

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY- SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En **PHYSIQUE**

Option : Physique des matériaux

Par

M^r Belfodil Mohammed

Sur le thème

**Contribution à l'étude des propriétés
d'optique non linéaire dans le ZnGeP₂**

Soutenu le 16/06/2014 devant la commission d'examen:

M ^r LASRI Boumediene	Professeur	(U. Saïda)	Président
M ^r ELKEURTI Mohammed	Maître de Conférences «A »	(U. Saïda)	Examinateur
M ^{elle} KHELFAOUI Fraiha	Maitre Assistante «B »	(U. Saïda)	Examinatrice
M ^r OUAHRANI Tarik	Maître de Conférences «A »	(EPST-Tlemcen)	Encadreur

Année Universitaire 2013 - 2014

Dédicace

*Je dédie ce mémoire particulièrement à mes yeux, mes chers parents, mon
père Ahmed*

Belfodil, et ma chère mère Fadéla Brani, que Dieu les garde.

Je le dédie également à mes frères et sœurs et leurs petites familles,

Barka, Djedea, Kawtar, Mohamed

Abdelkarim, Hajja, Chahrazed, Zakaria

Lakhdar,

Djilali, Zohra, Hanene, Mohamed, Youcef, Sara

Ahmed, mebaraka, Amine, Imane, Djamel,

Shiman, Maghnia, Sofiane, daoud,

Samir, Houria, (rayane)

Abderahmane et Karima et leurs enfants

Habib et Nabila et leurs enfants

Mon oncle Mohamed et sa famille

Mon oncle Djilali et sa famille

Djeloul, Zohra et leurs enfants

M'hamed Houria et leurs enfants

Miloud et sa famille

Hanou, Mohamed So, Redouane Tarek, Mohamed, Kamel,

à mes chers amis Abdelghani R, Noureddine M, Omar M,

Maamar O, Mohamed B, Messaoud J, Ahmed B,

Allou A, Snoussi Amine, Abderrahmane J, Zwawi A, Bouhana K,

Houria K, Fatima L, et Zahra à benisaf.

Je le dédie, à tout qui m'ont soutenu et m'ont souhaité la réussite, je

vous aime tous...

Remerciements

Louange à Allah, Seigneur de l'univers de m'avoir tracé un chemin captivant et m'avoir aidé à franchir d'autres dimensions pleines de magie et de beauté, ceux de la physique.

J'exprime ma gratitude, ma reconnaissance et mes profonds respects, tout d'abord à mon encadreur M^r Tarik Ouahrani Maître de Conférences «A» à (E.P.S.T. Nemcen), de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. De ces indications, ces conseils, et de m'avoir soutenu par son savoir et sa compétence.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à M^r Boumediene Lasri, Professeur à l'Université de Saida, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, pour sa générosité, sa noblesse et sa modestie.

Je tiens à lui exprimer ma gratitude à M^r Mohammed Elkeurti, Maître de Conférences «A» à l'Université de Saida. Mes reconnaissances à M^{lle} Fraïha Khalfouci Maître Assistante «B» à l'université de Saida mon encadreur en Licence, pour son soutien, sa générosité, son aide et sa modestie, et de m'avoir fait rencontrer M^r Lasri, qui, à son tour m'a fait rencontrer M^r Ouahrani. mes plus sincères remerciements et gratitude à mes enseignants en Master :

M^r Souidi, M^r A. Amara, M^r M. Lemouli, M^r A. Boudali, M^r A. Djaafri, M^r J. Djaafri, M^r M. Rachdi, M^r S. Kouidri, M^r A. Abada, M^r J. Sahabi, M^r L. Hamada, M^r A. Sedeki, M^{me} Nbenkhaled,

M^{me} Mekkaoui, M^{lle} Dine.

Mes sincères remerciements et gratitude et le plus profond respect à tout mes enseignants durant le cycle de graduation, M^r A. Meskine,

M^r J. Labbouri, M^r Idid, M^{me} Baterra, M^{lle} Benmeddah

Le chef de département de physique M^r. Boudali Maître de conférences « A », ainsi son staff administratif

J'adresse mes amitiés à mon cher ami M^r A. Rafai, que je lui adresse toute ma reconnaissance et mes respects pour son encouragement et son soutien permanent. Mes

amis et collègues de la promotion : N. Marbouh, O. Mebkhout, M. Tabti, M.

Ouiss, M. Bouzanda, A. Louacui, A. Benslimane,

A. Maamar, J. Zaidi, A. Nezai, M. Bouazza, S. Belhad

Y. Chami, A. Allou, S. Moussaoui, A. Saada A. Fissaoui, H. Fissaoui, F. Laabani, H. Kada, B. Kadi, Z. Hamhami, et à tout mes amis sans exception.

Et bien sûr un hommage à tout le personnel de la Faculté des sciences et de technologie sans exception.

Grand salut aux femmes de ménage de l'université Tahar Moulay, que je débutais mes belles journées par leurs salut et leurs sourires comme des portes bonheurs, en particulier je les salut profondément.

Table des matières

Introduction générale.....	1
I.1 L'optique non linéaire, historique.....	4
I.2 Les lasers, les oscillateurs paramétriques optiques et leurs applications industrie...7	
I.2.1 les lasers, principe de base et applications.....	7
I.2.2 Agitation thermique.....	9
I.2.3 Pompage.....	10
I.2.4 Système à trois niveaux.....	11
I.2.5 Le laser à Rubis.....	12
I.3 Les oscillateurs paramétriques optique.....	13
I.3.1 Les cristaux opaques.....	14
I.3.2 les cristaux transparents	14
I.4 Génération de la lumière dans un OPO	14
I.5 Les chalcopyrites.....	19
II Introduction à l'optique non-linéaire, approches classique et quantique.....	20
II.1 Introduction.....	20
II.1.1 Spectre électromagnétique.....	20
II.1.2 Equations de Maxwell.....	22
II.1.3 Polarisation et réponse au champ électrique.....	22
II.2 La réponse linéaire au champ électrique.....	24
II.2.1 Susceptibilité électrique.....	25
II.2.2 Evolution de l'oscillateur en fonction du temps.....	26
❖ Oscillateur seul.....	26
❖ Oscillateur soumis à un champ oscillant $E(t)$	27
II.2.3 Origine physique de l'absorption et de l'indice de réfraction dans un milieu Matériel.....	32
II.2.4 De l'indice complexe au coefficient d'absorption et à l'indice réel.....	38

❖ L'indice de réfraction.....	38
❖ Le coefficient d'absorption.....	38
II.2.5 Réponse linéaire de point de vu quantique.....	39
II.3 De l'optique linéaire à l'optique non-linéaire.....	41
II.3.1 Tenseur de susceptibilité non-linéaire.....	44
II.4 La transformation de Fourier.....	46
II.4.1 Des séries de Fourier aux transformées de Fourier.....	46
❖ Série de Fourier pour une fonction périodique réelle.....	46
❖ Série de Fourier pour une fonction périodique complexe.....	46
II.4.2 Des séries aux transformées de Fourier.....	48
II.4.3 Analyse de Fourier d'un signal réel.....	49
❖ Propriétés.....	49
❖ La phase spectrale.....	50
II.4.4 Du champ réel au champ complexe.....	52
II.4.5 Propriétés utiles.....	53
II.5 Propagation en régime linéaire.....	55
II.5.1 Equation de propagation dans l'espace de Fourier.....	55
❖ Equations de Maxwell dans l'espace direct.....	55
❖ équations de Maxwell dans l'espace de Fourier.....	55
❖ Equations de propagation.....	55
II.5.2 Propagation en régime non-linéaire.....	55
❖ Cas de superposition d'ondes monochromatique.....	56
❖ Equation de propagation non-linéaire.....	56
II.6 Effets de l'optique non-linéaire dans des milieux isotropes.....	56
II.6.1 Génération de second harmonique (doublage de fréquence).....	56
❖ Processus non-linéaires du deuxième ordre.....	56
❖ Equation de propagation.....	57
• Cas d'accord de phase.....	57
• Cas sans accord de phase.....	58
❖ Accord de phase par biréfringence.....	58

III. Calcule des propriétés optiques non-linéaires, du composé ZnGeP_2	61
IV. Appendice.....	73
Conclusion et Perspectives.....	82

Table des Figures

Figure I-1 orbitales atomique.....	7
Figure I-3 l'émission stimulée	
Figure I-4 pompage d'électrons afin d'inverser la population.....	9
Figure I-4 système de pompage à 3 niveaux.....	10
Figure I-4 le premier Laser construit en 1960	
Figure I-5 Génération paramétrique du signal	13
Figure I-6 Accord de phase par biréfringence	15
Figure I-7 structure cristalline du.....	18
.	
Figure II-1 Figure II-2 un modèle simplifié de milieu diélectrique.....	24
Figure II-3 une molécule diatomique avant et après l'excitation.....	25
Figure II-4 l'évolution de l'oscillateur	26
Figure II-5 oscillateur soumis à un champ électrique oscillant $E(t)$	28
Figure II-6 représentation du champ et dans le plan complexe.....	29
Figure II-7 représentation de et dans le cas où	30
Figure II-7 représentation de et dans le cas où	30
Figure II-8 la courbe de la partie imaginaire de la susceptibilité	31
Figure II-9 courbe de la partie réelle de la susceptibilité	32
Figure II-10 un élément de volume soumis à un champ électrique	33
Figure II-11 l'onde progressive qui se propage dans le milieu	
Figure II-12 représentation de la polarisation	34
Figure II-12 représentation dans le plan complexe	35
Figure II-13 , : représentation dans le plan complexe $(\omega \neq \omega_0)$	35
Figure II-13 transition du système	40
Figure II-14 transition dans un solide	
Figure II-14 spectre de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption	41
Figure II-15 représentation de la fonction linéaire de P en fonction de E.....	42
Figure II-16 représentation de la fonction non-linéaire de P en fonction de E	
Figure II-17 représentation du champ électrique sinusoïdal incident	43
Figure II-18 reproduction de la fonction polarisation	
Figure II-19 induction d'une polarisation non-linéaire par un champ électrique	44
Figure II-19 représentation des termes du développement limité	45
Figure II-1 les différents effets optique suivant l'ordre de susceptibilité.....	46
Figure II-20 représentation des termes sinusoïdes constituant la série de	
Figure II-21 représentation des six premiers termes de la série de Fourier	48
Figure II-21 représentation d'une fonction non-périodique sur l'espace de Fourier	49
Figure II-22 un signal et sont conjugué par la transformée de Fourier.	
Figure II-23 représentation de la phase spectrale pour deux signaux successifs.....	50
Figure II-24 représentation de la fonction Gaussienne et de son associer	
Figure II-25 représentation d'un signale qui arrive dans le temps	51
Figure II-26 représentation d'un signale qui arrive dans le temps négatif	
Figure II-27 représentation d'un signale qui arrive dans le temps négatif	52

Figure II-28 représentation d'un signal qui arrive dans le temps négatif	
Figure II-29 représentation des transformations de Fourier successives	53
Figure II-30 la première observation de génération de SHG	57
Figure III-1 : Courbes de convergences	62
Figure III-2 : énergies totales	63
Figure III-3 : structure de bande du ZnGeP2 dans l'approximation Ev-GGA.....	65
Figure III-4 : fonction diélectrique	66
Figure III-5 : coefficient d'absorption du ZnGeP2 en parallèle et pédiculaire à E.....	67
Figure III-6 : a droite indice de réfraction et a gauche biréfringence du ZnGeP2.....	67
Figure III-7: la partie réelle et imaginaire de susceptibilité du composé ZnGeP2.....	68
Figure III-8 partie imaginaire de la susceptibilité.....	69

Liste des Tableau

Tableau II-1, le spectre électromagnétique.....	21
Tableau II-2 les différents effets optique suivant l'ordre de susceptibilité.....	46
Tableau III-1 : Paramètres de convergence correspondant au ZnGeP2.....	62
Tableau III-2 : Propriété optique du ZnGeP2 comparées à l'expérience.....	70

Introduction générale :

Les lecteurs intéressés par ce mémoire s'apercevront rapidement qu'il ne s'agit pas d'une description complète des phénomènes d'optique non linéaire dans les semi-conductrices chalcopyrites. L'optique non linéaire est un vaste sujet qui a été et est encore étudié de façon intensive. Notre philosophie, ici, est de donner brièvement les informations nécessaires à la compréhension du phénomène de second harmonique. On pourra trouver dans le texte des références traitant de ce sujet plus en profondeur et de façon plus précise. En deux mois, nous avons modestement apporté dans ce mémoire de master notre pierre à l'édifice du formalisme de second harmonique (quelques définitions et beaucoup d'empreint de d'autres recherches). Nous espérons juste avoir pu fournir un travail créatif et original qui souligne les difficultés auxquelles les travailleurs besogneux et acharnés que sont les chercheurs dans le domaine de la physique du solide. La recherche est un travail lent, dur et parfois ingrat. Pourtant, c'est l'occasion unique de se confronter à une compétition intellectuelle qui a l'avantage d'être internationale et autogérée. Au même titre qu'un banquier ou une femme de ménage, nous avons joué notre rôle pour que les choses avancent sans savoir quelle en est la direction finale.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un rappel général et historique du formalisme de l'optique non linéaire, et en particulier à ces applications comme laser ou oscillateur paramétrique optique. Nous rappelons également les concepts de base des cristaux chalcopyrites et leurs propriétés singulières, en particulier leurs structures, qui leur permettent d'être des candidats intéressants pour la réalisation d'effets non linéaires. Nous passons aussi en revue les différentes conditions d'accord de phase.

Dans le deuxième chapitre nous présentons le travail fait pour le rappel des principes de base et le formalisme de l'optique non linéaire. Nous dégageons, en particulier, les principales propriétés des interactions non linéaires du second harmonique que nous devons prendre en compte dans la suite pour atteindre nos objectifs. Le formalisme dérive du modèle classique du formalisme de LaGrange appliqué à un système amorti forcé, linéaire et non linéaire, selon l'application et la forme de la force appliquée. Puis nous étalons ce modèle à un formalisme quantique modélisable en langage *ab initio*.

Enfin, dans le chapitre 3, nous exposerons les résultats issue de notre calcul des propriétés linéaire et du second harmonique du composé choisit, a titre d'exemple le ZnGeP_2 . En ce sens, nous avons choisit de ne pas entamer les fondements théoriques de Fonctionnelle de la Densité (DFT) ; cette dernière est bien lustrée dans beaucoup d'autres mémoires de nos camarades de la même section et filière. En outre, les propriétés étudiées sont bien commenter avec une physique adéquate. Ces prédictions sont mises en parallèle avec les observations expérimentales existant dans la littérature. Une étape incontournable de l'évaluation de notre étude est la caractérisation des spectres des susceptibilités non linéaire. Cette a été rédigé en mettant en exergue le lien entre les contributions inter et intra bande des résonances entre la bande de valence et de conduction.

Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur le problème de l'étude des propriétés chimiques et du rôle de la centro-symétrie dans la croissance du phénomène non linéaire dans les cristaux solides

Chapitre I

L'optique non-linéaire, applications et matériaux utilisés

Clé de lecture du chapitre

Nous avons choisi de consacrer ce chapitre à l'introduction des informations nécessaires à la compréhension de la notion et des principes de base de l'optique non linéaire, son origine, ces effets, et ces différentes applications. Après une brève introduction historique, nous donnons des explications sur les lasers, l'oscillateur paramétrique optique, puis leurs applications industrielles, et en fin, nous introduisons les cristaux utilisés.

I.1 L'optique non linéaire, historique

L'homme considère la lumière comme moyen d'information sur le monde qui l'entoure, un moyen non définie au vu de l'histoire de la Physique. Son origine étant soit les étoiles, soit le feu, considérée comme un ensemble de rayons émis dans toutes les directions par une source ponctuelle, (l'optique géométrique).

A partir de l'époque du savant italien Galilée, les instruments optiques commencent à se développer de façon notamment grâce à l'invention des lentilles et permettre au messager des étoiles (Galilée) de dévoiler peu à peu les objets célestes du système solaire et la place de ce dernier dans l'Univers. Grâce aux lentilles, le monde infiniment grand et infiniment petit devient accessible au regard de l'homme [1].

Dans la nature il y'a un continuum d'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement électromagnétique, dont le soleil est la source principale. L'interaction de cette dernière avec la matière se trouvant à la surface de la terre rend compte de la plupart des phénomènes que l'on observe, l'un des plus important est le phénomène d'interaction, où tout interagit avec tout [2].

Chapitre I

Les phénomènes de physiques linéaires sont ceux qui obéissent aux principes de proportionnalité et de superposition des états¹. L'optique linéaire est bien dans ce cas. Mais si l'on irradie un volume d'atomes ou de molécules par une onde électromagnétique dont le champ électrique n'est plus négligeable devant le champ électrique atomique (de l'ordre de 10^{10} V/m), le milieu matériel interagit avec le champ exciteur de telle sorte que l'onde électromagnétique diffusée se modifie : cette modification ne respecte plus les principes de proportionnalité et de superposition . On rentre dans le domaine des interactions non linéaires.

La possibilité de la non-linéarité dans l'interaction entre le champ électromagnétique et la matière atomique, a été envisagée théoriquement dès la fin des années 1920². Si des effets non linéaires ont été observés dans le domaine des ondes centimétriques dans les années 1950. De tels effets apparaissant dans l'interaction lumière-matière n'ont formé un domaine d'étude nouveau qu'à partir de l'invention du laser. [3] avec l'avènement des lasers³ aux années 1960, et grâce à théodore Maiman [4] qui a réussi à avoir l'émission du laser avec un cristal à rubis, après les spectroscopies optiques devinrent plus riches en information physique et variées en application, notamment grâce aux travaux de Nicolaas Bloembergen⁴ et grâce à l'amélioration des procédés technologiques. Il est devenu possible de concentrer la lumière de façon prodigieuse, en focalisant celle-ci dans l'espace à l'aide des lentilles convergente ; et dans le temps à l'aide des lasers à impulsions ultra-brèves qui produisent des flashes de lumière de l'ordre de femto-seconde. Cette énorme concentration de l'énergie dans l'espace et dans le temps conduit à des densités de puissances extraordinaires dans les matériaux utilisés. C'est le domaine de l'optique non linéaire [5]. Généralement l'origine physique de ce phénomène dépend des propriétés mi-

¹ Le principe de superposition des états veut dire que par exemple la réponse de la somme de deux excitations égales à la somme des deux réponses ça s'exprime formellement comme suit :

$$\left(\begin{array}{l} f(x_1) = \lambda x_1 \\ f(x_2) = \lambda x_2 \end{array} \right) \Rightarrow f(x_1 + x_2) = f(x_1) + f(x_2)$$

² Par Paul Dirac (1902-1984), prix Nobel 1933, et par Maria Goeppert-Mayer (1906-1972), prix Nobel 1963.

³ La configuration d'un laser a été inventée par Gordon Gould (1920-2005) en 1957. Le premier laser, un laser à rubis (émettant à 694 nm), a été l'œuvre de Theodore Maiman (né en 1927) en 1960.

⁴ Nicolas Bloembergen (né en 1920) a effectué des études d'avant-garde dans l'optique non linéaire depuis le début des années 1960. Il a partagé le prix Nobel 1981 avec Arthur Schawlow pour sa contribution au développement des spectroscopies LASER

microscopiques des matériaux utilisés, comme par exemple la nature des atomes constituant le cristal, la structure cristalline, etc...

I.2 Les lasers, les oscillateurs paramétriques optiques et leurs applications industrielles

I.2.1 les lasers, principe de base et applications

En 1958 Townes et Schawlow décrivent le principe du laser (Light Amplification by Stimulated of Radiation). Ils ont construit le premier laser franchissant par cela le domaine de l'optique non linéaire. En effet, le laser n'est pas seulement une source de lumière cohérente, mais une source électromagnétique puissante. Grâce au champ fortement émis, En 1961, Franken met en évidence le doublement de fréquence optique en éclairant un cristal de quartz avec un laser focalisé à 694.3 nm c'est le premier processus d'optique non linéaire [6], le sujet de l'interaction lumière-matière fait appel à la mécanique quantique. Pour mieux comprendre les processus d'interaction entre la matière et la lumière à l'échelle microscopique, il est indispensable de faire un rappel de la mécanique quantique permettant ainsi de définir la notion de probabilité de transition, et quelques résultats qui ont lien avec l'évolution du système.

Une particule existe partout et occupe tout les états mais avec des probabilités différentes

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |\phi_i\rangle. \quad (\text{I-1})$$

Ces particules obéissent à des statistiques différentes :

- Les électrons ont un spin $\frac{1}{2}$, et obéissent à la statistique de Fermi-Dirac avec des fonctions d'onde anti-symétriques

$$\psi(x, y) = -\psi(y, x) \quad (\text{I-2})$$

Chapitre I

- Les photons ont un spin, et obéissent à la statistique de Bose-Einstein de fonctions d'onde symétriques

$$\psi(x, y) = \psi(y, x) \quad (\text{I-3})$$

- De l'antisymétrie des fonctions d'onde des fermions (électron), il résulte le principe d'exclusion de Pauli

$$\psi(x, y) = -\psi(y, x)$$

$$\Rightarrow \psi(x, x) = 0 \quad (\text{I-4})$$

Ce qui signifie que la probabilité de trouver des fermions dans le même état microscopique est nulle, autrement dit, deux fermions ne se trouvent jamais à la même position, dans le même état et en même temps. Par contre, les Bosons (photons) peuvent se trouver dans le même état

$$\psi(x, y) = \psi(y, x) \quad (\text{I-5})$$

L'émission du laser repose sur ce principe ; les atomes sont formés d'un noyau entouré par un nuage électronique. Selon le principe d'exclusion de Pauli, les électrons ne peuvent se trouver que sur des orbitales définies, mais dans des états microscopiques différents en repos. Les électrons remplissent les orbitales en commençant par les plus proches du noyau donnant une configuration électronique spécifique. Chaque orbitale correspond à une énergie et à des propriétés de l'électron autrement dit, un niveau d'énergie.

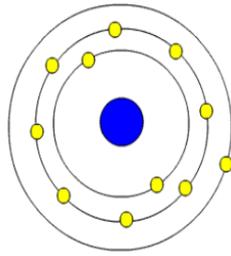


Figure (I-1) orbitales atomique

Lorsque l'électron passe d'un niveau à un autre, il absorbe ou émet de l'énergie sous forme de photons (voire figure (I-2)) ;

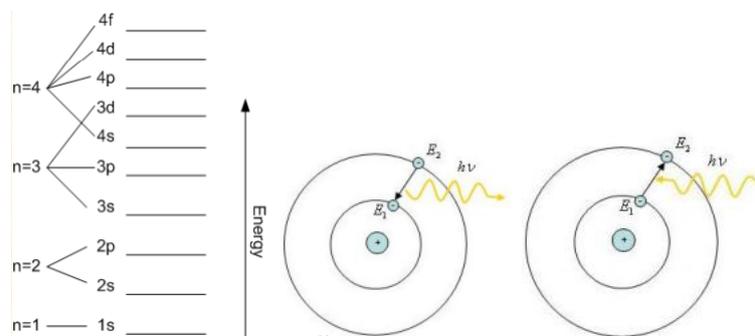


Figure (I-2) absorption ou émission d'énergie sous forme de photon lors accompagnant les déplacement de l'électron vers un niveau haut ou bas respectivement

si le photon incident sur un atome dans un état excité, et a une longueur d'onde convenable : il entraîne une désexcitation de l'atome, c'est ce qui est dite « émission stimulée », et comme le mot laser l'indique, il se repose sur l'émission stimulée (voire *Figure (I-3)*).

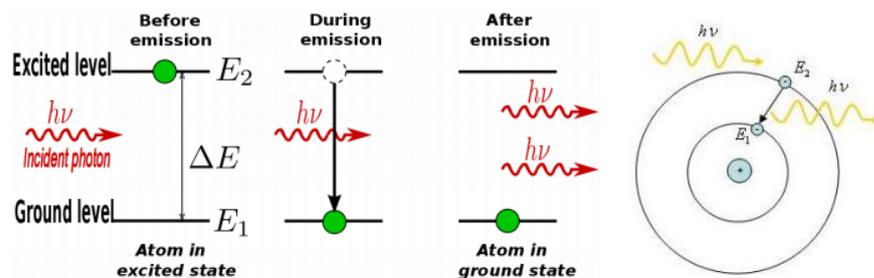


Figure (I-3) stimulation de désexcitation d'un atome excité par un photon dite l'émission stimulée

Donc un photon de longueur d'onde $(E_1 - E_2)/h$ peut faire passer un électron de E_1 à E_2 comme il peut stimuler l'émission d'un photon de même longueur d'onde par désexcitation de l'électron, de E_2 vers E_1 . Pour que l'émission stimulée domine, il faut que la probabilité de passer de E_2 à E_1 soit supérieure à la probabilité de passer de E_1 à E_2 . Ce qui nécessite un grand nombre d'électrons occupant l'état de E_2 en d'autres termes, une inversion de population entre l'état E_1 et E_2 cela se fait par :

I.2.2 Agitation thermique :

Celle ci permet la transition vers des niveaux plus hauts. Le rapport de population à l'équilibre thermique entre deux niveaux, et donné par la loi de Boltzmann ;

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{-(E_2 - E_1)}{KT}} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{-h\nu}{KT}} \quad (\text{I-6})$$

Où : g_1, g_2 , correspondent aux nombres de dégénérescences

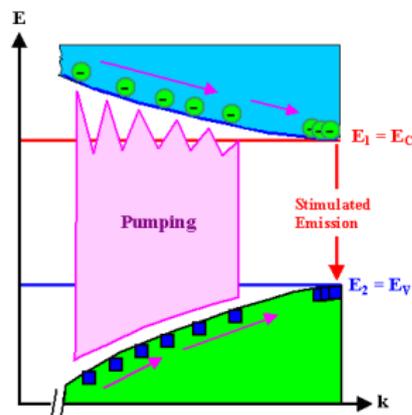
K , constante de Boltzmann,

T , la température.

La décente à un niveau plus bas implique une émission de photon, et tant qu'il y a équilibre thermique, il n'y a pas d'inversion de population.

I.2.3 Pompage :

Consiste à pomper les électrons d'un niveau bas vers un niveau haut et permet d'inverser la population (voire figure (I-4)).



<http://www.w.uniFkiel.de/matwis/>

Figure (I-4) pompage d'électrons afin d'inverser la population

Pour inverser la population, on utilise plusieurs systèmes

I.2.4 Système à trois niveaux :

C'est un système où la pompe excite les atomes de l'état de repos (niveau 1) à un état excité (niveau 3), où il est indispensable de faire un pompage rapide afin de faire passer la plus part des atomes à l'état excité.

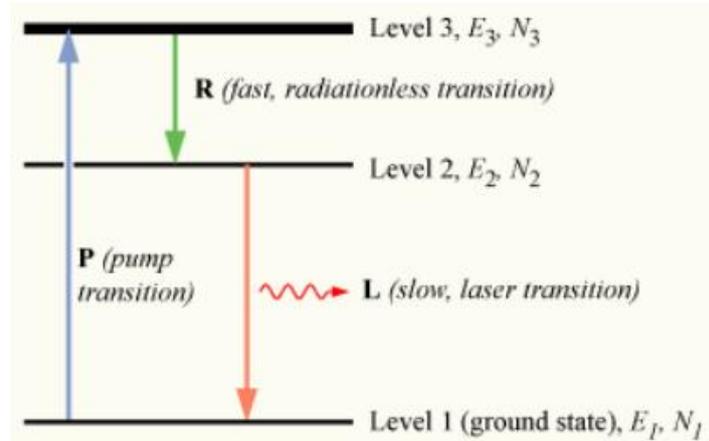


Figure (I-4) système de pompage à 3 niveaux

I.2.5 Le laser à Rubis :

Le premier laser est construit en 1960 à cristal de rubis ($Cr^{3+} : Al_2O_3$)
 Pompé par une lampe à décharge enroulée autour du cristal de rubis
 Il repose sur un système de trois niveaux précédemment expliqué

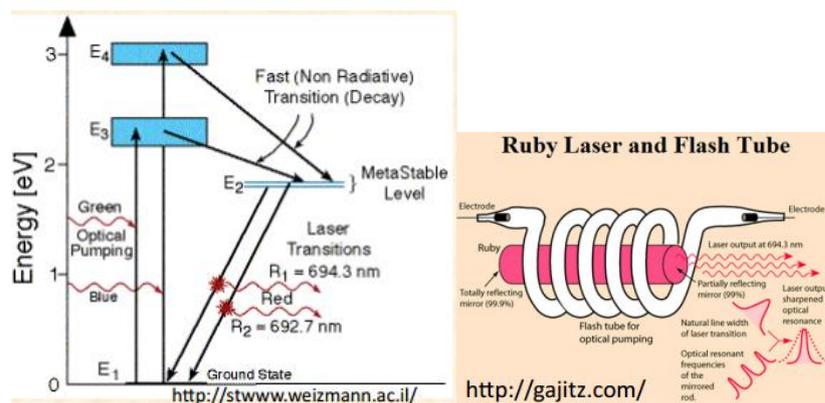


Figure (I-4) le premier Laser construit en 1960 à cristal de rubis Reposant sur un système à 3 niveaux

I.3 Les oscillateurs paramétriques optiques :

L'oscillateur paramétrique optique (OPO) est un système ayant les mêmes propriétés que les lasers : c'est une source de lumière monochromatique à partir d'une onde laser il produit deux ondes de fréquences inférieures à celle du laser,

Principe de base :

Un OPO est constitué de deux éléments essentiels :

- un milieu non-linéaire, à l'origine de la conversion de fréquence effectuée par l'OPO. Ce milieu crée un gain non-linéaire pour les ondes signal et complémentaire. Ce milieu est souvent un cristal non-linéaire, comme le niobate de lithium
- une cavité optique, généralement constituée de deux miroirs hautement réfléchissants (dans le cas continu) situés de part et d'autre du milieu amplificateur. Le rôle de la cavité optique est de faire osciller le rayonnement, et donc de permettre son amplification par passages successifs dans le milieu non-linéaire.

D'autre part, cette cavité introduit nécessairement des pertes pour les ondes oscillantes.

I.3.1 Génération de la lumière dans un OPO :

Lorsque le milieu non-linéaire est éclairé par un faisceau de lumière cohérente de fréquence ω_p , appelé *faisceau de pompe*, deux autres faisceaux sont produits : le faisceau signal de fréquence ω_s et le faisceau complémentaire de fréquence ω_c . Il n'existe pas de convention générale pour définir le signal par rapport au complémentaire (même si dans la majorité des publications sur le sujet le signal a la longueur d'onde la plus courte des deux). Les fréquences signal et complémentaire sont forcément inférieures à la fréquence de pompe.

Au cours de la propagation dans le milieu non-linéaire, l'énergie du faisceau pompe est transférée en faveur des faisceaux signal et complémentaire, si bien qu'on parle aussi de

Chapitre I

mélange ou de couplage à trois ondes. Le milieu non-linéaire se comporte donc comme un convertisseur de fréquence optique. Comme pour tous les phénomènes d'optique non-linéaire, ce phénomène n'apparaît qu'à des densités de puissance lumineuse assez importantes, ce qui nécessite l'emploi d'un laser.

On décrit parfois ce processus en termes de photons (approche corpusculaire). Ainsi, chaque photon de pompe « se scinde » en deux autres photons. Si on se rappelle que l'énergie d'un photon est $E = \hbar\omega$, où \hbar est la constante de Planck, la relation précédente ne traduit rien d'autre que la conservation de l'énergie. Ici, il ne faut pas confondre l'énergie individuelle des photons, qui traduit une fréquence, et celle des faisceaux en entier, qui traduit le flux lumineux (ou débit de photons).

Cependant, cette relation seule n'impose pas les valeurs individuelles des fréquences signal et complémentaire, si bien qu'un nombre infini de possibilités semble exister. En réalité, les trois ondes mises en jeu doivent également respecter la *relation d'accord de phase*.

La conversion de la pompe vers les faisceaux générés n'est efficace que si les vitesses de phase v des ondes respectent la relation suivante :

$$\frac{\omega_p}{v_p} = \frac{\omega_s}{v_s} + \frac{\omega_c}{v_c}$$

La signification de cette relation apparaît plus clairement dans le cas particulier de la *dégénérescence*, pour lequel signal et complémentaire sont de fréquences identiques,

$$\omega_s = \omega_c = \omega_p/2$$

$$v_s = v_c = v_p/2$$

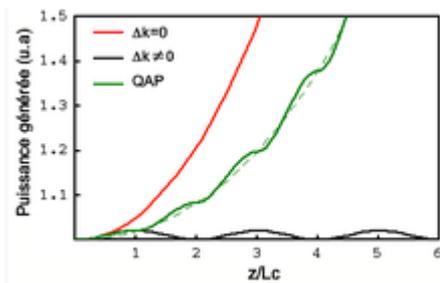




Figure (I-5) Génération paramétrique du signal en fonction de la longueur, avec accord de phase parfait par biréfringence (en rouge), sans accord de phase (en noir), et quasi-accord de phase (en vert). Approximation de gain faible.

Sans cette condition, les ondes générées au cours de la propagation dans le milieu non-linéaire se déphasent et finissent par interférer de façon destructive : la puissance résultante est très faible. Lorsque l'accord de phase est réalisé, les ondes interfèrent de façon constructive, et la puissance générée varie comme le carré de la longueur du milieu non-linéaire :

$$I_{s,c}(z) \approx 1 + (2gz)^2$$

où g est le gain paramétrique, proportionnel à la non-linéarité du milieu et à l'amplitude de l'onde de pompe.

Cette relation d'accord de phase peut également s'écrire sous une forme plus générale, en fonction des vecteurs d'onde :

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_c$$

Si on se rappelle que l'impulsion d'un photon est $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, la relation précédente ne traduit rien d'autre que la conservation de la quantité de mouvement des photons. Comme il s'agit d'une relation vectorielle, cela signifie qu'il peut exister des accords de phase *non colinéaires*, c'est-à-dire pour des faisceaux pompe, signal et complémentaire se propageant dans des directions différentes.

Contrairement à la conservation de l'énergie, l'accord de phase est une condition qui ne se réalise pas toute seule. En effet, dans le milieu non-linéaire, les vitesses de phase des trois ondes sont différentes, car leurs fréquences sont différentes. Cette propriété générale des milieux matériels est la dispersion. Le rôle de la dispersion apparaît plus clairement si la relation d'accord de phase est réécrite en introduisant les indices de réfraction ou indices optiques n des ondes, $n = c/v$:

$$n(\omega_p) \cdot \omega_p = n(\omega_s) \cdot \omega_s + n(\omega_c) \cdot \omega_c$$

Cette égalité semble impossible puisque $n(\omega_p) \neq n(\omega_s) \neq n(\omega_c)$ et qu'en plus les trois ondes doivent respecter la conservation de l'énergie, $\omega_p = \omega_s + \omega_c$. En réalité, dans certains matériaux, appelés biréfringents, ou anisotropes, l'indice de réfraction dépend également de la polarisation. Grâce à ce degré de liberté supplémentaire, il est possible de réaliser l'accord de phase entre des ondes de fréquences différentes, à condition que leurs polarisations soient judicieusement choisies. Dans les milieux non-linéaires isotropes en revanche, ce type d'accord de phase n'est pas possible : c'est la technique du *quasi-accord de phase* qui est alors utilisée.

La découverte de l'accord de phase par biréfringence est généralement attribuée à Joseph A. Giordmaine et Paul D. Maker en 1962. Le quasi-accord de phase a été imaginé par Nicolas Bloembergen et John Armstrong en 1962 ainsi qu'indépendamment par P. A. Franken et J. F. Ward la même année.

Pour comprendre l'accord de phase par biréfringence, prenons l'exemple du cristal non-linéaire de Beta Borate de Baryum $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO). Ce cristal possède deux indices optiques selon la polarisation de la lumière : un indice *ordinaire* $n_o(\omega)$ pour une certaine polarisation O de la lumière, et un indice *extraordinaire* $n_e(\theta, \omega)$ pour la polarisation E perpendiculaire. L'indice ordinaire ne dépend pas de la direction de propagation θ des ondes lumineuses, exactement comme dans un cristal isotrope. L'indice extraordinaire, lui, en dépend. Dans ce cristal, si l'onde pompe est polarisée E et se propage avec un certain angle θ , elle peut être convertie efficacement en une onde signal et une onde complémentaire toutes deux polarisées O. On note ce processus de la manière suivante : $E(\omega_p) \rightarrow O(\omega_s) + O(\omega_c)$. La relation d'accord de phase est donc possible et s'écrit dans ce cas :

$$n_e(\omega_p, \theta) \cdot \omega_p = n_o(\omega_s) \cdot \omega_s + n_o(\omega_c) \cdot \omega_c$$

Chapitre I

Dans le cas simple de la dégénérescence, réaliser l'accord de phase signifie trouver la direction de propagation θ telle que l'onde pompe extraordinaire ait le même indice (i.e. la même vitesse de phase) que l'onde ordinaire générée :

$$n_e(\omega_p, \theta) = n_o(\omega_p/2)$$

De manière générale, on distingue les accords de phase de type I, où signal et idler sont polarisés de la même manière :

$$\begin{aligned} E &\rightarrow O + O \\ O &\rightarrow E + E \end{aligned}$$

et les accords de phase de type II où ces deux ondes ont leur polarisations croisées :

$$\begin{aligned} E &\rightarrow E + O \\ O &\rightarrow E + O \end{aligned}$$

Ces deux types d'accords de phase peuvent exister simultanément dans un même cristal, et ont chacun des avantages et des inconvénients que nous ne détaillerons pas ici.

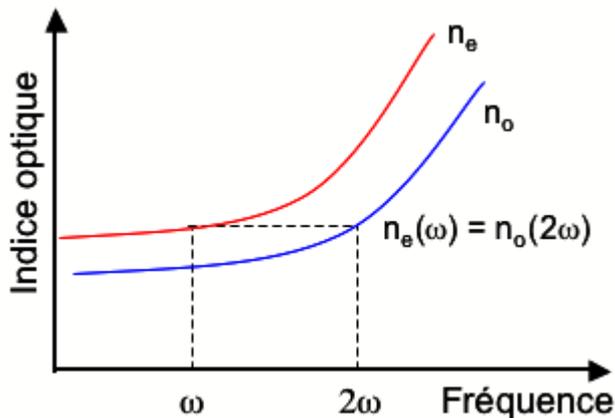


Figure (I-6) Accord de phase par biréfringence pour un cristal uniaxe positif ($n_e > n_o$) dans le cas dégénéré ($\omega_s = \omega_i = \omega_p/2$)

I.4 Matériaux pour l'optique non linéaire :

Chapitre I

En 1961 Franken et al mettaient en évidence le phénomène de doublement de fréquence (ou génération de second harmonique) dans un cristal de quartz. L'optique non linéaire s'est alors rapidement développée avec caractérisation d'autres cristaux minéraux non centro-symétriques comme K et H_2PO_4 , LiNbO_3 , KTiOPO_4 ainsi que des cristallogénèses de très bonne qualité optique. Depuis, de nombreux matériaux non linéaires ont été synthétisés et largement explorés

-Les niobates :

LiNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)

- Les phosphates :

KDP (KH_2PO_4), KTP (KTiOPO_4)

- Les borates :

les borates anhydres:

$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), LiB_3O_5 (LBO), BiB_3O_6 (BiBO) ,

$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) ...

Les borates hydratés :

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2$, $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})$...

-Les iodates :

$\alpha\text{-LiIO}_3$

La condition d'accord de phase, essentielle à l'efficacité des processus non linéaires, fait l'objet d'une étude détaillée où quelques notions et rappels sont donnés sur le choix et les différents types de cristaux utilisés dans l'optique non linéaire, ainsi que la réalisation de la génération de troisième harmonique. L'emploi des cristaux en optique non linéaire nécessite une orientation cristalline particulière. Pour comprendre ces propriétés et leur utilité pour l'orientation cristalline, il nous faut définir d'abord les différents types de cristaux

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

I.4.1 Les cristaux opaques :

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

I.4.2 les cristaux transparents :

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

I.4.3 Les chalcopyrites :

Généralement, un composé ternaire ABX_2 , composé de mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du (F-43m) au (I $^-$ 42d) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a , or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u et une compression quadratique c/a . Le paramètre u n'influe que sur les distances entre premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve comprimé le long de l'axe cristallographique c . Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 - d_{BX}^2}{a^2}$$
$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0$$

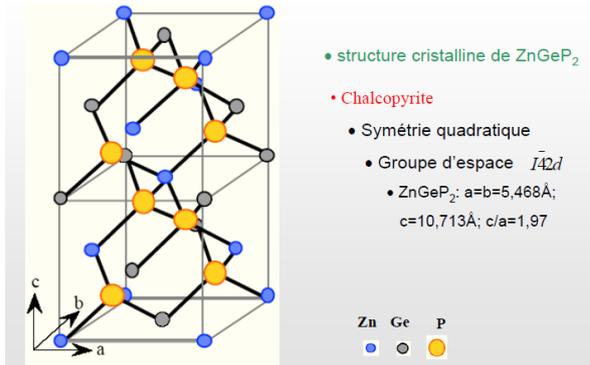


Figure (I-7) structure cristalline du $ZnGeP_2$

Pour un chalcopyrite idéal, c'est à dire $c = 2a$, on a $\tau = 0$ et $u = 1/4$. L'écart par rapport à l'idéalité est due à la différence de la longueur de la liaison atomique entre l'A-X et la B-X, ce qui revient à dire qu'il existe une différence entre les polyèdres AX_4 et BX_4 . Les deux atomes A et B sont coordonnés par un tétraèdre d'atomes X.

Bibliographie

- [1] *Christophe HUMBERT, Développement d'une nouvelle spectroscopie optique non linéaire utilisant la*
- [2]. *S. Sari Bey « Equations de Maxwell et Propagation des ondes Dans Les Milieux Non Linéaires*
- [3] *F. Bernardot, Introduction à l'optique non-linéaire*
- [4] *OUAHRANI Tarik, Calcule des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)*
- [5] *A.K. Baba Ahmed. Génération de la troisième harmonique, applications spectroscopiques de type Ksi(3)*
- [6] *Hélène WARD, instabilités spatio-temporelles des oscillateurs paramétriques optiques : couplage walk-off/diffraction*

Chapitre II

Introduction à l'optique non-linéaire, approches classique et quantique

Clé du chapitre

Dans ce chapitre on s'est intéressé à étudier la réponse linéaire à un champ électromagnétique (EM) en ainsi qu'à la réponse non linéaire, par une approche classique et avec une approche quantique brièvement.

II.1 Introduction

II.1.1 Spectre électromagnétique

L'optique est une partie de l'électromagnétisme étudié par Maxwell qui a vérifié que l'induction des ondes hertziennes, et de la lumière, sont des phénomènes qui ont une même origine : les ondes électromagnétiques, correspondant à l'oscillation du champ électrique et du champ magnétique.

Dans ce mémoire, on s'intéressera surtout au champ électrique, et on considérera qu'une onde lumineuse correspond à l'oscillation d'un champ électrique en fonction du temps et aussi en fonction de l'espace, puisqu'on aura affaire à une onde progressive électromagnétique représentée sur le graphe (II-1). Rappelons qu'une onde électromagnétique pourrait être caractérisée par sa longueur d'onde λ qui va être la période d'oscillation du champ électromagnétique dans l'espace, on pourra relier la période spatiale λ à la période temporelle T par la relation

$$\lambda = CT, \quad (II-1)$$

Où, T est la période de l'oscillation électrique ou magnétique, et on pourra aussi introduire la fréquence ν , qui est l'inverse de la période :

$$\lambda = C/\nu \quad (II-2)$$

Le graphe ci dessous représente les différents ordres de grandeurs qu'on peut retrouver pour des ondes électromagnétiques (T , ν , et λ)

Chapitre II

Période	Fréquence		Longueur d'onde λ
3 as	300 PHz	Rayons X	1 nm
33 as	30 PHz	Ultra-violet	10 nm
333 as	3 PHz		100 nm
3 fs	300 THz	Visible	1 μm
33 fs	30 THz	Infrarouge	10 μm
333 fs	3 THz		100 μm
3 ps	300 GHz	Micro-ondes	1 mm
33 ps	30 GHz	Radio	10 mm

Tbleau (II-1), le spectre électromagnétique

On a un grand nombre de grandeurs, on s'arrête ici à 30 GHz, alors que les ondes radio vont encore plus loin pour des fréquences plus basses, la lumière visible ne représente qu'une petite partie de ce spectre électromagnétique, elle représente une octave (1 facteur 2 dans les fréquences), il y'aura 1 facteur 2 entre la fréquence correspondante au rouge. Associée à une longueur d'onde $0,8\mu\text{m}$, la longueur associée au bleu est $0,4\mu\text{m}$.

Appart le visible, on a également l'infrarouge qui correspond à des longueurs d'onde plus grandes que le visible. On parle de l'infrarouge proche moyen et lointain ; plus on s'écarte du visible, et puis de l'autre coté on aura le domaine de l'ultra-violet. Communément ce qu'on appelle l'optique, c'est toute la zone qui va de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge, c'est le domaine de l'optique,

Donc la réponse des matériaux va être gouvernée par l'électromagnétisme dans les milieux matériels [1]. Nous allons rappeler ici des équations de Maxwell, simplement comme on est dans un milieu matériel il faut intervenir non pas le champ électrique \vec{E} , mais le vecteur déplacement électrique \vec{D} ,

Ci-dessous on rappelle les équations de Maxwell avec les différentes définitions des grandeurs qui interviennent dans les équations :

II.1.2 Equations de Maxwell

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (II-3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (II-4)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (II-5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (II-6)$$

Définitions :

Champ électrique	$\vec{E}(\vec{r}, t)$
Déplacement électrique	$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t)$ (II-7)
Polarisation induite	$\vec{P}(\vec{r}, t)$
Champ magnétique	$\vec{H}(\vec{r}, t)$
Induction magnétique	$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t)$ (II-8)

II.1.3 Polarisation et réponse au champ électrique

La polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ induite dans les matériaux va pouvoir caractériser leurs réponses au champ électrique [2]. Donc, cette dernière est la densité volumique du dipôle induit dans notre matériau.

Si on veut calculer la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel, on aura évidemment besoin des équations de Maxwell mais on a aussi besoin de déterminer l'expression de la polarisation induite ou le dipôle induit en fonction du champ électrique, la se sera déterminé par une relation qui dans le cas de la réponse linéaire (l'optique linéaire), i.e. la polarisation sera simplement proportionnelle au champ électrique avec une constante de proportionnalité χ qu'on appelle la susceptibilité linéaire du matériau. L'optique linéaire consiste à supposer que la polarisation induite est proportionnelle au champ électrique [3].

Naturellement, on prend le modèle des particules chargées pour simplifier la compréhension de l'interaction lumière-matière. Ce dernier stipule que : en appliquant un champ électrique sur la matière, les charges se déplacent dans la direction du champ. Les électrons dans les conducteurs étant libres, ils se déplacent librement créant ainsi un courant électrique. Au contraire, dans les diélectriques, les électrons sont fortement liés. En appli-

quant un champ électrique les barycentres des charges positives et négatives se déplacent légèrement en vibrant ce qui donne naissance à un moment dipolaire induisant par suite une polarisation de la lumière dans le cristal [4].

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \vec{P}$$

Où :

\vec{P} La polarisation

V Le volume unitaire en r

Dans des milieux linéaires la polarisation et la fonction du champ électrique s'écrivent :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\chi} \cdot \vec{E}$$

Où :

ε_0 , est la permittivité du vide

$\vec{\chi}$, est le tenseur de la susceptibilité électrique (χ , est la polarisabilité)

Dans le cas des éclaircissements intenses la réponse non linéaire apparaît, et se génèrent plusieurs effets optiques comme la génération des harmoniques et la polarisation s'écrit ;

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

$\chi^{(1)}$, est la susceptibilité optique linéaire ou du premier ordre, c'est un Tenseur de degré 2 (matrice 3x3)

$\chi^{(2)}$, est la susceptibilité optique non linéaire du deuxième ordre, c'est un Tenseur de degré 3 (matrice 3x3x3)

$\chi^{(3)}$, est la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre, c'est un Tenseur de degré 4 (matrice 3x3x3x3).

D'autres processus se résultent du phénomène comme le processus non linéaire de second ordre où apparaît la génération de second harmonique (GSH), où des photons de même énergie interagissent. Avec un matériau non linéaire et forment de nouveaux photons, d'énergie égale à la somme des énergies des deux photons de départ, autrement dit, il se résulte une onde de fréquence double de la fréquence des ondes initiales,

$$\omega_2 = 2\omega_1$$

Ainsi le processus non linéaire de troisième ordre, où apparaît l'effet Kerr optique. Donc laissons nous distinguer progressivement ces différents processus par le résonnement simplifié qu'on va établir lors de ce chapitre.

II.2 La réponse linéaire au champ électrique

On considère un modèle simplifié de milieux diélectriques un cristal est constitué de deux sortes d'atomes arrangés d'une manière régulière,

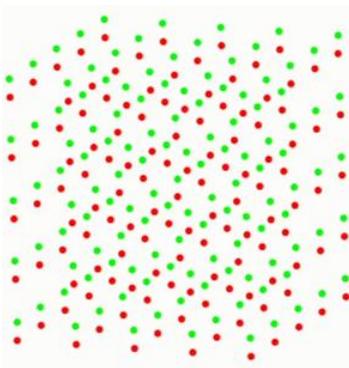


Figure II-1 un modèle simplifié de milieu diélectrique

On suppose que ce cristal est un assemblé de molécules diatomiques,

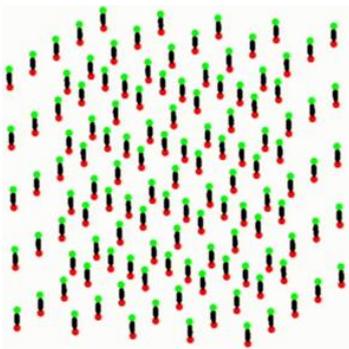


Figure II-2 les molécules supposés constituant le cristal

II.2.1 Susceptibilité électrique

Chacune de ces molécules diatomiques va pouvoir vibrer et donc nous aurons N oscillateurs harmoniques par unité de volume [5]. On a supposé que ces oscillateurs sont indépendants les uns des autres, et donc nous allons pouvoir nous intéresser de l'un d'entre eux, et on va voir ce qui arrive lorsqu'on applique un champ électrique dessus,

Régime statique :

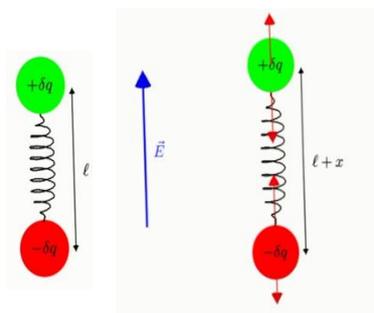


Figure II-3 une molécule diatomique avant et après l'application d'un champ électrique

Les deux atomes ont des charges partielles. L'atome en vert avec une charge positive, $+\delta q$, et l'atome en rouge avec une charge partielle négative, $-\delta q$, et ℓ serait la longueur d'équilibre de la liaison moléculaire. Si on applique un champ électrique à ce système : on va avoir une force électrique égale à $\delta q \cdot \vec{E}$, qui va étirer la molécule ; cela va induire un dipôle \mathbf{P} , égal à :

$$\delta q x/2, \quad (II-9)$$

puisque les atomes vont être déplacés de $x/2$ pour l'atome en vert, et de $-x/2$ pour l'atome en rouge, avec l'arrangement de la liaison, donc nous aurons un dipôle induit qui s'écrira comme : $\delta q x$, et comme nous avons une densité de \mathcal{N} oscillateurs dans notre système ; la polarisation induite qui est la densité volumique du dipôle va s'écrire :

$$P = \mathcal{N} \delta q x \quad (II-10)$$

L'équilibre des forces va nous permettre de décrire la valeur de x puisque évidemment à l'équilibre la force induite par le champ électrique ($\delta q E$) sera équilibrée par la force de rappel du ressort (la force induite par la liaison chimique, kx), La somme des forces sera égale à 0 :

$$\delta q E - kx = 0 \quad (II-11)$$

Ça nous permettra de calculer x en fonction de E :

$$x = \frac{\delta q^2 E}{k} \quad (II-12)$$

Si on remplace x dans l'équation (II-10) on retrouve :

$$P = \mathcal{N} \frac{\delta q^2}{k} E \quad (II-13)$$

($\mathcal{N} \frac{\delta q^2}{k}$ coefficient de proportionnalité), et si on le divise par ϵ_0 , on obtient l'expression de la susceptibilité du matériau χ :

$$\chi = \mathcal{N} \frac{\delta q^2}{k \epsilon_0} \quad (II-14)$$

En régime statique, on s'intéresse à l'interaction d'un matériau avec un faisceau lumineux où le champ électrique va osciller. Donc il va falloir s'intéresser à l'évolution de cet oscillateur en fonction du temps lorsqu'il est soumis à un champ électrique oscillant.

II.2.2 Evolution de l'oscillateur en fonction du temps

❖ Oscillateur seul

Pour cela, on va commencer par s'intéresser à l'oscillateur seul, si on coupe le champ électrique, i.e. si on enlève la force électrique il n'y a plus que les forces de rappel, et l'oscillateur va évidemment osciller (oscillateur mécanique),

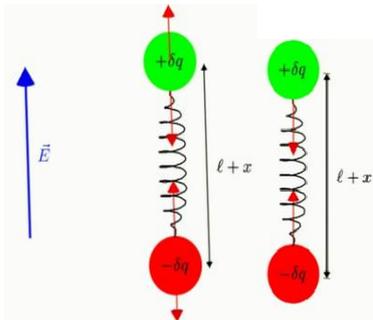


Figure II-4 l'évolution de l'oscillateur au cours du temps après l'enlèvement du champ électrique.

avec une équation d'évolution selon la loi de Newton :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -m\omega_0^2 x \quad (II-15)$$

Avec :

$$k = m\omega_0^2 \quad (\text{La raideur du ressort}) \quad (II-16)$$

En réalité avec le temps l'amplitude de l'oscillation diminue car c'est un oscillateur amorti (les vibrations moléculaires s'amortissent), qui implique l'existence d'une force de frottement fluide proportionnelle à la vitesse de l'oscillateur le ramenant à la position d'équilibre, l'équation d'évolution sera :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -m\omega_0^2 x - 2m\Gamma \frac{dx}{dt} \quad (II-17)$$

Où :

Γ ; constante proportionnelle au frottement homogène à une fréquence.

C'est un régime pseudo périodique (faiblement amorti) et la solution de l'équation différentielle (II-17) est :

$$x(t) = x_0 e^{-\Gamma t} \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (II-18)$$

Le premier terme ($e^{-\Gamma t}$) correspond à une décroissance exponentielle, et le second ($\omega_0 t$) à une évolution sinusoïdale

$\frac{\omega_0}{2\pi}$: fréquence de résonance

Γ : taux d'amortissement

x_0 : l'amplitude de la vibration

φ : la phase de la vibration

❖ **Oscillateur soumis à un champ oscillant $E(t)$**

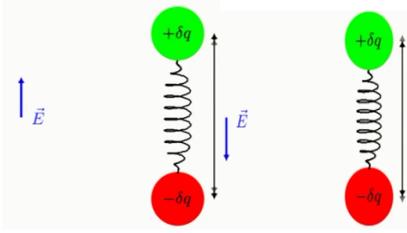


Figure II-5 oscillateur soumis à un champ électrique oscillant $E(t)$

C'est le cas d'un oscillateur harmonique en régime forcé. Dans ce cas il faut ajouter à l'équation (II-18) la force causée par le champ électrique $\delta q E(t)$:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -m \omega_0^2 x - 2m\Gamma \frac{dx}{dt} + \delta q E(t) \quad (II-19)$$

(m^1 est la masse réduite)

On s'intéresse au cas particulier où le champ électrique est une onde sinusoïdale. Puisque tout champ peut se mettre sous la forme d'une superposition d'ondes sinusoïdales, on peut alors utiliser la notation complexe du champ :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E} e^{-i\omega t} \quad (II-20)$$

et le champ réel $E(t)$ sera la partie réelle de $\mathcal{E}(t)$

$$E(t) = \frac{\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t)}{2} \quad (II-21)$$

et ainsi la solution $x(t)$:

$$x(t) = \frac{\xi(t) + \xi^*(t)}{2} \quad (II-22)$$

est la partie réelle d'une fonction $\xi(t)$:

$$\xi(t) = \xi e^{i\omega t} \quad (II-23)$$

¹La masse qui intervient c'est la masse réduite puisqu'on s'intéresse au mouvement relatif entre les deux atomes.

donc il faut chercher la solution particulière au problème.

Remplaçons x et E par les grandeurs ξ et \mathcal{E} dans (II-19) on obtient :

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\xi}{dt} + \omega_0^2 \xi(t) = \frac{\delta q}{m} \mathcal{E}(t) \quad (II-24)$$

De (II-23) et (II-24) il se déduit :

$$-\omega^2 \xi - i\omega \xi + \omega_0^2 \xi(t) = \frac{\delta q}{m} \mathcal{E}(t) \quad (II-25)$$

On aura la solution sous la forme :

$$\xi = \frac{\delta q/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Gamma\omega} \mathcal{E} \quad (II-26)$$

On distingue différent régimes en fonction de la fréquence

- $\omega \ll \omega_0$: ω va être négligé

$$\Rightarrow \xi = \frac{\delta q/m}{\omega_0^2} \mathcal{E} \quad (\xi \text{ est proportionnel à } \mathcal{E}) \quad (II-27)$$

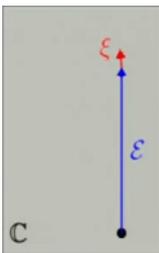


Figure II-6 représentation du champ \mathcal{E} et de la solution ξ dans le plan complexe dans le cas où $\omega \ll \omega_0$

- $\omega = \omega_0$:

$$\xi = \frac{\delta q/m}{-2i\Gamma\omega} \mathcal{E}$$

$$\Rightarrow \xi = i \frac{\delta q/m}{2\Gamma\omega} \mathcal{E} \quad (\xi \text{ et } \mathcal{E} \text{ sont en quadrature}) \quad (II-27)$$

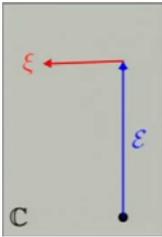


Figure II-7 représentation de ξ et \mathcal{E} dans le cas où $\omega = \omega_0$

■ $\omega \neq \omega_0$:

$$\Rightarrow \xi = -\frac{\delta q/m}{\omega^2} \mathcal{E} \quad (\xi \text{ et } \mathcal{E} \text{ sont opposés}) \quad (II-28)$$

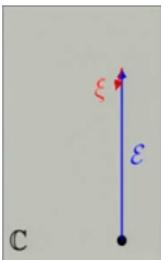


Figure II-7 représentation de ξ et \mathcal{E} dans le cas où $\omega \neq \omega_0$

On peut donc exprimer la polarisation en fonction du champ électrique ;

On a

$$\xi = \frac{\delta q/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Gamma\omega} \mathcal{E}$$

et

$$P = \mathcal{N}\delta qx = \mathcal{N}\delta q \operatorname{Re}(\xi e^{-i\omega t}) \quad (II-29)$$

Soit la grandeur \mathcal{P} dont sa partie réelle est P

$$P(t) = \frac{\mathcal{P}e^{-i\omega t} + \mathcal{P}^*e^{i\omega t}}{2} \quad (II-30)$$

On aura

$$\mathcal{P} = \frac{\mathcal{N}\delta q^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Gamma\omega} \mathcal{E} = \varepsilon_0 \chi(\omega) \mathcal{E} \quad (II-31)$$

On déduit la susceptibilité linéaire :

$$\chi(\omega) = \frac{\mathcal{N}\delta q^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Gamma\omega} \quad (II-32)$$

Et si on s'approche de la résonance, $\omega \approx \omega_0$, on aura :

$$\chi(\omega) = -\frac{\mathcal{N}\delta q^2}{2m\omega_0\varepsilon_0} \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\Gamma} \quad (II-33)$$

On peut calculer la partie imaginaire et la partie réelle de la susceptibilité $\chi(\omega)$, en la multipliant par $(\omega - \omega_0) - i\Gamma$, on obtient :

$$\text{Im } \chi(\omega) \propto \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (II-34)$$

C'est une fonction dite Lorentzienne.

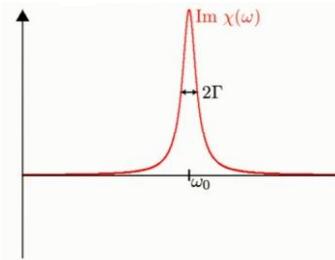


Figure II-8 la courbe de la partie imaginaire de la susceptibilité que représente la résonance de l'oscillateur soumis à un champ électrique oscillant de largeur de mi-hauteur égale à 2Γ .

$$\boxed{\operatorname{Re} \chi(\omega) \propto \frac{(\omega_0 - \omega)}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}} \quad (II-35)$$

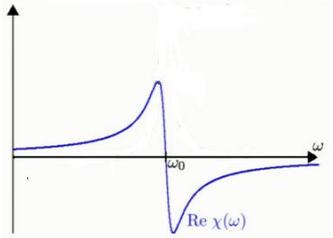


Figure II-9 courbe de la partie réelle de la susceptibilité qui s'annule lorsque $\omega = \omega_0$, et loin de Γ représente une branche d'hyperbole.

II.2.3 Origine physique de l'absorption et de l'indice de réfraction dans un milieu matériel

En nous appuyant sur le modèle de l'oscillateur mécanique développé précédemment, nous avons étudié la réponse d'une molécule diatomique sous l'action d'un champ électrique oscillant.

Nous avons observé une réponse sinusoïdale exprimée en notation complexe par l'élongation ξ est proportionnelle au champ électrique \mathcal{E} qui est aussi en notation complexe.

Avec un facteur de proportionnalité dépendant de la fréquence représentée dans le cas de la résonance (où, $\omega = \omega_0$),

On a :

$$\xi = \frac{\delta q/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Gamma\omega} \mathcal{E}$$

$$\Rightarrow \boxed{\xi \propto i\mathcal{E}} \quad (II-36)$$

C'est-à-dire ξ est en retard de phase de $\pi/2$ par rapport à \mathcal{E} i.e. la réponse est en quadrature par rapport à l'excitation du champ \mathcal{E} .

Si on considère un élément de volume (voire la figure II-10), la réponse pourrait être modélisée par la polarisation non linéaire (densité volumique du dipôle induit) :

$$\mathcal{P} = \mathcal{N} \delta q \xi \quad (II-37)$$

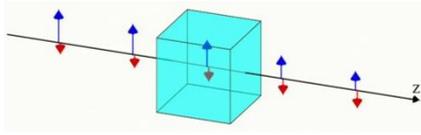


Figure II-10 un élément de volume soumis à un champ électrique (en bleu) induisant une polarisation dans le milieu(en rouge)

C'est un élément de volume à l'échelle nanométrique, si on regarde autour de cet élément on voit la même réponse, une réponse en phase pour tous les éléments de volume autour de celui-ci, uniforme aussi bien pour le champ \mathcal{E} que pour la polarisation induite, \mathcal{P} ,

on suppose que le champ \mathcal{E} est produit par une onde plane progressive qui se propage selon la direction z, le champ appliqué sera invariant en fonction de x et de y, il ne dépend que de z. quand on prend un peu de recul par rapport à l'élément de volume, on commence à voir le fait que le champ n'est pas tout à fait homogène, et on commence à voir l'onde qui se propage dans le milieu, on s'éloigne plus en plus de l'élément de volume et ça commence à apparaître l'onde progressive qui se propage dans le milieu .

on a le champ $\mathcal{E}(\vec{r}, t)$:

$$\mathcal{E}(\vec{r}, t) = \mathcal{E} e^{i(kz - \omega t)} \quad (II-38)$$

Qui induit une polarisation \mathcal{P} déphasée de $\pi/2$ dans le domaine spatial ainsi dans le domaine temporel et naturellement la polarisation aura aussi une structure d'onde plane (dépendance spatio-temporelle en, $e^{i(kz - \omega t)}$)

$$\mathcal{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \mathcal{E} e^{i(kz - \omega t)} \quad (II-39)$$

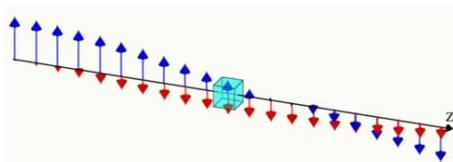


Figure II-11 l'onde progressive qui se propage dans le milieu

Imaginons qu'on est à l'échelle millimétrique on aura une onde incidente qui rentre dans le milieu matériel qui induit une polarisation (seulement dans le milieu matériel), les dipôles oscillant vont rayonner un champ électrique $\mathcal{E}_R(\vec{r}, t)$ qui va se propager (voire figure II-12);

$$\mathcal{E}_R(\vec{r}, t) \propto -z \frac{\partial \mathcal{P}(\vec{r}, t)}{\partial t} = i\omega z \mathcal{P}(\vec{r}, t) \quad (II-39)$$

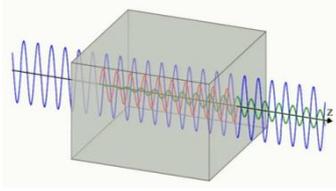


Figure II-12 représentation de la polarisation (en rouge) induite dans le milieu matériel par l'onde progressive incidente (en bleu) et en retard de phase de $\pi/2$ par rapport à lui, avec le champ $\mathcal{E}_R(\vec{r}, t)$ rayonné par les dipôles oscillant (en vert) en retard de phase de $\pi/2$ par rapport à la polarisation et en opposition de phase par rapport au champ incident.

L'interférence destructive entre le champ incident et le champ rayonné va induire un champ total atténué plus faible que le champ incident c'est-à-dire que le milieu a absorbé l'onde incidente, voire (figure 13).

$$\chi(\omega) = -\frac{N\delta q^2}{2m\omega_0\epsilon_0} \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\Gamma}$$

$$\mathcal{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathcal{E}$$

$$\mathcal{E}_R \propto i\omega \mathcal{P}$$

$$\boxed{\mathcal{E}_{total} = \mathcal{E} + \mathcal{E}_R}$$

(II-39)

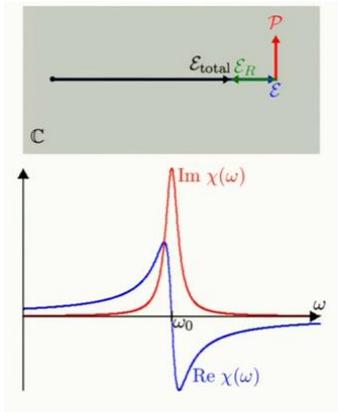


Figure II-12, Atténuation $\propto \text{Im } \chi(\omega)$: représentation dans le plan complexe de l'onde incidente, $\mathcal{E}(\vec{r},t)$, de la polarisation $\mathcal{P}(\vec{r},t)$, du champ rayonné $\mathcal{E}_R(\vec{r},t)$, et du champ total, \mathcal{E}_{total} (dans le cas de la résonance).

Si on change la fréquence de l'excitation, la susceptibilité va être essentiellement réelle puisque la partie réelle va être plus grande que la partie imaginaire, la polarisation va être plus faible mais dans la direction du champ électrique, le champ rayonné va être perpendiculaire et la champ total est une version tournée du champ incident, c'est-à-dire il y a un déphasage qui est l'origine de l'indice de réfraction,(voire figure II-13).

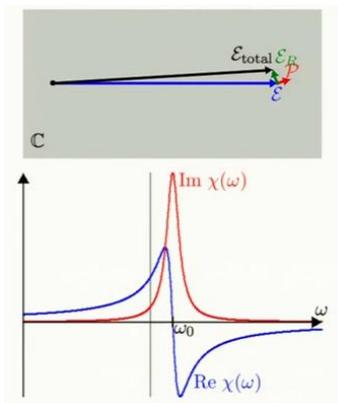


Figure II-13 , Déphasage $\propto \text{Re } \chi(\omega)$: représentation dans le plan complexe de l'onde incidente, $\mathcal{E}(\vec{r},t)$, de la polarisation $\mathcal{P}(\vec{r},t)$, du champ rayonné $\mathcal{E}_R(\vec{r},t)$, et du champ total, \mathcal{E}_{total} hors résonance ($\omega \neq \omega_0$).

Alors on peut également retrouver ce résultat directement à partir des équations extraites des équations de Maxwell portant sur les grandeurs produites précédemment ;

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \rightarrow \text{(champ électrique)}$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \rightarrow \text{(déplacement électrique)}$$

$$\vec{P}(\vec{r}, t) \rightarrow \text{(polarisation induite)}$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{B}(\vec{r}, t) / \mu_0 \rightarrow \text{(champ magnétique)}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) \rightarrow \text{(induction magnétique)}$$

On utilise la notation complexe :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{u}_x \operatorname{Re} \mathcal{E} e^{i(kz - \omega t)} \quad (II-40)$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{u}_x \operatorname{Re} \mathcal{D} e^{i(kz - \omega t)} \quad (II-41)$$

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{u}_x \operatorname{Re} \mathcal{P} e^{i(kz - \omega t)} \quad (II-42)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{B}(\vec{r}, t) / \mu_0$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{u}_y \operatorname{Re} \mathcal{B} e^{i(kz - \omega t)} \quad (II-43)$$

Toutes nos ondes sont sinusoïdales en $e^{i(kz - \omega t)}$ et donc :

La dérivé par rapport au temps $\frac{\partial}{\partial t} \Leftrightarrow -i\omega$

Et la dérivé par rapport à la position $\vec{\nabla} \Leftrightarrow ik\vec{u}_z$

Introduisons les deux équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1) \quad (\vec{E} \text{ est polarisé selon l'axe X})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2) \quad (\vec{H} \text{ est polarisé selon l'axe Y})$$

De (1) :

$$-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -i\omega \mathcal{B} \vec{u}_y$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = ik\mathcal{E}(\vec{u}_z \times \vec{u}_x) = ik\mathcal{E}\vec{u}_y$$

$$(1) \Leftrightarrow ik\mathcal{E} = i\omega \mathcal{B}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\mathcal{E} = \frac{\omega}{k} \mathcal{B}} \quad (II-44)$$

Et de même, de (2) :

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = -i\omega \mathcal{D} \vec{u}_x$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = ik \mathcal{B} / \mu_0 (\vec{u}_z \times \vec{u}_y) = -ik \mathcal{B} / \mu_0 \vec{u}_x$$

$$(2) \Leftrightarrow \boxed{ik \mathcal{B} / \mu_0 = i\omega \mathcal{D}} \quad (II-45)$$

On a :

$$\mathcal{D} = \varepsilon_0 \mathcal{E} + \mathcal{P}$$

$$= \varepsilon_0 \mathcal{E} + \varepsilon_0 \chi \mathcal{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \mathcal{E}$$

$$\mathcal{B} = \frac{\omega}{k} \mu_0 \varepsilon_0 (1 + \chi) \mathcal{E} \quad (\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2})$$

$$\Rightarrow \mathcal{E} = \left(\frac{\omega}{k}\right)^2 \frac{1}{c^2} (1 + \chi) \mathcal{E}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\omega}{k}\right)^2 \frac{1}{c^2} (1 + \chi) = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi)} \quad (II-46)$$

$\Rightarrow k = n \frac{\omega}{c}$ puisque la susceptibilité pourrait être complexe, l'indice de réfraction n est aussi et donc on introduit \tilde{n} ;

$$\boxed{k = \tilde{n} \frac{\omega}{c}} \text{ avec } \tilde{n} = \sqrt{1 + \chi} \quad (II-47)$$

Donc une onde monochromatique peut se propager dans un milieu muni d'une susceptibilité χ à condition que le vecteur d'onde, $k = \tilde{n} \frac{\omega}{c}$, avec $\tilde{n} = \sqrt{1 + \chi}$.

II.2.4 De l'indice complexe au coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et à l'indice réel $n(\omega)$

On a une onde qui se propage dans un milieu

$$\mathcal{E}(z, t) = \mathcal{E} \exp i(kz - \omega t) \quad (\text{avec } k = \tilde{n} \frac{\omega}{c} \text{ et } \tilde{n} = \sqrt{1 + \chi})$$

Posons : $\tilde{n} = n' + in''$

L'expression de $\mathcal{E}(z, t)$ devient :

$$\mathcal{E}(z, t) = \mathcal{E} \exp i\left(n' \frac{\omega}{c} z - \omega t\right) \exp\left(-n'' \frac{\omega}{c} z\right)$$

Le terme, $\exp\left(-n'' \frac{\omega}{c} z\right)$ est une exponentielle décroissante pour l'amplitude de l'onde et donc une atténuation du faisceau transmis.

❖ L'indice de réfraction

La première partie nous permet de déterminer l'indice de réfraction comme la partie réel de \tilde{n} ;

$$\boxed{n(\omega) = \text{Re} \sqrt{1 + \chi(\omega)}} \quad (II-48)$$

❖ **Le coefficient d'absorption** Pour l'onde électromagnétique, la densité volumique d'énergie dépend de la somme des carrés des modules du champ électrique et magnétique, pour une onde monochromatique ; $H \propto \mathcal{E}$, et donc la densité volumique de l'énergie est proportionnelle à $|\mathcal{E}(\vec{r}, t)|^2$;

$$\begin{aligned} |\mathcal{E}(z, t)|^2 &= |\mathcal{E}|^2 \exp\left(-2n'' \frac{\omega}{c} z\right) \\ &= \boxed{|\mathcal{E}|^2 \exp(-\alpha z)} \end{aligned} \quad (II-49)$$

α est le coefficient d'absorption ;

$$\boxed{\alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{1 + \chi(\omega)}} \quad (II-50)$$

Dans le model précédent il n'y a que le champ incident qui induit une polarisation mais le champ rayonné va lui-même induire une polarisation qui va à nouveau rayonner un champ électrique et c'est ça qui explique qu'on a une expression un peut compliquée.

Pour que le phénomène de réinduction de polarisation et de rayonnement multiple n'intervient pas il faut que $|\chi| \ll 1$

$$\Rightarrow \sqrt{1 + \chi} \approx 1 + \frac{1}{2} \chi$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} n(\omega) &\approx 1 + \frac{1}{2} \text{Re} \chi(\omega) \\ \alpha(\omega) &\approx \frac{\omega}{c} \text{Im} \chi(\omega) \end{aligned}} \quad (II-51)$$

Donc la partie réelle de la susceptibilité est responsable d'un déphasage et donc de l'indice de réfraction,

et la partie imaginaire est responsable d'une atténuation du faisceau et donc de l'absorption du milieu.

Donc nous avons ainsi une explication de la réponse du milieu à partir de ce model de l'oscillateur harmonique en régime forcé,

II.2.5 Réponse linéaire de point de vu quantique

En réalité la mécanique classique n'est plus adaptée pour décrire un système à l'échelle microscopique, il faut utiliser la mécanique quantique.

En mécanique quantique on décrit le système par un état et des niveaux d'énergies. Et les échanges d'énergie entre le faisceau lumineux et le milieu matériel se feront par échange discret d'énergie i.e. par quantum d'énergie c'est une absorption d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$ (\hbar est la constante de Planck réduite), cette absorption se fera par une transition de système d'un état fondamental m vers un état excité n

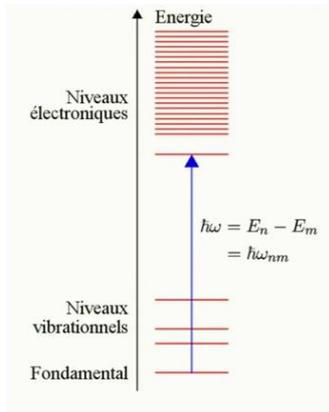


Figure II-13 transition du système d'un niveau m vers un niveau n en absorbant un photon $\hbar\omega$, pour un atome isolé.

Pour un solide il faut tenir compte de l'interaction de la molécule avec tout l'environnement ça va élargir les niveaux d'énergie, on aura donc un quasi-continuum (bandes d'énergie qui apparaîtront).

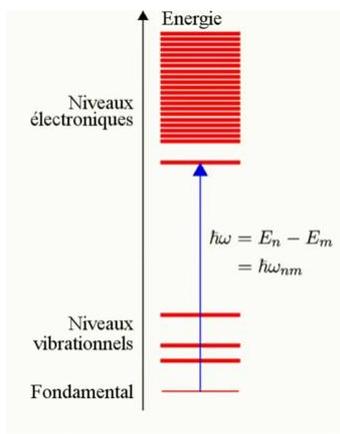


Figure II-14 transition dans un solide avec des niveaux d'énergie plus serrés qui fait apparaître le quasi-continuum ou les bandes d'énergie.

Si on calcule la réponse quantique du système à un champ électrique oscillant on obtient une formule tout à fait similaire à celle du modèle de l'oscillateur harmonique classique, seulement au lieu d'avoir un seul oscillateur avec une seule fréquence, ω_{nm} , il faut évidemment sommer sur toutes les transitions possible ;

$$\chi(\omega) = - \sum_{nm} \frac{C_{nm}}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}} \quad (II-52)$$

On pourra construire le spectre de l'indice de réfraction, $n(\omega)$, et le spectre du coefficient d'absorption, $\alpha(\omega)$.

$$n(\omega) \approx 1 + \frac{1}{2} \operatorname{Re} \chi(\omega)$$

$$\alpha(\omega) \approx \frac{\omega}{c} \operatorname{Im} \chi(\omega)$$

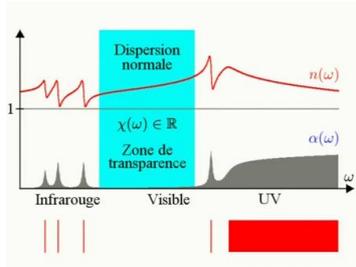


Figure II-14 spectre de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$.

On a des modes vibrationnels, des pics d'absorption dans l'infrarouge, aussi des transitions électroniques à plus hautes énergies, on pourra parfois avoir une bande d'énergie d'absorption continu dans l'UV, et des accidents dans l'indice de réfraction à chaque fois qu'on aura une absorption, et une zone entre le visible et l'IR dite la zone de transparence où l'absorption est presque nulle car on n'a ni transitions vibrationnelles ni transitions électroniques.

Et l'indice va augmenter continument dans cette zone ce qui est l'origine de la dispersion de l'indice de réfraction dans les matériaux, l'indice est une fonction croissante sauf lorsqu'il traverse une raie d'absorption.

II.3 De l'optique linéaire à l'optique non-linéaire

Nous avons développé un model de réponse d'un milieu matériel à l'aide d'un oscillateur harmonique forcé pour rendre compte de la dispersion et de l'absorption des matériaux soumis à un faisceau lumineux, ce model était un model linéaire qui est correct dès lors que la puissance des faisceaux lumineux utilisés est suffisamment faible, mais dès qu'on a inventé les lasers en 1960, on a pu atteindre des forces de champ électrique tellement intense que ce régime ne pourrait plus tenir, c'est le domaine de l'optique non-linéaire.

Rappelons que :

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi E(t)$$

Cela venait du fait qu'on avait un oscillateur harmonique forcé, et donc l'élongation était proportionnelle au champ électrique (voire figure II-15)

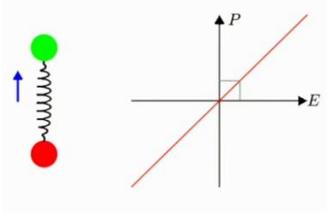


Figure II-15 représentation de la fonction linéaire de P en fonction de E .

Si on augmente la force du champ électrique suffisamment, en réalité on va avoir une réponse d'un oscillateur anharmonique, c'est-à-dire que la polarisation en fonction du champ électrique ne va plus suivre une courbe linéaire, mais une courbe non-linéaire qui est présentée dans la figure II-16.

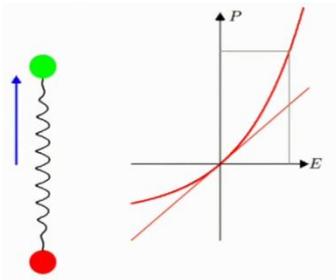


Figure II-16 représentation de la fonction non-linéaire de P en fonction de E .

On n'aura jamais contact des deux atomes, quand ils s'approchent on va avoir des forces beaucoup plus importantes, qui s'exercent, et qui sont responsable d'un potentiel qui va s'écarter sensiblement du potentiel de l'oscillateur harmonique.

On pourrait faire un model d'oscillateur anharmonique classique pour rendre compte de se comportement avec un ressort.

Si on soumet le système à un champ sinusoïdal la polarisation ne va pas être sinusoïdale.

Pour des valeurs négatives du champ électrique quand la polarisation sera moins importante on va avoir un signal sui va être asymétrique, et la molécule pourra être plus faible à polariser dans un sens que dans l'autre.

Soit le champ sinusoïdal E ;

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (II-53)$$

La polarisation sera une fonction non-linéaire du champ électrique (sinusoïde distordu, voire figure II-17) ;

$$P(t) = f(E(t)) \quad (II-54)$$

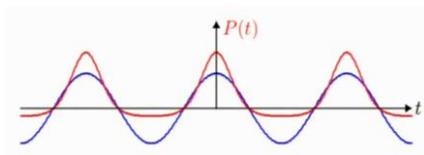


Figure II-17 représentation du champ électrique sinusoïdal incident et la polarisation non-sinusoïdale induite au cours du temps.

Cette fonction non-linéaire peut s'écrire sous la forme d'une somme de fonctions sinusoïdales ;

$$P(t) = \sum_n P^{(n)} \cos(n\omega t) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}, \quad (II-55)$$

On peut reproduire cette fonction à l'aide de fonctions sinusoïdales comme le montre la figure II-18 ;

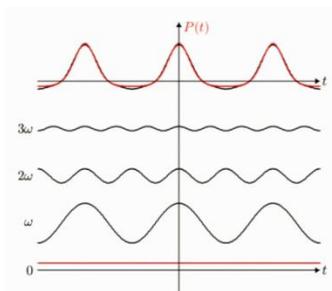


Figure II-18 reproduction de la fonction polarisation qui est une sinusoïde distordue, par superposition des fonctions sinusoïdales harmoniques.

Avec la somme des fonctions sinusoïdales on arrive à une fonction très proche de $P(t)$ qui va contenir des harmoniques de la fréquence ω (ω , 2ω , $3\omega \dots$). Quand on a une polarisation qui oscille au cours du temps, on va avoir un champ rayonné $\mathcal{E}_R(\vec{r}, t)$;

$$\mathcal{E}_R(\vec{r}, t) \propto -z \frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (II-56)$$

Dans le matériau, on va avoir une polarisation qui est une sinusoïde distordue, qui a un terme en ω qui va rayonner avec une onde de fréquence ω , et il y aura également une composante à 2ω qui va rayonnée un champ à la fréquence 2ω . La croissance du champ

dans l'échantillon se fait de la même manière que pour le champ rayonné dans la fréquence fondamentale proportionnelle à \mathbf{z} . En sortie de l'échantillon on va avoir une onde émise à la fréquence 2ω , on pourra également avoir 3ω dans la polarisation et on pourrait rayonner un faisceau de 3^{ème} harmonique.

Par conséquence, au lieu d'émettre un rayonnement à la même fréquence que la fréquence incidente, on va avoir production de nouvelles fréquences et de nouvelles longueurs d'onde, et ce sera tout l'intérêt de l'optique non-linéaire, (figure II-19).

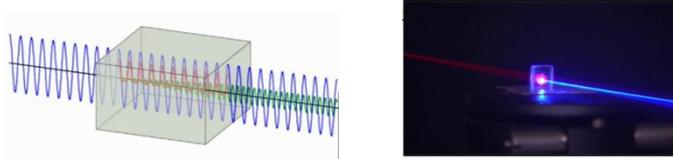


Figure II-19 induction d'une polarisation non-linéaire par un champ électrique de fréquence, ω , qui rayonne une onde émise de fréquence 2ω , par exemple si on excite le matériau par une longueur d'onde 800nm, à la sortie on va avoir une longueur d'onde de 400nm c'est-à-dire un doublage de fréquence.

II.3.1 Tenseur de susceptibilité non-linéaire

Pour décrire mathématiquement cette fonction $\mathbf{P}(\mathbf{E})$, on va faire un développement limité autour du champ $\mathbf{E}=0$;

Pour des faibles valeurs de champ électrique, la polarisation varie linéairement avec le champ,

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (\text{figure II-20-a})$$

Si on augmente le champ électrique on va explorer une région au-delà de ce régime linéaire et donc on va devoir utiliser une forme quadratique pour représenter la polarisation, et donc on ajoute un autre terme ;

$$\epsilon_0 \chi^{(2)} EE \quad (\text{figure II-20-b})$$

Et si on veut une meilleur approximation de la fonction $f(E(t))$, il va falloir ajouter un autre terme ;

$$\epsilon_0 \chi^{(3)} EEE \quad (\text{figure II-20-c})$$

Donc le développement non-linéaire de la polarisation en puissance du champ électrique devient ;

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} EE + \varepsilon_0 \chi^{(3)} EEE \quad (II-57)$$

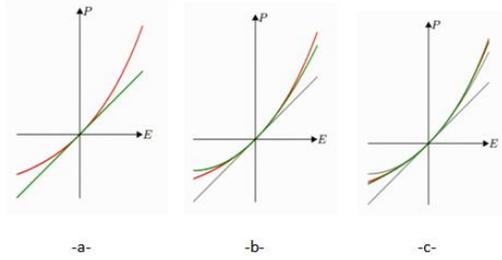


Figure II-19 représentation des termes du développement limité de la fonction $f(E)$ au voisinage de, $E=0$.

En réalité la susceptibilité n'est pas un scalaire mais un tenseur, car il existe des matériaux qui ne sont pas isotropes, on aura par exemple une excitation suivant l'axe X et on aura une polarisation induite suivant l'axe Y ou Z, de manière générale la polarisation linéaire induite selon l'axe X qu'on note $P_x^{(1)}$:

$$P_x^{(1)} = \varepsilon_0 \chi_{xx}^{(1)} E_x + \varepsilon_0 \chi_{xy}^{(1)} E_y + \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_z \quad (II-58)$$

Avec ; $\chi_{ij}^{(1)}$ est une matrice (3,3), et de la même manière pour $\chi_{ij}^{(2)}$ et $\chi_{ij}^{(3)}$ qui sont des tenseurs.

Pour généraliser on va avoir :

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (II-59)$$

Donc pour une susceptibilité d'ordre 1, $\chi^{(1)}$ on est dans le domaine de l'optique linéaire ou on trouve le phénomène de dispersion et de l'absorption, pour $\chi^{(2)}$, on est dans le domaine de l'optique non-linéaire du deuxième ordre caractérisé par le phénomène de doublage de fréquence. Pour $\chi^{(3)}$, on est dans le domaine de l'optique non-linéaire du troisième ordre où il y a des autres effets optique non linéaire comme l'effet Kerr optique , voit tableau II-1.

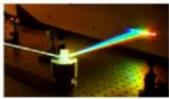
$\chi^{(1)}$	Optique linéaire	Dispersion Absorption	
$\chi^{(2)}$	Optique non-linéaire quadratique	Doublage de fréquence	
$\chi^{(3)}$	Optique non-linéaire du troisième ordre	Effet Kerr optique	

Tableau II-2 les différents effets optique suivant l'ordre de susceptibilité.

II.4 La transformation de Fourier

II.4.1 Des séries de Fourier aux transformées de Fourier

Est un outil mathématique qui a été initialement mi au point par Fourier pour résoudre un problème de propagation de la chaleur et qui est devenu important dans de divers domaines scientifiques comme par exemple l'électronique, le traitement de signal, l'acoustique, l'optique, et bien sûr l'optique non-linéaire, et c'est la raison pour laquelle avoir l'introduire ici.

Nous allons passer des séries de Fourier aux transformées de Fourier.

Toutes les séries de Fourier concernent des fonctions périodiques,

❖ Série de Fourier pour une fonction périodique réelle

Soit $F(t)$ une fonction réelle de période T , $\exists \{a_n, \varphi_n\}$ tels que

$$F(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(\omega_n t - \varphi_n) \quad \text{avec, } \omega_n = n \frac{2\pi}{T}, n \in \mathbb{Z} \quad (\text{II-60})$$

60)

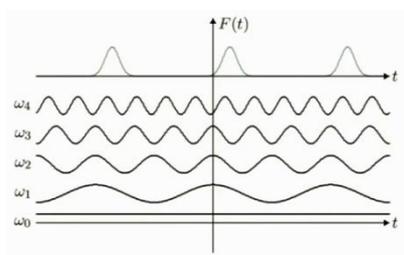


Figure II-20 représentation des termes sinusoides constituant la série de Fourier dont la fonction $F(t)$ est écrite sous sa forme.

❖ **Série de Fourier pour une fonction périodique complexe**

Soit $F(t)$ une fonction complexe de période T , alors $\exists \{C_n\} \in \mathbb{C}$ tels que

$$F(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(-i\omega_n t) , \text{ avec, } \omega_n = n \frac{2\pi}{T} , n \in \mathbb{Z} \quad (II-61)$$

61)

- **Coefficient de Fourier de $F^*(t)$**

$$F^*(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n^* \exp(+i\omega_n t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{-n}^* \exp(-i\omega_n t) \quad (II-62)$$

- **Cas particulier d'une fonction réelle $C_{-n} = C_n^*$**

$$F(t) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (C_n e^{-i\omega_n t} + C_n^* e^{i\omega_n t}) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(\omega_n t - \varphi_n) \quad (II-63)$$

$$C_n = \frac{a_n}{2} e^{i\varphi_n}, C_n e^{-i\omega_n t} + C_n^* e^{i\omega_n t} = \text{Re } a_n \exp(-i(\omega_n t - \varphi_n))$$

Calculons les coefficients de Fourier

$$F(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{-i\omega_n t} \text{ avec } \omega_n = n \frac{2\pi}{T}, n \in \mathbb{Z}$$

$$\langle e^{-i\omega_n t} \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} e^{-i\omega_n t} dt = \begin{cases} 0 & \text{si } n \neq 0 \\ 1 & \text{si } n = 0 \end{cases} \quad (II-64)$$

On a :

$$\langle F(t) \rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \langle e^{-i\omega_n t} \rangle \quad (II-65)$$

Et donc,

$$\boxed{C_0 = \langle F(t) \rangle} \quad (II-66)$$

Pour les autres coefficients :

$$F(t) e^{-i\omega_\ell t} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{-i\omega_n t} e^{-i\omega_\ell t} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{-i\omega_{n-\ell} t} \quad (II-67)$$

$$\text{avec } \omega_{n-\ell} = (n-\ell) \frac{2\pi}{T}$$

La valeur moyenne de cette fonction sera ;

$$\langle F(t) e^{-i\omega_\ell t} \rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \langle e^{-i\omega_{n-\ell} t} \rangle \quad (II-68)$$

$$\langle e^{-i\omega_n t} \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} e^{-i\omega_n t} dt \begin{cases} = 0 & \text{si } n \neq \ell \\ \neq 0 & \text{si } n = \ell \end{cases}$$

Et donc,

$$\boxed{C_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} F(t) \exp(i\omega_n t) dt} \quad (II-69)$$

On a pu écrire notre fonction périodique complexe sous la forme d'une série de Fourier et on sait comment calculer les coefficients de Fourier ;

$$F(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(-i\omega_n t) \text{ et } C_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} F(t) \exp(i\omega_n t) dt$$

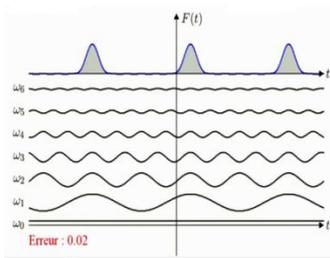


Figure II-21 représentation des six premiers termes de la série de Fourier et on voit qu'elle est presque coïncidée avec celle de la fonction $F(t)$.

II.4.2 Des séries aux transformées de Fourier

Il s'agit des transformations que permettent d'écrire des fonctions non-périodiques sous forme d'une somme d'exponentielles complexes.

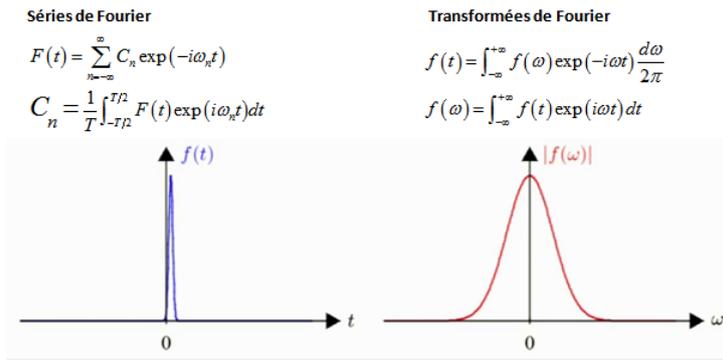


Figure II-21 représentation d'une fonction non-périodique sur l'espace de Fourier après l'avoir décomposé en fonction exponentielles complexes.

II.4.3 Analyse de Fourier d'un signal réel

Soit un signal de deux fréquences successives

$$E(t) \xleftrightarrow{\mathcal{F}} E(\omega)$$

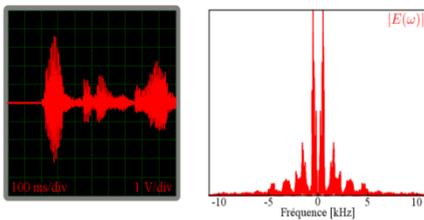


Figure II-22 un signal $E(t)$ et sont conjugué par la transformée de Fourier $E(\omega)$.

❖ Propriétés

$$f(t) = \mathcal{F}[f(\omega)](t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \exp(-i\omega t) \frac{d\omega}{2\pi}$$

$$f(\omega) = \mathcal{F}^{-1}[f(t)](\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt$$

$$f(t) \leftrightarrow f(\omega) \quad f^*(t) \leftrightarrow f^*(\omega) \quad f(-t) \leftrightarrow f(-\omega) \quad f^*(-t) \leftrightarrow f^*(\omega)$$

- La transformée de Fourier inverse d'une fonction réelle $E(t)$ est telle que
- $E(-\omega) = E^*(\omega)$

- La transformée de Fourier d'une fonction paire est paire
- La transformée de Fourier inverse d'une fonction réelle et paire ($f(-t) = f(t) = f^*(t)$) est réelle et paire.

❖ **La phase spectrale :**

La phase spectrale nous aide à savoir dans quel ordre est le spectre, tel que elle est reliée à l'instant d'arrivée du signal, elle croît avec des fréquences croissantes et vice-versa.

$$E(t) \xleftrightarrow{\mathcal{F}} E(\omega) \quad E(\omega) = |E(\omega)| \exp(i\varphi(\omega))$$

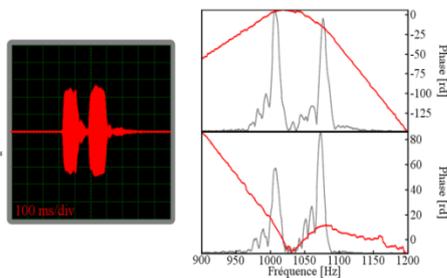


Figure II-23 représentation de la phase spectrale pour deux signaux successifs, l'un de basse fréquences et l'autre de hautes fréquences.

$E(\omega)$ une fonction complexe, donc on s'intéresse au module et à la phase Soit $f(t)$ une fonction Gaussienne et réelle et paire, $f(\omega)$ son associé par transformée de Fourier aussi réelle et paire, quand on décale $f(t)$ dans le temps, la fonction $f(\omega)$ prend des valeurs complexes, et prend une phase spectrale qui varie linéairement avec la fréquence, et la pente de cette phase dépend de l'instant d'arrivée, c'est-à-dire un signal qui arrive dans les temps positifs va être affecté par une phase croissante dans les fréquences, et s'il arrive dans les temps négatifs, on aura un phase décroissante dans les fréquences,

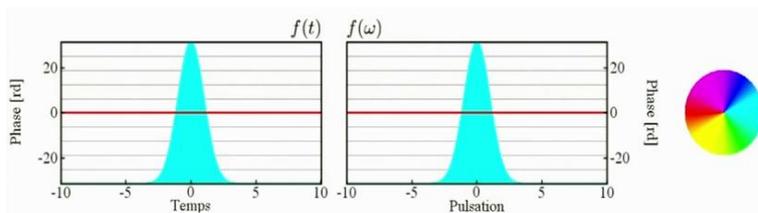


Figure II-24 représentation de la fonction Gaussienne $f(t)$ et de son associé $f(\omega)$ dans l'espace de Fourier.

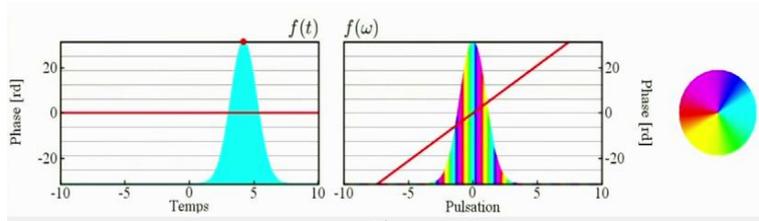


Figure II-25 représentation d'un signal qui arrive dans le temps positif avec son transformée de Fourier qui prend des valeurs complexes avec la phase linéaire croissante en rouge.

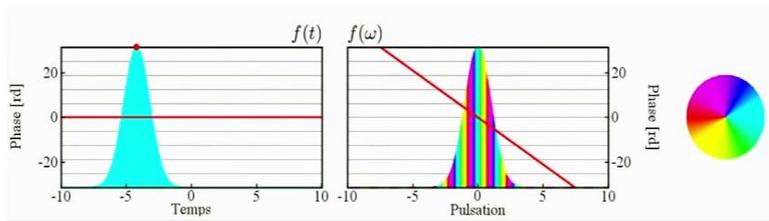


Figure II-26 représentation d'un signal qui arrive dans le temps négatif avec son transformée de Fourier qui prend des valeurs complexes avec la phase linéaire décroissante en rouge.

Mathématiquement ça se traduit comme suit, on a ;

$$f(\omega) = \mathcal{F}^{-1}[f(t)](\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt$$

On suppose que le signal est décalé dans les temps négatifs d'une valeur, τ ;

$$f(\omega) = \mathcal{F}^{-1}[f(t - \tau)](\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t - \tau) \exp(i\omega t) dt$$

Effectuons le changement de variable suivant ;

$$\mathcal{F}^{-1}[f(t - \tau)](\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t') \exp(i\omega t') dt' e^{i\omega \tau}$$

$$\boxed{\mathcal{F}^{-1}[f(t - \tau)](\omega) = f(\omega) e^{i\omega \tau}} \quad (II-70)$$

Un décalage temporel de quantité τ correspond à une phase spectrale linéaire en $\omega \tau$. La transformée de Fourier et la transformée de Fourier inverse sont symétriques et donc de la même manière si on décale la fonction dans l'espace de Fourier, il apparaît une phase tem-

poirelle de pente linéaire inversement proportionnelle au signe de décalage, croissante pour un décalage dans la région négative et décroissante pour le sens inverse.

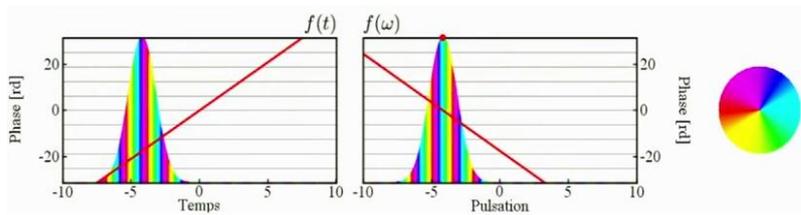


Figure II-27 représentation d'un signale qui arrive dans le temps négatif avec la phase temporelle linéaire croissante en rouge, causée par un décalage négatif de la fonction $f(\omega)$ effectué dans l'espace de Fourier.

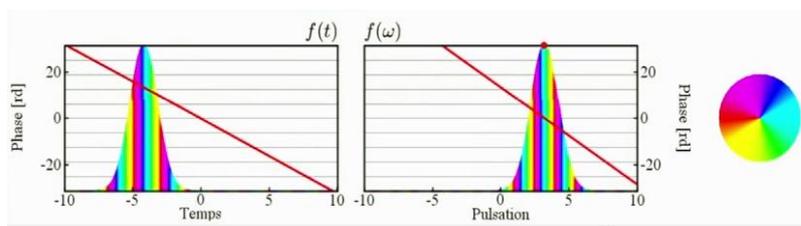


Figure II-28 représentation d'un signale qui arrive dans le temps négatif avec la phase temporelle linéaire décroissante en rouge, causée par un décalage positif de la fonction $f(\omega)$ effectué dans l'espace de Fourier.

Et donc pour un décalage dans l'espace de Fourier on aura :

$$\boxed{\mathcal{F}[f(\omega - \omega_0)](t) = f(t) e^{-i\omega_0 t}} \quad (II-71)$$

On définit une autre grandeur dite le retard de groupe : $\tau(\omega) = \frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$ Qui est négative pour une phase décroissante et positive pour une phase croissante.

II.4.4 Du champ réel au champ complexe

La grandeur dans le domaine temporel est une grandeur réelle et dans l'espace de Fourier est une grandeur complexe, on a une phase spectrale mais pas de phase temporelle, On peut définir une phase temporelle à l'aide du champ complexe

On part de la grandeur réelle, $E(t)$ et on passe dans l'espace de Fourier par la transformée inverse

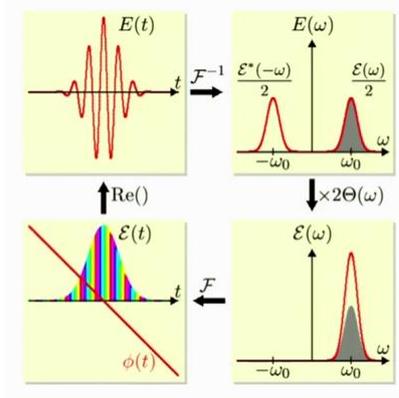


Figure II-29 représentation des transformations de Fourier successives des fonctions en partant de la fonction $E(t)$.

$$E(\omega) = \frac{\mathcal{E}(\omega) + \mathcal{E}^*(-\omega)}{2}$$

$$\mathcal{E}(\omega) = 2\Theta E(\omega)$$

$$\mathcal{E}(t) = |\mathcal{E}(t)| e^{i\varphi(t)}$$

$\varphi(t)$ la phase temporelle

$$E(t) \ominus = \frac{\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t)}{2} = \text{Re } \mathcal{E}(t)$$

$\Omega(t)$ est la fréquence instantanée.

II.4.5 Propriétés utiles

- Espace des temps

espace des fréquences

$$E(t) = \text{Re } \mathcal{E}(t) = \frac{\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t)}{2}$$

$$E(\omega) = \frac{\mathcal{E}(\omega) + \mathcal{E}^*(-\omega)}{2}$$

- Amplitude et phase temporelles

amplitude et phase spectrales

$$\mathcal{E}(t) = |\mathcal{E}(t)| \exp(i\phi(t))$$

$$\mathcal{E}(\omega) = |\mathcal{E}(\omega)| \exp(i\phi(\omega))$$

- **Fréquence instantanée**

retard de groupe

$$\Omega(t) = -\frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \tau(\omega) = \frac{\partial \phi}{\partial \omega} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \quad f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(t) g(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(\omega) e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} g(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(\omega) g(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$$

- **Conservation du produit scalaire**

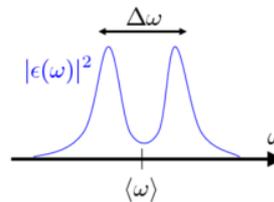
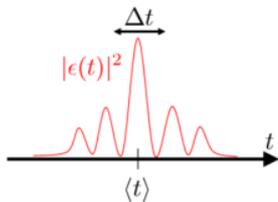
$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(t) g(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(\omega) g(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$$

- **Conservation de la norme**

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |f(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi}$$

- **Valeurs moyennes**

On pose $\mathcal{E}(t) = A\epsilon(t)$ de sorte que $\int |\epsilon(t)|^2 dt = \int |\epsilon(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi} = 1$



Centre de l'impulsion

fréquence centrale

$$t_0 = \langle t \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} t |\epsilon(t)|^2 dt$$

$$\omega_0 = \langle \omega \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega |\epsilon(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi}$$

Durée de l'impulsion (RMS)

largeur spectrale (RMS)

$$\Delta t = \sqrt{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2} = \sqrt{\langle (t - t_0)^2 \rangle}$$

$$\Delta \omega = \sqrt{\langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2} = \sqrt{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle}$$

Relation entre Δt et $\Delta \omega$:

$$\Delta t \Delta \omega \geq \frac{1}{2}$$

• **Dérivation :**

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega)(-i\omega t) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^n f(t)}{\partial t^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega)(-i\omega t)^n e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \text{ et } \frac{\partial^n f(\omega)}{\partial \omega^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)(it)^n e^{i\omega t} dt$$

II.5 Propagation en régime linéaire

II.5.1 Equation de propagation dans l'espace de Fourier

❖ **Equations de Maxwell dans l'espace direct**

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

❖ **équations de Maxwell dans l'espace de Fourier**

$$\vec{k} \cdot \vec{D} = 0$$

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\omega \vec{D}$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \int \vec{E}(\vec{k}, \omega) \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)) \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{d\omega}{2\pi}$$

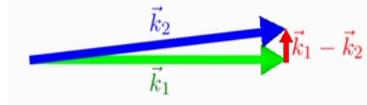
❖ **Equations de propagation**

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$$

II.5.2 Propagation en régime non-linéaire

❖ **Cas de superposition d'ondes monochromatique**

$$\frac{1}{4} \left(e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} + e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} + c.c. \right)$$



❖ Génération de second harmonique en régime de faible conversion

P.A. Franken et al., *Generation of optical harmonics*, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961)

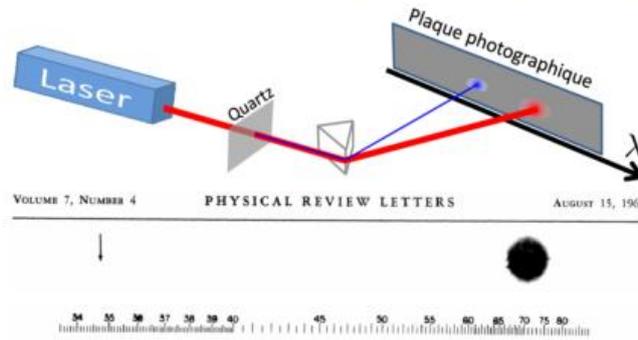
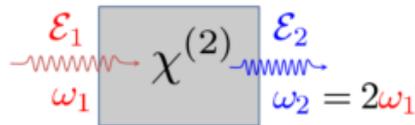


FIG. 1. A direct reproduction of the first plate in which there was an indication of second harmonic. The wavelength scale is in units of 100 Å. The arrow at 3472 Å indicates the small but dense image produced by the second harmonic. The image of the primary beam at 6943 Å is very large due to halation.

Figure II-30 la première observation de génération de SHG remarquée et publiée par P.A. Franken en 1961.

❖ Equation de propagation



$$\mathcal{E}_1(z) = \mathcal{A}_1(z) e^{i\vec{k}_1 \cdot z} \quad \mathcal{E}_2(z) = \mathcal{A}_2(z) e^{i\vec{k}_2 \cdot z}$$

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(\frac{\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_1^*}{2} \right)^2 = \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)}}{4} (\mathcal{E}_1^2 + \mathcal{E}_1^{*2} + 2\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_1^*) = \frac{\mathcal{P}^{(2)} + \mathcal{P}^{(2)*}}{2}$$

$$\mathcal{P}_2 = \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)}}{2} \mathcal{E}_1^2$$

$$\boxed{\frac{d\mathcal{A}_2}{dz} = \frac{i\omega_2}{2n_2\omega_0 c} \mathcal{P}_2(z) \exp(-ik_2 z) = \frac{i\omega_2 \chi^{(2)}}{4n_2 c} \mathcal{A}_1^2 \exp(-i(k_2 - 2k_1)z)} \quad (II-73)$$

- Cas d'accord de phase $\Delta k = 0$;

$$(n_1 = n_2) \quad \Delta k = k_2 - 2k_1 = 0$$

$$\frac{d\mathcal{A}_2}{dz} = \frac{i\omega_2 \chi^{(2)}}{4n_2 c} \mathcal{A}_1^2 \exp(-i\Delta k z) \text{ et donc}$$

$$\boxed{\mathcal{A}_2(z) = \frac{i\omega_2 \chi^{(2)}}{4n_2 c} \mathcal{A}_1^2 z} \quad (II-74)$$

- **Cas sans accord de phase $\Delta k \neq 0$:**

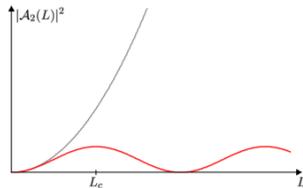
$$\frac{d\mathcal{A}_2}{dz} = \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{4n_2c} \mathcal{A}_1^2 \exp(-i\Delta kz)$$

$$\Delta k = (n_2 - n_1) \frac{\omega_2}{c} > 0$$

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k}, \text{ longueur de cohérence}$$

$$\mathcal{A}_2(z) = \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{4n_2c} \mathcal{A}_1^2 \frac{e^{-i\Delta kz} - 1}{-i\Delta k} = \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{4n_2c\Delta k} e^{-i\frac{\Delta kz}{2}} \mathcal{A}_1^2 \sin \frac{\Delta k z}{2}$$

$$\boxed{\mathcal{A}_2(z) = \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{4n_2c\Delta k} e^{-i\frac{\Delta kz}{2}} \mathcal{A}_1^2 \sin \frac{\Delta k z}{2}} \quad (II-75)$$



❖ Accord de phase par biréfringence

Nous avons souligné l'importance de l'obtention de l'accord de phase pour obtenir des interactions non linéaires du second ordre efficaces. Usuellement, l'accord de phase est obtenu en utilisant le fait que la plupart des matériaux quadratiques sont également biréfringents. On distingue alors deux manières de réaliser l'accord de phase:

- Dans l'accord de phase de type I, les deux photons à la fréquence ω sont polarisés identiquement (soit suivant l'axe ordinaire, soit suivant l'axe extraordinaire); le photon SH est alors généré suivant la polarisation perpendiculaire. On choisit alors une direction de propagation qui vérifie la relation: $n_e(2\omega) = n_o(2\omega)$ pour un cristal uniaxe négatif ou $n_o(2\omega) = n_e(2\omega)$ pour un cristal uniaxe positif.

• Dans le cas de l'accord de phase de type II, les deux photons du champ fondamental sont polarisés perpendiculairement et le photon SH est polarisé selon l'axe extraordinaire (ordinaire) pour les cristaux uniaxes négatifs (positifs). La condition d'accord de phase s'écrit

dans le cas du cristal uniaxe négatif: $n_e(2\omega) = \frac{1}{2}[n_o(\omega) + n_e(\omega)]$

Le principal désavantage de cette méthode, outre qu'elle est impossible à mettre en œuvre dans les matériaux quadratiques isotropes (comme les semi-conducteurs III-V).

Bibliographie

[1]. *S. Sari Bey « Equations de Maxwell et Propagation des ondes Dans Les Milieux Non Linéaires*

[2] *Nicolaas Bloembergen, Nonlinear optics*

[3] *Stéphane SANTRAN , Caractérisation non linéaire de composants optiques d'une chaîne laser de forte puissance*

[4] *OUAHRANI Tarik, Calcule des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la*

[5] *Manuel Joffre, Optique non-linéaire en régimes continu et femto-seconde méthode FP-(L)*

Chapitre III

En 50 ans, l'électronique a connue une révolution sans précédent dont le transistor a été l'acteur central. Entre Charles Babbage (1791 – 1871) avec son ancêtre d'ordinateur et aujourd'hui, l'informatique a complètement bouleversé les habitudes quotidiennes. Sans la diminution du coût de production des transistors associée à leur réduction en taille, l'économie numérique et de l'information aurait été fortement compromise. Cet appétit insatiable de la société pour de la mémoire et des capacités de calculs pousse ingénieurs et chercheurs à innover. L'amélioration constante a été entretenue ces cinquante dernières années grâce à la technologie du silicium. Si la célèbre phrase de Feynman « There is plenty of room at the bottom » était on ne peut plus vraie en 1959, aujourd'hui, il n'y a plus tant de place que ça avec des composants qui ne font plus que 22 nm soit seulement quelques dizaines d'atomes. Au-delà d'une optimisation, c'est maintenant une mini-révolution qu'il faut effectuer. L'électronique doit passer à l'échelle moléculaire.

Le calcul *ab initio* [1] est un outil de simulation numérique basé sur la théorie (c'est à dire sans aucune utilisation de données expérimentales) permettant de décrire les propriétés structurales et électroniques d'un cristal comme par exemple la position des atomes à l'équilibre. Dans ce manuscrit, la théorie à partir de laquelle nous réalisons notre étude est la théorie de la fonctionnelle de la densité notée DFT, cette théorie n'est nulle l'objet de notre étude, cependant nous envoyant le lecteur à la référence adéquate pour comprendre ces concepts [2]. Nous avons choisis comme application numérique à ce mémoire, d'utiliser le code ELK [3], basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Comme application sur un composé reconnue expérimentalement comme très propice pour les applications de l'optique non linéaire, nous avons choisi le composé chalcopyrite ZnGeP_2 [5].

Notre philosophie, ici, est de donner brièvement les informations nécessaires à la compréhension de quelques propriétés optiques sans entrer dans les détails approfondis. On pourra trouver dans le texte des références traitant de ce sujet plus en profondeur et de façon plus précise. Cependant comme toute expérience numérique, nous avons tenue à bien faire les choses en optimisant le paramètre de mail de notre structure quadratique. Or,

comme chaque expérience, ces calculs nécessitent une paramétrisation des paramètres de convergence ; comme les paramètres de cutof et e paramètre G_{\max} , voir tableau (III-1) et figure (1). ELK étant un code optimisé choisit une grille automatique de 1000 points.

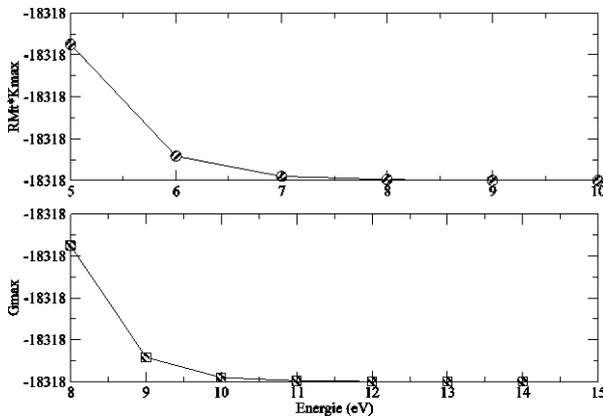


Figure III-1 : Courbes de convergences des énergies en fonction de $R_{mt} \times k_{max}$ et G_{max}

L’optimisation de la géométrie est un processus en deux étapes. Premièrement, l’optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de Hellmann-Feynman [4], est basée sur la

Tableau III-1 : Paramètres de convergence correspondant au $ZnGeP_2$

	$R_{mt} \times K_{max}$	G_{max}	grille de \mathbf{k}	\mathbf{k} IBZ	l_{max}
$ZnGeP_2$	9	14	$10 \times 10 \times 10$	102	6

procédure mini qui fait partie de la norme des codes ELK. Dans le cadre d’une tâche mini, ELK détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu’à ce que la force moyenne descende en dessous d’un certain seuil, typiquement fixée à 2 mRyd/bohr, où la variation d’énergie est négligeable. Deuxièmement, l’énergie du cristal est calculée pour une grille de valeurs : de volume V et du facteur c/a , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. Cinq à sept valeurs de c/a sont typiquement utilisées pour chaque volume et le tout est ajusté via un polynôme pour déterminer le meilleur facteur c/a (voir figure (III-2)). Le résultat final de ce processus est

un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre *versus* le volume cellulaire : $E(V) = \min_{c/a, u} E(V, c/a, u)$. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus à partir d'une extrapolation de l'énergie obtenue E_{tot} par l'équation d'état de Murnaghan [6].

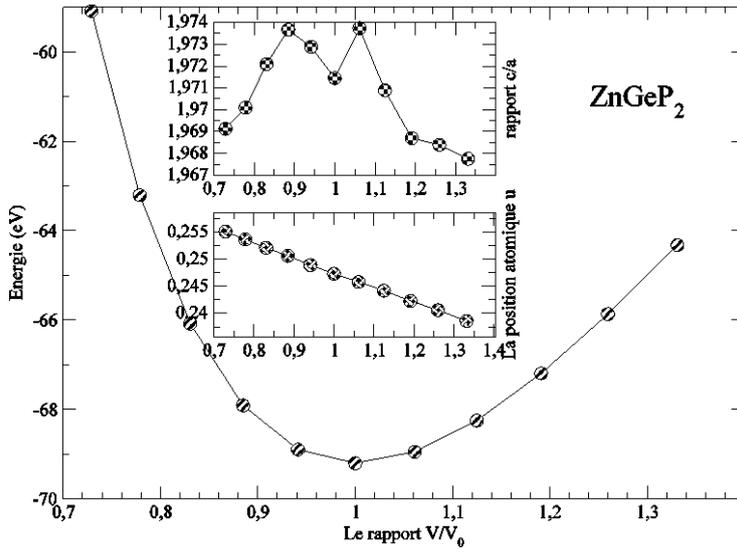


Figure III-2 : énergies totales en fonction de volume, paramètre interne u et le rapport c/a

```
Equation of state: EOS2 (PRB52,8064)          info          2
a,b,c,d      -18336.965960      869.410334      -11860.066503
50868.897696
V0,B (GPa) ,BP,E0      1122.1485      76.1879      4.7325
```

Equation of state: Murnaghan					info	2
$E=E0+[B*V/BP*(1/(BP-1)*(V0/V)**BP+1)-B*V0/(BP-1)]/14703.6$						
Pressure=B/BP*((V0/V)**BP-1)						
V0,B (GPa),BP,E0	1122.1416	75.5846	4.7451	-		
18317.799509						
vol	energy	de (EOS2)	de (Murnaghan)			
Pressure (GPa)						
1001.4786	-18317.757841	0.000000	0.000038	11.400		
1090.4990	-18317.797098	-0.000006	0.000012	2.316		
1068.2438	-18317.792179	0.000001	-0.000011	4.191		
1045.9890	-18317.784252	0.000011	-0.000028	6.305		
1023.7339	-18317.772923	-0.000007	-0.000044	8.693		
1224.0295	-18317.779274	0.000004	-0.000037	-5.383		
1246.2846	-18317.770483	0.000004	-0.000016	-6.247		
1268.5396	-18317.760485	-0.000004	0.000043	-7.027		
1112.7541	-18317.799344	0.000005	0.000040	0.648		
1135.0092	-18317.799165	-0.000007	0.000026	-0.839		
1157.2642	-18317.796857	-0.000005	0.000012	-2.167		
1179.5194	-18317.792650	0.000010	0.000002	-3.356		
1201.7744	-18317.786708	-0.000005	-0.000037	-4.424		
	Sigma:	0.000006	0.000030			
<p>Optimisation du volume via le code ELK, V0,B(GPa),BP,E0, représentent respectivement les valeurs optimisés du volume, du bulk, de la dérivée du bulk et de l'énergie de cohésion</p>						

bien que pour maximum de la bande de valence (VBM) situé au point Γ_v , et le minimum la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ_c , ce qui entraîne à dire qu'il appartient aux semi-conducteurs à gap directe. L'évaluation de son gap E_g calculé par l'approche de la EV-GGA est estimé par 1.65 eV très proche de sa valeur mesurée expérimentalement à température ambiante de 2.05 eV. Il est claire qu'il ya une différence entre les valeurs obtenue et mesuré du gap ; cette dernière est due au faite que l'approche EVGGA utilise un terme de potentiel d'échange corrélation plus en moins simple. L'expérience, en faite est soumise à plusieurs effets d'excitations entre les deux bandes de Valence et de conduction or la DFT est une approche à zéro température.

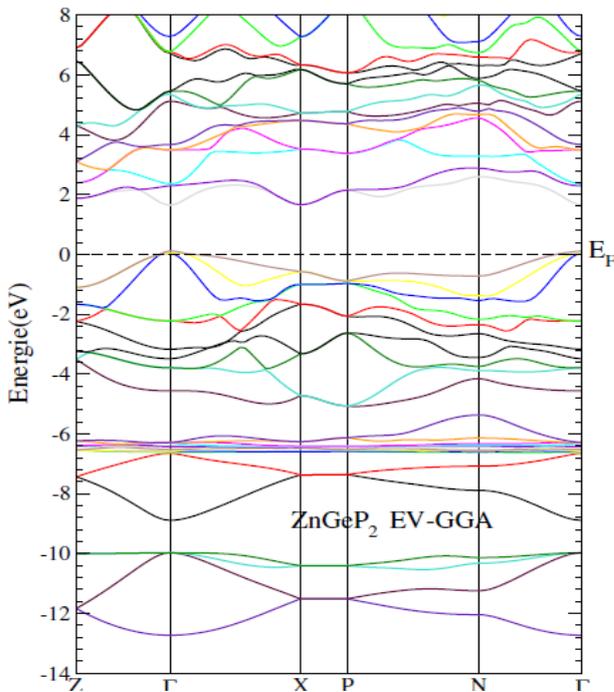


Figure III-3 : structure de bande du ZnGeP2 dans l'approximation Ev-GGA

Afin d'éviter toute confusion, le tracé de la partie réelle ($\epsilon_1(\omega)$) et complexe ($\epsilon_2(\omega)$) de la fonction diélectrique sont montrés séparément sur la figure (III-4). Fondamentalement, la partie réelle de la fonction diélectrique disparaît à environ 4.5-5.5 eV. Ceci correspond à l'énergie où la réflectivité présente une forte baisse et à l'énergie de fonction de perte (décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant la matière). La partie imaginaire ($\epsilon_2(\omega)$) de notre composés montre une importante anisotropie entre les composantes extraordinaire (champ électrique $\mathbf{E} // c$) et ordinaire (champ électrique $\mathbf{E} \perp c$) de $\epsilon(\omega)$. L'écart fondamental produit une singularité dans ($\epsilon_2(\omega)$) au seuil d'absorption (premier point critique). Ce point représente l'écart $\Gamma_v - \Gamma_c$, qui donne le seuil des transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et de la plus basse bande de conduction. Ceci est connu comme le bord d'absorption fondamental. L'origine de ce bord est attribué aux transitions interbande qui forment les états occupés du cation P et les états anti liant inoccupés des anions Ge et Zn. Au-delà de ces points, la courbe augmente rapidement. Cela est dû au fait que le nombre de points qui contribuent à $\epsilon_2(\omega)$ augmente brusquement. Notez que nous n'incluons pas contributions des phonons à la projection diélectrique.

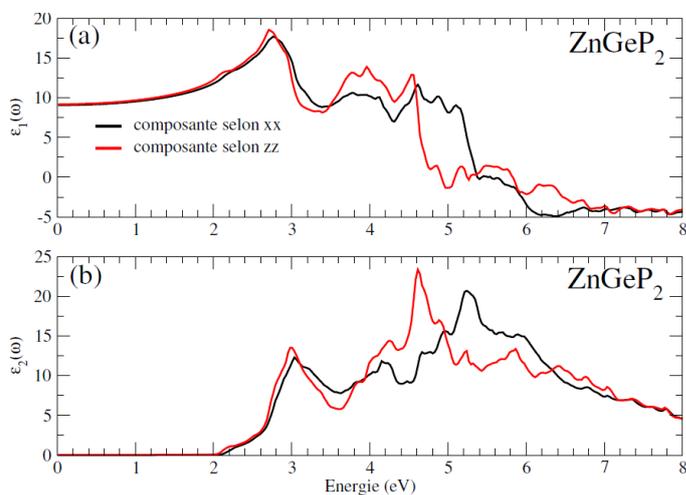


Figure III-4 : fonction diélectrique réelle en haut et imaginaire en bas selon les composantes xx et zz

Le coefficient d'absorption sur la figure (III-5) dépend essentiellement de la largeur du gap de chaque composé. Pour cette raison nous avons tenu d'exprimer cette quantité en fonction de la longueur d'onde en cm^{-1} au lieu des eV. Selon le spectre, il est clair que le ZnGeP_2 trouve son application dans l'ultraviolet et le visible, bleu, vert et violet. Cela stipule son application dans l'industrie comme composant photovoltaïque.

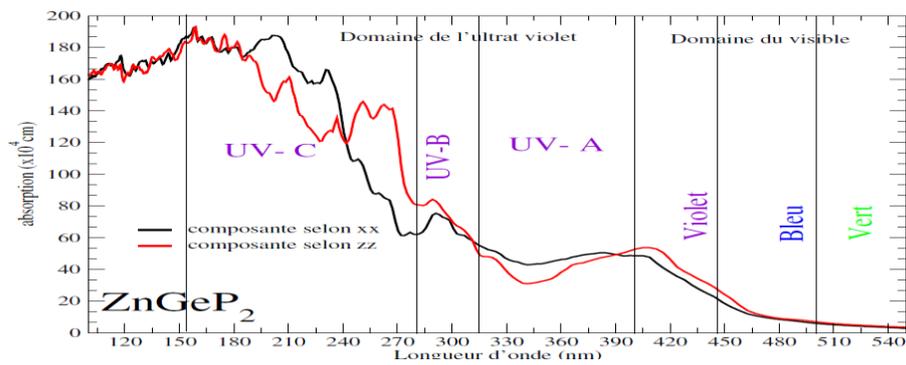


Figure III-5 : coefficient d'absorption du ZnGeP_2 en parallèle et perpendiculaire à E

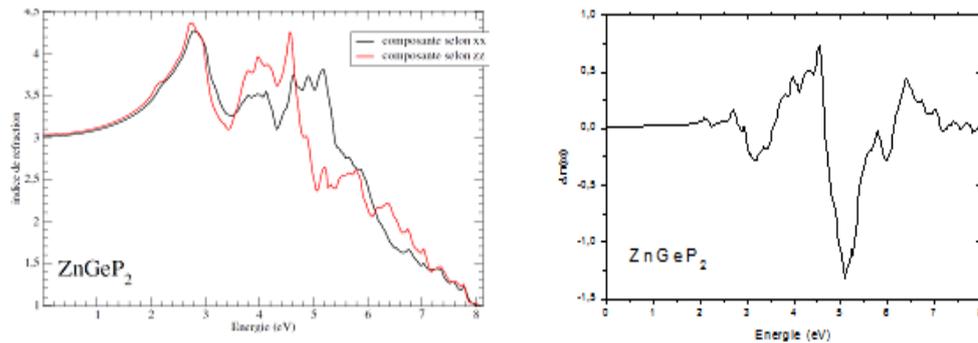


Figure III-6 : a droite indice de réfraction et a gauche biréfringence du ZnGeP_2

Étant donné que notre étude principale est de prédire et d'étudier la possibilité de trouver des composés souhaitables à l'utilisation à des applications à base d'optique non linéaire, il est primordial d'étudier l'anisotropie de la fonction diélectrique et la biréfringence liée à la condition d'accord de phase dans nos matériaux, voire figure (III-6). Les valeurs de l'anisotropie uni axiale calculées a pour valeur 0.0068473.

Les milieux uniaxes ont deux indices de réfraction principale : on les appelle indices ordinaires et extraordinaires. Ils sont en général notés respectivement ($n_o = n \perp c$) et, ($n_e = n \parallel c$), voire tableau (2).

Cette différence $\Delta n = n_e - n_o$ est alors appelée biréfringence (ou biréfringence absolue) du milieu. Pour la plupart des milieux, elle vaut en valeur absolue quelques pourcents. On distingue deux cas selon le signe de la biréfringence :

- $\Delta n > 0$: le milieu est dit uniaxe positif,
- $\Delta n < 0$: le milieu est dit uniaxe négatif.

Pour notre semi-conducteurs, il y a seulement deux composantes indépendantes du tenseur du SHG, à savoir, les composantes 123 et 312 (1,2 et 3 désignent respectivement les axes x , y et z , qui sont choisis le long des axes du cube). Dans la limite statique, ces deux composantes sont égales selon les permutations de symétries de Kleinman [7] qui dicte les relations complémentaires entre les composantes tensorielles au-delà de la symétrie purement cristallographique.

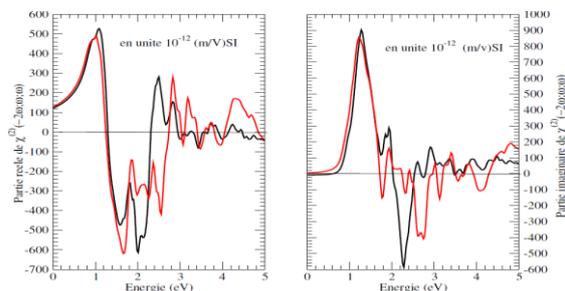


Figure III-7 : a droite partie réelle de susceptibilité non linéaire et a gauche sa partie imaginaire du composé ZnGeP2

Pour une structure chalcopyrite non idéale (où le $u \approx 1/4$) la symétrie du groupe ponctuel est brisée et certaines composantes supplémentaires de la SHG (par exemple, 311 ou 131) apparaissent. Toutefois, le calcul numérique direct montre que ces composantes additionnelles sont très similaires d'en moins de 3 - 5 % du principal composant 123 et celles pour les valeurs de la position interne u correspondante aux chalcopyrites réels. Par conséquent, nous allons les ignorer dans la majeure partie de nos résultats. Nous avons trouvé que la composante 123 est la plus dominante voire figure (7).

Dans la figure (8) donnant la partie imaginaire de $\chi^{(2)}$ en fonction de la fréquence ω , nous avons fait en sorte de séparer les contributions interbandes et intrabandes dans le SHG. La signification de ces termes doit peut-être valoir quelques éclaircissements. En général, les formules d'intervention du deuxième ordre incluent de nombreuses modalités, et sa division en plusieurs groupes appelés intra ou interbandes est assez classique et dépend quelque peu de la formulation du problème. Dans la réponse de la fonction diélectrique du premier ordre (réponse linéaire), seuls les termes inter-bandes apparaissent, donnant ainsi le carré des éléments de la matrice des moments, qui garantie, par exemple, que $\chi_2(\omega)$ est positif. La réponse impliquant l'harmonique du second ordre donne naissance à la résonance 2ω , en plus de la résonance habituelle ω .¹

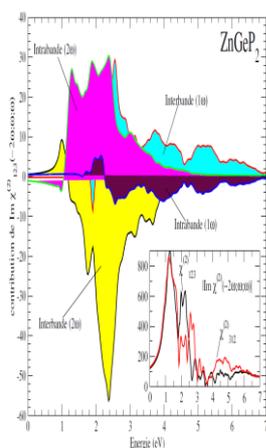


Figure III-8 : *Partie imaginaire de la susceptibilité calculée, $\text{Im } \chi^{(2)}$ ($-2\omega, \omega, \omega$) avec les spectres représentant la contribution intra- $(2\omega)/(\omega)$ et inter- $(2\omega)/(\omega)$ bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités, esu, cas du ZnGeP_2*

¹ Voir la thèse de T. Ouahrani pour plus de détails (<http://dspace.univ-lemcen.dz/bitstream/112/332/1/>)

L'analyse des contributions intra-bandes et inter-bandes de $\text{Im } \chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ montre que son presque semblable. Les contributions inter et intra-band semble donner une parfaite compensation,

$$\frac{2\omega}{c} n(2\omega) = 2 \frac{\omega}{c} n(\omega)$$

donnant ainsi lieu à la réalisation de la condition d'accord de phase, et cela, comme il est montré dans la figure (8).

Tableau III-2 : *Propriété optique statique linéaire et non linéaire du ZnGeP₂ comparées à l'expérience*

	Indice de réfraction (n _{xx} /n _{zz})	Imχ ⁽²⁾ (0)(10 ⁻¹² m/V)	Reχ ⁽²⁾ (0)(10 ⁻¹² m/V)	□ ₁ (□)(xx/z z)	k(0)(xx/zz)
ZnGeP ₂	3.012/3.032	-7.25855	121.132	9.07/9.20	276.18/283.
	3.5		111 ^a , 113.74 ^b	9.29 ^c	69

theort ^c [8], Expr ^a [9], theort ^b [10]

Bibliographie

- [1] X. Blase. *Les calculs ab initio en physique du solide*.
<http://perso.neel.cnrs.fr/xavier.blase/CalculsAbInitio.pdf>.
- [2] S. Cottenier, *DFT and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*,
K.U. Leuven (<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>), (2002).
- [3] *Elk FP-LAPW code*, Kay Dewhurst, Sangeeta Sharma, Lars Nordstrom, Francesco Cricchio, Fredrik Bultmark, Hardy Gross, Claudia Ambrosch-Draxl, Clas Persson, Christian Brouder, Rickard Armiento, Andrew Chizmeshya, Per Anderson, Igor Nekrasov, Frank Wagner, Fateh Kalarasse, Jurgen Spitaler, Stefano Pittalis, Nektarios Lathiotakis, Tobias Burnus, Stephan Sagmeister, Christian Meisenbichler, Sebastien Lebegue, Yigang Zhang, Fritz Kormann, Alexey Baranov, Anton Kozhevnikov, Shigeru Suehara, Frank Essenberger, Antonio Sanna, Tyrel McQueen, Tim Baldsiefen, Marty Blaber,
- [4] H. Hanspeter, *Chem Phy Lett* **62**, (1979) 95.
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, (1947) 244 ; J.R. Macdonald and D.R. Powell, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **75**, (1971) 441.
- [6] S. Das, G.C. Bhar, S. Gangopadhyay, C. Ghosh, *Appl Opt.* **42** (2003) 4335-40.

[7] *D.A. Kleinman, Phys. Rev. 126, (1962) 1977.*

[8] *S.K. Tripathy, V. Kumar Materials Science and Engineering B 182 (2014) 52– 58*

[9] *S. K. Kurtz, J. Jerphagnon, M. M .Choy , in:K.- .H Hellwege, A. M. Hellwege (Eds.),*

Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, in :Landolt-

Börnstein, New Series, Group III, vol. 11, Springer, Berlin, 1979 ,p. 671.

[10] *V.Kumar, S.K. Tripathy, Vijeta Jha, B. P. Singh, Physics Letters A 378 (2014)*

519–523

IV Appendice

Bien que les expressions de la fonction de réponse non-linéaire dans les solides ont été présentées auparavant, la relation entre les états du système et des états à une particule n'a pas été toujours claire. Pour cette raison, nous présentons en détail dans cet Appendice le calcul de la réponse optique non linéaire dans les solides. Pour bien simplifier les choses, nous avons choisi de traiter les réponses du premier, deuxième et même du troisième ordre.

Pour un système fermé soumis à une perturbation externe $V(t)$, nous avons :

$$\frac{d\rho}{dt} = \dot{\rho} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho]$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(t) \quad (\text{IV.1})$$

Où ρ est l'opérateur de la matrice densité du système, \mathcal{H} et \mathcal{H}_0 sont respectivement : l'Hamiltonien total et non perturbé. Ecrivons l'opérateur de propagation dans le temps

$$\rho = \mathcal{S}^\dagger \sigma(t) \mathcal{S} \quad (\text{IV.2})$$

$$\mathcal{S} = e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}},$$

$\mathcal{S}(t)$ étant l'opérateur d'évolution dans le temps. Etant la perturbation aléatoire et non définie, il nous faut moyenner sur toutes les perturbations possibles. D'autre part, puisque l'évolution temporelle du système est aléatoire, H n'est connu qu'avec une certaine probabilité, d'où le besoin d'introduire la densité d'état $\sigma(t)$ évoluant dans le temps.

L'équation (IV.1) devient ¹ donc

1

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} = \dot{\rho} &= \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho] = -\frac{iH_0}{\hbar} \mathcal{S}^\dagger \sigma(t) \mathcal{S} + \mathcal{S}^\dagger \frac{d\sigma(t)}{dt} \mathcal{S} + \frac{i}{\hbar} \mathcal{S}^\dagger \sigma(t) \mathcal{S} H_0 \\ &= \frac{1}{i\hbar} [H_0 + V, \rho] = \underbrace{\frac{1}{i\hbar} [H_0, \rho]}_{=0} + \frac{1}{i\hbar} [V, \rho] \end{aligned}$$

Et donc

$$\begin{aligned}\dot{\sigma} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}(t), \sigma(t)], \\ \bar{V}(t) &= \mathcal{S}V(t)\mathcal{S}^\dagger.\end{aligned}\tag{IV.3}$$

Comme la solution est d'ordre zéro [dans $\bar{V}(t)$], on prend $\sigma(t) = \sigma_0$ et puis on fait une itération pour obtenir

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 + \lambda\sigma^{(1)}(t) + \lambda^2\sigma^{(2)}(t) + \lambda^3\sigma^{(3)}(t) + \dots \\ \frac{d\sigma(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma(t)]\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\sigma_0 + \lambda\sigma^{(1)}(t) + \lambda^2\sigma^{(2)}(t) + \dots \right) = \frac{1}{i\hbar} \left([\bar{V}, \sigma_0] + \lambda [\bar{V}, \sigma^{(1)}(t)] + \lambda^2 [\bar{V}, \sigma^{(2)}(t)] + \dots \right)$$

On remarquera qu'une relation récurrente ² s'impose

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma^{(r)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma^{(r-1)}(t)] \\ \sigma(t) &= \sigma_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{V}(t'), \sigma_0] dt' + \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} [\bar{V}(t'), [\bar{V}(t''), \sigma_0]] dt'' dt' \\ &+ \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^3 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} [\bar{V}(t'), [\bar{V}(t''), [\bar{V}(t'''), \sigma_0]]] dt''' dt'' dt' + \dots\end{aligned}\tag{IV.4}$$

la dépendance temporelle de la valeur moyenne d'un opérateur $\mathcal{O}(t)$ est donnée par

$$\bar{\mathcal{O}}(t) = \mathcal{S}\mathcal{O}(t)\mathcal{S}^\dagger \quad \text{et} \quad \mathcal{O}(t) = \mathcal{S}^\dagger\bar{\mathcal{O}}(t)\mathcal{S}$$

$$\mathcal{S}^\dagger \frac{d\sigma(t)}{dt} \mathcal{S} = \frac{1}{i\hbar} [V, \rho] \Rightarrow \mathcal{S}\mathcal{S}^\dagger \frac{d\sigma(t)}{dt} \mathcal{S}\mathcal{S}^\dagger = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{S}V\mathcal{S}^\dagger, \mathcal{S}\rho\mathcal{S}^\dagger] = \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma(t)] \quad \text{avec} \quad \mathcal{S}\mathcal{S}^\dagger = 1$$

²

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma^{(1)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma_0] \rightarrow \sigma^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{V}(t'), \sigma_0] dt' \\ \frac{d\sigma^{(2)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma^{(1)}(t)] \rightarrow \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \left[\bar{V}(t'), \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t'} [\bar{V}(t''), \sigma_0] dt'' \right] dt'\end{aligned}$$

et Donc

$$\langle \mathcal{O}(t) \rangle = \text{Tr} [\rho(t)\mathcal{O}(t)] = \text{Tr} \left[\underbrace{S^\dagger}_A \underbrace{\sigma(t)}_B \underbrace{S\bar{\mathcal{O}}(t)}_C \right] = \text{Tr} \left[\underbrace{\sigma(t)}_B \underbrace{S\bar{\mathcal{O}}(t)}_C \underbrace{S^\dagger}_A \right] \quad (\text{IV.5})$$

$$= \text{Tr} [\sigma(t)\bar{\mathcal{O}}(t)] \quad (\text{IV.6})$$

En utilisant l'identité de la trace pour trois opérateurs (A, B, C)

$$\text{Tr} ([A, B] C) = \text{Tr} (B [C, A]) \quad (\text{IV.7})$$

l'équation (IV.4) peut être transformée pour avoir

$$\langle \mathcal{O}(t) \rangle = \text{Tr} [\sigma_0 \mathcal{O}(t)] \quad (\text{IV.8})$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \text{Tr} \left[\sigma_0 \bar{\mathcal{O}}(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{V}(t'), \sigma_0] \bar{\mathcal{O}}(t) dt' \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} [\bar{V}(t'), [\bar{V}(t''), \sigma_0]] \bar{\mathcal{O}}(t) dt'' dt' \dots \right] \end{aligned}$$

Où plus simplement

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \text{Tr} \left[\sigma_0 \bar{\mathcal{O}}(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{V}(t'), \sigma_0] \bar{\mathcal{O}}(t) dt' \dots \right] \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \text{Tr} \left[\sigma_0 \bar{\mathcal{O}}(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \sigma_0 [\bar{\mathcal{O}}(t), \bar{V}(t')] dt' \dots \right] = \text{Tr} [\sigma_0 \mathcal{O}(t)]. \end{aligned}$$

Par identification

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(t) &= \bar{\mathcal{O}}(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{\mathcal{O}}(t), \bar{V}(t')] dt' + \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} [[\bar{\mathcal{O}}(t), \bar{V}(t')], \bar{V}(t'')] dt'' dt' \\ &\quad + \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^3 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} [[[\bar{\mathcal{O}}(t), \bar{V}(t')], \bar{V}(t'')], \bar{V}(t''')] dt''' dt'' dt' + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV.9})$$

Les opérateurs $\mathcal{O}(t)$, $\bar{V}(t)$ sont pour l'ensemble du système. En vue de simplifier le calcul, nous avons choisi de développer ces opérateurs en termes d'opérateurs à une particule. Dans nos calculs nous traitons les champs électromagnétiques classiquement, et donc dans un solide, nous pouvons écrire les termes de perturbation des opérateurs

Appendice

à une particule comme suite

$$V(t) = \sum_{i,j} V_{ij}(t) a_i^\dagger a_j \quad (\text{IV.10})$$

Où a^\dagger , a sont les opérateurs de création et d'annihilation des fermions, respectivement, pour les électrons dans un état solide. Les i, j sont les indices de tous les états à une particule. Si nous supposons que les particules sont indépendantes, nous aurons

$$\mathcal{H}_0 = \sum_s \hbar \omega_s a_s^\dagger a_s. \quad (\text{IV.11})$$

Et donc

$$\bar{V}(t) = \sum_{i,j} a_i^\dagger a_j \bar{V}_{ij}(t) \quad (\text{IV.12})$$

Avec³

$$\bar{V}_{ij}(t) = e^{i\omega_{ij}t} V_{ij}(t). \quad (\text{IV.13})$$

où $\omega_{ij} = \omega_i - \omega_j$. Une équation similaire existe pour $\mathcal{O}(t)$ Ensuite, nous substituons les équations (IV.10) – (IV.13) et utilisons les relations suivantes

$$\begin{aligned} \{a_i, a_j^\dagger\} &= a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{i,j}, \\ [a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l] &= a_i^\dagger a_j a_k^\dagger a_l - a_k^\dagger a_l a_i^\dagger a_j = a_i^\dagger a_l \delta_{kj} - a_k^\dagger a_j \delta_{il}, \\ [[a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l], a_m^\dagger a_n] &= (a_i^\dagger a_n \delta_{lm} - a_m^\dagger a_l \delta_{in}) \delta_{kj} - (a_k^\dagger a_n \delta_{jm} - a_m^\dagger a_j \delta_{kn}) \delta_{il}. \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

Et ainsi de suite, par conséquent

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\sigma_0 a_i^\dagger a_j) &= \delta_{ij} f_i, \\ \text{Tr}(\sigma_0 [a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l]) &= f_{ij} \delta_{il} \delta_{kj} \end{aligned} \quad (\text{IV.15})$$

3

$$\begin{aligned} \bar{V}_{i,j}(t) &= e^{\frac{i\hbar\omega_0}{\hbar}t} V_{i,j}(t) e^{-\frac{i\hbar\omega_0}{\hbar}t}, \\ &= \langle i | \bar{V}(t) | j \rangle = \langle i | e^{\frac{i\hbar\omega_0}{\hbar}t} V_{i,j}(t) e^{-\frac{i\hbar\omega_0}{\hbar}t} | j \rangle = e^{\frac{E_i - E_j}{\hbar}t} \langle i | V(t) | j \rangle \end{aligned}$$

et puisque $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$, $\bar{V}_{ij}(t) = e^{i\omega_{ij}t} V_{ij}(t)$,

$$\text{Tr} \left(\sigma_0 \left[\left[a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l \right], a_m^\dagger a_n \right] \right) = f_{il} \delta_{in} \delta_{jk} \delta_{lm} + f_{jk} \delta_{il} \delta_{jm} \delta_{kn},$$

où f_i est le facteur de Fermi pour l'état i et $f_{ij} = f_i - f_j$. Toutefois, en utilisant les équations (IV.14) et (IV.15), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \text{Tr} [\sigma_0 \mathcal{O}(t)] \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(0)} + \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(1)} + \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(2)} + \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

Où,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(0)} &= f_i \bar{\mathcal{O}}_{ii}(t), \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(1)} &= \frac{f_{ij}}{i\hbar} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \bar{V}_{ji}(t') dt', \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(2)} &= \frac{f_{ik}}{(i\hbar)^2} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \bar{V}_{jk}(t') \bar{V}_{ki}(t'') dt'' dt' \\ &\quad + \frac{f_{jk}}{(i\hbar)^2} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \bar{V}_{ki}(t') \bar{V}_{jk}(t'') dt'' dt', \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(3)} &= \frac{f_{il}}{(i\hbar)^3} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} \bar{V}_{jk}(t') \bar{V}_{kl}(t'') \bar{V}_{li}(t''') dt''' dt'' dt' \\ &\quad + \frac{f_{kl}}{(i\hbar)^3} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} \bar{V}_{jk}(t') \bar{V}_{li}(t'') \bar{V}_{kl}(t''') dt''' dt'' dt' \\ &\quad + \frac{f_{kl}}{(i\hbar)^3} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} \bar{V}_{li}(t') \bar{V}_{jk}(t'') \bar{V}_{kl}(t''') dt''' dt'' dt' \\ &\quad + \frac{f_{kj}}{(i\hbar)^3} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} \bar{V}_{li}(t') \bar{V}_{kl}(t'') \bar{V}_{jk}(t''') dt''' dt'' dt' \end{aligned} \quad (\text{IV.17})$$

où les indices répétés sont des sommations (convention d'Einstein). Si nous supposons que la perturbation contient des fréquences discrètes, nous pouvons alors écrire

$$\bar{V}_{ij}(t) = \sum_{\alpha} \bar{V}_{ij}^{\alpha} e^{-i\omega_{\alpha} t}, \quad (\text{IV.18})$$

et [à l'aide de l'équation (IV.3)], nous obtenons⁴

4

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(1)} &= G_{ij}^{(1)}(\alpha) \mathcal{O}_{ij} V_{ji}^\alpha e^{-i\omega_\alpha t}, \\
 \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(2)} &= G_{ijk}^{(2)}(\alpha, \beta) \mathcal{O}_{ij} V_{jk}^\alpha V_{ki}^\beta e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}, \\
 \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(3)} &= G_{ijkl}^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{O}_{ij} V_{jk}^\alpha V_{kl}^\beta V_{li}^\gamma e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma)t},
 \end{aligned} \tag{IV.19}$$

tous les indices répétés, incluant α, β et γ indiquent une sommation et où

$$\begin{aligned}
 G_{ij}^{(1)}(\alpha) &= \frac{f_{ij}}{E_\alpha - E_{ji}}, \\
 G_{ijk}^{(2)}(\alpha, \beta) &= \frac{1}{E_\alpha + E_\beta - E_{ji}} \left[\frac{f_{ik}}{E_\beta - E_{ki}} + \frac{f_{jk}}{E_\alpha - E_{jk}} \right], \\
 G_{ijkl}^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{1}{E_\alpha + E_\beta + E_\gamma - E_{ji}} \left[\frac{1}{E_\beta + E_\gamma - E_{ki}} \mathcal{U}_1 + \frac{1}{E_\alpha + E_\beta - E_{jl}} \mathcal{U}_2 \right]
 \end{aligned} \tag{IV.20}$$

Avec,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U}_1 &= \left[\frac{f_{il}}{E_\gamma - E_{li}} + \frac{f_{kl}}{E_\beta - E_{kl}} \right] \\
 \mathcal{U}_2 &= \left[\frac{f_{kj}}{E_\alpha - E_{jk}} + \frac{f_{kl}}{E_\beta - E_{kl}} \right]
 \end{aligned}$$

Ici, $E_\alpha = \hbar\omega_\alpha$, et $E_{ji} = E_j - E_i$. Cela donne la réponse non linéaire du solide à toutes les fréquences. Dans la pratique, on est souvent plus intéressé par cette réponse à, seulement, une fréquence particulière. Et l'on somme simplement sur toutes les permutations des fréquences α, β, γ . Notez que la somme sur i, j, k, l dans l'équation (IV.19) s'effectue sur tous les états à une particule.

Si l'on ne considère, explicitement, que la réponse optique non linéaire d'un solide,

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{ij} f_{ij} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \sum_{\alpha} \bar{V}_{ji}^{(\alpha)} e^{-i\omega_\alpha t'} dt' \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{ij} f_{ij} \mathcal{O}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \sum_{\alpha} \bar{V}_{ji}^{(\alpha)} e^{i\omega_{ij} t'} e^{-i\omega_\alpha t'} dt' \quad \text{avec} \quad \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) = \mathcal{O}_{ij}(t) e^{i\omega_{ij} t} \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{ij} \left(f_{ij} \mathcal{O}_{ij}(t) \sum_{\alpha} \bar{V}_{ji}^{(\alpha)} \int_{-\infty}^t e^{-i(\omega_{ij} - \omega_\alpha) t'} dt' \right) \\
 &= \frac{1}{\hbar} \sum_{ij\alpha} \frac{f_{ij}}{\omega_{ij} - \omega_\alpha} \mathcal{O}_{ij} V_{ji}^{(\alpha)} e^{-i(\omega_\alpha) t}
 \end{aligned}$$

Appendice

alors l'Hamiltonien total du système sera

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}^I + \mathcal{H}^{II}, \quad (\text{IV.21})$$

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} \sum_i |p_i|^2 + \sum_i U(r_i),$$

$$\mathcal{H}^I = -\frac{e}{2mc} \sum_i [p_i \cdot \mathbf{A}(r_i, t) + \mathbf{A}(r_i, t) \cdot p_i] + \sum_i e\phi(r_i, t), \quad (\text{IV.22})$$

$$\mathcal{H}^{II} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}(r_i, t) \cdot \mathbf{A}(r_i, t),$$

où $U(r_i)$ est le potentiel statique du cristal. D'habitude, nous faisons le calcul de perturbation comme si ϕ et \mathbf{A} sont des champs incidents, et puis, nous les remplaçons par la somme du champ incident et le champ classique qui serait généré par la valeur moyenne de la densité de charge de courant. En outre, nous négligeons les corrections du champ local en remplaçant ces sommes par les potentiels qui décrivent les champs électromagnétiques macroscopiques. En adoptant la jauge de radiation ($\phi = 0$) et en faisant l'approximation dipolaire [$\mathbf{A}(r_i, t) = \mathbf{A}(t)$], tout en utilisant l'équation (IV.10), nous obtenons

$$\mathcal{H}^I \simeq \frac{e}{mc} a_k^\dagger a_l p_{kl} \cdot \mathbf{A}(t), \quad (\text{IV.23})$$

$$\mathcal{H}^{II} \simeq \frac{e^2}{2mc^2} a_k^\dagger a_l \delta_{kl} \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{A}(t),$$

et

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(t) &= \mathbf{A}^{(\alpha)} e^{-i\omega_\alpha t}, \\ \mathbf{E}(t) &= -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}(t) = \frac{i\omega_\alpha}{c} \mathbf{A}^{(\alpha)} e^{-i\omega_\alpha t} \\ &= \mathbf{E}^{(\alpha)} e^{-i\omega_\alpha t}, \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

rappelons que la sommation se fait sur des indices répétés.

Enfin, nous nous intéressons à trouver la densité du courant de la polarisation non

linéaire dans le milieu. Pour cela, nous prenons (dans l'approximation dipolaire)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{O}(t) &= \sum_i \mathbf{J}_i(t), \\
 &= \sum_i \frac{e}{m} \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(t) \right], \\
 &= \dot{\boldsymbol{\mu}}(t), \\
 &\equiv \mathcal{O}^{(0)} + \mathcal{O}^{(1)}.
 \end{aligned} \tag{IV.25}$$

En utilisant l'équation (IV.19), nous pouvons résoudre la polarisation macroscopique non linéaire $P = \mu/V$, où V est le volume de la normalisation du système. Il s'ensuit que \mathcal{H}'' ne donne pas de contribution (à n'importe quel ordre) à $\langle P \rangle$ et seulement $\mathcal{O}^{(1)}$ contribue à $\langle P \rangle^{(1)}$. Enfin, selon la référence (Physica scripta T109 (2004) 128–134), nous écrivons la densité du moment du dipôle macroscopique comme

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_a^{(1)}(t) &= \sum_{b,\alpha} \chi_{ab}^{(1)}(-\omega_\alpha; \omega_\alpha) \boldsymbol{\mathcal{E}}_b^\alpha e^{-i\omega_\alpha t}, \\
 \mathbf{P}_a^{(2)}(t) &= \sum_{b,c,\alpha,\beta} \chi_{abc}^{(2)}(-\omega_\alpha - \omega_\beta; \omega_\alpha, \omega_\beta) \boldsymbol{\mathcal{E}}_b^\alpha \boldsymbol{\mathcal{E}}_c^\beta e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}, \\
 \mathbf{P}_a^{(3)}(t) &= \sum_{b,c,d,\alpha,\beta,\gamma} \chi_{abcd}^{(3)}(-\omega_\alpha - \omega_\beta - \omega_\gamma; \omega_\alpha, \omega_\beta, \omega_\gamma) \boldsymbol{\mathcal{E}}_b^\alpha \boldsymbol{\mathcal{E}}_c^\beta \boldsymbol{\mathcal{E}}_d^\gamma e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma)t},
 \end{aligned} \tag{IV.26}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{ab}^{(1)}(-\omega_\alpha; \omega_\alpha) &= - \sum_{i,j} \left[\frac{e}{m\omega_\alpha} \right]^2 G_{ij}^{(1)}(\alpha) p_{ij}^a p_{ji}^b - \frac{e^2 n_0}{m\omega_\alpha} \delta^{ab}, \\
 \chi_{abc}^{(2)}(-\omega_\alpha - \omega_\beta; \omega_\alpha, \omega_\beta) &= - \sum_{i,j,k} \frac{ie^3}{m^3 \omega_\alpha \omega_\beta (\omega_\alpha + \omega_\beta)} G_{ijk}^{(2)}(\alpha, \beta) p_{ij}^a p_{jk}^b p_{ki}^c, \\
 \chi_{abcd}^{(3)}(-\omega_\alpha - \omega_\beta - \omega_\gamma; \omega_\alpha, \omega_\beta, \omega_\gamma) &= \sum_{i,j,k,l} \frac{e^4}{m^4 \omega_\alpha \omega_\beta \omega_\gamma (\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma)} \\
 &\quad \times G_{ijkl}^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) p_{ij}^a p_{jk}^b p_{kl}^c p_{li}^d,
 \end{aligned} \tag{IV.27}$$

Avec $G^{(1)}$, $G^{(2)}$ déjà définis dans l'équation (IV.10), ne sont sommés que sur les indices explicitement indiqués. n_0 est le nombre des éléments par unité de volume, les f_i qui

Appendice

apparaissent dans les équations de G sont interprétées comme des facteurs de Fermi par unité de volume. Notons que les expressions de χ ne sont pas symétriques par rapport à α , β et γ , mais ceci n'a pas d'importance, si la sommation inclut toutes les fréquences.

Conclusions et Perspectives

Cette modeste contribution a permis d'élucider le statut actuel des calculs des phénomènes de l'optique non linéaire par une méthode classique et une simulation de type *ab initio*. Dans les cas les plus délicats, nous avons essayé de présenter le formalisme du second harmonique via une approche classique compréhensible au lecteur de quatrième année de physique des matériaux. Pendant ce mémoire, nous nous sommes attachés, d'une part, à utiliser le formalisme de Lagrange simplifié pour optimiser la réponse non linéaire à un champ électromagnétique appliqué. Une rallonge de type quantique est aussi présentée.

Son intérêt industriel et technologique, son impact sur l'industrie et son omniprésence dans notre vie quotidienne font de l'optique non linéaire un sujet idéal pour la recherche scientifique. La recherche de nouveaux matériaux pour des nouvelles applications, l'amélioration de celles qui existent déjà et la suppression des effets indésirables passe inéluctablement par une connaissance approfondie de ses propriétés à toutes les échelles. Dans cette manière de voir les choses, notre travail, centré sur les caractéristiques du phénomène non linéaire de second harmonique un composé de type chalcopyrites, le ZnGeP_2 . Deux objectifs étaient mis en évidence. Ils consistaient, d'une part, à déterminer les propriétés structurales et électroniques du ZnGeP_2 , à l'aide de calculs *ab-initio*, en vue de fournir des éléments-clé, telle que la structure de bande énergétique, pour l'interprétation de ses spectres optiques ; ainsi que pour améliorer la compréhension des propriétés optiques non linéaires dans les composés étudiés. Le SHG a été simulé à l'aide du code ELK. Le phénomène de génération de second harmonique a pu être mis en évidence dans le ZnGeP_2 . Tout cela grâce à la connaissance des contributions des transitions inter bandes permises qui nous ont permis de calculer quelques paramètres optiques tels que les fonctions diélectriques et l'indice de réfraction. Une attention est portée sur la grande valeur de la biréfringence et l'anisotropie trouvées. Nos résultats simulés en étaient mis en concordance aux données expérimentales et prouvaient leur validité.

Les perspectives envisagées pour ce thème concernent à la fois la partie théorique et les simulations. Tout d'abord, des études complémentaires doivent être menées sur les réponses de haut degrés comme le troisième harmonique, et la cause de la non linéarité en point de vue contribution chimique. Nous faisons allusion au phénomène head-to-tail

Conclusions et perspectives

(noncentrosymmetrical) arrangement des liaisons chimiques, et, par ce moyen, une amélioration de la réponse non linéaire.

Résumé

Ce travail de Master constitue une contribution théorique et numérique aux études du composé $ZnGeP_2$ comme candidat pour une utilisation dans l'optique non linéaire. Dans ce travail, nous avons présenté la formulation classique donnant la réponse non linéaire du champ électrique sur un réseau diélectrique. Une application numérique vient nourrir notre apport donnant les propriétés optiques linéaires et de génération du second harmonique du $ZnGeP_2$ dans sa phase chalcopyrite. Les résultats semblent en bien accord avec l'expérience. La majeure partie de nos discussions était vouée à la compréhension du phénomène non linéaire en langage de contribution des résonances permises.

Abstract

This master thesis is as well as a theoretical and numerical contribution to study the $ZnGeP_2$ compound as a candidate for use in nonlinear optics fields. In this work, we have presented the classical formulation giving the nonlinear response of the electric field on a dielectric lattice. A numerical application feeds our contribution giving the linear optical properties and second harmonic generation one of the in its chalcopyrite phase. The results seem to agree well with experiment. Major parts of our effort were devoted to the understanding of the phenomenon in language of allowed nonlinear resonances contribution.

الخلاصة

أطروحة الماجستير هذه تمثل مساهمة نظرية ورقمية منا لدراسة مركب الزنك جرمانيوم ديفوسفيد، $ZnGeP_2$ كمرشح للاستخدام في مجال البصريات الأخطية قدمنا خلالها صياغة كلاسيكية قادرة على إعطاء الاستجابة الأخطية الناتجة عن تطبيق حقل الكتروني على شبكة عازلة. تطبيق عددي يغذي مساهمتنا و يعطي الخصائص البصرية الخطية البصرية وتوليد توافق الدرجة الثانية لمركب، $ZnGeP_2$ ، الجزء الكبير من مناقشاتنا كان مكرسا لفهم ظاهرة الأخطية بلغة مساهمة التجابات المسموح بها.

