics non diagonaux au temps  $T = 1000 \text{ fs}$  traduisent les transferts d'énergie entre les différents pigments et révèlent des couplages spécifiques à l'intérieur de cette protéine.

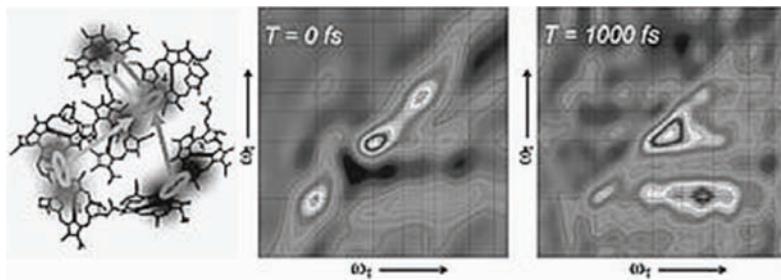


FIG. 10.10 – Expérience 2D dans le complexe photosynthétique ([3], reproduit avec permission).

## 10.5 Conclusion

On voit toute la richesse potentielle de la spectroscopie 2D. Contrairement aux techniques classiques, la spectroscopie 2D donne de nombreux renseignements sur les transitions de l'état fondamental et de l'état excité, sur la nature de l'élargissement homogène ou inhomogène des transitions et surtout sur le couplage existant entre les différentes transitions. De plus, en variant le temps de population  $T$ , on peut observer l'évolution au cours du temps de toutes ces caractéristiques. La mise en œuvre expérimentale de la spectroscopie 2D est extrêmement compliquée, mais elle a déjà donné des résultats impressionnantes et il n'y a aucun doute qu'elle va continuer à se développer dans le futur.

## Bibliographie

- [1] Y. S. Kim, R. M. Hochstrasser, *Applications of 2d IR spectroscopy to peptides, proteins, and hydrogen-bond dynamics*, J. Phys. Chem. B, **113**, 8231 (2009).
- [2] P. Hamm, M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy* (Cambridge University Press, 2011).
- [3] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship, G. R. Fleming, *Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis*, Nature **434**, 625 (2005).



# Conclusion

Nous avons dans ce livre présenté les bases de l'optique non linéaire et les potentialités apportées par ce domaine de l'optique dans de nombreux domaines scientifiques et techniques. Nous nous sommes efforcés tout à la fois de présenter les concepts et leurs utilisations en restant à un niveau de description simple et d'en introduire les aspects les plus récents. Le lecteur intéressé pourra approfondir les descriptions proposées au long du livre s'il souhaite avoir un éclairage plus précis des phénomènes en jeu et les utiliser dans des directions de développement extrêmement variées telles que l'opto-électronique, les télécommunications optiques, la spectroscopie avancée, l'optique quantique... Mais, il pourra également utiliser les notions introduites comme une porte d'entrée et s'aventurer vers les *terrae incognitae* encore nombreuses de l'interaction entre la lumière et la matière. Les progrès en ce domaine, rendus possibles par les développements techniques des lasers à impulsions de ces dernières années, dévoilent une toute nouvelle physique au-delà de l'optique non linéaire, depuis les impulsions attoseconde ou la génération d'harmoniques élevées jusqu'à l'optique relativiste, qui laisse présager des bouleversements tant en termes de connaissances fondamentales qu'en applications technologiques.



# Corrigés des problèmes

## Chapitre 1

### 1.1 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre dans un milieu isotrope

- 1) Il suffit par exemple de faire une rotation de  $\pi$  autour de l'axe  $j$ .
- 2)

$$\chi_{x'x'x'x'}^{(3)} = \cos^4 \theta \chi_{xxxx}^{(3)} + \sin^4 \theta \chi_{yyyy}^{(3)} + \cos^2 \theta \sin^2 \theta$$
$$\times \left[ \chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{yxx}^{(3)} + \chi_{yyxx}^{(3)} + \chi_{yxyx}^{(3)} \right].$$

Pour  $\theta = \pi/2$ , on obtient  $\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)}$ . Avec  $\theta = \pi/4$ , on obtient la relation cherchée.

### 1.2 Symétrie de Kleinman

- 1) Dans le cas où les susceptibilités sont réelles, on a

$$\frac{dI_1}{dz} = -2\varepsilon_0\omega_1 \text{Im} \left[ \hat{e}_1 \cdot \chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_3, -\omega_2) : \hat{e}_3 \hat{e}_2 A_3 A_1^* A_2^* e^{-i\Delta kz} \right]$$
$$\frac{dI_2}{dz} = -2\varepsilon_0\omega_2 \text{Im} \left[ \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)}(-\omega_2; \omega_3, -\omega_1) : \hat{e}_3 \hat{e}_1 A_3 A_1^* A_2^* e^{-i\Delta kz} \right]$$
$$\frac{dI_3}{dz} = -2\varepsilon_0\omega_3 \text{Im} \left[ \hat{e}_3 \cdot \chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) : \hat{e}_1 \hat{e}_2 A_3^* A_1 A_2 e^{i\Delta kz} \right]$$

- 2) Si la condition de l'énoncé est vérifiée, les trois crochets sont identiques et on obtient (voir chapitre 2)

$$\frac{d(I_1 + I_2 + I_3)}{dz} = (\omega_3 - \omega_1 - \omega_2) [...] = 0$$

ce qui correspond à un milieu sans pertes : toute l'énergie lumineuse reste dans les faisceaux et rien n'est absorbé par le matériau.

### 1.3 Effets du second ordre dans un liquide de molécules chirales

- 1) Tenseur de rang 3, = 0 dans un milieu centrosymétrique

- 2) a)  $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = -\chi_{ikj}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = -\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, \omega_1)$ . La première égalité vient de la propriété des milieux chiraux, la seconde des règles générales de permutation. Si  $\omega_1 = \omega_2$ , on obtient  $\chi^{(2)} = 0$  : il n'y a pas de SHG possible dans un liquide isotrope, même si les molécules sont chirales.
- b) De la relation  $P_i = 2\varepsilon_0\chi_{ijk}^{(2)} E_{1,j}E_{2,k}$ , on déduit l'équation demandée.
- c) Si  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$  sont deux ondes planes qui se propagent selon la même direction,  $\vec{P}$  est parallèle à la direction de propagation et ne peut pas rayonner.
- d) Il faut des faisceaux ne se propageant pas dans la même direction et avec des polarisations non parallèles.

## Chapitre 2

### 2.1 Effet paramétrique optique avec absorption

- 1) De la relation  $n^2 = (n' + in'')^2 = 1 + \chi^{(1)}$ , on tire (en supposant  $n'' \ll n'$ )

$$n'^2 = 1 + \chi'$$

$$n'' = \frac{\chi''}{2n'}.$$

- 2) Le calcul est tout à fait semblable à celui du cours. La seule différence est que dans la réponse linéaire, le terme  $k^2 A$  qui provient du Laplacien annule le terme  $\omega^2/c^2 (1 + \chi') A$  qui vient de la dérivée seconde de la polarisation. Il reste donc un terme  $\omega^2/c^2 \chi'' A$  à prendre en compte qui rajoute le terme  $\alpha/2 A$  qui traduit l'absorption du faisceau. On obtient  $\alpha = 2n''\omega/c$ .
- 3) a) Les équations d'évolution de  $A_1$  et  $A_2$  s'écrivent :

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} + \frac{\alpha}{2} A_1 = i \frac{\omega_1}{2n_1 c} \chi^{(2)} A_3 A_1^* e^{i\Delta kz}$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} + \frac{\alpha}{2} A_1 = i \frac{\omega_1}{2n_1 c} \chi^{(2)} A_3 A_1^* e^{i\Delta kz}$$

- b) Avec les changements de variable proposés dans l'énoncé, on obtient ce système d'équations pour  $s$  :

$$\left( s + \frac{\alpha}{2} + i \frac{\Delta k}{2} \right) a_1 - i g_0 a_2^* = 0$$

$$i g_0 a_1 + \left( s + \frac{\alpha}{2} - i \frac{\Delta k}{2} \right) a_2^* = 0$$

qui n'admet de solutions non nulles que si  $s = -\alpha/2 \pm g$  avec  $g = \sqrt{g_0^2 - \Delta k^2/4}$ .

Avec les conditions initiales  $A_1(0) = 0$  et  $A_2(0)$  donné, on obtient

$$A_1(z) = i \frac{g_0}{g} \sqrt{\frac{\omega_1 n_2}{\omega_2 n_1}} A_2^*(0) \operatorname{sh}(gz) e^{-\frac{1}{2}\alpha z} e^{i\frac{\Delta k z}{2}}$$

$$A_2(z) = A_2(0) \left[ \operatorname{ch}(gz) + i \frac{\Delta k}{2g} \operatorname{sh}(gz) \right] e^{-\frac{1}{2}\alpha z} e^{i\frac{\Delta k z}{2}}.$$

- c) Pour qu'il y ait amplification, il faut que  $-\alpha/2 + g > 0$ , soit  $g_0^2 > (\alpha^2 + \Delta k^2)/4$ . On en déduit alors le seuil

$$I_{3, \text{seuil}} = \frac{\varepsilon_0 n_1 n_2 n_3 c^3}{2 \omega_1 \omega_2 \chi^{(2)2}} (\alpha^2 + \Delta k^2)/4.$$

Comme on pouvait s'y attendre, ce seuil est d'autant plus élevé que l'absorption est grande et que le désaccord de phase est important.

## 2.2 Instabilité de modulation

- 1) Pour une onde plane, l'équation de propagation devient  $\frac{\partial A}{\partial z} = i\mu |A|^2 A$  avec  $\mu = 2\varepsilon_0 \omega_0 n_0 n_2$  et il est facile de vérifier que  $\frac{\partial |A|^2}{\partial z} = 0$ .
- 2) L'équation de propagation pour  $A_1$  est (en ne gardant que les termes oscillant à  $\omega_0 + \delta$ )  $\frac{\partial A_1}{\partial z} = -i\frac{k_2}{2} \delta^2 A_1 + i\mu (2|A_0|^2 A_1 + A_0^2 A_2^*)$ . On obtient une équation identique en interchangeant  $A_1$  et  $A_2$ . Par ailleurs, puisqu'on suppose  $|A_0|^2$  constante, on a  $A_0(z) = A_0(0) e^{i\mu|A_0|^2 z}$ . On obtient alors les équations proposées dans le texte avec  $\gamma = \frac{\omega_0 n_2}{c} I_0$  et  $\kappa = \frac{k_2 \delta^2}{2}$ .
- 3) Après dérivation de la première équation et élimination de  $A_2^*$ , on obtient

$$\frac{\partial^2 A_1}{\partial z^2} - 2i\gamma \frac{\partial A_1}{\partial z} - [\gamma^2 + 2\gamma\kappa - \kappa^2] A_1 = 0.$$

Les racines du polynôme caractéristique de l'équation précédente sont  $\lambda_{\pm} = i\gamma \pm \sqrt{\kappa(2\gamma - \kappa)}$ . Il y aura donc une possibilité de gain exponentiel si  $\kappa(2\gamma - \kappa) > 0$  ce qui n'est possible que si  $k_2 > 0$ . Dans ce cas, il faut  $2\gamma > \kappa$ , soit  $I_0 > \frac{c\delta^2}{4\omega_0} \frac{k_2}{n_2}$ .

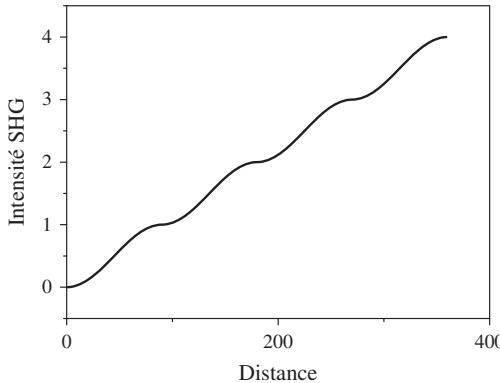
## Chapitre 3

### 3.1 Quasi-accord de phase

- 1) On calcule  $d_0 = d(2D - 1)$  et  $d_m = \frac{2d}{\pi m} e^{im\pi D} \sin(m\pi D)$ .
- 2)  $\frac{dA_2}{dz} = i \frac{\omega}{n_2 c} A_1^2 \sum_m d_m e^{i(\Delta k z - 2\pi m z / \Lambda)}$ .
- 3)  $\Lambda_m = 2\pi m / \Delta k = 2mL_{cohérence}$ . Si  $m = 0$ , on a affaire à un milieu homogène et il faut avoir  $\Delta k = 0$ .

- 4) On calcule  $\eta_m = \frac{2\omega^2}{\varepsilon_0 c^3 n_1^2 n_2} I_1 d^2 L^2 \frac{4}{\pi^2 m^2} \sin^2((m\pi D)) = \eta_0 \frac{4}{\pi^2 m^2} \sin^2(m\pi D)$ . Il faut choisir  $m = 1$  et  $D = 1/2$  pour maximiser la conversion.

5)



- 6) Avec le cristal, c'est  $\left[\chi_{\perp}^{(2)}\right]^2 = 144 \text{ (pm/V)}^2$  qui compte, tandis que c'est  $\frac{4}{\pi^2} \left[\chi_{\parallel}^{(2)}\right]^2 = 1986 \text{ (pm/V)}^2$  qui compte pour le quasi-accord de phase. Le second cas est donc le plus favorable. C'est encore vrai si  $m \leq 3$ .

### 3.2 Effet électro-optique ou effet Pockels

#### 1) Effet électro-optique

- a)  $\varepsilon_{ijk}^{eff} = \left( \varepsilon_0 n_{ii}^2 \delta_{ij} + 2\chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_k \right)$ .
- b) On a  $\underline{\underline{\eta}} \underline{\underline{\epsilon}} = 1$ , d'où  $\underline{\underline{\Delta\eta}} \underline{\underline{\epsilon}} + \underline{\underline{\eta}} \underline{\underline{\Delta\epsilon}} = 0$  et, en multipliant par  $\underline{\underline{\epsilon}}$ , il vient  $\underline{\underline{\Delta\epsilon}} = -\underline{\underline{\epsilon}} \underline{\underline{\Delta\eta}} \underline{\underline{\epsilon}}$ .  
 À partir de cette formule, on obtient :  $r_{ijk} = -\frac{2\chi_{ijk}^{(2)}}{n_{ii}^2 n_{jj}^2}$ .
- c)  $\underline{\underline{\epsilon}}$  étant une matrice symétrique,  $(\Delta n^2)_{ij} = (\Delta n^2)_{ji}$  ce qui implique que  $r_{ijk} = r_{jik}$ .

#### 2) Application au KDP

- a) La symétrie de Kleinman impliquerait que  $n_{22}^2 n_{33}^2 r_{41} = n_{11}^2 n_{22}^2 r_{63}$ , ce qui n'est pas vérifié. On est pourtant hors résonance. Cela montre que la symétrie de Kleinman n'est que très rarement valable.
- b) Le champ électrique  $\mathcal{E}$  étant orienté selon l'axe 3, seul  $r_{63}$  intervient :  $\Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{12} = r_{63} \mathcal{E}$ . Dans l'ellipsoïde des indices,  $\Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{12}$  est le facteur correspondant à  $xy$ , d'où le résultat.

c) Dans le nouveau repère, l'équation devient

$$x'^2 \left( \frac{1}{n_0^2} + r_{63}\mathcal{E} \right) + y'^2 \left( \frac{1}{n_0^2} - r_{63}\mathcal{E} \right) + z'^2 \frac{1}{n_e^2} = 1$$

d'où les nouveaux indices de réfraction  $n_1 = n_o \left( 1 - \frac{1}{2} n_0^2 r_{63} \mathcal{E} \right)$ ,  $n_2 = n_o \left( 1 + \frac{1}{2} n_0^2 r_{63} \mathcal{E} \right)$ ,  $n_3 = n_e$ .

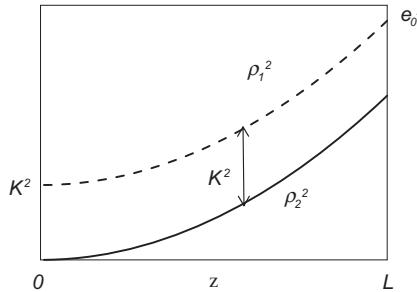
### 3) Cellule de Pockels longitudinale

- À l'entrée,  $\mathbf{E} = \hat{x} A e^{i(kz - \omega t)} + c.c = \frac{A}{\sqrt{2}} (\hat{x}' - \hat{y}') e^{i(kz - \omega t)} + c.c$ .  
À la sortie,  $\mathbf{E} = \frac{A}{\sqrt{2}} \left( \hat{x}' e^{i(n_1 \frac{\omega}{c} L - \omega t)} - \hat{y}' e^{i(n_2 \frac{\omega}{c} L - \omega t)} \right) e^{i(kz - \omega t)} + c.c = \frac{A}{\sqrt{2}} e^{i(n_o \frac{\omega}{c} L - \omega t)} [\hat{x}' e^{-i\phi} - \hat{y}' e^{i\phi}] + c.c$  avec  $\phi = \frac{1}{2} n_0^3 r_{63} \frac{\omega}{c} V$ .
- Si  $\phi = \pi/4$ , on obtient une polarisation circulaire (lame quart d'onde), si  $\phi = \pi/2$ , une polarisation perpendiculaire (lame demi-onde).
- $V_\pi = \lambda / (2n_0^3 r_{63}) = 8\,700$  volts.
- L'intensité qui passe à travers l'analyseur croisé est  $I = I_0^2 \sin^2 \phi \approx \frac{1}{2} I_0^2 (1 + \pi V_m / V_\pi \cos \Omega t)$ . Ainsi, on peut utiliser une tension électrique pour moduler l'amplitude d'une onde lumineuse.
- Pour conserver l'amplitude de l'onde et changer sa phase, il faut envoyer une polarisation le long de l'axe  $x'$  (ou  $y'$ ). La phase est alors proportionnelle à  $V$ .

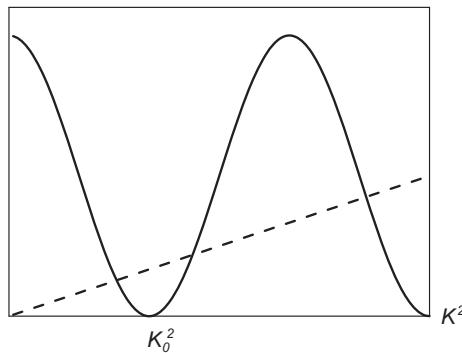
### 3.3 Génération de second harmonique dans un milieu gauche

- Des équations de Maxwell, on obtient  $i\mathbf{k} \times \mathbf{E} = i\mu_0 \mu \omega \mathbf{H}$  et  $i\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -i\epsilon_0 \epsilon \omega \mathbf{E}$ , ce qui montre que  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  est direct si  $\epsilon$  et  $\mu$  sont positifs, indirect s'ils sont négatifs.
- $\mathbf{S} \propto \pm \mathbf{k}$  selon que le milieu est droit ou gauche. Dans un milieu gauche,  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{k}$  sont de sens opposés.
- $n^2 = \epsilon \mu$ .
- On obtient l'équation de propagation de la même manière que dans le cours, mais attention :  $\mu = \pm (\sqrt{\mu})^2$ .
- Puisque le milieu est supposé non dispersif,  $\Delta k = k_2 - 2k_1 = 0$  avec les données de l'énoncé.
- $\mathbf{S}_1$  se dirige vers les  $z$  négatifs tandis que  $\mathbf{S}_2$  se dirige vers les  $z$  positifs.
- $\frac{\partial A_1}{\partial z} = -i \frac{\omega}{2c} 2\chi^{(2)} A_2 A_1^*$ ,  $\frac{\partial A_2}{\partial z} = i \frac{2\omega}{2c} \chi^{(2)} A_1^2$ .
- $\mathbf{S}_1 \propto |A_1|^2$  et on obtient à partir des équations précédentes  $\frac{\partial \mathbf{S}_1}{\partial z} - \frac{\partial \mathbf{S}_2}{\partial z} = 0$ . Le signe «  $-$  » provient du fait que  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  se propagent en sens opposés.
- En séparant les parties réelles et imaginaires, on obtient  $\frac{\partial \rho_1}{\partial z} = \frac{\omega}{c} \chi^{(2)} \rho_1 \rho_2 \sin \theta$ ,  $\frac{\partial \rho_2}{\partial z} = -\frac{\omega}{c} \chi^{(2)} \rho_1^2 \sin \theta$  et on vérifie aisément

$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_1^2 - \rho_2^2) = 0$ , ce qui correspond à l'équation précédente de conservation de l'énergie. En utilisant  $\rho_1^2 = K^2 + \rho_2^2$ , l'équation en  $\rho^2$  s'écrit (en utilisant  $\theta = \pi/2$ )  $\frac{\partial \rho_2}{\partial z} = \frac{\omega}{c} \chi^{(2)} K^2 \left[ 1 + \left( \frac{\rho_2}{K} \right)^2 \right]$  qui s'intègre en  $\rho_2(z) = K t g \left( \frac{\omega}{c} \chi^{(2)} K z \right)$  d'où on déduit  $\rho_1(z) = \frac{K}{\cos \left( \frac{\omega}{c} \chi^{(2)} K z \right)}$ .



- f) Le rendement de conversion est  $\eta = \left( \frac{\rho_2(L)}{\rho_1(L)} \right)^2 = \frac{e_0^2 - K^2}{e_0^2}$ .
- g) En exprimant  $\rho_1^2(L)$  et  $\rho_2^2(L)$  en fonction de  $K$  et en utilisant  $\rho_1^2 = K^2 + \rho_2^2$ , on obtient une équation implicite en  $K$  :  $\cos^2 \left( \frac{\omega}{c} \chi^{(2)} K L \right) = \frac{K^2}{e_0^2}$ .



$K$  est donné par l'intersection des deux courbes. Les solutions  $K > K_0$  ne sont pas physiques car sinon, il y aurait une valeur de  $z < L$  pour laquelle  $\frac{\omega}{c} \chi^{(2)} K z$  serait égal à  $\pi/2$ , auquel cas  $\rho_1^2(z) = \infty$ .

- h) Si  $e_0$  devient très grand, la pente de la droite tend vers 0 et l'intersection tend vers  $K_0$  défini par  $\frac{\omega}{c} \chi^{(2)} K_0 L = \pi/2$ . Le rendement tend alors vers 1.
- i)  $K^2 = (1 - \eta) e_0^2$  d'où  $K = 10^6 V/m$ . On en déduit que  $\frac{\omega}{c} \chi^{(2)} K L = \text{Arccos}(K/e_0) = 1,47$  d'où on calcule  $L = 5 \text{ cm}$ .

## Chapitre 4

### 4.1 Mélange de fréquences en contrapropagation

$$1) \quad \frac{\partial A_1(z)}{\partial z} = -i \frac{\omega_1}{n_1 c} \chi_{eff}^{(2)} A_3(z) A_2^*(z)$$

$$\frac{\partial A_2(z)}{\partial z} = i \frac{\omega_2}{n_2 c} \chi_{eff}^{(2)} A_3(z) A_1^*(z)$$

Le signe « - » pour l'onde  $\omega_1$  vient du fait que cette onde se propage dans le sens des  $z < 0$ .

- 2) On a  $\Delta k = k_3 + k_1 - k_2$ , soit  $\frac{n_3}{\lambda_3} + \frac{n_1}{\lambda_1} - \frac{n_2}{\lambda_2} = 0$  à l'accord de phase. Avec  $\frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}$ , on calcule  $\lambda_1 = \frac{n_1 + n_2}{n_2 - n_3} \lambda_3$ . Il faut donc que  $n_2 - n_3 > 0$ , soit  $n_2 = n_e$  et  $n_3 = n_o$ . Deux cas sont possibles :  $n_1 = n_o$  (type II,  $\lambda_1 = 8,43 \mu\text{m}$ ) ou  $n_1 = n_e$  (type I,  $\lambda_1 = 9,49 \mu\text{m}$ ).
- 3) À partir des équations du 1), on obtient  $\frac{\partial^2 A_1}{\partial z^2} = -\gamma^2 A_1$  avec  $\gamma^2 = \frac{\omega_1 \omega_2 \chi_{eff}^{(2)} |A_3|^2}{n_1 n_2 c^2}$ . Avec les conditions aux limites, on calcule  $A_1(0) = A_S(L) / \cos \gamma L$ . Si  $\gamma L \rightarrow \pi/2$ ,  $A_1(0)$  tend vers l'infini. Mais dans ce cas, on ne peut plus négliger la déplétion de la pompe.

### 4.2 Tolérance angulaire et spectrale

- 1) Pour avoir l'accord de phase de type I dans un cristal négatif, la pompe doit être polarisée « extraordinaire » (indice  $n_3$ ) tandis que les faisceaux signal et complémentaire sont polarisés « ordinaire » (indices  $n_1$  et  $n_2$ ). L'équation d'accord de phase s'écrit :  $c\Delta k = n_3(\theta)\omega_3 - n_1\omega_1 - n_2\omega_2$ .
- 2) a) Si on tourne l'angle d'un angle  $\Delta\theta$ , l'indice extraordinaire change de  $(dn_3/d\theta)\Delta\theta$  et l'équation d'accord de phase devient  $\Delta k = \omega_3/c(dn_3/d\theta)\Delta\theta$ . À partir de la définition de l'indice extraordinaire :  $\frac{1}{n_3^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_{o3}^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_{e3}^2}$ , on calcule  $dn_3/d\theta = (n_{e3} - n_{o3}) \sin 2\theta$ .
- b) Application numérique :  $\Delta\theta = 0,22^\circ$ .
- 3) a)  $\frac{c}{v_g} = n + \omega \frac{dn}{d\omega}$ .
- b)  $c\Delta k = (n_3 - n_1)\omega_1 + (n_3 - n_2)\omega_2 = 0$ . Après le changement de fréquence,  $\omega_1 \rightarrow \omega_1 + \Delta\omega$  et  $\omega_2 \rightarrow \omega_2 - \Delta\omega$  et le désaccord de phase devient  $c\Delta k = \Delta\omega \left[ (n_2 - \frac{dn_2}{d\omega} \omega_2) - (n_1 - \frac{dn_1}{d\omega} \omega_1) \right] \equiv c\Delta\omega \left( \frac{1}{v_{g2}} - \frac{1}{v_{g1}} \right)$ .
- c)  $\Delta\omega = 1,4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

### 4.3 OPO doublement résonnant (pompe et signal)

L'OPO étant résonnant pour le signal, mais pas pour le complémentaire, les calculs de la section 3.2.1 sont toujours valables et on a  $\Phi_{3,SR} = \frac{T}{\xi^2 L^2}$ .

Mais  $\Phi_{3,SR}$  correspond au flux de photons *intracavité* qu'il faut relier au flux de photons *incident*  $\Phi_3^{in}$ . L'équation du miroir d'entrée est

$$\alpha_3(0) = t_3 \alpha_3^{in} + r_3 \alpha_3(L) e^{i\varphi_3}.$$

Au seuil,  $\alpha_3(0) = \alpha_3(L) \equiv \alpha_3$ . En développant au premier ordre, on obtient

$$\Phi_3^{in} = \Phi_{3,SR} \frac{T_3}{4}.$$

Similairement au DROPO, le seuil est abaissé de  $T_3/4$  par rapport à l'OPO simplement résonnant.

## Chapitre 5

### 5.1 Mélange à deux ondes : étude du couplage *via* un réseau d'indice déphasé

- 1) a) La phase relative est  $\phi = \Phi - \pi/2$  dans le cas  $n_2 > 0$ .  $dA_2$  est donc en phase avec  $A_2$  si  $\Phi = \pi/2$ , auquel cas  $A_2$  va croître avec  $z$ . Si  $\Phi = -\pi/2$ ,  $A_2$  et  $dA_2$  sont en opposition de phase et  $A_2$  s'atténue au cours de la propagation.
- b) Si  $\Phi = 0$ , alors  $dA_2$  et  $A_2$  sont en quadrature de phase et donc n'interfèrent pas. Dans ce cas il n'y a donc pas d'échange d'énergie entre les champs  $A_1$  et  $A_2$ .
- 2) a) On déduit des équations couplées les équations pour les intensités

$$\begin{aligned} \frac{dI_1}{dz} &= -\gamma I_1 I_2 \sin(\Phi) \\ \frac{dI_2}{dz} &= \gamma I_1 I_2 \sin(\Phi) \end{aligned}$$

avec  $\gamma = 2\omega n_2/(c \cos(\theta/2))$ . On vérifie donc immédiatement d'une part que  $\frac{d(I_1+I_2)}{dz} = 0$ .

- b) D'autre part  $\frac{dI_1}{dz} = \frac{dI_2}{dz} = 0$  si  $\Phi = 0$ . Il y aura échange d'énergie de  $A_1$  vers  $A_2$  pour  $\Phi$  dans l'intervalle  $]0, \pi[$ . L'échange se fait dans le sens inverse dans l'intervalle  $]\pi, 2\pi[$ .
- c) Avec  $I_1 + I_2 = I_0 = \text{constante}$ , l'équation pour  $I_2$  devient

$$\frac{dI_2}{dz} = \gamma(I_0 - I_2) I_2 \sin(\Phi)$$

et la solution est

$$I_2(z) = \frac{I_0}{1 + m e^{-\gamma I_0 z \sin \Phi}}$$

$$I_1(z) = \frac{I_0}{1 + m^{-1} e^{\gamma I_0 z \sin \Phi}}.$$

Dans le cas  $\gamma > 0$  et  $\sin \Phi > 0$ ,  $I_2$  va croître. À la limite on a  $I_2$  qui tend vers  $I_0$  c'est-à-dire que tous les photons sont transférés vers  $A_2$ .

*Remarque* : Dans un milieu Kerr local et instantané, le déphasage  $\Phi$  est nul et il n'y a pas d'échange d'énergie donc pas de couplage à proprement parler. Il peut cependant y avoir modulation croisée de phase. Dans un cristal photoréfractif, le déphasage  $\Phi$  vaut  $\pm\pi/2$ , le signe dépendant de l'orientation des axes cristallins par rapport aux vecteurs d'ondes. On observe bien un échange d'énergie entre les deux ondes.

## 5.2 Bistabilité optique : stabilité des solutions

1)  $\mathcal{T} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \theta}$  et  $\theta = -2kL - 3\frac{\omega}{c}n_2\frac{1+R}{1-R}\mathcal{T}IL$ .

2) On obtient

$$\tau_T \tau_\theta \frac{d^2 \delta \mathcal{T}}{dt^2} + (\tau_T + \tau_\theta) \frac{d \delta \mathcal{T}}{dt} + (1 - f'_0 g'_0) \delta \mathcal{T} = 0$$

et

$$\rho_\pm = -\frac{\tau_T + \tau_\theta}{2\tau_T \tau_\theta} \left[ 1 \mp \sqrt{1 - \frac{4\tau_T \tau_\theta}{(\tau_T + \tau_\theta)^2} (1 - f'_0 g'_0)} \right].$$

- 3) La condition  $Re \rho_\pm < 0$  se ramène à  $1 - \frac{4\tau_T \tau_\theta}{(\tau_T + \tau_\theta)^2} (1 - f'_0 g'_0) < 1$  soit  $f'_0 g'_0 < 1$ .
- 4)  $f'_0$  est la pente de la fonction d'Airy tandis que  $g'_0$  est l'inverse de la pente de la droite reliant  $\mathcal{T}$  à  $\delta$ . Ainsi, la partie hachurée de la figure 5.3 qui correspond à une pente de la fonction d'Airy supérieure à celle de la droite est instable.

## 5.3 Cascade d'effets non linéaires du deuxième ordre

1)

$$\frac{dA_1(z)}{dz} = i \frac{\omega}{n_1 c} \chi_{eff}^{(2)} A_2(z) A_1^*(z) e^{i\Delta kz}$$

$$\frac{dA_2(z)}{dz} = i \frac{\omega}{n_2 c} \chi_{eff}^{(2)} A_1^2(z) e^{-i\Delta kz}.$$

- 2) En dérivant l'équation en  $A_1$  et en tenant compte de la conservation de l'intensité totale :  $I_1(z) + I_2(z) = I_0$ , on arrive à l'équation demandée avec  $\Gamma^2 = \frac{\omega^2}{2\varepsilon_0 n_1^2 n_2 c^3} \left[ \chi_{eff}^{(2)} \right]^2$ .
- 3) Cette expression est correcte si  $\Delta k$  est suffisamment grand pour qu'on puisse négliger la déplétion du fondamental.  $\kappa$  est solution de  $\kappa^2 - \kappa \Delta k - \Gamma^2 I_0 = 0$  soit  $\kappa = \frac{1}{2} (\Delta k \pm \sqrt{\Delta k^2 + 4\Gamma^2 I_0})$ .
- 4) Dans le cas  $\Delta k \gg \Gamma^2 I_0$ , la plus petite valeur s'écrit  $\kappa = -\Gamma^2 I_0 / 4\Delta k$  et  $A_1(z) = A_1(0) e^{-i\Gamma^2 I_0 z / 4\Delta k}$ . On voit que la phase du fondamental varie proportionnellement à son intensité : c'est équivalent à un effet Kerr avec  $n_2 = -\Gamma^2 c / 4\Delta k \omega$ .

- 5) Si  $\Delta k \rightarrow 0$ ,  $n_2$  diverge. Mais dans ce cas, on ne peut plus négliger la déplétion du fondamental.

## Chapitre 6

### 6.1 Couplage Stokes-antiStokes dans la diffusion Raman stimulée

- 1) La polarisation non linéaire d'ordre 3 de type Kerr oscillant à  $\omega_S$  contient 4 termes correspondant aux mélanges de fréquence  $\omega_L - \omega_L + \omega_S$ ,  $\omega_L - \omega_{AS} + \omega_L$ ,  $\omega_S - \omega_S + \omega_S$ ,  $\omega_{AS} - \omega_{AS} + \omega_S$ . Les deux derniers termes sont des effets Kerr classiques, on peut les négliger car les intensités en jeu sont supposées très faibles. Le premier terme correspond au Raman stimulé, le second terme au **couplage Stokes/antiStokes**. De la même façon, il y aura deux mélanges de fréquences pertinents pour l'antiStokes :  $\omega_L - \omega_L + \omega_{AS}$ ,  $\omega_L - \omega_S + \omega_L$ . Les équations de propagation sont donc

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_S}{\partial z} &= i \frac{\omega_S}{2n_{Sc}} \left[ 6\chi^{(3)}(\omega_P, -\omega_P, \omega_S) |A_L|^2 A_S \right. \\ &\quad \left. + 3\chi^{(3)}(\omega_P, -\omega_{AS}, \omega_P) A_L^2 A_{AS}^* e^{i\Delta kz} \right] \\ \frac{\partial A_{AS}}{\partial z} &= i \frac{\omega_A}{2n_{Ac}} \left[ 6\chi^{(3)}(\omega_P, -\omega_P, \omega_{AS}) |A_L|^2 A_{AS} \right. \\ &\quad \left. + 3\chi^{(3)}(\omega_P, -\omega_S, \omega_P) A_L^2 A_S^* e^{i\Delta kz} \right] \end{aligned}$$

avec  $\Delta k = 2k_L - k_S - k_{AS}$ .

- 2) À résonance, on peut montrer que  $6\chi^{(3)}(\omega_P, -\omega_P, \omega_S) = 3\chi^{(3)}(\omega_P, -\omega_{AS}, \omega_P) = -6\chi^{(3)}(\omega_P, -\omega_P, \omega_{AS}) = -3\chi^{(3)}(\omega_P, -\omega_S, \omega_P) \equiv i\chi_{eff}^{(3)}$  et on peut alors vérifier que  $\alpha_S \alpha_{AS}^* = g_S g_{AS}$ .

À partir des deux équations de propagation, on obtient

$$\frac{\partial^2 A_S}{\partial z^2} - (g_S - g_{AS} + i\Delta k) \frac{\partial A_S}{\partial z} + i\Delta k A_S = 0$$

dont les solutions sont de la forme  $a e^{r+z} + b e^{r-z}$  avec

$$r_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ g_S - g_{AS} + i\Delta k \pm \sqrt{(g_S - g_{AS})^2 - \Delta k^2 - 2i\Delta k(g_S + g_{AS})} \right].$$

- 3) Si  $\Delta k \gg g_S, g_A$ ,  $r_{\pm} = g_S$ ,  $i\Delta k - g_{AS}$ , et on observe une amplification du Stokes avec le gain  $g_S$  = pas d'effet du couplage Stokes/antiStokes. Si  $\Delta k \ll g_{AS} - g_S$ ,  $r_{\pm} = g_S - g_{AS}$ ,  $i\Delta k \frac{2g_S}{g_S - g_{AS}}$  et on observe une atténuation du Stokes (correspondant à une amplification de l'antiStokes).

## 6.2 CARS polarisé

- 1) La polarisation non linéaire s'écrit

$$P_i^{NLS} = 3\varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} A_{L,j} A_{S,k}^* A_{L,l}$$

- $j, k = x$  et  $l = x$  ou  $y$ . Vu la symétrie du  $\chi^{(3)}$ ,  $P_z^{NLS} = 0$ .  
2) En appliquant la formule ci-dessus, il vient

$$\begin{aligned} P_x^{NLS} &= 3\varepsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)} A_L^2 A_S^* \cos \phi \\ P_y^{NLS} &= 3\varepsilon_0 \chi_{yxyx}^{(3)} A_L^2 A_S^* \sin \phi. \end{aligned}$$

- 3)  $\chi_{NR}^{(3)}$  étant réel, les deux composantes  $P_x^{NLS}$  et  $P_y^{NLS}$  sont en phase et donc la polarisation non linéaire correspondante est polarisée linéairement. L'angle est défini par  $\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{3}\operatorname{tg}\phi$ .  
4) La composante de la polarisation non résonnante est coupée par l'analyseur et il ne reste que la partie résonnante :

$$\begin{aligned} P_{\perp}^{NLS} &= P_x^{NLS} \sin \alpha - P_y^{NLS} \cos \alpha \\ &= 3\varepsilon_0 \left[ \chi_{R,xxxx}^{(3)} \cos \phi \sin \alpha - \chi_{R,yxyx}^{(3)} \sin \phi \cos \alpha \right]. \end{aligned}$$

Cette technique permet de supprimer le fond non résonnant.

## Chapitre 7

### 7.1 Élargissement temporel d'une impulsion gaussienne

$$\begin{aligned} 1) \quad \mathcal{E}(t) &= e^{-\sigma^2 t^2/2} e^{i(k_0 z - \omega_0 t)} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\omega' + i\sigma^2 t)^2/2\sigma^2} d\omega' \\ &\equiv e^{-\sigma^2 t^2/2} e^{i(k_0 z - \omega_0 t)} \end{aligned}$$

- et  $|\mathcal{E}(t)|^2 = e^{-\sigma^2 t^2}$ . La durée (FWHM) est donc  $T_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sigma}$ .  
2) En introduisant le développement de  $k$  et en définissant  $\tau = t - z/v_g$ , on calcule

$$\mathcal{E}(t) \propto e^{-\tau^2/4(\frac{1}{2\sigma^2} - ik_0'' z/2)} e^{i(k_0 z - \omega_0 t)}$$

et on a

$$T^2 = T_0^2 \left[ 1 + (4\ln 2)^2 \frac{k_0''^2 z^2}{T_0^4} \right].$$

- 3) Les deux formules sont identiques car pour un faisceau gaussien,  $T_0 \Delta\omega = 4\ln 2$ .

## 7.2 Doublage d'une impulsion femtoseconde

1) De l'équation (7.5), on obtient la relation demandée.

$$2) \quad \mathcal{E}^2(z, t) = \int \int \mathcal{E}(z, \omega_1) \mathcal{E}(z, \omega_2) e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} \frac{d\omega_1}{2\pi} \frac{d\omega_2}{2\pi} \\ = \int e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \int \mathcal{E}(\omega_1) \mathcal{E}(\omega - \omega_1) e^{i(k_1(\omega_1) + k_1(\omega - \omega_1))z} \frac{d\omega_1}{2\pi}.$$

$$3) \quad A_2(z', \omega) = i \frac{\omega_0 \chi^{(2)}}{n_0 c} \int \mathcal{E}(\omega_1) \mathcal{E}(\omega - \omega_1) \frac{e^{i\Delta kz} - 1}{i\Delta k} \frac{d\omega_1}{2\pi} \\ = i \frac{\omega_0 \chi^{(2)}}{n_0 c} \int \mathcal{E}(\omega_1) \mathcal{E}(\omega - \omega_1) \frac{d\omega_1}{2\pi}$$

si  $\Delta k = 0$  (milieu non dispersif) : le signal harmonique, de fréquence  $\omega$ , résulte de la superposition de tous les couples  $\omega_1, \omega - \omega_1$  présents dans le spectre du fondamental.

- 4) On a  $k_1(\omega) \approx k_1(\omega_0) + k'_1(\omega_0)(\omega - \omega_0)$  et  $k_2(\omega) \approx k_2(2\omega_0) + k'_2(2\omega_0)(\omega - 2\omega_0)$  d'où on obtient  $\Delta k = (\omega - 2\omega_0)\Delta k'$  où  $\Delta k' = (k'_1(\omega_0) - k'_2(2\omega_0))$ .  $\Delta k$  ne dépendant pas de  $\omega_1$ , on obtient

$$A_2(z', \omega) = A_{2,ND}(z', \omega) e^{i(\omega - 2\omega_0)\Delta k' z'/2} \text{sinc}((\omega - 2\omega_0)\Delta k' z'/2),$$

soit

$$|A_2(z', \omega)|^2 = |A_{2,ND}(z', \omega)|^2 \text{sinc}^2((\omega - 2\omega_0)\Delta k' z'/2).$$

Ainsi le spectre harmonique est convolué avec une fonction  $\text{sinc}^2$  qui aura pour effet de décroître la largeur spectrale lorsque la distance de propagation augmente. On peut remarquer que l'élargissement va dépendre de  $\Delta k'$ , c'est-à-dire de la différence des vitesses de groupe du fondamental et de l'harmonique : lors de la propagation dans le cristal, les deux impulsions ne voyagent pas à la même vitesse, ce qui a pour effet de rallonger l'impulsion harmonique.

## 7.3 Échantillonage électro-optique

- 1) En changeant  $\Omega$  en  $-\Omega$  d'une part, et en prenant le complexe conjugué d'autre part, on obtient les relations recherchées.
- 2) a) Il s'agit d'une somme de fréquence  $\omega_p = \omega_0 + \Omega$ . La susceptibilité concernée est  $\chi^{(2)}(\omega_0, \Omega) \approx \chi^{(2)}(\omega_0, 0)$  car  $\omega_0 \gg \Omega$ . C'est donc la susceptibilité Pockels qui intervient.
- b) L'équation de propagation s'écrit, avec  $\Delta k = k(\Omega) + k(\omega_0) - k(\omega_p)$  :
- $$\frac{dA_p}{dz} = i \frac{\omega_p \chi^{(2)}}{n_p c} A_{THz} A_0 e^{i\Delta k z}.$$
- c)  $A_p(L) = i \frac{\omega_p \chi^{(2)}}{n_p c} A_{THz} A_0 \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{i\Delta k}.$

- d)  $I_p(L) \propto |A_{THz}(\omega_p - \omega_0)|^2$  : on n'a accès qu'au spectre du champ THz (en balayant  $\omega_p$ ).  
 3) a) Il y a deux possibilités pour générer  $\omega_p$  :  $\omega_p = \omega + \Omega$  et  $\omega_p = \omega - \Omega$ .

$$\text{b) } \frac{dA_p}{dz} = i \frac{\omega_p \chi^{(2)}}{n_p c} \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) A_0(\omega_p - \Omega) e^{i\Delta k_+ z} d\Omega \\ + i \frac{\omega_p \chi^{(2)}}{n_p c} \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}^*(\Omega) A_0(\omega_p + \Omega) e^{i\Delta k_- z} d\Omega.$$

c)  $\Delta k_+ = k(\Omega) + k(\omega_p - \Omega) - k\omega_p = k(\Omega) - \Omega \frac{\partial k}{\partial \omega}|_{\omega_p} = \Omega \left[ \frac{1}{v_{\varphi, THz}} - \frac{1}{v_g} \right]$ .

On voit donc qu'il y aura accord de phase si la vitesse de groupe de l'impulsion visible est égale à la vitesse de phase de l'impulsion THz (logique, si on se réfère à la figure de l'énoncé).

- d) On peut facilement vérifier que  $\Delta k_+ = -\Delta k_-$ . Si on suppose qu'on a l'accord de phase (en se souvenant que  $A_{THz}^*(\Omega) = A_{THz}(-\Omega)$ ), on obtient

$$\frac{dA_p}{dz} = 2i \frac{\omega_p \chi^{(2)}}{n_p c} \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) A_0(\omega_p - \Omega) d\Omega$$

qui donne le résultat demandé après intégration.

- 4) a) Avec l'identité donnée, on calcule, en posant  $K^2 = 1/4(a + ib)$ ,  $E_0(0, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}K} e^{-i\omega_0 t} e^{-t^2(a+ib)}$  et donc  $I_0(t) \propto e^{-2t^2 a}$ , à partir de quoi on calcule  $FWHM = \sqrt{2\ln 2/a}$ . La phase temporelle du champ électrique est  $\varphi = -\omega_0 t - bt^2$  et la fréquence instantanée est donc  $\omega_0 + 2bt$ . Il s'agit d'un chirp linéaire. Un tel chirp linéaire est obtenu par exemple avec l'automodulation de phase (effet Kerr).  
 b) Si l'accord de phase est satisfait, on peut remplacer  $k(\Omega)$  par  $\Omega/v_g$  d'après la question 3d). À noter que  $v_g$  est la vitesse de groupe de l'impulsion visible.  
 c)  $I(\omega) = A_0 \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) e^{i\frac{(\omega' - \Omega)^2}{4b}} d\Omega$  avec  $\omega' = \omega - \omega_0$ . En développant au premier ordre en  $\delta\Omega$ , on a  $(\omega' - \Omega)^2 = (\omega' - \Omega_0)^2 - 2\delta\Omega(\omega' - \Omega_0)$ . En sortant de l'intégrale tout ce qui ne dépend pas de  $\Omega$ , on obtient  
 $I(\omega) = e^{i\varphi(\omega)} \int_{-\infty}^{+\infty} A_{THz}(\Omega) e^{-i\Omega\tau^\omega} d\Omega$  avec  $\tau^\omega = (\omega - \omega_0 - \Omega_0)/2b$ .  
 d) Ainsi, la mesure du spectre du signal généré par l'interaction entre l'impulsion visible et l'impulsion THz donne directement la forme temporelle de l'impulsion THz. Avec le spectre on obtient seulement l'amplitude du champ THz, mais si on mesure également la phase spectrale du signal généré, on peut aussi accéder à la phase temporelle du champ THz.

## Chapitre 8

### 8.1 $\chi^{(2)}$ d'un système à deux niveaux non résonnant

1)  $\rho_{ba}^{(1)}(t) = G_{ba}(t) \otimes E(t)\mu_{ba}$ .

2) Hors résonance ( $\omega \ll \omega_{ba}$ ),  $G_{ba}(\omega)$  devient indépendant de  $\omega$  et  $\rho_{ba}^{(1)}(t) = G_{ba}E(t)\mu_{ba}$ . On calcule alors  $\chi^{(1)} = \frac{2N|\mu_{ba}|^2}{\varepsilon_0 \hbar \omega_{ba}}$ .

3) À partir de l'équation (19) et dans le cas non résonnant, on calcule  $\rho_{ba}^{(2)}(t) = [G_{ba}E(t)]^2 \mu_{ba} \Delta\mu$  où  $\Delta\mu = \mu_{bb} - \mu_{aa}$  est la différence entre les moments dipolaires permanents des états excité et fondamental. Cette quantité est non nulle uniquement pour des systèmes non centrosymétriques.

On a alors  $\chi^{(2)} = \frac{2N|\mu_{ba}|^2 \Delta\mu}{\varepsilon_0 (\hbar \omega_{ba})^2}$ . Remarque : on a négligé la contribution de  $\rho_{bb}^{(2)}$  qui est très faible hors résonance.

4)  $\chi^{(1)} \sim 2$ ,  $\chi^{(2)} \sim 6 \text{ pm/V}$ . Dans les deux cas, l'ordre de grandeur est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

### 8.2 $\chi^{(2)}$ non résonnant

1) Pour faire ce calcul, il faut jouer avec la permutation  $n \longleftrightarrow m$  et rassembler les termes 5 et 8 de l'équation (8.35) et les termes 6 et 7 en utilisant l'identité suivante

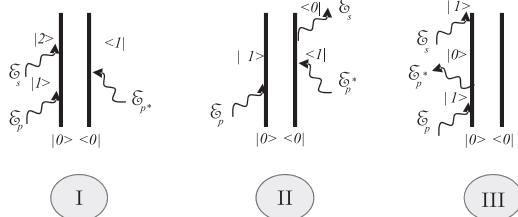
$$\frac{1}{(\omega_3 - \omega_{mn})(\omega_2 - \omega_{ml})} + \frac{1}{(\omega_3 - \omega_{mn})(\omega_1 - \omega_{ln})} = \frac{1}{(\omega_2 - \omega_{ml})(\omega_1 - \omega_{ln})}.$$

2) C'est immédiat à partir de l'expression (8.36).

## Chapitre 9

### 9.1 Expérience pompe-sonde dégénérée dans un système à trois niveaux : calcul de la susceptibilité non linéaire

1)



- 2) (I) :  $\rho_{fe}^{(3)}(t) = -G_{fe}(t) \otimes \mathcal{E}_s(t) [G_{ee}(t) \otimes \mathcal{E}_p^*(t) (G_{eg}(t) \otimes \mathcal{E}_p(t))] \mu_{fe} \mu_{eg} \mu_{ge}$   
 (II) :  $\rho_{eg}^{(3)}(t) = G_{eg}(t) \otimes \mathcal{E}_s(t) [G_{ee}(t) \otimes \mathcal{E}_p^*(t) (G_{eg}(t) \otimes \mathcal{E}_p(t))] \mu_{fe} \mu_{eg} \mu_{ge}$   
 (III) :  $\rho_{eg}^{(3)}(t) = G_{eg}(t) \otimes \mathcal{E}_s(t) [G_{gg}(t) \otimes \mathcal{E}_p^*(t) (G_{eg}(t) \otimes \mathcal{E}_p(t))] \mu_{fe} \mu_{eg} \mu_{ge}.$

3) Le calcul des intégrales ne pose pas de problème particulier et on obtient

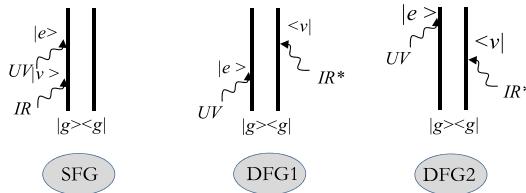
$$\chi_I^{(3)} = -i \frac{\mathcal{N}}{3\varepsilon_0 \hbar^3} \frac{|\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2}{(\omega_{eg} - \omega - i\Gamma_2) \Gamma_1 (\omega_{fe} - \omega - i\Gamma_2)}$$

$$\chi_{II}^{(3)} = \chi_{III}^{(3)} = i \frac{\mathcal{N}}{3\varepsilon_0 \hbar^3} \frac{|\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2}{(\omega_{eg} - \omega - i\Gamma_2)^2 \Gamma_1}.$$

4) a)  $D(\omega) = (\omega_0 - \omega - i\Gamma_2)^2$ .

b) Pour l'oscillateur harmonique,  $\mu_{fe} = \sqrt{2}\mu_{eg}$  et on voit que  $\chi_{total}^{(3)} = 0$ . Ce résultat n'est pas surprenant car un oscillateur harmonique ne donne pas de réponse non linéaire (voir le calcul classique du chapitre 1).

## 9.2 SFG/DFG doublement résonnante



- 1) a) Voir figure.  
 b) En remplaçant les champs et les propagateurs par leurs expressions et en calculant les intégrales, on obtient l'expression de la polarisation non linéaire

$$\chi_{SFG}^{(2)} = \frac{\mathcal{N}}{\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{\mu_{ge} \mu_{ev} \mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega_{IR} - i\Gamma_{vg}) (\omega_{eg} - \omega_{vis} - \omega_{IR} - i\Gamma_{eg})}.$$

- 2) a) Voir figure.  
 b) Les deux diagrammes donnent

$$\rho_{ev}^{(2)}(t) = G_{ev}(t) \otimes \mathcal{E}_{IR}^*(t) \mu_{gv} [G_{eg}(t) \otimes \mathcal{E}_{UV}(t) \mu_{eg}] + G_{ev}(t) \otimes \mathcal{E}_{UV}(t) \mu_{eg} [G_{gv}(t) \otimes \mathcal{E}_{IR}^*(t) \mu_{gv}]$$

d'où l'on calcule

$$\chi_{DFG}^{(2)} = \frac{\mathcal{N}}{\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{\mu_{ge} \mu_{ev} \mu_{vg}}{(\omega_{eg} - \omega_{vis} - \omega_{IR} - i\Gamma_{eg})} \times \left[ \frac{1}{\omega_{eg} - \omega_{UV} - i\Gamma_{eg}} + \frac{1}{\omega_{gv} + \omega_{IR} - i\Gamma_{gv}} \right].$$

Les transitions vibrationnelles étant beaucoup plus fines que les transitions électroniques, on a  $\Gamma_{gv} \ll \Gamma_{eg}$  et alors

$$\chi_{DFG}^{(2)} = \frac{\mathcal{N}}{\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{\mu_{ge} \mu_{ev} \mu_{vg}}{(\omega_{vg} - \omega_{IR} + i\Gamma_{vg}) (\omega_{eg} - \omega_{vis} - \omega_{IR} - i\Gamma_{eg})}.$$

- 3) a) La seule différence entre  $\chi_{SFG}^{(2)}$  et  $\chi_{DFG}^{(2)}$  est le signe devant  $\Gamma_{vg}$ .  
 b) Cette différence n'est accessible que s'il y a interférence entre le signal *SFG/DFG* et un autre signal (fond non résonnant).

# Index

## A

Absorption à deux photons 18, 80  
Accord de phase 31, 32, 38–40, 44,  
56, 57, 71  
Amplification paramétrique optique  
55  
Approximation de l'enveloppe  
lentement variable 30, 110  
Autofocalisation 73  
Automodulation de phase 80, 114

## B

Bistabilité optique 76, 84, 88

## C

CARS 99, 104  
Champ local 21  
Conjugaison de phase 77

## D

Déplétion 41  
Diagramme de Feynman 130, 138  
Diffusion Brillouin 100  
Diffusion Raman 92, 104, 148  
Dispersion de la vitesse de groupe  
110, 115

## E

Effet Kerr 71, 82, 113, 115  
Effet paramétrique optique 34  
Effet Pockels 50, 71, 121  
Equation de Liouville 127  
Equation de propagation 25, 31, 33,  
55, 108, 112  
Equations de Maxwell 6, 25  
Expérience pompe-sonde 141, 151

## F

Faisceaux gaussiens 29, 47 119  
Figure de mérite 39  
Fluorescence paramétrique optique  
56, 64  
Fonction-réponse 9, 125, 137  
Force d'oscillateur 132

## G

Génération de seconde harmonique 7,  
37, 40, 52, 120

## I

Impulsions courtes 107, 116  
Indice non linéaire 72, 73

**L**

Longueur de cohérence 39

**M**

Microscopie non linéaire 48, 82, 100

**O**

Optique anisotrope 26, 62

Oscillateur anharmonique 12, 72

Oscillateur paramétrique optique 56, 57, 68

**P**

Propagateur 130, 140

**Q**

Quasi-accord de phase 46, 48

**R**

Règle de Miller 14

Relations de Manley-Rowe 31

**S**

Soliton 112, 114

Spectroscopie 2D 155

Susceptibilité 6, 8, 23, 39, 44, 56, 71, 125, 131, 151

Symétrie de Kleinman 11, 23, 44, 135

Symétrie 10, 20, 134

**T**

Transferts d'énergie 16

**Z**

Z-scan 75