

FABRICATION DE NOUVEAUX MATÉRIAUX POUR L'OPTIQUE  
NON-LINÉAIRE PAR ORIENTATION TOUTE OPTIQUE

Par

Thami Amine Ouahbi

Mémoire présenté au Département de physique en vue de l'obtention du  
grade de maître ès sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Janvier 2006

*À mes parents,*

## **Sommaire**

Ce mémoire traite de la mise en place d'une expérience de fabrication de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire par orientation toute optique. Des polymères cristaux liquides présentant un groupement azobenzène conçus par les collaborateurs du département de chimie sont déposés sous forme de couches sur des lamelles de microscope et exposés à une superposition cohérente d'impulsions femtosecondes infrarouge et doublée dans le but d'orienter des chromophores azo-benzéniques.

Le but de l'inscription de cette orientation est de créer une non-linéarité optique macroscopique afin de concevoir de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire. On cherche à comprendre le mécanisme physicochimique par lequel s'inscrit cette orientation, à la mettre en évidence expérimentale-

ment et enfin à caractériser les propriétés non-linéaires optiques des échantillons obtenus. Le travail réalisé dans le laboratoire de spectroscopie femtoseconde a été la mise en place d'un montage interférométrique pour mettre en évidence l'orientation optique. La difficulté de l'expérience n'a pas permis de permettre en évidence le phénomène observé. Un montage interférométrique a ensuite été monté chez Patrick Ayotte et plusieurs observations expérimentales ont permis d'arriver à la conclusion que l'orientation optique avait bien été réalisée.

## Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier mes quatres directeurs Patrick Ayotte, Denis Morris, Armand Soldera, Yue Zhao professeurs et chercheurs aux département de physique et de chimie pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un thème de recherche passionnant et accompagné au cours de cette démarche.

Je remercie également Grégoire Berry pour son travail de synthèse des molécules d'étude Je remercie tout aussi le FQRNT pour le financement. Ce travail n'aurait jamais pu être accompli sans le soutien technique de Stéphane Melançon, technicien au laboratoire de spectroscopie femtoseconde, la synchronisation des impulsions d'orientation n'aurait jamais fonctionné sans les réponses à mes questions sur Labview provenant de Guy Bernier, coordonnateur des travaux pratiques au département de physique, et les indications de Jean-Baptiste Sirven, doctorant au CMPOH à Bordeaux, en ce qui concerne la détermination de l'angle d'accord de phase du cristal de BBO à l'aide d'un logiciel d'optique non-linéaire ainsi que celle de François Hache, chercheur à l'école polytechnique au laboratoire d'optique et de biologie. Le soutien de Frédéric Perreault et Pierre Luc Dallaire-Demers a été très utile et apprécié.

Julie Dionne a également dessiné le plan d'un Mach-Zender équilibré.

# Table des matières

Sommaire . . . . .	ii
Remerciements . . . . .	iv
Table des matières . . . . .	viii
Liste des tableaux . . . . .	viii
Introduction . . . . .	1
0.1 Revue brève de littérature . . . . .	3
<b>1 Fabrication de matériaux à forte non-linéarité optique</b>	<b>9</b>
1.1 Les polymères cristaux liquides et l'optique non-linéaire . . . . .	9
1.2 Caractérisation physicochimique des polymères . . . . .	14
1.3 Modèle microscopique de l'orientation optique . . . . .	16
1.3.1 Modèle d'orientation optique à un photon . . . . .	29
1.3.2 Modèle d'orientation optique à deux et trois photons . . . . .	35

<b>2</b>	<b>Tentative de mise en oeuvre expérimentale en régime femto-</b>	
	<b>seconde</b>	<b>44</b>
2.1	Synchronisation des impulsions . . . . .	47
2.2	Influence de l'épaisseur des échantillons . . . . .	48
2.3	Influence de la température . . . . .	53
2.4	Caractérisation des impulsions enregistrées . . . . .	53
2.5	Procédure de recouvrement spatial et temporel des faisceaux d'écriture . . . . .	62
2.6	Montage de suivi en temps réel de l'orientation optique . . . . .	63
2.7	Description des programmes réalisés . . . . .	65
2.7.1	Module lecture . . . . .	65
2.7.2	Module sequence . . . . .	65
2.7.3	Module moutonaverage . . . . .	67
2.7.4	Module state1 . . . . .	68
2.7.5	Module state2 . . . . .	68
2.7.6	Module state3 . . . . .	68
2.7.7	Module state4 . . . . .	68
2.7.8	Programme principal . . . . .	68
<b>3</b>	<b>Mise en oeuvre de l'orientation optique dans le régime na-</b>	

<b>noseconde</b>	<b>70</b>
3.1 Mise en évidence expérimentale du réseau inscrit dans le régime nanoseconde . . . . .	70
3.2 Analyse physique de la figure de diffraction . . . . .	75
3.3 Observations expérimentales complémentaires . . . . .	76
3.4 Comparaison entre signal de seconde harmonique avant et après orientation optique . . . . .	78
3.5 Conclusion . . . . .	80
<b>Annexe</b>	<b>80</b>
Annexe 1 : accord de phase . . . . .	81
Annexe 2 : interféromètre de Mach-Zender . . . . .	91
<b>Bibliographie</b>	<b>92</b>

# Liste des tableaux

1.2.1 Récapitulatif des propriétés d'intérêt pour les polymères étudiés	15
1.3.1 Grandeurs spectrales d'intérêt pour les polymères d'étude . . .	19
2.4.1 Paramètres d'interêt pour l'évaluation du flux des impulsions d'écriture . . . . .	56
2.4.2 Comparaison entre les conditions expérimentales de Kitaoka et al. et nos conditons expérimentales . . . . .	56

# Table des figures

0.1.1	Somme directe et somme conjuguée dans le modèle de la conjugaison de phase . . . . .	5
1.1.1	Chaînes pendantes à motifs dérivés du Disperse Red 1 . . . . .	11
1.3.1	Représentation chimique des unités non-linéaires . . . . .	17
1.3.2	Représentation schématique des unités non-linéaires en bâtons brisés . . . . .	18
1.3.3	Spectre en transmission PDR1-A . . . . .	20
1.3.4	Spectre en transmission P8MAN . . . . .	21
1.3.5	Spectre en transmission COP1DR1A-P8MAN . . . . .	22
1.3.6	Spectre en transmission COP2DR1A-P8MAN . . . . .	23
1.3.7	Modèle à trois niveaux . . . . .	25
1.3.8	Éléments de modélisation de l'orientation optique . . . . .	26

1.3.9	Diagramme des photo-isomérisations . . . . .	28
1.3.10	Évolution du peuplement angulaire à des instants succesifs . . . . .	33
1.3.11	Ordre centrosymétrique araignée généré par une lumière polarisée dans une direction définie . . . . .	34
1.3.12	Modèle d'orientation optique à deux photons cohérents . . . . .	37
1.3.13	Configuration d'écriture sélective d'un ordre non centrosymétrique par absorptions simultanées à deux et trois photons résonnants avec des polarisations perpendiculaires . . . . .	38
1.3.14	Photographie instantanée des impulsions enregistreuses . . . . .	42
1.3.15	Réseau d'efficacité d'orientation correspondant à des zones alternativement orientées et isotropes . . . . .	43
2.0.1	Schéma de principe du montage d'écriture de la non-linéarité . . . . .	46
2.1.1	Montage de synchronisation des impulsions enregistreuses . . . . .	49
2.1.2	Mélange de fréquences dans la configuration de teinte plate optique vue à la caméra CCD . . . . .	50
2.1.3	Synchronisation préliminaire des impulsions d'orientation par mélange de fréquences . . . . .	51
2.2.1	Configurations typiques d'échantillons épais (a) et mince (b) . . . . .	52

2.4.1	Mesure de la durée des impulsions par la méthode de recouvrement spatial dans un cristal non-linéaire . . . . .	55
2.4.2	Mesure de la taille du spot par mesure de l'intensité transmise à travers des trous calibrés . . . . .	57
2.4.3	Mesure de la durée moyenne de deux impulsions par interférence dans un cristal non-linéaire . . . . .	59
2.6.1	Montage de lecture de l'ordre induit par mesure du signal de seconde harmonique . . . . .	66
3.1.1	Interféromètre de Mach-zender . . . . .	72
3.1.2	Mise en évidence du réseau inscrit par observation de deux ordres modulés par la diffraction . . . . .	74
3.4.1	Niveau de signal de seconde harmonique avant (pointillés mixtes) et après orientation optique (pointillés simples) . . . . .	79
3.5.1	Détermination de l'angle d'accord de phase pour le mélange de fréquences par conservation de l'impulsion et de l'énergie . . . . .	86
3.5.2	Accord de phase pour la génération de seconde harmonique par accord des indices . . . . .	89
3.5.3	Interféromètre de Julie Dionne . . . . .	91

## **Introduction**

L'objectif de ce projet de maîtrise est d'entreprendre une démarche de recherche à la fois expérimentale, bibliographique, avec une composante de modélisation physique sur un thème d'étude récent. En effet, la recherche sur les polymères pour l'optique non-linéaire ne date que d'une vingtaine d'années. Les physiciens ne se sont intéressés pour la première fois aux polymères amorphes pour des applications photoniques qu'à partir des années quatre-vingt. En 1991, soit dix ans après, le premier cristal photoréfractif a vu le jour. Il est donc très probable que des retombées technologiques émanent de ce domaine de recherche naissant.

De plus, la thématique d'étude impose la pluridisciplinarité. En effet, la recherche sur les polymères pour l'optique non-linéaire est une discipline à l'intersection de la chimie, de la physique et de l'optique. Il s'agit donc là d'un projet de recherche très formateur. Le département de Physique de l'Université de Sherbrooke dispose d'une expertise en optique et physique pour la caractérisation des polymères, tandis que des collaborateurs du département de chimie apportent leurs compétences pour leur synthèse et leur caractérisation physicochimique. Après une revue de littérature pertinente

en relation avec la thématique de recherche, le problème de recherche sera posé au cours du premier chapitre. Les méthodes de caractérisation des polymères utilisées par nos collègues chimistes seront décrites. Les spectres des polymères seront ensuite interprétés, ce qui donnera lieu à la formulation de quelques hypothèses nécessaires à la construction d'un modèle d'orientation optique dans le régime femtoseconde. Les cas de l'orientation optique à un photon puis deux et trois photons cohérents seront traités successivement. Le modèle servira de guide à l'élaboration d'un dispositif expérimental. Le second chapitre décrit la méthodologie expérimentale tout en donnant lieu à une analyse des paramètres physiques pertinents, et à la description d'une procédure expérimentale. Malheureusement aucun résultat probant d'orientation optique n'a pu être atteint dans le régime femtoseconde. Le chapitre trois décrit le travail effectué dans le laboratoire de Patrick Ayotte et les résultats obtenus en quelques semaines. Enfin, l'annexe décrit le calcul des angles d'accord de phase pour le mélange et la somme de fréquences ainsi que le schéma expérimental d'un Mach-Zender équilibré.

## 0.1 Revue brève de littérature

Cette section s'attache à décrire un bref historique de l'orientation optique. Cependant des références sont disponibles au cours des chapitres suivants pour permettre d'analyser la physique de l'orientation optique. L'orientation toute optique est une méthode récente d'écriture d'une non-linéarité du second ordre dans un milieu initialement isotrope. L'idée a été introduite la première fois par Charra et al [1]. Ce sont néanmoins les expériences de Österberg et al.[2] et celles de Stolen et al.[3] qui ont ouvert la voie à de telles expériences. Elles consistaient à observer un signal de seconde harmonique dans des fibres optiques préparées par de la lumière infrarouge issue d'un laser YAG ou par superposition de l'infrarouge et de l'onde doublée. Cet effet est traditionnellement attribué à une moyenne temporelle non nulle du cube du champ électrique. Dans la description de Stolen et Tom [3], ainsi que celle de Zel'dovich [4], la non-linéarité du second ordre inscrite dans le matériau est traitée comme une perturbation provoquée par la superposition cohérente des ondes fondamentales et doublées selon un mécanisme de conjugaison de phase selon l'équation [4] :

$$\delta\mathcal{Z}^{(2)}(\vec{r}, z) \sim E_1^2(\vec{r}, z)E_2^*(\vec{r}, z) \exp(-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}) + E_1^{*2}(\vec{r}, z)E_2(\vec{r}, z) \exp(i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad (0.1.1)$$

, dans laquelle  $\Delta\vec{k} = \vec{k}_{-2} - 2\vec{k}_1$  est le désaccord de phase. Le dispositif expérimental utilisé par Zel'dovich et Kapitskii [4] pour démontrer la validité du modèle à conjugaison de phase consistait à coupler deux ondes fondamentale et doublée dans une fibre de telle sorte à ce que l'onde fondamentale soit couplée dans la direction de l'axe de la fibre et que la seconde harmonique soit couplée avec un angle variable. Après illumination de la fibre par les deux ondes et application de l'onde fondamentale seule, la seconde harmonique apparaissait dans la direction de l'onde conjuguée (Fig. 0.1.1).

Charra et al. traitent le problème différemment en expliquant le phénomène d'inscription d'une non-linéarité par deux processus physiques tout en clarifiant la réalisation de la condition d'accord de phase [5]. La création d'un réseau dans le matériau est attribuée à des processus de mélange à plusieurs ondes par superposition de deux faisceaux cohérents dans un matériau non-linéaire. En considérant la superposition de deux ondes cohérentes de fréquences  $\varpi_1$  et  $\varpi_2$  et de de vecteur d'onde  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  et en supposant que

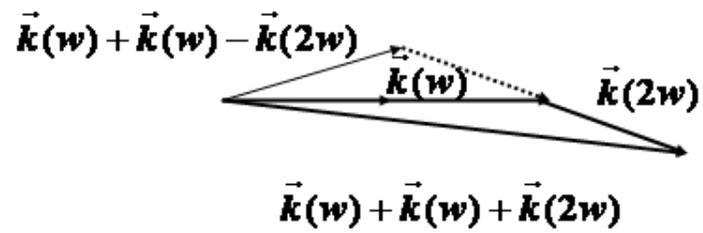


FIG. 0.1.1: Somme directe et somme conjuguée dans le modèle de la conjugaison de phase

la perturbation d'indice est proportionnelle à l'intensité résultante conformément à un effet non-linéaire du troisième ordre, ils arrivent à la conclusion que le réseau d'indice inscrit ne contient que les fréquences spatiales  $\pm(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ . Par conséquent un faisceau de lecture de fréquence  $\varpi_3$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_3$  ne peut être diffracté qu'aux ordres  $\vec{k}_3 \pm (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ . En supposant une perturbation d'indice proportionnelle au carré de l'intensité, ce qui correspond à un effet non-linéaire du cinquième ordre, la figure de diffraction du réseau par le faisceau de lecture  $\vec{k}_3$  ne contient que les ordres  $\pm(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ ,  $\pm 2(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ ,  $\vec{k}_3 \pm (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ ,  $\vec{k}_3 \pm 2(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ . Par conséquent, on peut déterminer l'ordre du phénomène en comptabilisant le nombre d'ordre de diffraction dans le cas de non dégénérescence spatiale. Ces considérations issues de la revue de littérature sont très importantes pour la mise en place d'un système de détection. En effet, elles montrent que le signal optique diffracté par le réseau de susceptibilité n'est pas nécessairement dans la direction de l'ordre 0. Il faut donc utiliser un système de détection qui puisse collecter le signal quelque soit sa direction et éventuellement à différentes fréquences pour mettre en évidence des effets non-linéaires de différents ordres. La thèse de Sébastien Bidault [6] contient des indications précieuses qui vont dans le sens de l'utilisation d'une optique de collection au lieu d'une optique de

collimation pour le système de détection. L'efficacité de l'inscription d'une non-linéarité dans des polymères dopés à l'azobenzène par superposition cohérente d'impulsions fondamentales et doublées a été démontrée par Fiorinni et al.[7]. La révolution de l'orientation toute optique est la réalisation de réseau de susceptibilité non-linéaire avec auto-accord de phase sur de grandes distances de propagation. Le mécanisme physique qui sous-tend ce phénomène vu à l'échelle microscopique est la redistribution angulaire des dipôles moléculaires qui aboutit à un brûlage de trou orientationnel et à l'apparition d'une orientation nette et non centrosymétrique[8, 9]. Des cycles de photoisomérisations *Trans*–*Ci s*–*Trans* des azobenzènes participent à cette orientation collective. Lorsque l'excitation fondamentale est résonnante, il devient cependant difficile d'extraire les signaux optiques non-linéaire d'échantillons épais du fait de l'absorption. On ne peut plus alors bénéficier des avantages de l'auto-accord de phase. L'orientation optique à l'aide de processus multiphotoniques résonnants laisse néanmoins entrevoir la possibilité de réaliser des matériaux à forte non linéarité optique en volume qui permettent tout de même l'extraction de signaux important pour des échantillons épais[10]. Les premières expériences d'écriture d'une susceptibilité non-linéaire dans des polymères organiques ont été effectuées sur des polyméthacrylates (PMMA)

dans lesquelles le motif «Disperse Red 1» était greffé. Elles furent réalisées dans les premiers temps à l'aide de laser YAG. Pour des impulsions nanosecondes, les temps caractéristiques d'écriture indiqués dans la littérature sont de l'ordre de la minute à l'heure. La mesure précise des susceptibilités non-linéaires est d'une très grande difficulté comme l'ont fait remarquer Herman et Hayden[11]. En effet plusieurs paramètres restent difficilement accessibles à l'expérimentateur avec une précision suffisante. L'absorption des couches et leurs épaisseurs sont difficilement mesurables de manière exacte. Par ailleurs des effets d'interférences à ondes multiples compliquent l'extraction exacte des paramètres clés. Ces difficultés peuvent être surmontées à l'aide de la technique des franges de Maker pour la mesure précise des coefficients non-linéaires. L'objectif du projet n'est néanmoins pas d'arriver à une précision métrologique sur les susceptibilités non-linéaires des couches orientées, mais de réaliser des mesures comparatives sur une série de polymères.

# Chapitre 1

## Fabrication de matériaux à forte non-linéarité optique

### 1.1 Les polymères cristaux liquides et l'optique non-linéaire

Les polymères étudiés sont des polyméthacrylates à chaînes pendantes à deux motifs (Fig. 1.1.1) (copolymères) ou des polymères cristaux liquides ferroélectriques. Ces polymères peuvent exister dans différentes mésophases avec des ordres orientationnels et positionnels évoluant en fonction de la température. Nos collaborateurs chimistes sont capables de contrôler la pro-

portion de chacun des motifs et de jouer sur la longueur des espaceurs, ce qui permet de concevoir des polymères dont les températures de transitions des différentes mésophases et la mobilité des chaînes pendantes sont ajustables. On peut ainsi leur donner des propriétés physiques compatibles avec une stabilité thermique et une grande non-linéarité optique dans les conditions normales d'utilisation photonique.

Les motifs qui constituent les chaînes pendantes sont des dérivés du chromophore «Disperse Red 1» et sont à l'origine de la non-linéarité optique des polymères à l'échelle microscopique. Dans chacun d'eux, la non-linéarité est exaltée par l'alternance de liaisons  $\pi - \sigma - \pi$  qui permet un transfert de charge par mésomérie électronique. En effet, par leur forme allongée, les motifs azo-benzéniques permettent aux électrons excités par une onde optique incidente de se délocaliser sur une plage importante. Cette grande amplitude d'oscillation, ainsi que la présence de groupes donneurs et accepteurs d'électrons substitués à chacune des extrémités des chromophores azobenzéniques à l'origine d'une dissymétrie du potentiel dans lequel se déplacent les électrons, expliquent l'origine du comportement non-linéaire microscopique de ces groupements fonctionnels. Les électrons se comportent comme des oscillateurs forcés qui évoluent dans un potentiel anharmonique en raison de la

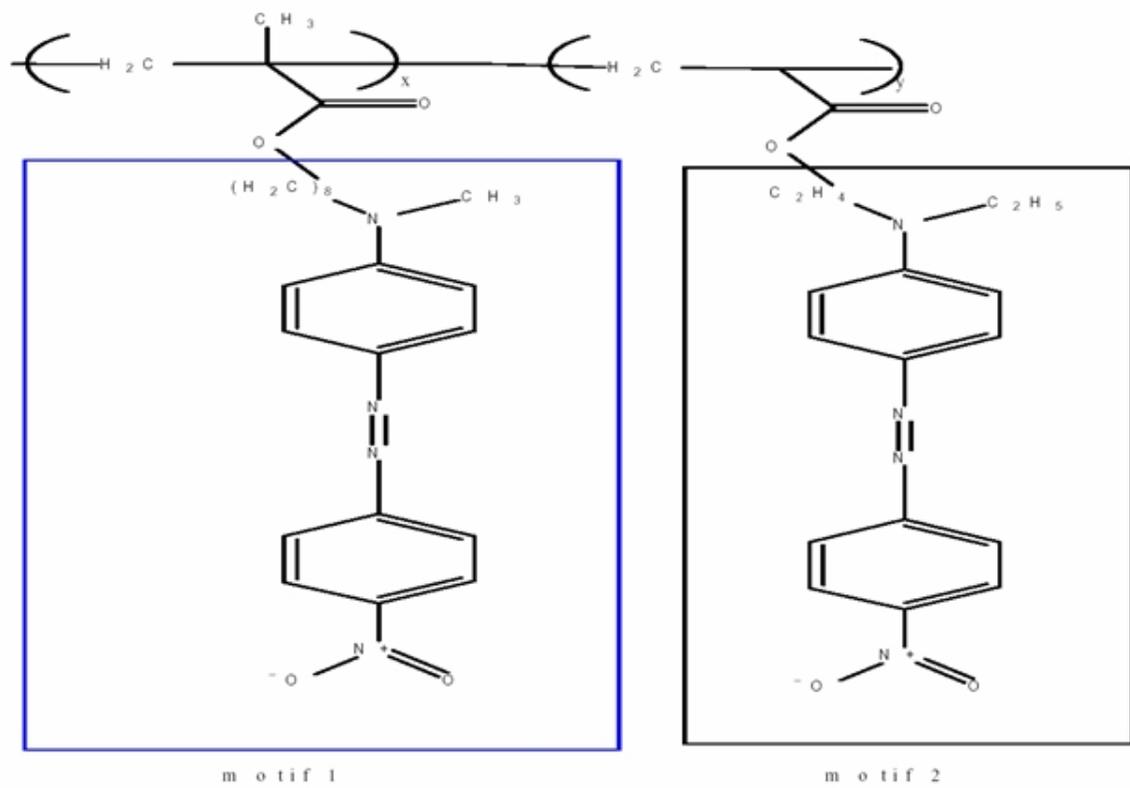


FIG. 1.1.1: Chaînes pendantes à motifs dérivés du Disperse Red 1

différence d'électronégativité des substituants donneurs et accepteurs. Ainsi, leur excitation par une onde optique à la fréquence  $\varpi$  génère des harmoniques supérieures.

La non-linéarité optique d'une molécule individuelle est caractérisée par son hyperpolarisabilité non-linéaire. Pour passer des propriétés optiques non-linéaires microscopiques individuelles aux propriétés optiques non-linéaires macroscopiques d'une assemblée de molécules, on exploite le fait que la génération d'harmoniques est un effet cohérent. Par conséquent, pour que les ondes harmoniques générées par chacune des molécules individuelles puissent interférer de manière constructive, assurant une conversion non-linéaire efficace, les différents dipôles doivent être orientés dans la même direction et respecter la condition d'accord de phase (voir annexe). Le tenseur macroscopique de susceptibilité non-linéaire est dans ces conditions le résultat d'une moyenne sur toutes les orientations possibles des hyperpolarisabilités moléculaires individuelles[12]. Par conséquent, il ne peut y avoir une non-linéarité optique macroscopique importante d'un matériau à base de polymères pour l'optique non-linéaire que s'il existe une orientation préférentielle des groupements non-linéaires. Cette orientation préférentielle sera inscrite dans le matériau de notre étude par voie optique, ce qui est l'objectif du projet.

Il existe plusieurs techniques d'orientations rapportées dans la littérature. On peut se référer pour plus de détails à un état de l'art très exhaustif sur les différentes technologies utilisées[13]. La méthode la plus courante est l'orientation électrique assistée thermiquement. Elle consiste à chauffer un film de polymères au dessus de sa température de transition vitreuse et à lui appliquer un champ électrique, puis à descendre lentement. Différentes techniques sont utilisées pour réaliser la condition d'accord de phase. On peut citer la réalisation d'un micro patron de trous périodiques entre le polymère et des électrodes d'orientation.

La méthode toute optique, qui nous intéresse, présente l'avantage de satisfaire automatiquement et *in situ* à la condition d'accord de phase. Elle repose sur la superposition cohérente dans le matériau d'une impulsion lumineuse fondamentale à la fréquence  $\varpi$  et de sa seconde harmonique à la fréquence  $2\varpi$ . Cette superposition cohérente a pour effet d'orienter les molécules de manière collective. La centrosymétrie dans le matériau étant alors brisée par l'acquisition d'une orientation préférentielle pour les unités azobenzéniques, l'existence d'un tenseur de susceptibilité du second ordre non nul dans la couche de polymères est autorisée. Un modèle original d'orientation optique basé sur des équations aux dérivées et d'inspiration semi-empirique

a été proposé. La section suivante décrira la caractérisation physicochimique des polymères étudiés. Le modèle d'orientation optique est ensuite présenté en introduisant les hypothèses nécessaires à sa construction et en s'attachant à les justifier autant que faire se peut.

## 1.2 Caractérisation physicochimique des polymères

Les propriétés physicochimiques d'intérêt des polymères sont caractérisées à l'aide de différentes techniques. Les températures de transition des mésophases pour les différents polymères cristaux liquides sont mesurées par calorimétrie différentielle (DSC). En dessous de la température de transition vitreuse, les polymères sont en phase solide. Entre la température de transition vitreuse et la température d'isotropisation, les polymères sont en phase cristalline liquide. Au dessus de la température d'isotropisation, les polymères sont en phase liquide. Les masses molaires moyennes en poids et en nombres des différents polymères synthétisés, ainsi que les polymolécularités correspondantes (rapport entre les masses molaires maximales et moyennes) sont déterminées par chromatographie à perméation de gel (GPC). Les frac-

tions molaires des chaînes pendantes pour les polymères à motifs hybrides sont déduites par intégration des courbes de déplacement chimique de RMN. Les différents résultats obtenus sont synthétisés dans un seul tableau (Tab. 1.2.1).

Propriété\Molécule	PDR1-A	P8MAN	COP1DR1A-P8MAN	COP2DR1A-P8MAN
Température de transition vitreuse	53,5	40	invisible	37
Température d'isotropisation	inexistante	75	invisible	70
Masse molaire moyenne	3880	4600	4290	3115
Masse molaire maximale	4435	6370	6069	4237
Polydispersité	1,14	1,37	1,41	1,36
Fraction PDR1-A/P8MAN	1/0	0/1	0,3/0,7	0,5/0,5

TAB. 1.2.1: Récapitulatif des propriétés d'intérêt pour les polymères étudiés

PDR1-A est l'abréviation pour poly («Disperse Red 1») acrylate et correspond à un polymère pour lequel les chaînes pendantes sont exclusivement constituées du motif 2 (Fig. 1.1.1). P8MAN est l'abréviation pour le poly {4'-(8-méthacryloxyalkylène) méthylamino}-4-nitroazobenzène et correspond à un polymère avec des chaînes pendantes à base du motif 1 (Fig. 1.1.1). Le motif 2 favorise une phase amorphe tandis que le motif 1 favorise une phase cristalline liquide. En jouant sur la fraction molaire de chaque motif, on génère des polymères avec des propriétés thermodynamiques intermédiaires à celles des polymères purs.

## 1.3 Modèle microscopique de l'orientation optique

Les polymères d'étude peuvent être vus comme de longues macromolécules comportant des chaînes pendantes azobenzéniques (Fig. 1.1.1). Ce sont ces chaînes pendantes qui sont à proprement parler les unités à non-linéarité optique qu'il faut orienter pour créer une non-linéarité optique macroscopique collective. Chacune de ses unités peut être vue comme un axe long de délocalisation des électrons, parallèle en moyenne à la double liaison diazoïque, et comportant de part et d'autre de cette dernière des bras flexibles qui basculent lors d'une photoisomérisation (Fig. 1.3.1). Afin de simplifier la description physique de l'action de la lumière sur les unités non- linéaires, nous choisissons de les représenter par des bâtons brisés (Fig. 1.3.2) distincts selon leur conformation.

Lorsque nous mesurons les spectres en transmission des polymères PDR1-A (Fig. 1.3.3), P8MAN (Fig. 1.3.4), et des copolymères COP1DR1-A-P8MAN (Fig. 1.3.5), COP2DR1-AP8MAN (Fig. 1.3.6), nous obtenons sensiblement les mêmes spectres. Ils consistent tous en une bande d'absorption très large. Pour les différents polymères d'étude, les largeurs à mi-hauteur des bandes

### Axe moyen d'oscillation des électrons

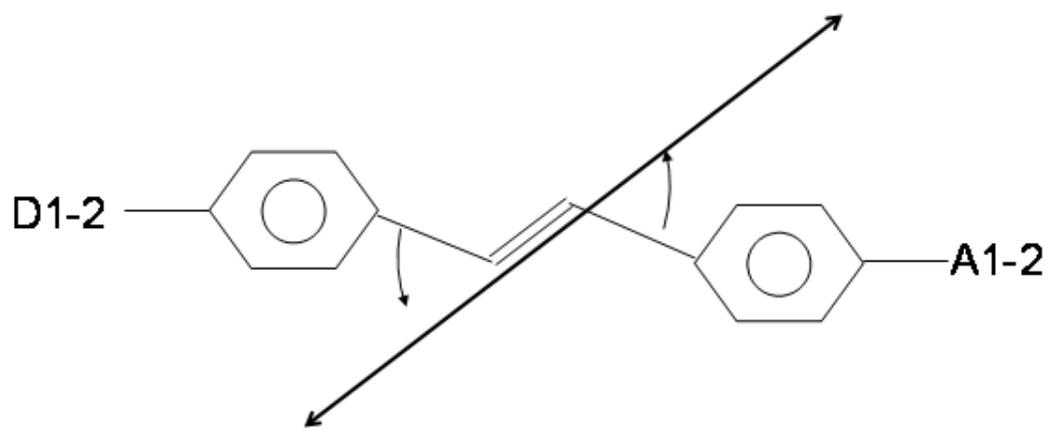


FIG. 1.3.1: Représentation chimique des unités non-linéaires

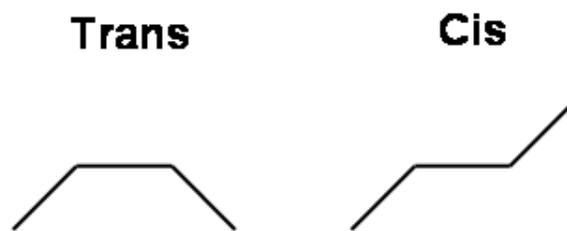


FIG. 1.3.2: Représentation schématique des unités non-linéaires en batôns  
brisés

d'absorption sont semblables et les longueurs d'ondes centrales très voisines par rapport à la largeur de bande totale (Tab. 1.3.1).

Molécules\Caractéristiques spectrales	Longueur d'onde centrale wo	Largeur à mi-hauteur	Longueur d'onde somme 3wo
PDR1-A	470nm	152nm	1410
P8MAN	494nm	156nm	1482
COP1DR1A-P8MAN	482nm	156nm	1446
COP2DR1A-P8MAN	464nm	150nm	1392

TAB. 1.3.1: Grandeurs spectrales d'intérêt pour les polymères d'étude

On interprète cette bande d'absorption autour de 480 nm, laquelle est caractéristique des azobenzènes, comme une signature d'une transition entre un niveau fondamental et continuum de niveaux excités. Cette transition s'accompagne de cycles de photoisomérisations favorisées par les électrons. Par ailleurs lorsque l'on compare la différence d'énergie entre les azobenzènes en conformation *Trans* et *Cis*, qui est de l'ordre de 30 kCal/mol, à l'énergie d'un photon au maximum de la bande d'absorption exprimée dans la même unité, on trouve que cette dernière est deux fois plus grande. En effet la longueur d'onde moyenne du maximum de la bande d'absorption pour les différents polymères est voisine de 480 nm, ce qui correspond à une énergie de 2.6 eV ou 60 kCal/mol pour les photons. Cette différence nous permet de

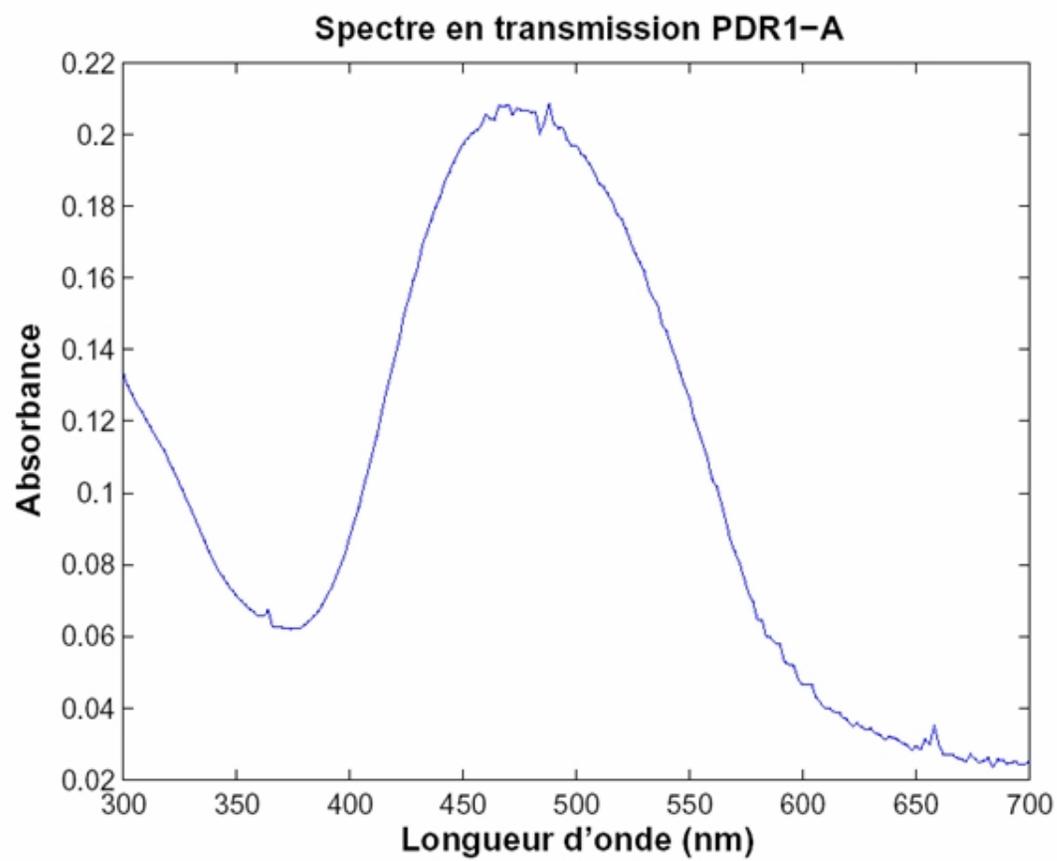


FIG. 1.3.3: Spectre en transmission PDR1-A

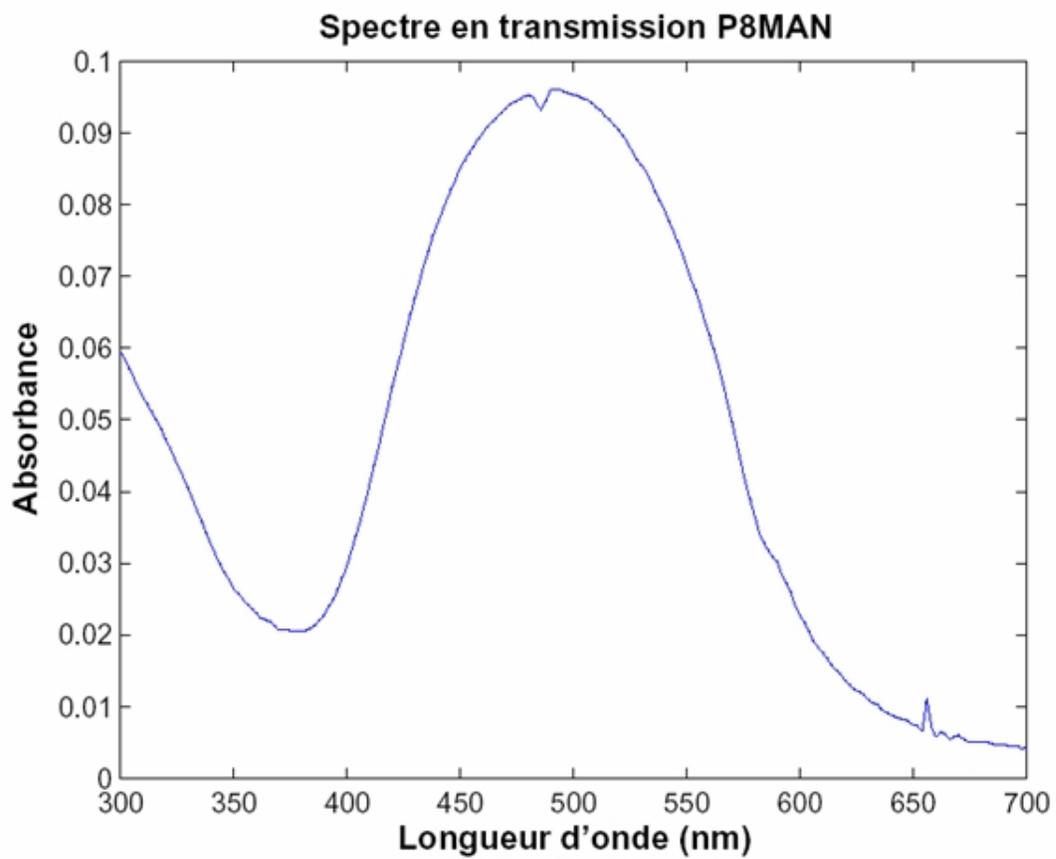


FIG. 1.3.4: Spectre en transmission P8MAN

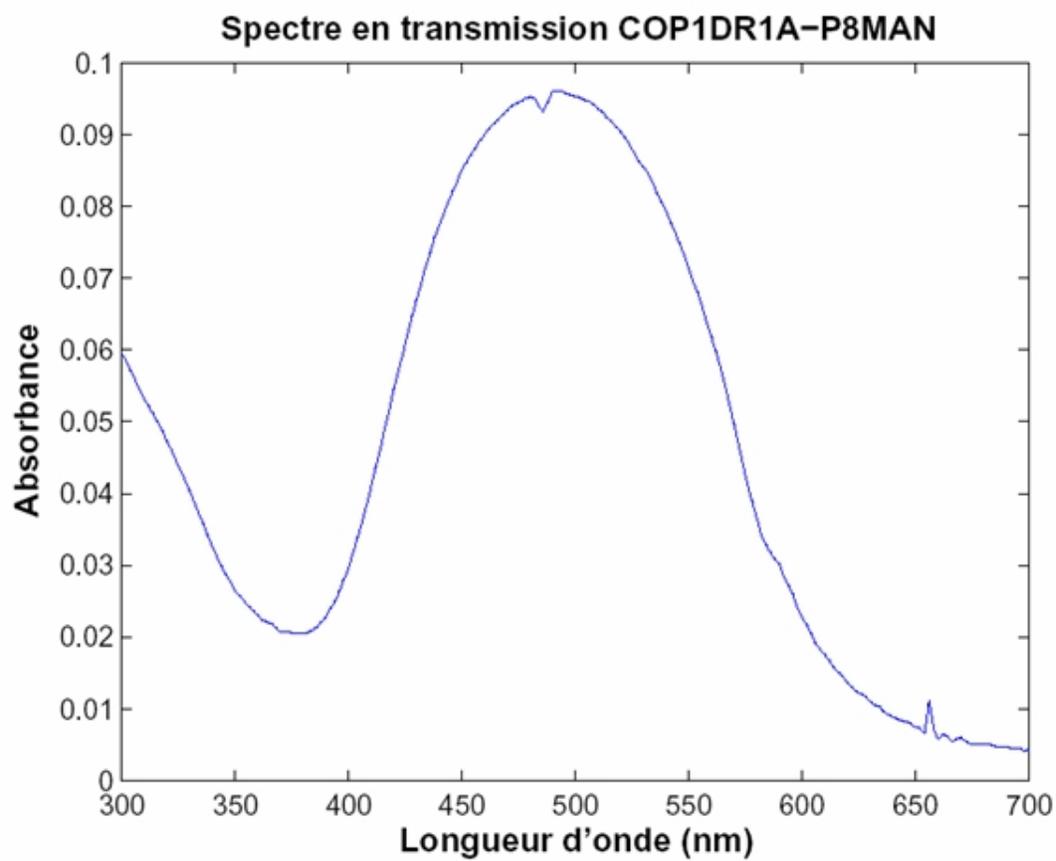


FIG. 1.3.5: Spectre en transmission COP1DR1A-P8MAN

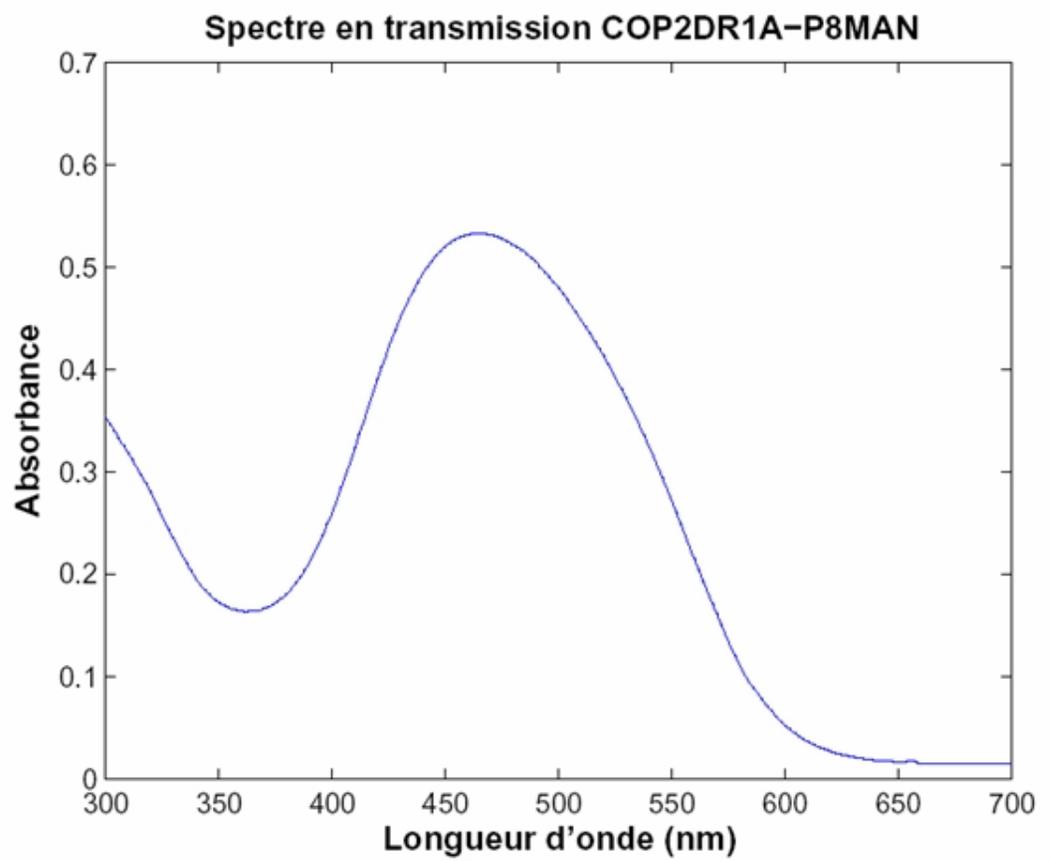


FIG. 1.3.6: Spectre en transmission COP2DR1A-P8MAN

conclure que la photoisomérisation qui se produit au maximum de la bande d'absorption se déroule avec un passage par un état virtuel intermédiaire plus haut en énergie que la conformation *Trans*. On utilise donc un modèle à trois niveaux pour la suite de l'étude (Fig. 1.3.7). Des modèles à quatre niveaux ont été décrits dans la littérature[13]. On se contentera cependant de trois niveaux car ils permettent une compréhension suffisante d'autant plus que la forme *Cis* existe à l'état de traces aux températures de travail. Lorsqu'un photon de longueur d'onde à l'intérieur de la bande d'absorption d'un polymère arrive sur une unité azo-benzénique, il met en mouvement ses électrons. L'énergie cinétique qu'ils acquièrent est ensuite restituée à la molécule qui subit une photoisomérisation. Ce schéma réactionnel est le point de départ de la modélisation de l'orientation optique.

Considérons un photon polarisé rectilignement qui rencontre une unité azobenzénique en conformation *Trans* qui est la conformation thermodynamiquement majoritaire (Fig. 1.3.8.a). La flèche ondulée représente un photon incident et la flèche droite la direction de polarisation de ce photon. L'angle  $\theta$  est l'angle entre la polarisation des photons incidents et l'axe moyen de délocalisation des électrons ou l'axe long de la molécule qui correspond également à la double liaison. Lorsque la polarisation des photons est parallèle

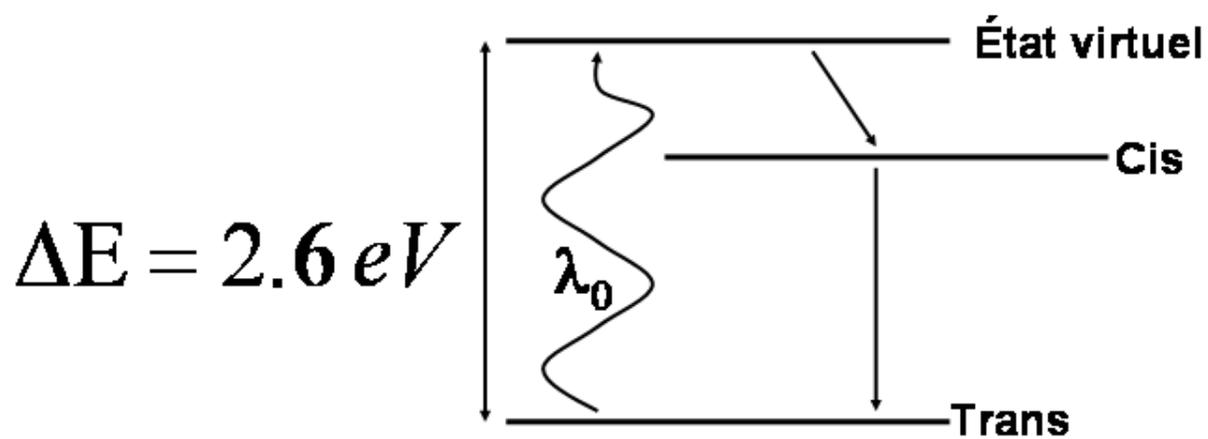


FIG. 1.3.7: Modèle à trois niveaux

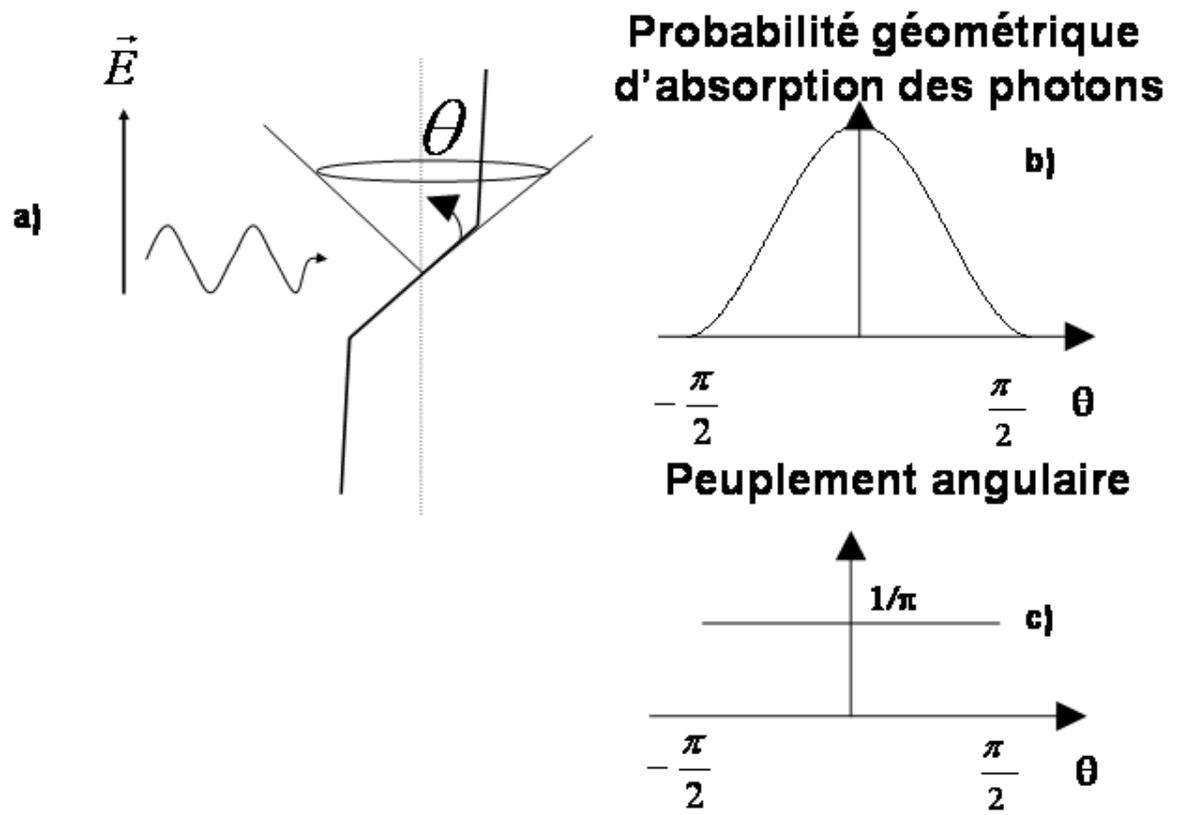


FIG. 1.3.8: Éléments de modélisation de l'orientation optique

à l'axe long, la mise en mouvement des électrons par le champ électrique est facilitée, tandis qu'il est beaucoup plus difficile pour des photons polarisés perpendiculairement à l'axe long de mettre en mouvement les électrons. On traduit ce concept par une probabilité géométrique d'absorption des photons par les unités non-linéaires, cette probabilité étant donnée par la loi de Malus (Fig. 1.3.8.b). Autrement dit, chaque unité azobenzénique se comporte comme un polariseur vis-à-vis des photons. Par ailleurs, on peut décrire le peuplement angulaire des azobenzènes par une probabilité angulaire sur un intervalle de longueur  $\pi$  (Fig. 1.3.8.c) car la transformation  $\theta \longrightarrow \theta + \pi$  correspond à la même molécule. Ainsi une répartition isotrope correspond à un peuplement angulaire plat de hauteur  $\frac{1}{\pi}$  (Fig. 1.3.8.c). Étudions maintenant le cas d'un photon qui rencontre une unité non-linéaire optique et réalise une photoisomérisation.

Dans le cas d'une photoisomérisation  $Trans \longrightarrow Ci\ s$ , les deux sauts inertiels subis par l'unité non-linéaire sont de même sens pour les deux possibilités de basculement de bras, alors que dans le cas d'une photoisomérisation  $Ci\ s \longrightarrow Trans$ , les sauts inertiels sont contrarotatifs (Fig. 1.3.9). On en déduit que la transition  $Trans \longrightarrow Ci\ s$  dépeuple les classes angulaires, tandis que la transition inverse échange les classes angulaires et n'a pas d'effet sur le

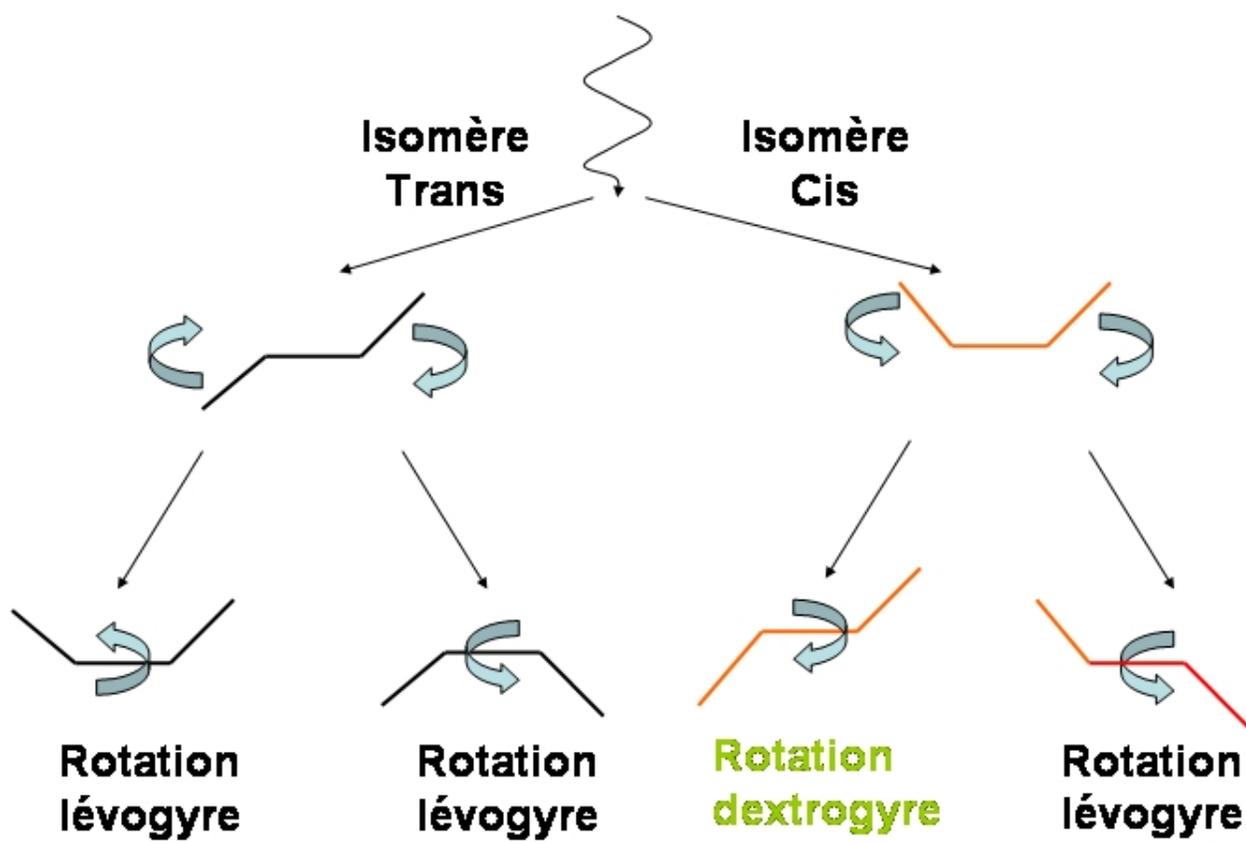


FIG. 1.3.9: Diagramme des photo-isomérisations

peuplement orientationnel. Les modèles de l'orientation optique à un photon et deux et trois photons cohérents peuvent être décrits.

### 1.3.1 Modèle d'orientation optique à un photon

On note  $P(\theta, t)$  la probabilité angulaire pour une unité azobenzénique d'être sur la surface du cône de demi-angle  $\theta$  défini par rapport à la direction du champ électrique d'orientation.  $f(\lambda)$  désigne la forme de bande d'un polymère particulier.  $\tau$  est un temps caractéristique qui dépend des molécules, de la nature de la lumière orientatrice (laser continu, impulsionnel) ainsi que de l'intensité lumineuse des champs d'orientation.

L'équation d'évolution de la probabilité angulaire est donnée par :

$$\frac{dP(\theta, t)}{dt} = -\frac{P(\theta, t)}{\tau} f(\lambda) \cos^2(\theta) \quad (1.3.1)$$

Dans cette équation, le signe moins provient du fait que la transition *Trans*  $\rightarrow$  *Ci s* dépeuple les classes angulaires sur un cycle à trois niveaux, le terme en  $\cos^2(\theta)$  provient de l'hypothèse justifiée précédemment selon laquelle les unités moléculaires se comportent comme des polariseurs vis-à-vis des photons, la forme de bande  $f(\lambda)$  qui correspond à la courbe d'absorbance

des différents polymères traduit le fait qu'un photon en dehors de la bande d'absorption ne participe pas aux cycles de photoisomérisations, et enfin le paramètre  $\tau$  rend compte de l'inertie mécanique des unités orientées ainsi que de l'intensité de la lumière orientatrice. La dépendance de  $\tau$  avec cette dernière est supposée suivre la loi :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \frac{I}{I_0} \quad (1.3.2)$$

, où  $I_0$  est une intensité de référence ( $W/cm^2$ ) et  $\tau_0$  un temps caractéristique d'orientation pour cette même intensité. Cette hypothèse est cohérente avec le modèle d'Einstein des équations aux débits des lasers dans lesquelles les taux de transfert de population pour l'absorption sont proportionnelles aux flux de photons ( $s^{-1}.m^{-2}$ )[14, 15]. Si on travaille à une longueur d'onde fixée, la forme de bande peut-être incorporée dans un nouveau temps caractéristique grâce à la correspondance :

$$\frac{f(\lambda)}{\tau} = \frac{1}{\tau'} \quad (1.3.3)$$

L'équation d'évolution du peuplement angulaire se simplifie en :

$$\frac{dP(\theta, t)}{dt} = -\frac{P(\theta, t)}{\tau'} \cos^2(\theta) \quad (1.3.4)$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$P(\theta, t) = \alpha \exp(-\cos^2(\theta) \frac{t}{\tau'}) \quad (1.3.5)$$

La constante  $\alpha$  est déterminée par la condition de normalisation de la probabilité :

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P(\theta, t) d\theta = 1 \quad (1.3.6)$$

$$\alpha = \frac{1}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \exp(-\cos^2(\theta) \frac{t}{\tau'}) d\theta} \quad (1.3.7)$$

La forme finale de l'évolution du peuplement angulaire est :

$$P(\theta, t) = \frac{\exp(-\cos^2(\theta) \frac{t}{\tau'})}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \exp(-\cos^2(\theta) \frac{t}{\tau'})} \quad (1.3.8)$$

Le calcul numérique de la loi d'évolution du peuplement angulaire (Fig.

1.3.10) permet de comprendre le déroulement de l'orientation optique. À l'instant initial, le peuplement angulaire est plat car il n'y a pas d'orientation optique et toutes les directions sont équivalentes. La probabilité angulaire se creuse en premier pour les valeurs de  $\theta$  proches de zéro qui correspondent à une probabilité d'absorption maximale. Les populations angulaires sont transférées au fur et à mesure vers la valeur  $\theta = \frac{\pi}{2}$  qui correspond à une probabilité d'absorption nulle. Cette classe angulaire n'affiche donc aucun débit de transfert de population. Elle sera donc le siège d'une accumulation de peuplement au bout d'un temps caractéristique de l'ordre de  $\tau'$ .

L'orientation optique à un photon n'est pas intéressante pour réaliser des matériaux à forte non-linéarité optique. En effet, l'orientation à un photon génère un ordre centrosymétrique car les molécules sont libres de tourner autour de la normale à la direction de polarisation de la lumière orientatrice (Fig. 1.3.11).

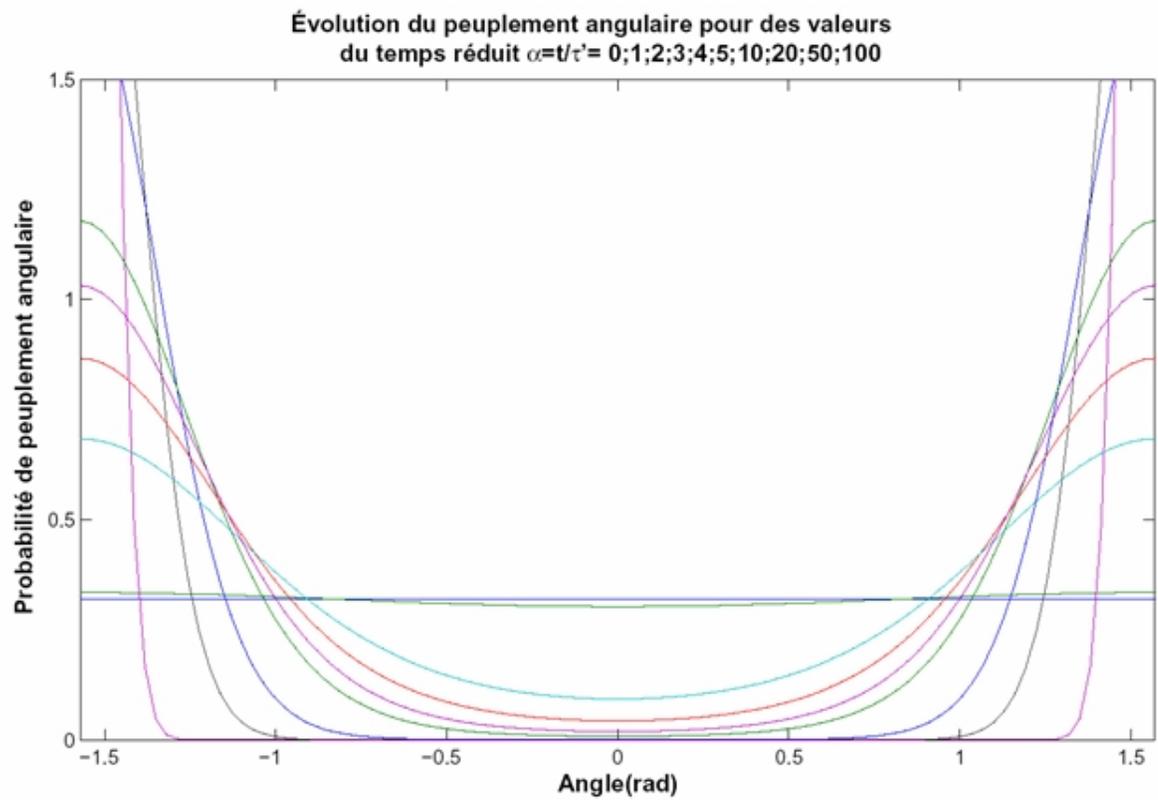


FIG. 1.3.10: Évolution du peuplement angulaire à des instants succesifs

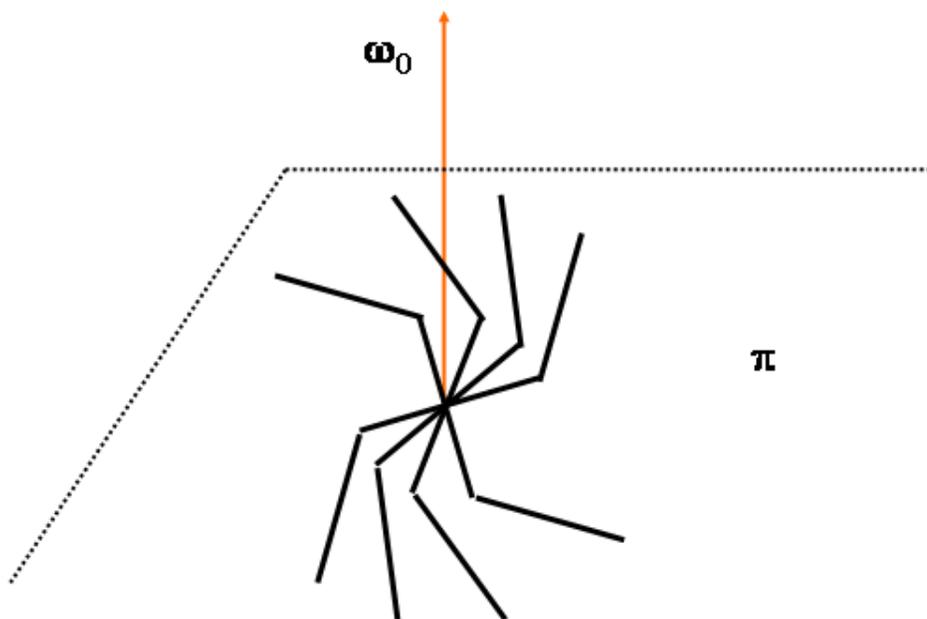


FIG. 1.3.11: Ordre centrosymétrique araignée généré par une lumière polarisée dans une direction définie

### 1.3.2 Modèle d'orientation optique à deux et trois photons

On s'intéresse dans cette section à décrire l'orientation optique à deux photons cohérents. Ces deux photons fondamentaux et doublés sont corrélés en phase à l'intérieur d'un amplificateur paramétrique optique (OPA) car ils sont issus de l'amplification paramétrique et du doublage de la même impulsion source. L'accord de phase intra-cavité impose à ces deux photons des polarisations perpendiculaires en sortie de l'OPA. Le dispositif expérimental les sépare spatialement, puis les recombine avec des polarisations parallèles (Fig. 2.0.1) pour les synchroniser par mélange de fréquences dans un cristal non-linéaire (Fig. 2.1.1). On suppose que si les deux photons d'orientation ont des directions perpendiculaires (Fig. 1.3.13), la brisure de centrosymétrie est maximale. Les dipôles à l'équilibre sont en effet alors perpendiculaires à deux champs orthogonaux donc tous dans la même direction. Cette configuration d'écriture de la non-linéarité est confirmée par la thèse de Sébastien Bidault, mais n'est néanmoins pas la seule. Les hypothèses de l'orientation optique à un photon sont conservées. L'angle  $\theta$  est cette fois-ci l'angle entre l'axe long des unités non-linéaires et la direction perpendiculaire au plan

constitué par les deux directions de polarisation des photons fondamental et doublé dans le cas perpendiculaire. On considère donc le cas de cycles de photoisomérisations à trois niveaux réalisés par deux processus concurrents d'absorption multiphotoniques :

- absorption résonnante à deux photons fondamental (rouge) et doublé (bleu) corrélés en phase ( $w + 2w$ ) et de polarisations perpendiculaires (Fig.1.3.12)
- absorption résonnante à trois photons fondamentaux (rouges) ( $w + w + w$ ).

On peut commencer par remarquer que les durées de vie des états intermédiaires évalués par  $\frac{\hbar}{\Delta E_{vi}}$  pour en obtenir un ordre de grandeur sont très courtes et correspondent à quelques dixièmes de cycle optique ( $0,38fs \sim 0,1\mu m$ ). Ceci explique la nécessité de synchroniser les photons d'orientation sur les molécules. Si on note  $\phi$  le déphasage cohérent entre les deux photons rouge et bleu qui réalisent la transition vers l'état virtuel, la probabilité de transition à deux photons est donnée par :

$$P_{transition} = \frac{1}{\pi} \cos^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (1.3.9)$$

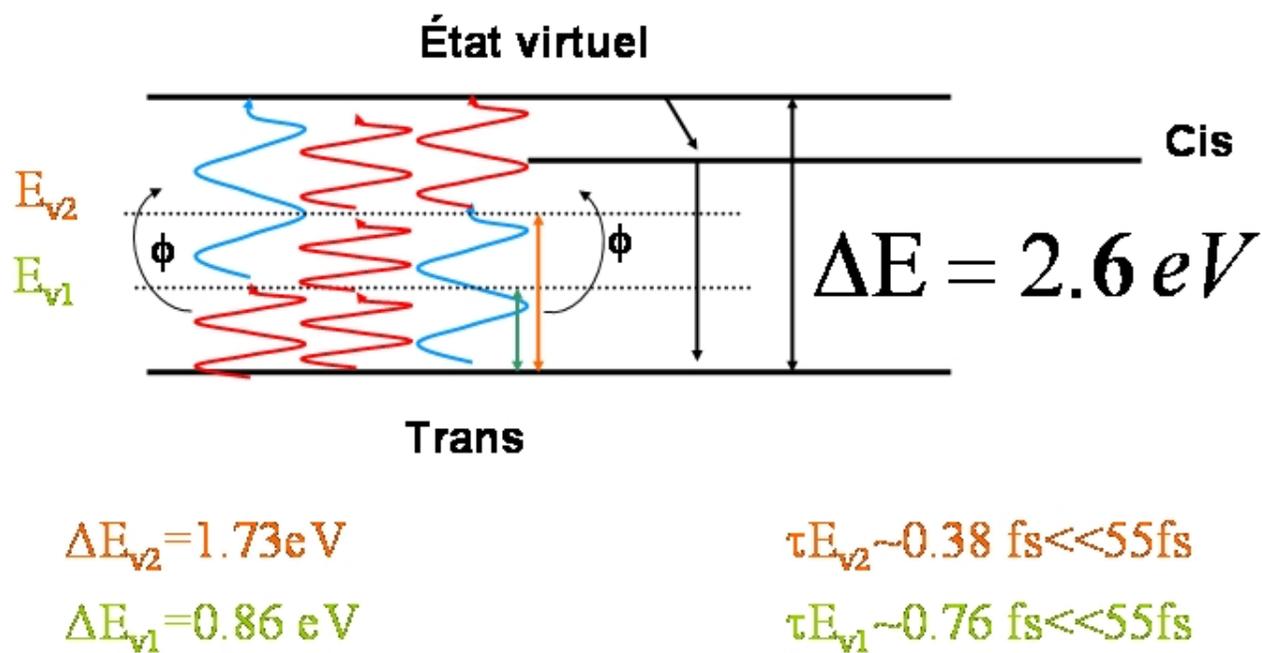


FIG. 1.3.12: Modèle d'orientation optique à deux photons cohérents

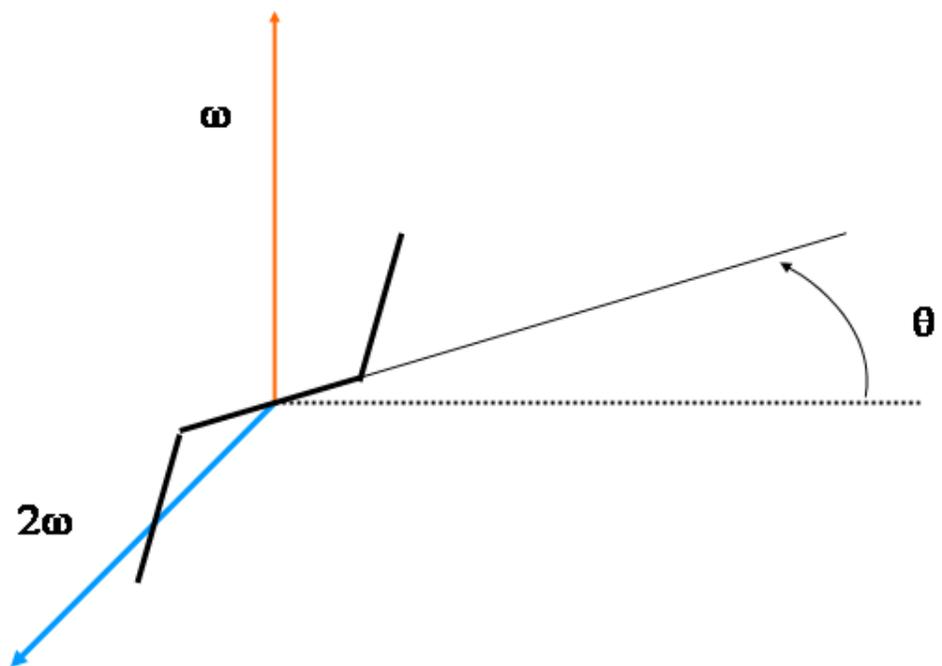


FIG. 1.3.13: Configuration d'écriture sélective d'un ordre non centrosymétrique par absorptions simultanées à deux et trois photons résonnants avec des polarisations perpendiculaires

Cette dernière équation signifie que la probabilité de transition double est maximale pour des photons en phase et minimale pour des photons en opposition de phase,  $\frac{1}{\pi}$  étant un facteur de normalisation de la probabilité. Dans ces conditions, l'équation d'évolution des populations angulaires devient :

$$\frac{dP(\theta, t)}{dt} = -\eta \frac{P(\theta, t)}{\tau' \pi} f\left(\frac{\lambda_f}{3}\right) \sin^2(\theta) \cos^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (1.3.10)$$

, où  $\lambda_f$  est la longueur d'onde du photon fondamental. Le facteur  $\frac{1}{3}$  découle de l'additivité des énergies des deux photons qui réalisent la transition double et permet de comprendre que la largeur de bande à deux photons dans laquelle  $\lambda_f$  varie est trois fois plus large que la largeur de bande à un photon.  $\eta$  est un contraste qui dépend du rapport d'intensité entre les deux impulsions d'écriture et qui admet un optimum pour une valeur bien choisie de leur ratio. L'optimum correspond à un équilibre entre les deux processus concurrents d'absorption à deux et trois photons. Lorsque les deux photons cohérents sont en phase, la solution de cette équation est strictement identique à celle qui régit l'évolution des populations dans le cas de l'orientation optique à un photon (Équ. 1.3.1). L'ordre induit est cependant non centrosymétrique par sélectivité angulaire stricte contrairement à l'orientation à un photon qui est angulairement sélective au sens large. Les molécules s'orientent ainsi toute

dans la même direction. On ne comprend pas avec ce modèle l'origine de la sélectivité en sens pour l'orientation des molécules. En effet, la polarisation non-linéaire d'ordre deux est une grandeur vectorielle et deux dipôles orientés dans la même direction et en sens inverse donne une contribution nulle au signal de seconde harmonique. Il est donc possible que des effets magnétiques interviennent et expliquent la stéréosélectivité en direction et en sens pour l'orientation optique. Il est également possible que des séquences de polarisation bien choisies en régime femtoseconde puissent améliorer l'efficacité de l'orientation à l'aide de séquences de peuplement. Une autre explication pourrait être que les extrémités des motifs azobenzéniques soient discernables du fait de l'ancrage des chaînes pendantes à la chaîne principale. La sélectivité en sens proviendrait de l'ancrage de deux unités voisines à la même zone. Les impulsions enregistrées qui contiennent les photons d'orientation sont vues comme des enveloppes lentes de champs électriques de support temporel fini à l'intérieur desquelles on trouve des oscillations rapides : l'enveloppe lente correspond à la durée de l'impulsion et la périodicité spatiale rapide à sa longueur d'onde (Fig. 1.3.14). Comme les photons d'orientation fondamentaux et doublés ne voyagent pas à la même vitesse dans la couche de polymères du fait de la dispersion, ils se désynchronisent au cours de la propagation dans

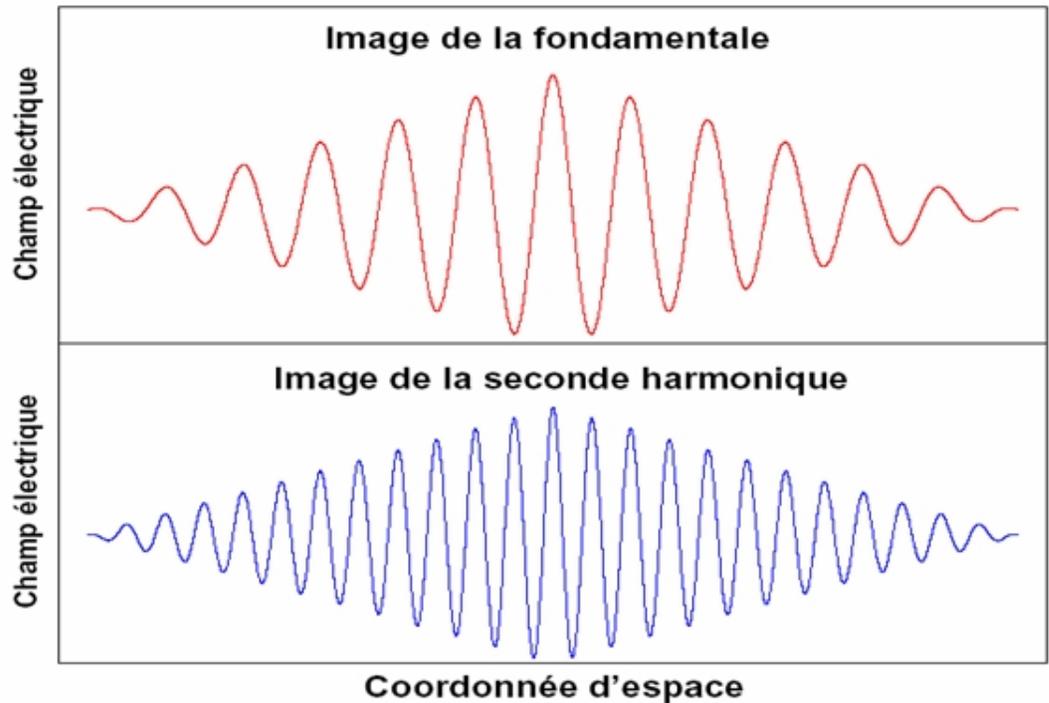
le matériau. Ceci se traduit par un glissement relatif des impulsions et une modulation spatiale de leur phase relative.

La périodicité spatiale de l'impulsion fondamentale est  $\lambda = 1,31 \mu m$ , tandis que celle de l'impulsion doublée est  $\frac{\lambda}{2} = 0,655 \mu m$ . Le décalage spatial relatif des impulsions qui permet de retrouver le même état de phase pour leur superposition cohérente est  $\frac{\lambda}{2}$ . Si on note  $\Delta n$  la dispersion d'indice entre la fondamentale et la seconde harmonique dans la couche de polymères, la distance caractéristique au bout de laquelle le même état de phase est retrouvé est donnée par [12] :

$$\Lambda \Delta n = \frac{\lambda}{2} \quad (1.3.11)$$

Comme c'est la phase qui commande l'efficacité d'orientation à deux photons (Équ. 1.3.10), on en déduit qu'il se crée dans le matériau des zones alternativement orientées et non orientées (Fig. 1.3.15) avec une périodicité spatiale donnée par [12] :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\Delta n} \quad (1.3.12)$$



**Nombre de cycles réels à l'intérieur de la durée  
des impulsions:  
13 pour la fondamentale et 26 pour la seconde harmonique  
Largeur spatiale: 16.6 mm  
Durée des impulsions: 55 fs**

FIG. 1.3.14: Photographie instantanée des impulsions enregistrées

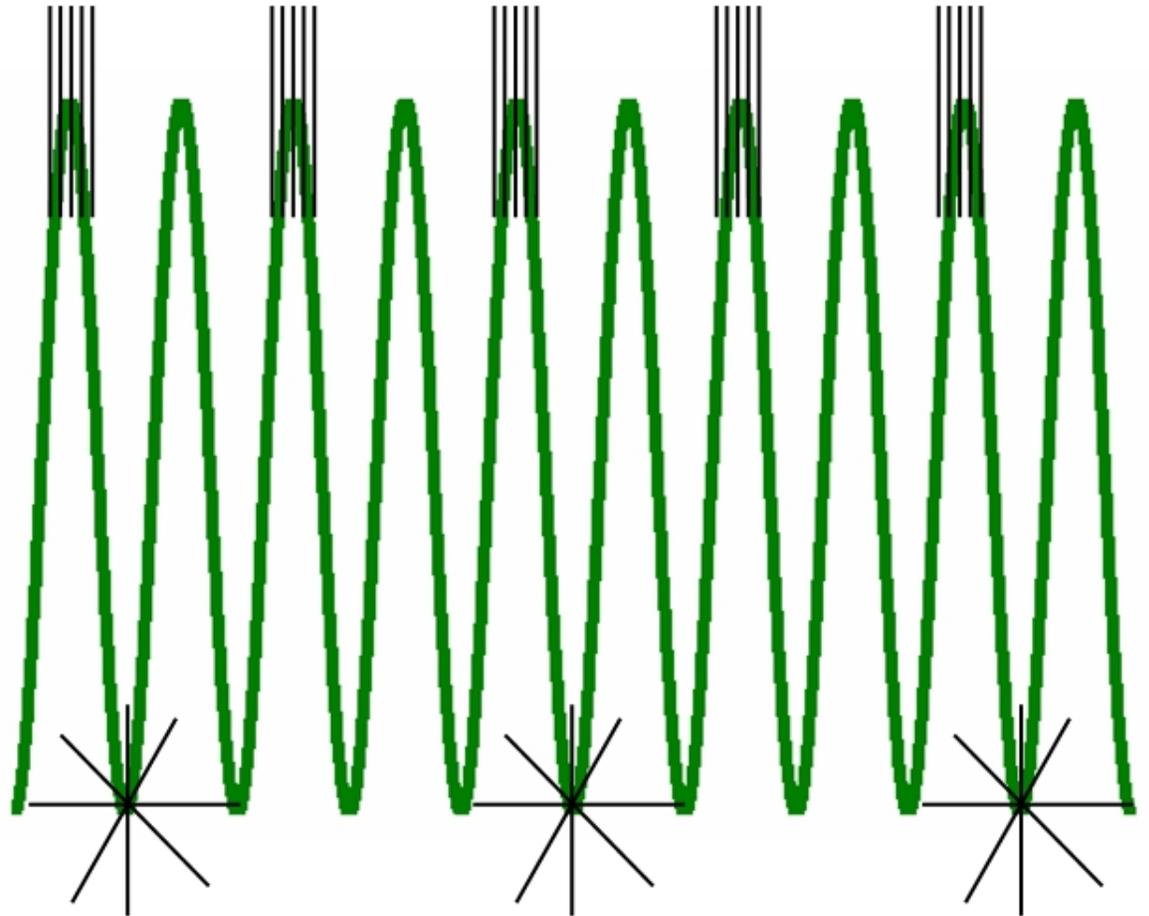


FIG. 1.3.15: Réseau d'efficacité d'orientation correspondant à des zones alternativement orientées et isotropes

## Chapitre 2

# Tentative de mise en oeuvre expérimentale en régime femtoseconde

L'orientation optique est réalisé à l'aide d'un amplificateur paramétrique optique qui délivre des impulsions femtoseconde fondamentale ( $1,31 \mu m$ ) et doublée ( $0,655 \mu m$ ) à un taux de répétition de 1 kHz. Ces deux impulsions, co-propagatives et polarisées orthogonalement, sont envoyées dans un interféromètre de Mach-Zender qui réalise leur superposition cohérente (Fig. 2.0.1) sur une couche de polymères maintenus à l'état liquide dans une cellule contrôlée

en température.

Les intérêts de ce montage (Fig. 2.0.1) sont les suivants :

- possibilité de croiser les polarisations des impulsions enregistreuses afin de définir une direction d'orientation sélective des molécules perpendiculairement aux deux champs d'écriture.
- possibilité de synchroniser les impulsions d'orientations par mélange de fréquence dans un cristal non-linéaire à l'aide de la ligne à délai en configuration parallèle.

Les paramètres physiques importants à considérer pour l'écriture d'une non-linéarité dans une couche de polymères sont les suivants :

- la synchronisation des impulsions enregistreuses, la coaxialité des faisceaux d'écriture dans le cas non focalisé, et le recouvrement géométrique des spots d'écriture dans le cas d'une focalisation
- l'épaisseur de la couche de polymères
- le déphasage cohérent entre les impulsions enregistreuses
- la température
- l'intensité et le ratio des intensités des faisceaux d'écriture.

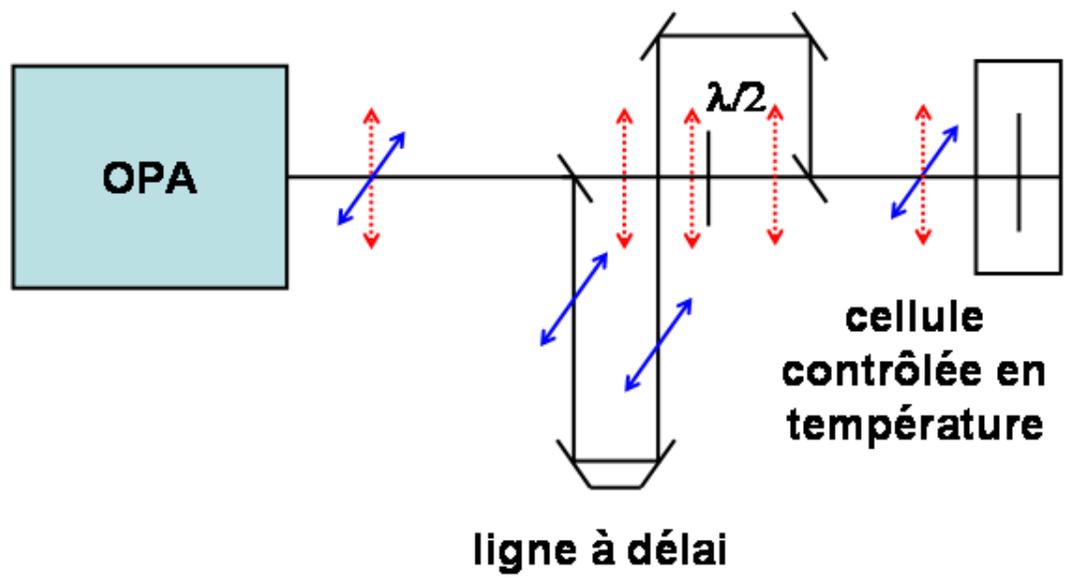


FIG. 2.0.1: Schéma de principe du montage d'écriture de la non-linéarité

## 2.1 Synchronisation des impulsions

Pour écrire la non-linéarité optique, il est important que les deux impulsions fondamentale et doublée se recouvrent sur l'échantillon. Lorsque les impulsions sont de l'ordre de la nanoseconde, l'étalement spatial associé est de l'ordre de la dizaine de mètres et le recouvrement des impulsions dans un montage de Mach-Zender n'est pas critique. En revanche, pour des impulsions de durée voisine de 50 fs, la largeur spatiale des impulsions est de l'ordre de  $15 \mu m$ . Leur synchronisation est donc particulièrement délicate. Elle est réalisée par mélange de fréquences dans un cristal non-linéaire. Nous avons choisi d'utiliser un cristal BBO taillé à  $30^\circ$  qui présente l'intérêt de permettre le mélange de fréquences à un angle raisonnable pour les longueurs d'ondes  $1,31 \mu m$  et  $0,655 \mu m$ .

Comme les photons mélangés ont des directions de propagation identiques hors du matériau dans la configuration Mach-Zender, le mélange est nécessairement dans la même direction par conservation de l'impulsion et il est nécessaire de séparer la fondamentale, la seconde harmonique et le mélange de fréquences à l'aide d'un filtre qui sélectionne les photons sommes (Fig. 2.1.1) pour déterminer la position de la ligne à délai qui réalise la synchronisation des impulsions d'orientation.

Lorsque la ligne à délai est balayée et que le mélange de fréquences est observé à l'aide d'un photomultiplicateur, on observe un pic de synchronisation (Fig. 2.1.3). Une dérivation de faisceau vers une caméra CCD à l'aide d'un miroir basculant entre le cristal de BBO et le filtre bleu permet de faire la synchronisation à l'oeil et de réaliser la coaxialité parfaite des faisceaux d'écriture sur les échantillons (teinte plate optique) pour maximiser l'efficacité d'orientation (Fig. 2.1.2).

## 2.2 Influence de l'épaisseur des échantillons

Deux situations limites sont à considérer en fonction du rapport  $\frac{e}{\Lambda}$  (Fig. 2.2.1) : lorsque les échantillons sont minces ( $\frac{e}{\Lambda} \ll 1$ ), l'efficacité d'orientation au centre de l'échantillon est commandée par  $\cos^2(\frac{\phi_0}{2})$ , où  $\phi_0$  est le déphasage cohérent entre les impulsions enregistrées à l'entrée de la couche. On le considère homogène et non critique pour des échantillons minces, tandis que dans le cas d'échantillons épais ( $\frac{e}{\Lambda} \gg 1$ ), il y a plusieurs oscillations de l'efficacité d'orientation dans l'épaisseur de la couche avec auto-accord de phase.

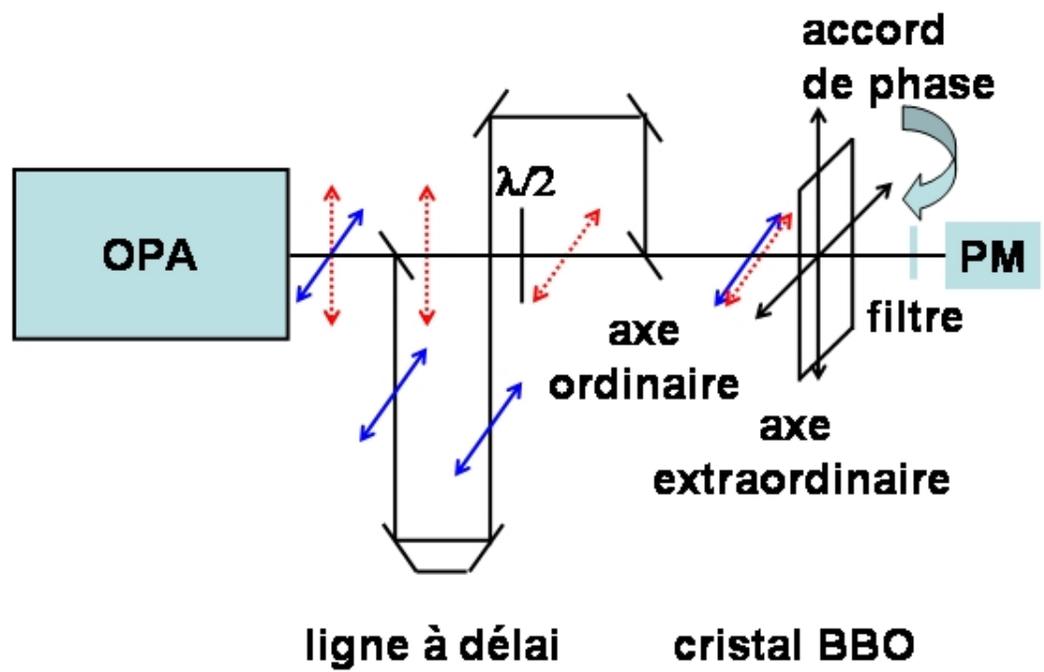


FIG. 2.1.1: Montage de synchronisation des impulsions enregistrées

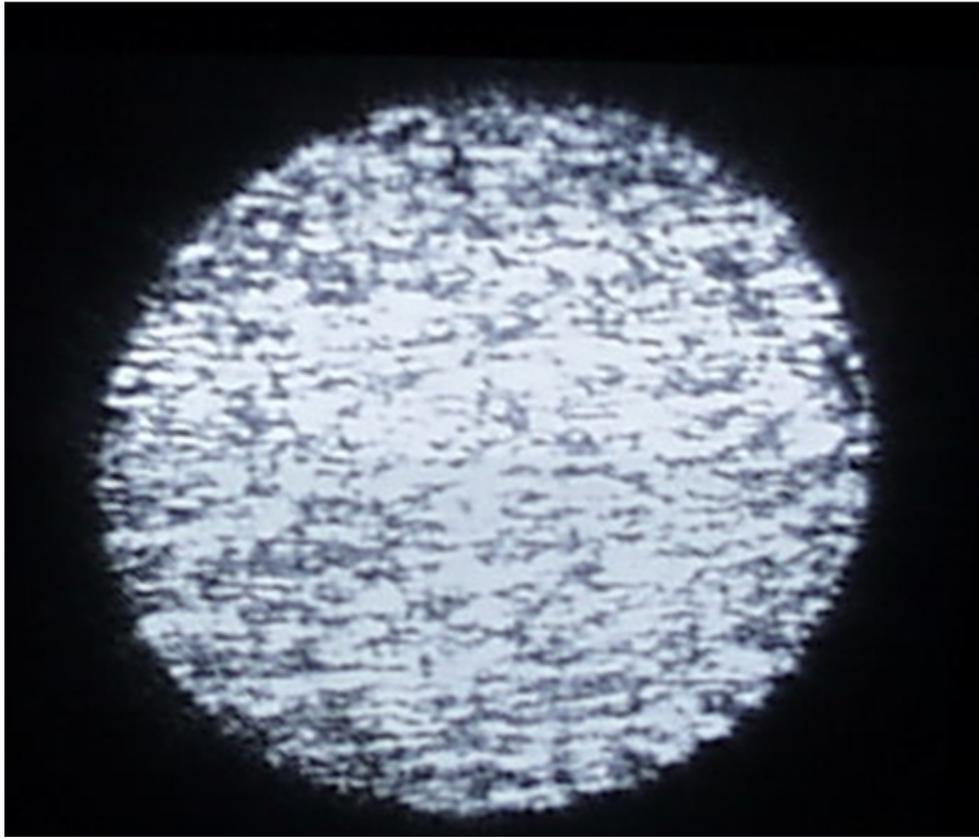


FIG. 2.1.2: Mélange de fréquences dans la configuration de teinte plate optique vue à la caméra CCD

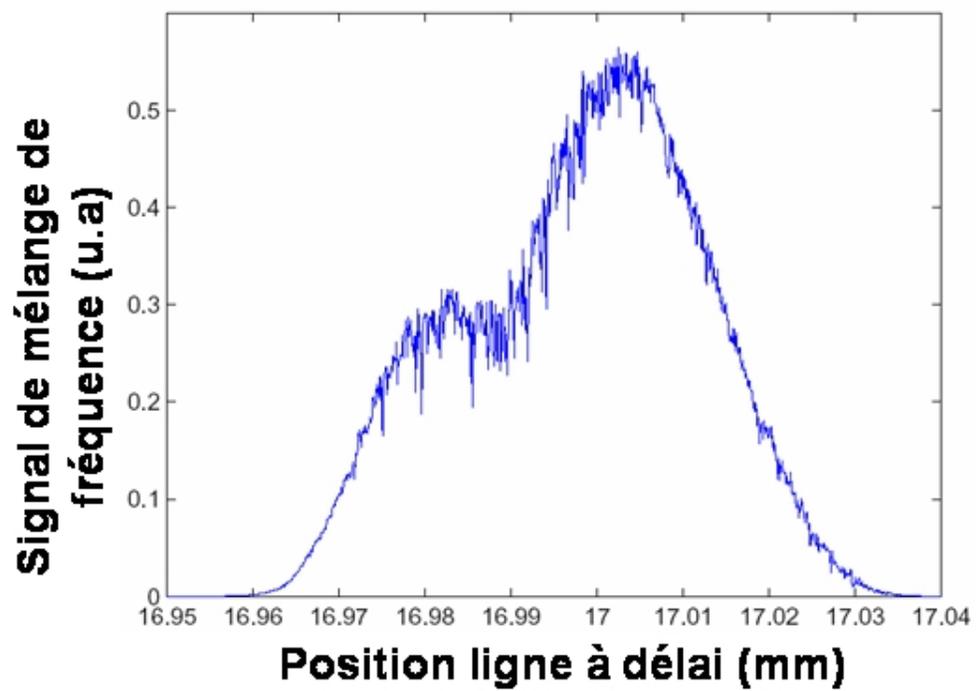


FIG. 2.1.3: Synchronisation préliminaire des impulsions d'orientation par mélange de fréquences

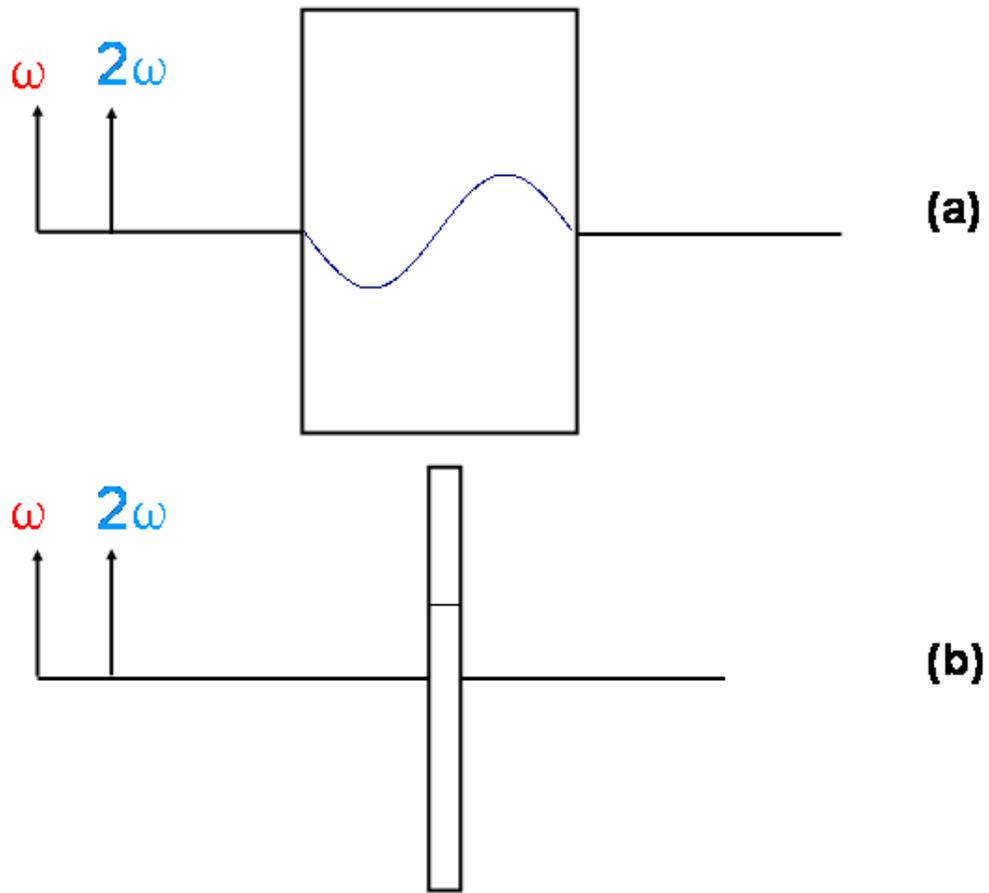


FIG. 2.2.1: Configurations typiques d'échantillons épais (a) et mince (b)

## 2.3 Influence de la température

La température commande la mésophase de la couche de polymères dans laquelle on inscrit la non-linéarité. À basse température, les chaînes ne sont pas assez mobiles. À haute température, elles le sont trop. Il y a donc une température optimum d'orientation optique. Dans le cas d'impulsions femto-secondes focalisés, il est possible que la chauffe soit inutile puisque le délai de répétition entre les impulsions est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique des transferts radiatifs dans les polymères et que les intensités incidentes sont élevées.

## 2.4 Caractérisation des impulsions enregistreuses

Pour réduire le temps d'orientation optique à des échelles de temps accessibles à l'expérimentateur (Équ. 1.3.2), il est possible qu'une focalisation des impulsions d'écritures sur la couche de molécules soit nécessaire. Des mesures préliminaires ont été faites pour une focalisation à l'aide d'une lentille de 80 *mm* placée à la sortie de l'interféromètre. On cherchait à mesurer précisément la durée des impulsions d'écriture, les diamètres des spots d'écriture sur la couche de molécules pour en déduire les intensités correspondantes à

chaque faisceau. L'objectif était de comparer les conditions de l'expérience à celle faite par d'autres équipes [16]. Le mélange de fréquences est enregistré en fonction de la position de la ligne à délai avec un moyennage en chaque point pour réduire le bruit . Le signal observé correspond à une convolution spatiale entre les impulsions fondamentale et doublée. La durée des impulsions d'écriture est estimée par le double de la largeur à mi-hauteur spatiale du mélange selon un ajustement par une gaussienne (Fig. 2.4.3). Le facteur deux permet d'estimer le support spatial de l'impulsion sans l'incertitude sur le démarrage du recouvrement. Entre le début et la fin du recouvrement spatial, les deux impulsions sont décalées du double de leur extension (Fig. 2.4.1).

Si on tient compte de l'aller retour dans le miroir du bras de mesure de l'interféromètre, le support spatial du recouvrement correspond à la durée de l'impulsion avec le facteur de conversion  $c$ . Pour estimer expérimentalement la dimension du spot d'écriture de la non-linéarité, on utilise des trous calibrés de dimensions connues et on mesure la puissance transmise à travers chaque trou en optimisant le signal détecté par un photo-multiplificateur. Le graphe de l'intensité optimale transmise en fonction de la dimension du trou est un créneau dont le seuil donne une bonne estimation de dimension du spot (Fig.

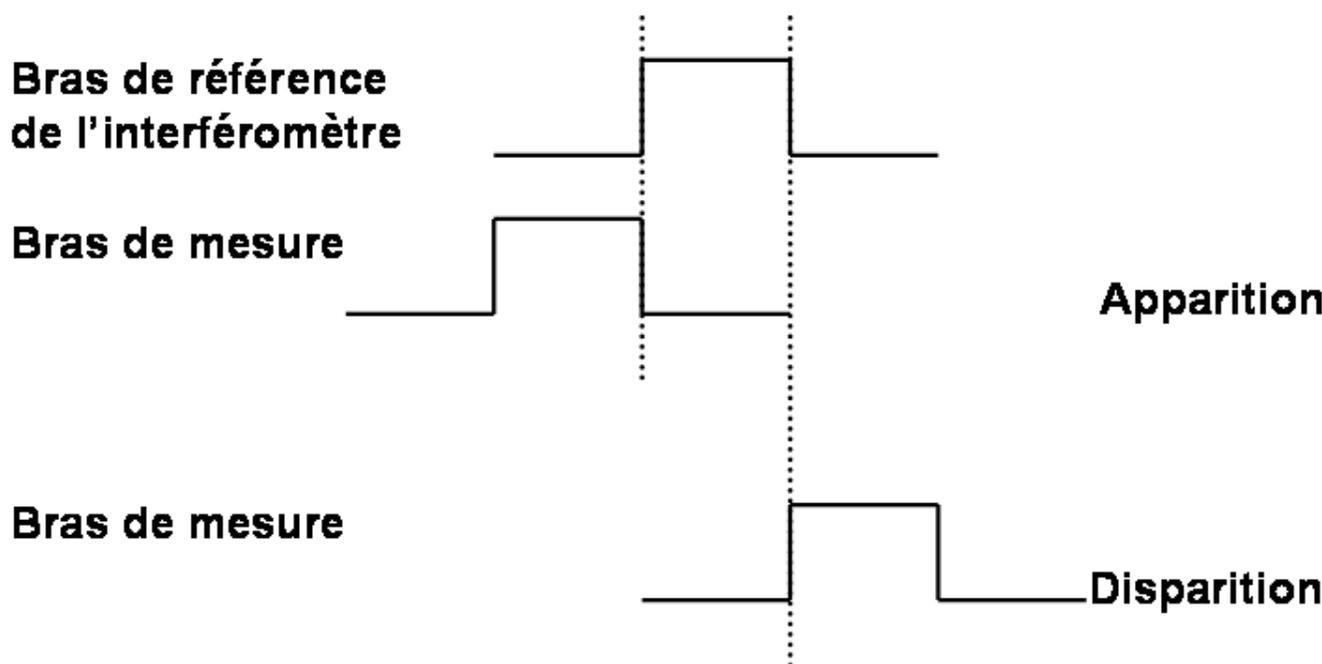


FIG. 2.4.1: Mesure de la durée des impulsions par la méthode de recouvrement spatial dans un cristal non-linéaire

Grandeurs mesurées	$P_{CW}(2w)$	$P_{CW}(w)$	$D_{2w}$	$D_w$	$\tau$
Valeurs	200 $\mu W$	20 $\mu W$	20 microns	40 microns	210 fs

TAB. 2.4.1: Paramètres d'intérêt pour l'évaluation du flux des impulsions d'écriture

Grandeurs Valeurs cibles	$I(w)$ 4,4MW/cm <sup>2</sup>	$I(2w)$ 3,8kW/cm <sup>2</sup>
Valeurs continues focalisées	15,9kW/cm <sup>2</sup>	636,3kW/cm <sup>2</sup>
Valeurs crêtes focalisées	75,8TW/cm <sup>2</sup>	3,03PW/cm <sup>2</sup>

TAB. 2.4.2: Comparaison entre les conditions expérimentales de Kitaoka et al. et nos conditons expérimentales

2.4.2).

Le seuil est à 20  $\mu m$ . L'utilisation d'un trou de cette dimension donne naissance à une figure d'Airy, avec des anneaux à symétrie sphérique, ce qui confirme la valeur expérimentale du diamètre des faisceaux d'écriture. Pour caractériser les faisceaux, on dispose de deux puissances mètres 818-UV et 818-IR de chez Newport dont les surfaces actives sont respectivement 1  $cm^2$  et 0,071  $cm^2$ . Le diamètre du spot est inférieur à la dimension de la surface active. La puissance mesurée correspond donc à la puissance sur la dimension du spot.

$$I_{crête}(w) = \frac{P_{CW}(w) T}{S_{spot}(w) \tau} \approx 75,8 \text{ TW/cm}^2$$

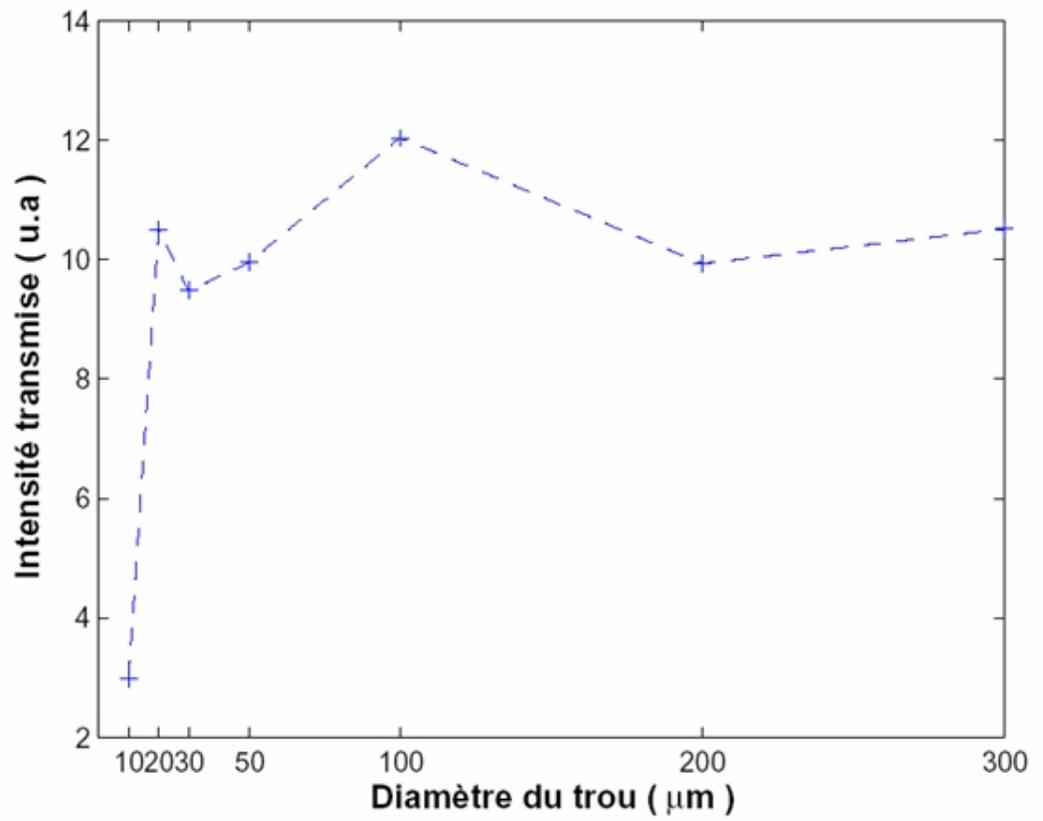


FIG. 2.4.2: Mesure de la taille du spot par mesure de l'intensité transmise à travers des trous calibrés

$$I_{cr\hat{e}te}(2w) = \frac{P_{CW}(2w) T}{S_{spot}(2w) \tau} \approx 3,03 \text{ PW/cm}^2$$

$$I_{continu}(w) = \frac{P_{CW}(w)}{S_{spot}(w)} \approx 15,9 \text{ kW/cm}^2$$

$$I_{continu}(2w) = \frac{P_{CW}(2w)}{S_{spot}(w)} \approx 636,3 \text{ kW/cm}^2$$

On peut constater que l'intensité de l'infrarouge est trois ordres de grandeurs au dessus de l'intensité de la seconde harmonique pour les conditions expérimentales décrites par Kikatoa et al. [16]. Ceci est cohérent avec le fait que l'absorption à trois photons est moins probable que l'absorption à deux photons. Il est donc probable qu'une atténuation soit nécessaire pour atteindre ce ratio d'intensité des faisceaux d'écriture pour équilibrer les deux processus concurrents d'absorptions multiphotoniques. L'utilisation de polariseurs massifs dans le montage interférométrique pour ajuster le ratio entre les faisceaux d'écriture est à proscrire car la teinte plate est très difficile à trouver dans ces conditions. Il faut procéder en introduisant des atténuateurs par puissance de 10 jusqu'à trouver le bon ordre de grandeur du ratio. Comme les intensités incidentes à  $w$  et  $2w$  sont dans un rapport 40 en tenant compte

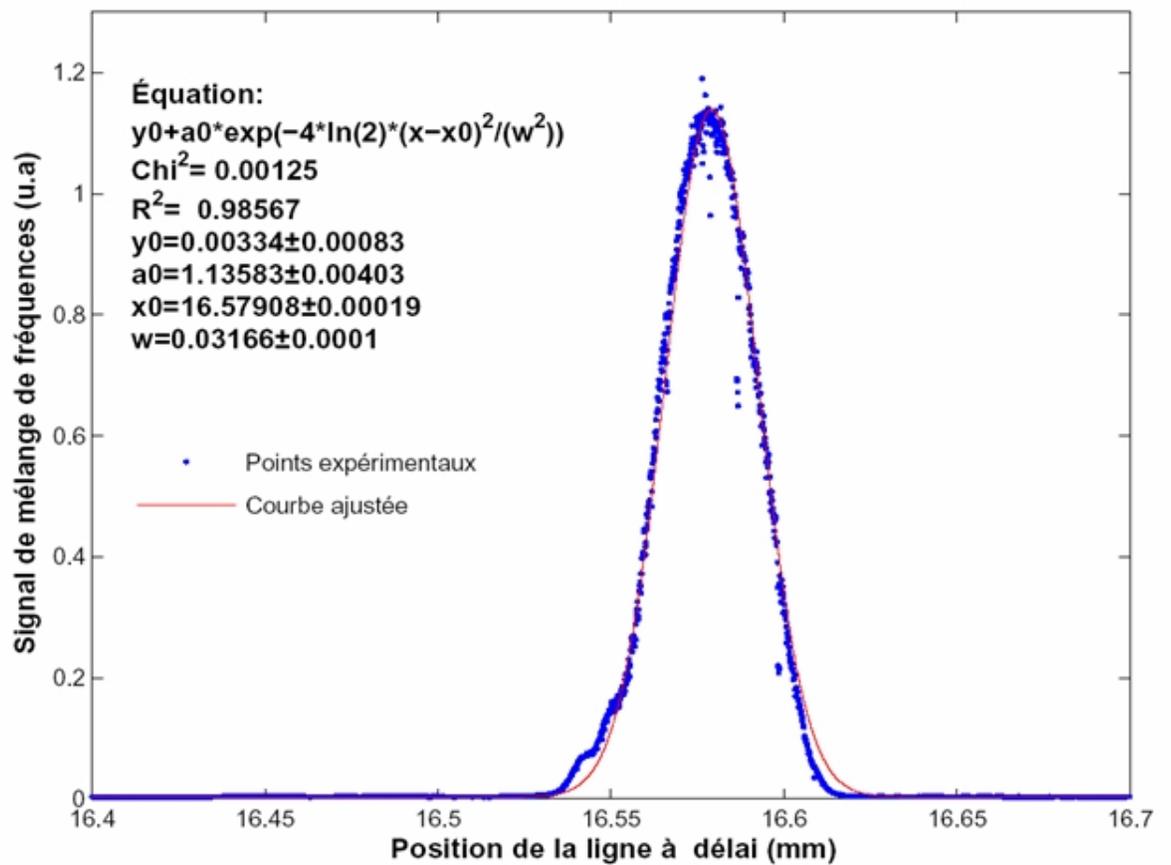


FIG. 2.4.3: Mesure de la durée moyenne de deux impulsions par intercorrélation dans un cristal non-linéaire

de la surface divisée par quatre pour la seconde harmonique et du facteur 10 entre les puissances mesurées au point focal, l'atténuation à utiliser serait de  $\frac{1}{40000}$ . On cherche à déterminer les caractéristiques du faisceau gaussien objet (avant la lentille de focalisation) (Fig. 2.6.1) pour en déduire les caractéristiques du faisceau image (derrière la lentille de focalisation) (Fig. 2.6.1) à l'aide des formules de conjugaison des points de pincement d'un faisceau gaussien traversant une lentille mince. La relation de grandissement est :

$$G = \left( \frac{w_0}{w'_0} \right)^2 = \frac{1}{m^2} = \left( 1 - \frac{s}{f'} \right)^2 + \left( \frac{z_R}{f'} \right)^2$$

, où  $s$  est la distance objet ( $s > 0$ ),  $f'$  la focale de la lentille convergente, et  $z_R$  la distance de Rayleigh du faisceau objet.

Le diamètre du faisceau mesuré à  $s = 3 \text{ m}$  permet de connaître la demi-divergence du faisceau et d'en déduire les caractéristiques du faisceau gaussien objet :

$$\Delta\theta_{\frac{1}{2}} = \frac{\lambda}{\pi w_0} = \frac{D}{2d} \approx 1,6 \text{ mrad}$$

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi \Delta\theta_{\frac{1}{2}}} \approx 0,25 \text{ mm}$$

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \approx 15 \text{ cm}$$

Les distances de Rayleigh objet et image sont reliées par la relation :

$$z_{R'} = m^2 z_R \approx \frac{z_R}{1336} \approx 0,1 \text{ mm}$$

La distance de Rayleigh image permet d'avoir une estimation de la profondeur de foyer sur les échantillons. On sait ainsi qu'il faut faire la mise au point sur la couche de molécules avec une précision longitudinale de l'ordre la distance de Rayleigh image. Par conséquent, un positionnement micrométrique est nécessaire pour ajuster la position des échantillons. La divergence du faisceau gaussien image est plus élevée que celle du faisceau objet dans un rapport  $\frac{1}{m} \approx 36$ . Le faisceau image atteint donc le même diamètre après le second point de pincement sur une distance de l'ordre de la dizaine de *cm*. Une optique de collection (lentille convergente de focale 30 mm ) est utilisée pour collecter la totalité du signal, le focaliser à l'entrée de l'obturateur. Le photo-multiplicateur est placée derrière la lentille de collection et l'obturateur à une distance telle que la tache image ait la dimension de la surface active pour réaliser une détection adaptée avec un rapport signal à bruit optimal.

## 2.5 Procédure de recouvrement spatial et temporel des faisceaux d'écriture

On emmène la face avant du cristal non-linéaire à l'aide d'un positionneur trois axes au point focal de l'impulsion infrarouge en visualisant le continuum à l'aide d'une caméra CCD. Le continuum comporte des franges d'interférence qui révèlent la nature cristalline du cristal de BBO. On reconnaît ainsi très nettement les faces avant et arrière du cristal lorsqu'on le déplace longitudinalement. Les franges apparaissent et disparaissent au fur et à mesure que le cristal est traversé. La polarisation au point focal contient les polarisations ordinaires et extraordinaires et les franges observées correspondent à l'interférence entre les deux. Le spot visible est ensuite superposé au spot infrarouge en optimisant le signal de mélange de fréquences jusqu'à saturation de la caméra CCD. Les échantillons sont ensuite amenés au point focal de l'impulsion visible seul pour ne pas orienter avec une mise au point sur la face avant. Le dispositif expérimental comporte des obturateurs manuels dans chaque bras en plus des obturateurs électroniques pour permettre un bon contrôle expérimental. Lorsque cette séquence de recouvrement est exécuté, on obture de manière logiciel les obturateurs électroniques. Les obtu-

rateurs manuels sont ouverts et l'acquisition pour l'orientation optique peut commencer. Comme les impulsions sont séparées spatialement à l'entrée de la cellule car la lentille est achromatique, on doit éviter de leur faire traverser une lame de verre. Dans le cas contraire, la superposition des taches infrarouge et visible sur les échantillons devrait être faite avec la première fenêtre et le cristal à l'intérieur de la cellule ce qui est impossible vue l'encombrement du cristal et la dimension de la cellule. La première fenêtre de la cellule contrôlée en température est donc fabriquée en métal avec un trou pour laisser passer les faisceaux d'écriture sans effet de dispersion.

## **2.6 Montage de suivi en temps réel de l'orientation optique**

Le montage est à peu de choses près le même selon que l'on focalise ou non les impulsions d'écritures. Dans le premier cas, une dérivation de faisceaux à l'aide d'un miroir basculant est prélevé à une distance de 25 à 27 cm de la lentille de focalisation laquelle est placé le plus près possible de la sortie de l'interféromètre. Cette dérivation de faisceaux permet de visualiser des franges à l'aide d'une caméra CCD lors de la procédure de recouvrement

des spots d'écriture. Dans le cas d'impulsions d'écriture non focalisées, les lentilles de collection et de focalisation sont absentes.

Le montage consiste à faire alterner des périodes d'écriture de l'orientation durant lesquelles les impulsions enregistreuses fondamentale et doublée sont superposées sur les échantillons avec des périodes de lecture pendant lesquelles seule la fondamentale est envoyée et le signal de seconde harmonique générée dans la couche détecté à l'aide d'un photo-multiplicateur. Ceci est réalisé au moyen de deux obturateurs (Fig. 2.6.1). Pendant les périodes d'écriture, l'obturateur 2 est fermé pour ne pas éblouir le PM tandis que l'obturateur 1 est ouvert. Pendant les périodes de lecture, l'obturateur 2 est ouvert tandis que l'obturateur 1 est fermé. Comme on s'attend à ce que le signal de seconde harmonique générée dans la couche soit faible (trois ordres de grandeurs en dessous du signal de doublage du cristal de BBO), une détection synchrone est utilisée. Le bras qui contient l'impulsion infrarouge est modulé à l'aide d'un chopper à une fréquence choisie au moment de l'expérience. Un barreau de silicium inséré dans le bras infrarouge permet d'affiner la séparation spectrale des dichroïques. Le résiduel visible dans le bras infrarouge étant modulé par le chopper, il noie le signal de seconde harmonique sans barreau de silicium. Le courant de sortie du photomultiplicateur est en-

voiyé sur l'entrée signal du Lock-in et la référence de fréquence du chopper sur l'entrée correspondante. La sortie du Lock-in est envoyé sur un multimètre interfaçé GPIB.

## **2.7 Description des programmes réalisés**

Différents sous-programmes ont été réalisés pour être utilisés par un expérimentateur. La description de chaque module comprend le nom, l'entrée, la sortie, l'opération effectuée et toute remarque utile.

### **2.7.1 Module lecture**

Lit la sortie d'un multimètre GPIB interfaçable.

entrée : aucune.

sortie : nombre sur 8 digits.

remarque : la lecture est lente.

### **2.7.2 Module sequence**

Décrit un cycle d'ouverture fermeture des obturateurs avec lecture au moment opportun du multimètre GPIB et moyennage sur un nombre de

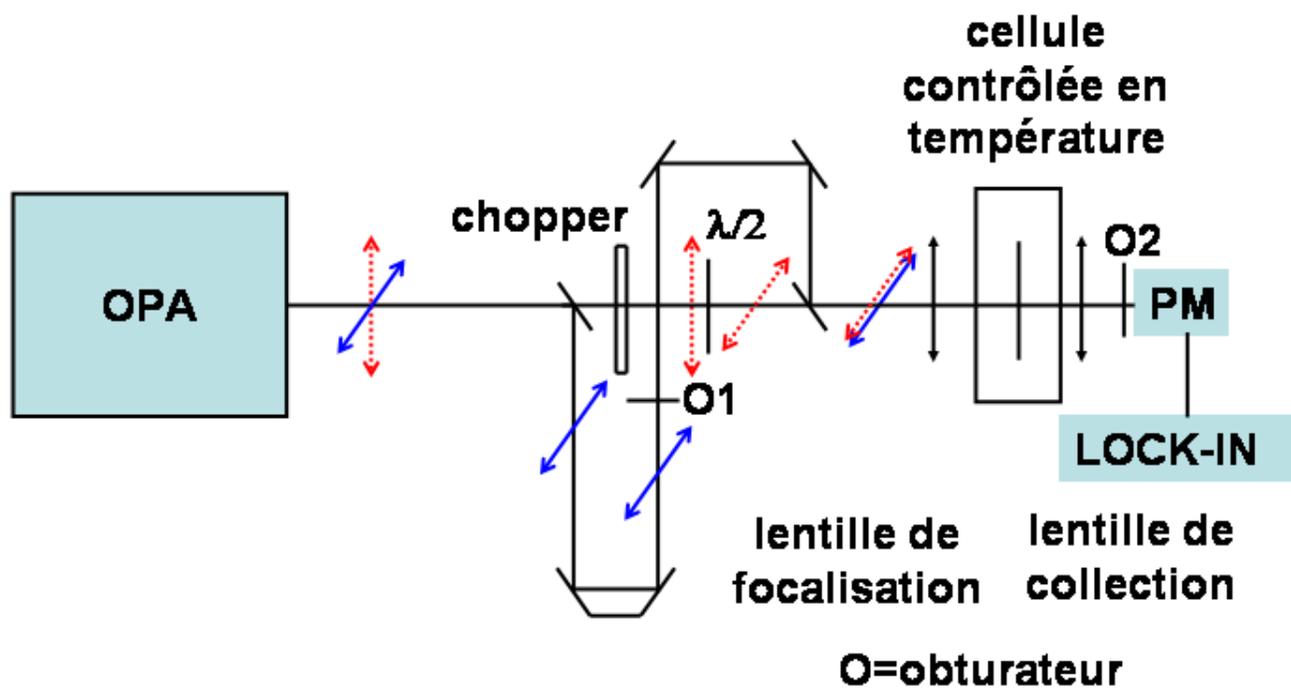


FIG. 2.6.1: Montage de lecture de l'ordre induit par mesure du signal de seconde harmonique

coups spécifiés

entrée : Délai entre les périodes de lecture (scalaire), nombre de coups sur lesquels le signal est moyenné, multiplicateur du délai (ms).

sortie : signal et bruit obtenue par la moyenne et l'écart type.

remarque : vu la lenteur du multimètre GPIB, il faut maintenir le moyennage sur le nombre de coups à 1 pour ne pas induire une dérive trop excessive de l'horloge. Le traitement de signal est ainsi confié au Lock-in plus performant.

### **2.7.3 Module moutonaverage**

Balaye de manière séquentielle la ligne à délai entre les positions initiale et finale avec un pas spécifié en unités d'encodeur en effectuant à chaque position une lecture de la valeur affichée par le multimètre GPIB moyennée sur un nombre de coups paramétrable. Un fichier de mesure est généré.

entrée : position initiale, position finale, pas, nombre de coups, indice de sauvegarde.

sortie : fichier de mesure.

remarque : ne pas dépasser la course de la ligne à délai pour ne pas la briser ( $\pm 25$  mm).

#### **2.7.4 Module state1**

Place les deux obturateurs dans l'état 1 : obturateur OPM=O2 fermé, obturateur OVIS=O1 ouvert.

#### **2.7.5 Module state2**

Place les deux obturateurs dans l'état 2 : obturateur OPM=O2 fermé, obturateur OVIS=O1 fermé.

#### **2.7.6 Module state3**

Place les deux obturateurs dans l'état 3 : obturateur OPM=O2 ouvert, obturateur OVIS=O1 ouvert.

#### **2.7.7 Module state4**

Place les deux obturateurs dans l'état 4 : obturateur OPM=O2 ouvert, obturateur OVIS=O1 fermé.

#### **2.7.8 Programme principal**

Contrôle de manière séquentielle les obturateurs pour suivre l'évolution du signal de seconde harmonique avec enregistrement des données.

entrée : délai entre les mesures (scalaire), durée de mesure et délai entre les mesures (scalaires), unité de temps commune à la durée et au délai (choix parmi seconde, minute, heure, jour à l'aide d'un menu déroulant), nombre de coups utilisés pour le moyennage (à laisser à 1 pour ne pas induire de dérive de l'horloge).

sortie : fichier de mesure.

remarque : une légère temporisation de quelques ms peut être utile entre l'ouverture du PM qui précède la lecture et l'opération de lecture du signal. Elle est probablement réalisée par la lenteur du multimètre GPIB dans ce cas-ci.

## **Chapitre 3**

# **Mise en oeuvre de l'orientation optique dans le régime nanoseconde**

### **3.1 Mise en évidence expérimentale du ré- seau inscrit dans le régime nanoseconde**

Un interféromètre de Mach Zender a été monté dans le laboratoire de Patrick Ayotte (Fig. 3.1.1). Il comporte deux bras infrarouge et visible avec

dans chacun une lame demi-onde suivie d'un polariseur mince. Les lames demi-ondes et les polariseurs sont adaptés aux longueurs d'onde fondamentale et doublée du YAG. Les deux lames demi-onde permettent d'ajuster le ratio d'intensité entre les deux couleurs infrarouges et visible et de contrôler l'intensité de la seconde harmonique qui peut provoquer de la photo-ablation. À la sortie de l'interféromètre, les deux impulsions issues du système YAG doublée ont des polarisations parallèles.

Dans un premier temps, l'interféromètre a été monté en s'assurant que les deux faisceaux de chaque couleur soient le plus rigoureusement possible coaxiaux. Cette configuration correspond à quelques franges dans le champ. Un petit trou en métal d'environ 4 mm a été centré sur le trajet du faisceau. Les lamelles de microscope sur lesquelles sont déposées les molécules sont tenues à l'aide d'une pince de bureau, elle même montée sur un contrôle deux axes pour pouvoir tirer à différentes hauteurs et différentes positions latérales d'une même lamelle. Ceci permet d'avoir sur la même lamelle des tirs effectués dans différentes conditions (exposition à l'une ou l'autre des couleurs, exposition aux deux couleurs simultanément, influence du ratio, du temps d'exposition). On s'est aperçu qu'après un temps de l'ordre de 8 mn, les molécules sont complètement photoablatées. La couleur rouge caractéris-

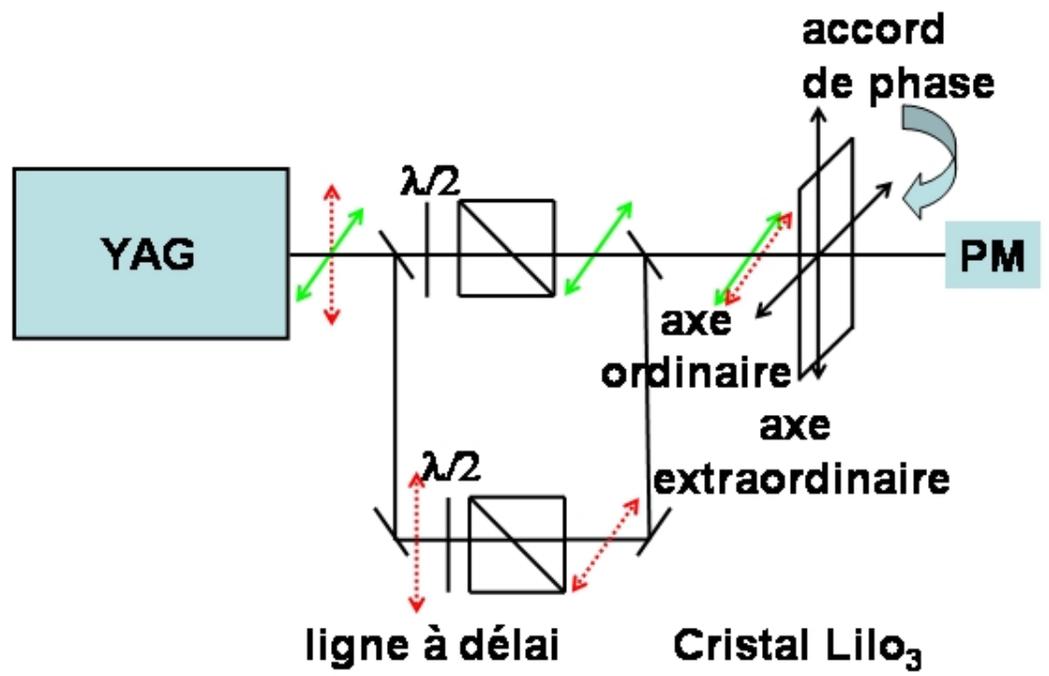


FIG. 3.1.1: Interféromètre de Mach-zender

tique des polymères n'était plus visible au microscope sur la zone exposée. Aussi, nous avons réduit le temps d'orientation. Un échantillon a été exposé en différentes zones de 4 mm à la couleur infrarouge seule, à la couleur verte seule, et à la superposition des deux avec un ratio variable en tournant la lame demi-onde. Le temps d'exposition était de 3 mn. Après analyse de l'échantillon, le spot sur lequel seule la couleur infrarouge est envoyée ne présente rien de caractéristique. Le spot sur lequel seule la couleur verte est envoyée comporte des franges visibles à l'oeil. Les spots exposés aux deux couleurs pour différents ratio présentent des franges toujours visibles indépendamment du ratio. Les franges étaient toujours nettement plus resserrées pour les zones exposées aux deux couleurs comparées à celles exposées au vert seul. On pouvait donc conclure qu'il y avait un effet dû à la superposition des deux couleurs. Une première tentative de diffraction d'un Hélium-Néon par la couche de molécules se solda par un résultat infructueux. En inclinant la séparatrice de sortie du Mach-Zender, on fit en sorte que les deux faisceaux de chaque couleur soient superposés tout juste à la sortie de l'interféromètre, mais séparés spatialement de quelques cm à une distance de 50 cm du miroir de sortie. Trois spots ont été exposés dans ces nouvelles conditions à la couleur verte seule, à la couleur infrarouge seule, et à la superposition des deux,

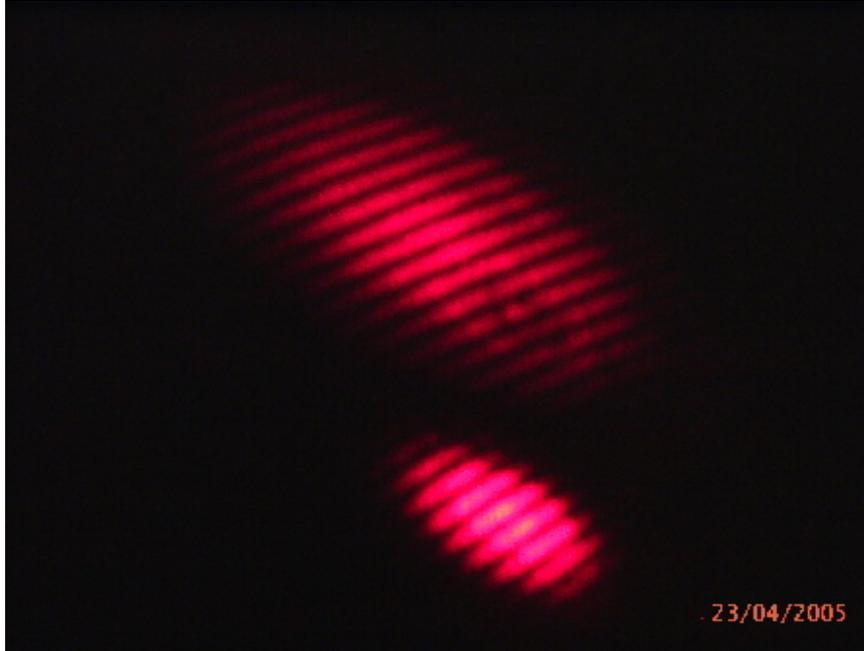


FIG. 3.1.2: Mise en évidence du réseau inscrit par observation de deux ordres modulés par la diffraction

et ceci sur la même lamelle. La figure de diffraction des trois zones exposées obtenue à l'aide d'un Hélium-Néon ne donne des ordres d'interférence autre que l'ordre zéro uniquement pour la zone exposée à la superposition des deux couleurs (Fig. 3.1.2).

## 3.2 Analyse physique de la figure de diffraction

Le patron de diffraction obtenu correspond à deux ordres d'interférence modulés par des franges à l'intérieur de chaque ordre. Si on considère un réseau infini de fentes, les ordres d'interférences constructives correspondent à des différences de chemin optique multiples de la longueur d'onde. La largeur angulaire de chaque ordre est inversement proportionnel à l'espacement entre les fentes. Il n'y a pas de franges à l'intérieur de chaque ordre pour des fentes infiniment fine. Si la largeur des fentes augmente tout en restant voisine de la longueur d'onde, les effets de diffraction apparaissent et modulent les différents ordres. En conclusion, on identifie clairement les deux tâches comme deux ordres d'interférences constructives du réseau inscrit dans le matériau et les franges à l'intérieur de chaque tâche correspondent à la diffraction de l'He-Ne par le réseau dont le pas est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde 632 nm. Ceci est confirmé par un angle de l'ordre du radian entre les deux faisceaux d'écriture. Les deux ordres observés correspondent aux deux fréquences spatiales qui permettent d'écrire le réseau d'indice.

### 3.3 Observations expérimentales complémentaires

Pour détecter le signal de seconde harmonique générée dans la couche, on a dans un premier temps utilisé un schéma de détection identique à celui du montage femtoseconde. Pour vérifier que les différents éléments de la détection synchrone fonctionnaient correctement, on a commencé par détecter le signal d'un Hélium Néon au photomultiplicateur. Le signal optique de l'He-Ne est ensuite atténué jusqu'à cent fois en dessous du niveau de bruit ambiant. Le Lock-in parvient parfaitement à extraire le signal noyé dans le bruit. En revanche, la détection synchrone du signal visible issu du YAG ne fonctionne pas. Le signal est fluctuant et la moyenne sur un grand nombre de coup oscille au cours du temps. On peut mettre en relation cette oscillation avec l'effet stroboscopique entre la fréquence de répétition du Yag et la fréquence de modulation du chopper de la détection synchrone. Une suppression de cette oscillation est peut être possible en verrouillant la fréquence du chopper à un multiple de la fréquence de répétition du YAG. Le Mach-Zender a été ensuite remonté en configuration colinéaire et le résiduel du bras infrarouge servait à positionner le photomultiplicateur de manière optimale. Le

réseau inscrit ayant des franges écartées, il n'y pas d'effet de diffraction du signal de seconde harmonique par la couche de molécules après orientation et on s'attend à détecter le signal doublé dans la même direction que le faisceau infrarouge. Le même trou en métal a été positionné entre la sortie du Mach-Zender et le photomultiplicateur puis centré sur le résiduel. La lame demi-onde du bras visible a été tournée pour minimiser le signal transmis par le polariseur pour éviter de la photo-ablation. Après tirs simultanés sur la couche, il n'apparaissait rien sur la couche de molécules au bout de 10 mn. On a légèrement augmenté le signal transmis par la lame demi-onde pour observer un effet notable au bout de 10 min. Une texture blanche apparaissait alors sur la couche de molécules lorsqu'on l'éclairait par de la lumière blanche non polarisée. Cette texture peut confirmer la réalisation d'une orientation optique. La lumière blanche non polarisée est une combinaison de différentes polarisations ayant différentes couleurs. On peut la représenter par une sphère blanche. Chaque point de la surface de la sphère représente une direction de polarisation et la couleur de la surface est la couleur apparente qui dépend de la composition en longueurs d'ondes. Si on éclaire un échantillon isotrope, on supprime toutes les directions de polarisations dont la couleur est dans la bande d'absorption de la couche. Comme il existe toujours des molécules

orientées selon toutes les directions de polarisation qui constituent la lumière blanche, toutes les directions sont absorbées selon la bande d'absorption des molécules. La couche apparaît colorée. Ceci revient à soustraire une sphère complémentaire de la couleur orange à une sphère blanche. On obtient une sphère orange. S'il existe une direction privilégiée d'orientation, une seule direction de polarisation est supprimée selon la bande d'absorption et toutes les autres polarisations restent disponibles avec leur couleurs initiales. La couche apparaît blanche. Ceci revient à soustraire deux points de couleurs complémentaire à l'orange à la sphère blanche. La sphère reste globalement blanche avec une anomalie en seulement deux points.

### **3.4 Comparaison entre signal de seconde harmonique avant et après orientation optique**

Les premières mesures ont été effectuées à la main. Une première lecture à l'oscilloscope après moyennage sur 1000 coups permettait de repérer le niveau de seconde harmonique avant orientation optique. On vérifiait éga-

lement que des moyennes sur mille 1000 de séries différentes donnaient le même niveau de signal après stabilisation en puissance du laser. Les échantillons étaient ensuite exposés à la superposition d'impulsions infrarouge et doublée pendant 10 mn. On relevait ensuite le niveau de seconde harmonique après orientation. Une augmentation de l'ordre du pourcent était observée.

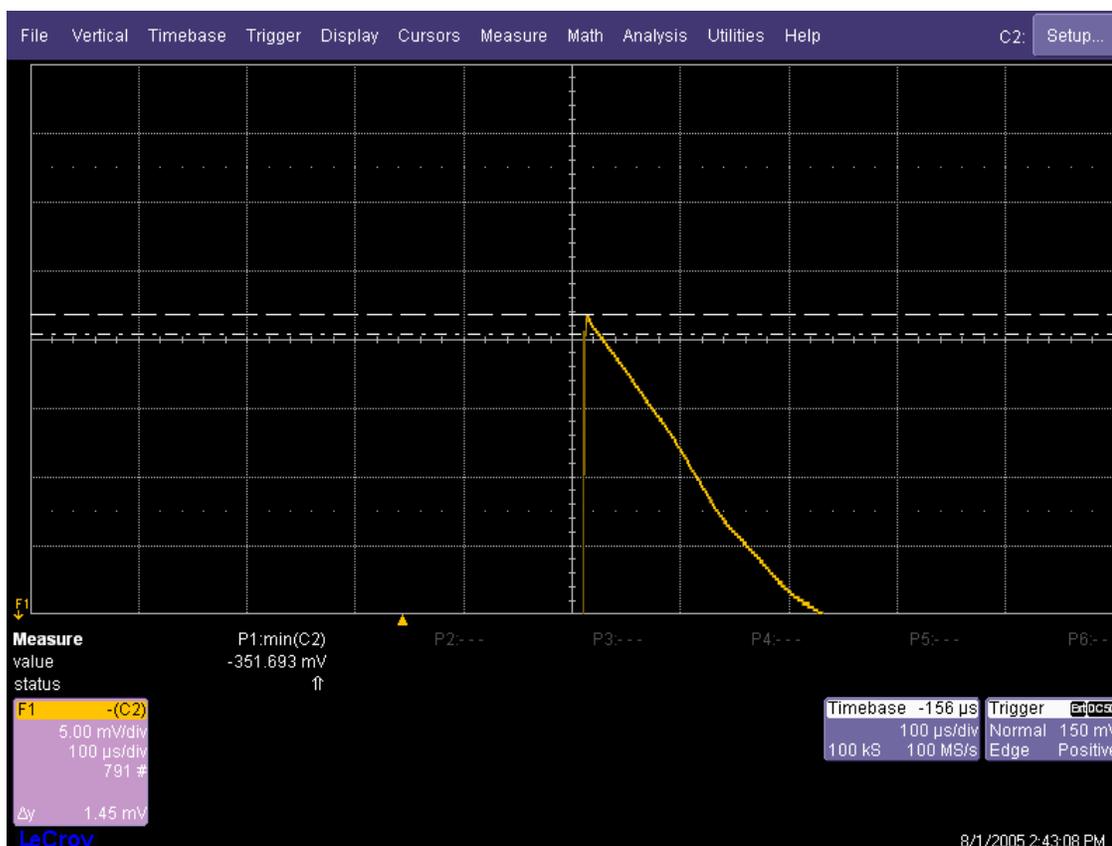


FIG. 3.4.1: Niveau de signal de seconde harmonique avant (pointillés mixtes) et après orientation optique (pointillés simples)

L'expérience a ensuite été automatisée avec un système d'ouverture fermeture d'obturateurs. L'utilisateur peut spécifier le temps d'orientation total, le nombre de mesure, et le nombre de coups à utiliser pour le moyennage sur chaque lecture.

### **3.5 Conclusion**

Le modèle d'orientation optique en configuration femtoseconde permet une bonne compréhension du phénomène que l'on cherche à observer et fournit plusieurs indications sur la configuration expérimentale du montage et le protocole qui lui est associé dans le cas focalisé et non focalisé. Des programmes d'acquisition ont été développés et documentés pour permettre de mettre en évidence le signal de seconde harmonique générée dans la couche. Le ratio d'équilibrage entre les deux phénomènes concurrents d'absorption à deux et trois photons est à chercher par puissance croissante de dix. La difficulté de l'expérience n'a pas permis de mettre en évidence le phénomène. Dans le régime nanoseconde, une mise en évidence expérimentale du réseau inscrit dans le matériau par interférence des deux champs a été obtenue, ainsi qu'une mise en évidence d'un effet d'orientation optique.

# Annexe 1 : accord de phase

## Cas du mélange de fréquence

On considère un matériau non-linéaire dans laquelle se recouvre une onde à  $w_1$  et une onde à  $w_2$ . Les deux ondes sont mélangées par un processus non-linéaire et génèrent localement en chaque point du volume du matériau une onde à la fréquence  $w_3 = w_1 + w_2$ . En chaque point du volume, la phase à l'émission du mélange est commandée à la fois par la phase des ondes à  $w_1$  et  $w_2$ . Le signal de mélange de fréquences observé à la sortie du matériau est de la forme :

$$I(w_1 + w_2) \propto \left| \int \exp(i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_{1+2}) \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \right|^2 \quad (3.5.1)$$

, où  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  sont les vecteurs d'ondes (à l'intérieur du matériau) des fréquences mélangées et  $\vec{k}_{1+2}$  le vecteur d'onde de la somme de fréquences. Cette dernière équation signifie que la contribution au mélange de fréquences est intégrée sur le volume en tenant compte de la phase à l'émission et du déphasage à la propagation. Cette intégrale d'un terme de phase oscillant ne peut avoir une valeur non nulle sur un volume que si la dépendance spatiale

de la phase est nulle :

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_{3=1+2} = \vec{0} \quad (3.5.2)$$

Ceci revient à assurer la conservation de l'impulsion  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  des photons. Les directions de  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  sont imposées par la réfraction dans le matériau des vecteurs d'ondes externes. Pour une orientation bien choisie du cristal, la conservation de l'impulsion et de l'énergie des photons peuvent être vérifiées simultanément. C'est la configuration d'accord de phase. Le logiciel SNLO [17] possède une table de données qui donne la dépendance spectrale des indices ordinaire et extraordinaire pour différents cristaux à l'aide de leurs jeux propres de coefficients de Sellmeier. Pour expliciter le calcul effectué par SNLO, on peut utiliser les indices qu'il génère pour le cristal de BBO :  $n_o(1310 \text{ nm}) = 1,650$  ,  $n_o(655 \text{ nm}) = 1,666$  ,  $n_e(436,7 \text{ nm}) = 1,661$  ,  $n_e(1310 \text{ nm}) = 1,616$  ,  $n_e(655 \text{ nm}) = 1,600$ .

L'équation de l'ellipsoïde des vitesses de phase est :

$$\frac{x^2}{\frac{c^2}{n_o^2}} + \frac{y^2}{\frac{c^2}{n_e^2}} + \frac{z^2}{\frac{c^2}{n_o^2}} = \frac{1}{n^2(x,y,z)} \quad (3.5.3)$$

, où  $x, y, z$ , correspondent aux cosinus directeurs du vecteur d'onde dans la base constituée par les directions ordinaires, extraordinaires et l'axe propre

du cristal et  $n(x, y, z)$  l'indice de phase vue par ce même vecteur d'onde. L'axe extraordinaire joue un rôle particulier dans l'équation de l'ellipsoïde des indices, ce qui est vérifié expérimentalement puisque la rotation du cristal de BBO autour de cet axe pour une polarisation d'entrée ordinaire pour les deux ondes mélangées est sans effet sur l'accord de phase.

Pour une onde incidente de polarisation ordinaire, le vecteur d'onde est selon la direction :

$$\vec{u} = (x, y, z) = (0, \sin(r), \cos(r)) \quad (3.5.4)$$

Les directions des vecteurs d'ondes refractés sont données par la construction de Huygens pour l'ellipsoïde des vitesses de phase dans le plan d'onde ordinaire :

$$\sin(\theta) = \frac{1}{n(0, \sin(r), \cos(r))} \sin(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n_{ei}^2 \sin^2(r_i) + n_{oi}^2 \cos^2(r_i)}} \sin(r_i) \quad (3.5.5)$$

, où  $\theta$  est l'angle d'incidence par rapport à la direction de propagation,  $r_i$ ,  $n_{oi}$ ,  $n_{ei}$ , l'angle de réfraction et les indices ordinaire et extraordinaire de l'onde  $i$ .

Les vecteurs d'ondes réfractés pour les deux ondes mélangées sont :

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1} n_o(w_1) (\cos(r_1)\vec{x} + \sin(r_1)\vec{z}) \quad (3.5.6)$$

$$\vec{k}_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2} n_o(w_2) (\cos(r_2)\vec{x} + \sin(r_2)\vec{z}) \quad (3.5.7)$$

La conservation de l'énergie et de l'impulsion sont vérifiées si :

$$|\vec{k}_1 + \vec{k}_2| = |\vec{k}_3| = \frac{2\pi}{\lambda_3} n_e(w_3) \quad (3.5.8)$$

$$\frac{n_e(w_3)}{\lambda_3} = \sqrt{\left(\frac{n_o(w_1)}{\lambda_1} \cos(r_1) + \frac{n_o(w_2)}{\lambda_2} \cos(r_2)\right)^2 + \left(\frac{n_o(w_1)}{\lambda_1} \sin(r_1) + \frac{n_o(w_2)}{\lambda_2} \sin(r_2)\right)^2} \quad (3.5.9)$$

, où  $\lambda_1 = 1310 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 655 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = n_{e3} \frac{\frac{\lambda_1}{n_{o1}} \frac{\lambda_2}{n_{o2}}}{\frac{\lambda_1}{n_{o1}} + \frac{\lambda_2}{n_{o2}}}$ .

La longueur d'onde du mélange est effectivement déterminée par la conservation de l'énergie des photons dans le matériau en tenant compte des longueurs d'onde vues dans le milieu.

Lorsqu'on trace  $|\vec{k}_1 + \vec{k}_2| - |\vec{k}_3|$  en fonction de l'angle d'incidence, on trouve que l'angle d'attaque  $\theta \approx 26^\circ$  réalise l'accord de phase pour le mélange de fréquences (Fig. 3.5.1).

## Cas de la génération de seconde harmonique

Dans le cas de la génération de seconde harmonique, la conservation de l'impulsion est réalisée lorsque :

$$\vec{k}(w) + \vec{k}(w) = 2\vec{k}(w) = \vec{k}(2w) \quad (3.5.10)$$

La conservation de l'impulsion a pour conséquence que l'onde fondamentale et l'onde doublée ont des vecteurs d'ondes parallèles et que la direction de propagation des photons est inchangée à la traversée du cristal pour le vecteur d'onde. Le rayon (direction de propagation du vecteur de Pointyng) est dévié mais les vecteurs d'ondes sont inchangées. Les angles  $\theta$  et  $r$  sont identiques dans le cas dégénéré. Dans le cas non dégénéré, il y a un degré de liberté supplémentaire et l'impulsion à deux photons peut être conservé avec réfraction des vecteurs d'ondes.

L'égalité des normes des impulsions échangées impose :

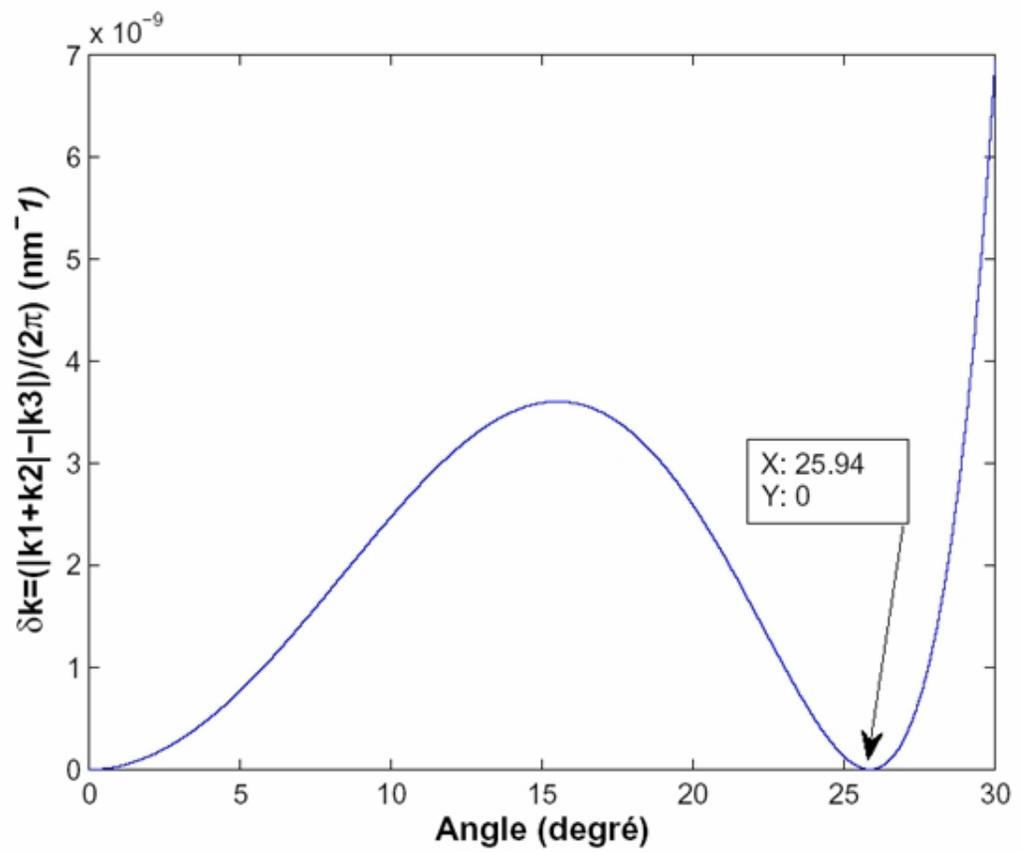


FIG. 3.5.1: Détermination de l'angle d'accord de phase pour le mélange de fréquences par conservation de l'impulsion et de l'énergie

$$\frac{2n(w)w}{c} = \frac{n(2w)2w}{c} \quad (3.5.11)$$

$$n(w) = n(2w) \quad (3.5.12)$$

La conservation de l'énergie dans le matériau est alors automatique puisque :

$$\frac{n(w)}{\lambda} + \frac{n(w)}{\lambda} = \frac{2n(w)}{\lambda} = \frac{n(2w)}{\frac{\lambda}{2}} \quad (3.5.13)$$

La génération de seconde harmonique est un cas dégénéré dans lequel la conservation de l'impulsion implique la conservation de l'énergie. Il suffit donc d'égaliser les indices vues par les ondes fondamentales et doublées dans une direction commune pour conserver l'impulsion.

Dans le cas d'une onde fondamentale 1 de polarisation ordinaire et dont le vecteur d'onde est contenu dans le plan extraordinaire :

$$\vec{u} = (x, y, z) = (0, \sin(r), \cos(r)) \quad (3.5.14)$$

L'équation de l'ellipsoïde des indices est :

$$n_{e1}^2 \sin(r)^2 + n_{o1}^2 \cos(r)^2 = n^2(x, y, z) \quad (3.5.15)$$

L'onde de seconde harmonique 2 est extraordinaire et se propage dans la même direction que l'onde fondamentale par conservation de l'impulsion dans le cas dégénéré. Il lui correspond donc l'ellipsoïde des indices :

$$n_{e2}^2 \sin(r)^2 + n_{o2}^2 \cos(r)^2 = n^2(x, y, z) \quad (3.5.16)$$

Ces deux dernières équations correspondent à deux ellipsoïdes distincts pour la fondamentale et la seconde harmonique. Les ellipsoïdes se coupent pour une valeur particulière de l'angle de réfraction  $r$  qui réalise l'accord des indices. En utilisant les valeurs  $n_e(1310 \text{ nm}) = 1,620$  ,  $n_e(655 \text{ nm}) = 1,586$  ,  $n_o(1310 \text{ nm}) = 1,650$  ,  $n_o(655 \text{ nm}) = 1,666$  , on peut tracer sur une même courbe l'indice effectif vue par la seconde harmonique et la fondamentale en fonction de l'angle d'incidence de réfraction. L'intersection correspond à l'angle d'accord de phase pour la seconde harmonique par accord des indices.

La distance angulaire trouvée entre la position du mélange de fréquences et la position de doublage est effectivement de  $9^\circ$ , comparativement à  $8,6^\circ$

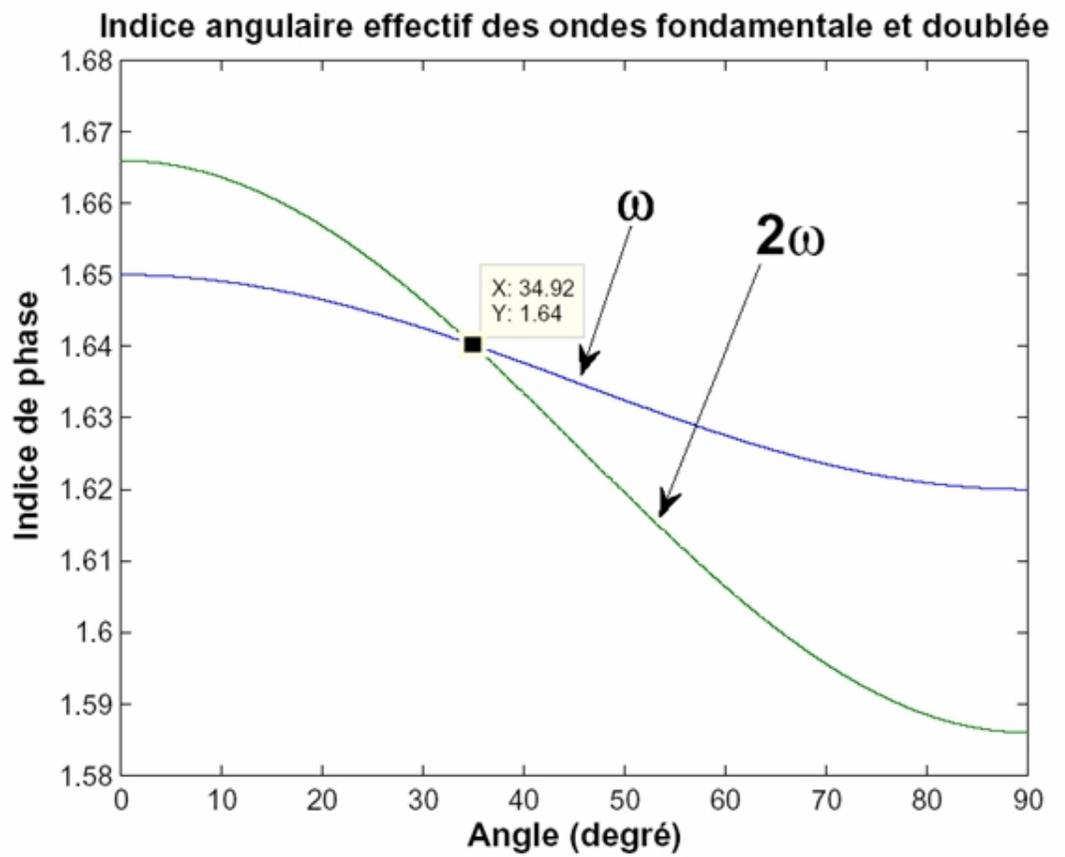


FIG. 3.5.2: Accord de phase pour la génération de seconde harmonique par accord des indices

grossièrement estimée en multipliant l'angle interne trouvée par SNLO par l'indice ordinaire de BBO.



# Bibliographie

- [1] F. Charra, F. Kajzar, J.-M. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart, *Opt. Lett.* 18 (1993) 941
- [2] U. Österberg, W. Margulis, *Opt. Lett.* 7, 310 (1982)
- [3] R. H Stolen, H. W. K. Tom, *Opt. Lett.* 12, 585 (1987)
- [4] B. Ya. Zel'dovich, Yu. E. Kapitskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 51, 389 (1990) [*JETP Lett.* 51, 441 (1990)]
- [5] F. Charra, F. Devaux, J.-M. Nunzi, P. Raimond, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2440 (1992)
- [6] S. Bidault, J. Gouya, S. Brasselet, J. Zyss, *Optics Express* 505, Vol 13, No. 2, 2005
- [7] C. Fiorini, F. Charra, J. -M. Nunzi, P. Raimond, *J. Opt. Soc. Am. B* 14, 1984 (1997)

- [8] F. Charra, F. Devaux, J.-M. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart, *Opt. Lett.* 18, 941 (1993)
- [9] F. Charra, F. Devaux, J.-M. Nunzi, P. Raimond, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2440 (1992)
- [10] J. Si, J. Qiu, K. Hirao, Controlling the non centrosymmetry of azodye-doped polymers by non resonant dual-frequency coherent excitation, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 24 (2000)
- [11] W. H. Herman, L. M. Hayden, Maker fringes revisited : second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 12, No. 3, March 1995
- [12] J.-M. Nunzi, C. Fiorinni, A.C Etilé, F.Kajzar, All optical poling in polymers : dynamical aspects and perspectives, *Pure Appl. Opt* 7(1998) 141-150S
- [13] S. Bauer, Poled Polymers for Sensors and Photonics Applications *J. App. Phys.* 80 (10), 15 Nov 1996, 5531
- [14] L. Tarassov, *Physique des processus dans les générateurs de rayonnement optique cohérent*, Editions MIR, Moscou, 1981
- [15] P. W. Miloni et J.H. Eberly, *Lasers*, John Wiley & Sons, New York, 1988

- [16] K. Kitaoka , Optical poling of Azo-dye-doped thin films using an ultra-short pulse laser, Applied Physics Letters, 75, 2, 1999
- [17] SNLO non linear optics code available from A. V. Smith, Sandia National laboratories, Albuquerque, NM 87185-1423