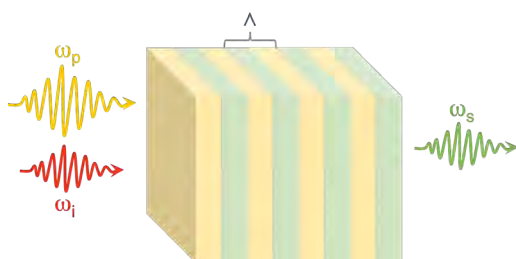


LA GÉNÉRATION DE SECOND-HARMONIQUE : UN DOMAINE ANCIEN ET RICHE D'AVENIR

Joseph ZYSS¹

¹ Laboratoire Lumière, Matière et Interfaces (LuMI) CNRS, ENS Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette

*joseph.zyss@ens-paris-saclay.fr



La génération de second-harmonique (GSH) est le phénomène le plus connu de l'optique non-linéaire et peut-être le plus étudié jusqu'à ce jour tant en recherche fondamentale que pour ses applications. Ce domaine n'a cessé depuis de progresser et de se renouveler au rythme des progrès de l'expérimentation optique, de

la théorie quantique en amont comme de la science des matériaux et en particulier des nanotechnologies, de façon à répondre aux besoins des ingénieurs et aux questionnements des physiciens.

<https://doi.org/10.1051/photon/2022111451>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

La réponse linéaire d'un matériau optique résulte de la polarisation des électrons périphériques des atomes constituant, proportionnelle au champ incident pour de faibles valeurs par rapport au champ atomique. Les principaux pionniers de la GSH¹ sont Nicolas Bloembergen [1], prix Nobel de physique en 1981 et Peter Franken de l'Université du Michigan qui fit la première observation expérimentale

dans le quartz en 1961. La réponse du milieu est dictée par l'émission de la polarisation induite à la fréquence incidente, moyennant un ralentissement de la vitesse de phase et une éventuelle absorption, mais sans changement de fréquence, telle que donnée par la relation $P_i^\omega = \chi_{ij}^{\omega} E_j^\omega$ ou χ_{ij}^{ω} est le tenseur de susceptibilité linéaire du milieu, les indices i et j parcourant les trois axes d'un repère approprié. Pour une amplitude de champ supérieure tout en respectant l'intégrité du matériau, la réponse des électrons cesse d'être

élastique et cette distorsion vient ajouter des termes quadratiques, cubiques et d'ordre supérieur selon : $P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j^\omega + \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega + \dots$

Les suffixes (1), (2) et (3), désignent les susceptibilités linéaires, quadratiques et cubiques. Dans l'hypothèse simplificatrice où le champ incident est une onde plane, l'amplitude vectorielle \vec{E}^ω étant ●●●

¹ Les initiales SHG (pour l'anglais *Second-Harmonic Generation*) sont d'emploi plus fréquent.

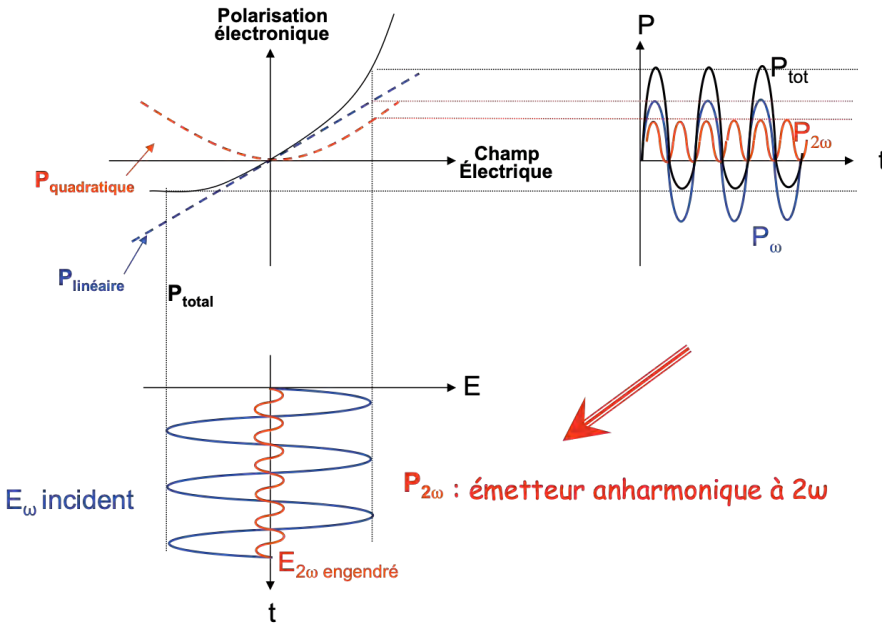


Figure 1 : modèle de la diode moléculaire pour rendre compte de la génération de second-harmonique à partir de l'asymétrie quadratique de la réponse en polarisation.

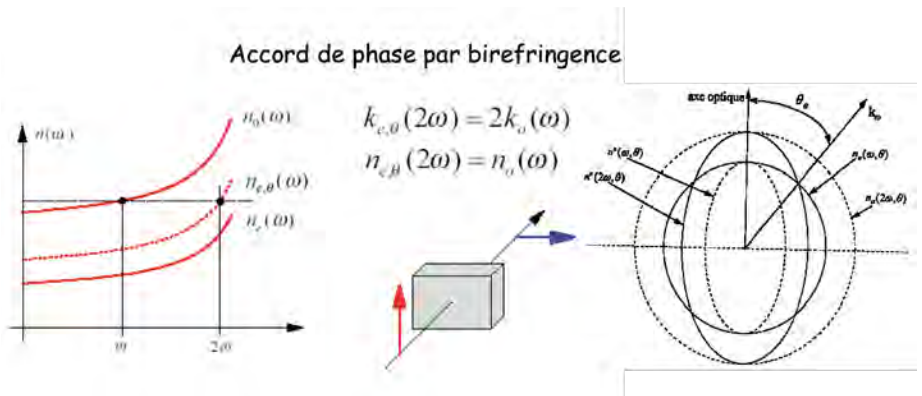
alors donnée en représentation complexe par $\vec{E}_0^\omega e^{i(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r})}$, il est facile de voir par report dans le terme quadratique qu'il apparaît une polarisation à la fréquence 2ω double de la fréquence incidente. Celle-ci est responsable de la GSH selon la relation : $P_i^{2\omega} = \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega$. Le mécanisme de la génération de second-harmonique est illustré de façon phénoménologique en Figure 1 par développement de la polarisation en série de Taylor par rapport à l'amplitude du champ incident.

On trouvera en [2] et [3] des modèles microscopiques allant du formalisme classique au quantique pour rendre compte du mécanisme sous-jacent. Quelle que soit la classe de matériau, un modèle de polarisation électronique asymétrique relatif à une liaison chimique hétéro-atomique ou à une molécules conjuguée substituée par des groupes donneurs ou accepteurs d'électrons, ou encore une nanoparticule en hétérostructure polaire à base de semi-conducteurs, répondent au schéma générique de la diode moléculaire [2]. La propagation dans la

direction X du rayonnement à 2ω est régie par les équations de Maxwell-Helmholtz, dont la solution générale est la somme de deux contributions satisfaisant aux conditions aux limites : une onde libre de vecteur d'onde $k^{2\omega} = \frac{2\omega n^{2\omega}}{c}$ qui est solution de l'équation homogène sans second membre et une onde forcée engendrée par le terme source de polarisation non-linéaire avec pour vecteur $2k^\omega = \frac{\omega n^\omega}{c}$. La solution générale

réalise alors un battement spatial entre ces deux ondes dont l'intensité présente une période $l_c = \frac{\lambda}{4(n^{2\omega} - n^\omega)}$ appelée longueur de cohérence. Ces oscillations dites franges de Maker, permettent la mesure de coefficients du tenseur $\chi^{(2)}$ en modifiant la longueur de propagation. Un certain nombre d'applications exigent toutefois un taux de conversion maximum en GSH, ce qui passe par la mise en phase de l'onde libre et de l'onde forcée (cf. Fig.2). On peut réaliser cette condition en égalisant les indices de réfraction aux longueurs d'onde fondamentale et harmonique, soit $n^{2\omega} = n^\omega$ qui n'est autre que la conservation du moment des photons $2\hbar k^\omega = \hbar k^{2\omega}$ au travers de la disparition de deux photons à la fréquence fondamentale donnant naissance au photon harmonique. Toutefois, la dispersion en fréquence de l'indice de réfraction impose en général une croissance de l'indice de réfraction de l'infra-rouge au visible qui exclut cette condition. L'anisotropie éventuelle du milieu peut permettre de compenser l'effet de la dispersion pour un choix d'une direction de propagation et de polarisation incidente adaptées comme illustré en Fig.2. Une autre configuration d'accord de phase qui s'est généralisée pour les applications depuis les années 90, consiste à inverser avec une périodicité égale à une demi

Figure 2 : accord de phase par biréfringence et quasi-accord de phase par inversion périodique de domaine dans un polymère ou un matériau ferroélectrique tel que le Niobate de Lithium



longueur de cohérence le signe du tenseur quadratique, par exemple le coefficient $\chi_{xxx}^{(2)}$ dans le cas d'un cristal ferroélectrique d'axe polaire X par inversion de domaines en alternant un champ coercitif. Cette alternance compense l'interférence destructive au long de la deuxième demi-longueur de cohérence. On aboutit alors à une GSH cumulative qui croît linéairement au long du parcours. Une condition *sine qua non* reste dans tous les cas l'existence d'un tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ présentant au moins un coefficient non-nul. Il est facile de montrer qu'une condition générale assurant l'existence d'un tenseur spatial de rang trois non nul est que le milieu soit non-centrosymétrique, ce qui revient à interdire l'existence de tout centre de symétrie qui laisserait le milieu invariant par inversion. Cette contrainte s'applique aux deux échelles de la GSH, l'une relative à l'entité nanométrique qui en est la source et l'autre à l'empilement macroscopique de ces entités vu comme un réseau de nano-antennes aux phases relatives mutuellement cohérentes. Un tel empilement est de nature périodique dans les milieux cristallins tels que certains diélectriques et les semi-conducteurs ou statistique pour les liquides, polymères, les verres ou les tissus biologiques. Cette double exigence fait l'intérêt mais aussi la difficulté de l'optique non-linéaire quadratique, qui contraste avec les effets cubiques pour lesquels le tenseur de rang 4 sous-jacent est toujours non-nul. Le paysage des matériaux de l'optique non-linéaire quadratique apparaît plus contrasté et relie de façon plus nette les propriétés géométriques structurelles du milieu à ses propriétés quadratiques alors que l'optique non-linéaire cubique est plus plate de ce point de vue² et moins structurellement signifiante. La GSH est ainsi devenue un outil de sonde structurelle et électronique d'utilisation courante en science des matériaux.

L'image la plus simple d'un milieu quadratique est celle de dipôles attachés à des molécules ou à des liaisons chimiques hétéro-atomiques selon un axe z prédominant, ces entités dipolaires étant à leur tour orientées selon un même axe Z macroscopique idéalement parallèle à z . Une telle géométrie assure la sommation intégrale des dipôles sources sans pondération par des coefficients angulaires. Un facteur de désordre statistique partiel, par exemple une distribution conique d'angle aléatoire θ autour d'un axe macroscopique Z et présentant une valeur moyenne $\langle (\cos \theta)^3 \rangle$ non nulle à température ambiante peut toutefois être un prix à payer acceptable pour bénéficier d'un matériau modelable en couches minces ou en guides d'onde susceptibles de maintenir les conditions de la GSH ●●●

² Par contre les effets cubiques ont conduit à des configurations spectroscopiques originales du plus grand intérêt pour l'étude des mécanismes vibrationnels, sous les nom de spectroscopie CARS par exemple (pour Coherent Anti-Stokes Raman Scattering).



L'Imagerie SHG outil prometteur pour l'étude des matériaux 2D

C. DAVID^{1,2}, M. Tchaya¹, T. Dieng¹, O. Hollricher¹

¹ WITec GmbH, Lise-Meitner-Str. 6, 89081 Ulm, Germany

² Oxford Instruments SAS, 77, ZA de Montvoisin, 91400 Gometz la Ville, FRANCE

La microscopie basée sur la génération de seconde harmonique (SHG) est une technique d'imagerie prometteuse pour l'investigation des échantillons structurés tels que les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs).

La SHG est un processus optique non-linéaire dans lequel deux photons interagissent simultanément avec la matière et se convertissent en un photon unique. L'énergie ainsi générée, est utilisée pour obtenir des images contrastées basées sur les propriétés intrinsèques de l'échantillon.

Seule ou en corrélation avec d'autres techniques optiques, telles que, la microscopie Raman et/ou la photoluminescence (PL), la SHG est un outil puissant, capable de détecter des changements d'orientation et de symétrie des cristaux. Nous présentons dans ce paragraphe un exemple d'analyse multimodale SHG, Raman et PL pour l'étude des monocouches de disulfure de molybdène (MoS₂). L'ensemble des mesures ont été réalisées sur la même région de l'échantillon, avec le microscope WITec alpha300 confocal. Une excitation, continue à 532 nm a été utilisée pour les imageries Raman et PL et une excitation pulsée à 1064 nm (régime picoseconde) pour la génération du signal SHG.

Des mesures SHG en fonction de la polarisation de l'excitation ont permis d'identifier l'orientation du cristal et ont mis en évidence différentes zones de stress et de déformation de l'échantillon.

L'imagerie SHG fournit des informations complémentaires aux mesures Raman et PL. Elle permet une investigation complète à l'échelle micrométrique de la structure des cristaux TMDs sans endommager l'échantillon. ●

Pour en savoir plus : <https://raman.oxinst.com/>

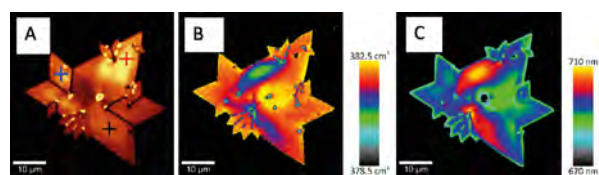


Figure 1 : Imagerie multimodale SHG (A), Raman (B) et PL (C) d'une monocouche de MoS₂

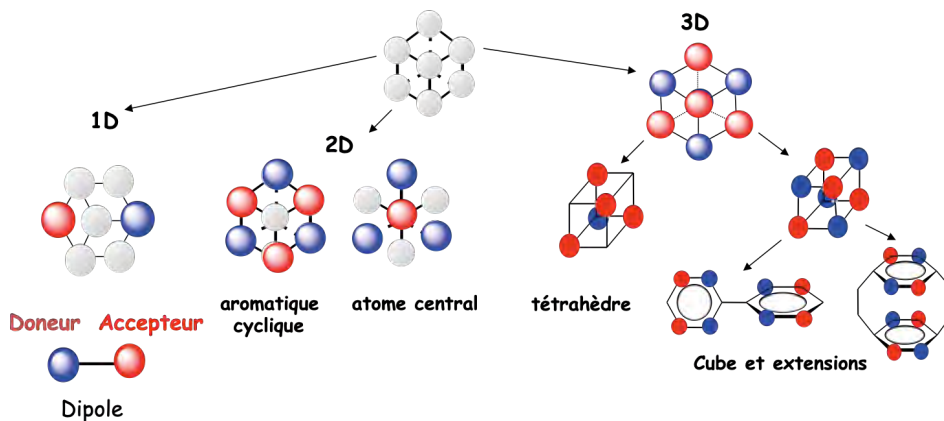


Figure 3 : Modèles bi- et tridimensionnels de brisure de centro-symétrie respectant la contrainte d'un dipôle nul qui structurent l'ingénierie moléculaire de molécules et matériaux octupolaires

sur des distances millimétriques ou plus. Les polymères illustrent ce potentiel en tant que milieu amorphe susceptible de donner facilement des couches minces parfaitement calibrées par centrifugation qui se prêtent à l'incorporation de molécules non-linéaires orientables sous champ électrique à une température voisine de la transition visqueuse. Un schéma de ce type, connu sous les initiales EFISH (pour *Electric Field Induced SHG*), est en outre applicable à des solutions liquides, permettant la mesure des propriétés non-linéaires de molécules ou encore de nanoparticules [3]. Un domaine important de l'optique non-linéaire est la spectroscopie non-linéaire, qui ouvre une fenêtre plus large sur les états excités d'entités non-linéaires. En effet, en spectroscopie classique et en régime dipolaire électrique, les couplages entre états de parités différentes de type pair-impair sont seuls permis, ce qui limite l'accès à une partie seulement des états excités. La GSH en milieu non centré s'affranchit de cette restriction en autorisant le couplage entre mêmes états par transitions mono- et bi-photonique. Dans ce contexte, un modèle quantique à deux états [6] a orienté les recherches initiales vers des entités moléculaires absorbant dans le visible ou le proche UV et présentant une différence de dipôle élevée entre l'état fondamental et le premier état électronique excité.

La famille des colorants à transfert de charge répond à ce cahier des charges avec des substituants accepteurs et donneurs d'électrons qui asymétrisent conjointement la polarisation des électrons intermédiaires. Une telle géométrie dipolaire donc vectorielle, pour intuitive et répandue qu'elle soit, n'est toutefois aucunement nécessaire et aura longtemps occulté le riche potentiel des structures permises en GSH. En effet, une ingénierie moléculaire plus générale [4] a été développée sur la base de la décomposition générale de tout tenseur symétrique de rang trois en deux composantes irréductibles respectivement dipolaire et octupolaire, ouvrant à la famille des matériaux octupolaires dépourvus de dipôles, par exemple à symétrie ternaire ou tétraédrique (voir Fig.3). À son tour, l'absence de dipôles associés aux structures octupolaires a stimulé la recherche d'alternatives à l'orientation par champ électrique interdite ici par l'annulation du dipôle permanent propre à ces structures. Une méthode alternative d'orientation dite « tout optique » a ainsi été développée [5]. Elle ne met en œuvre que des champs optiques au travers d'une interférence entre rayonnements incidents à ω et 2ω de nature à briser la centro-symétrie initiale du milieu amorphe irradié au travers de transitions dipolaires couplant des états quantiques, sans nécessité de recourir à un dipôle permanent. Le

grand potentiel de cette méthode n'a sans doute pas été suffisamment exploité à ce jour. Plusieurs configurations importantes font exception à l'exigence de non-centro-symétrie. L'une d'elles est la diffusion harmonique de la lumière, également découverte par P.D. Maker, qui étend la diffusion Rayleigh à l'ordre quadratique [3]. Son caractère incohérent aboutit à considérer des amplitudes de champ élevées au carré dont la somme est non nulle, contrairement à la sommation des amplitudes vectorielles d'un champ cohérent en milieu centrosymétrique. D'autre part, le couplage quadrupolaire qui est exprimé par un tenseur impliquant le gradient spatial du champ incident, dont le rang 4, donc pair, n'impose pas de brisure de symétrie. Signalons enfin la GSH émise par des surfaces ou interfaces entre deux milieux centro-symétriques ou non. La brisure de centro-symétrie résultant de la différence de nature entre les deux milieux de part et d'autre de l'interface génère un second-harmonique caractéristique de cette interface. Une spectroscopie non-linéaire de surfaces, éventuellement sensible aux spectres de vibration infra-rouge d'espèces déposées en surface, s'est imposée comme outil de caractérisation *in situ* en croissance cristalline. Ces deux derniers effets, respectivement quadrupolaire et surfacique, se conjuguent dans les nanostructures métalliques donnant

lieu à une GSH d'origine plasmonique. Par leur nature hybride, à la fois électrons et photons, les plasmons ne sont pas soumis à la limite de diffraction et permettent de coupler les échelles micrométriques de l'optique et nanométriques de l'électronique, d'où leur considérable essor actuel.

D'autres phénomènes non-linéaires quadratiques sont reliés à la GSH qui est un cas particulier d'un phénomène plus général de mélange à trois ondes, où deux rayonnements aux fréquences ω_1 et ω_2 généralement dans l'infra-rouge, se combinent pour engendrer un rayonnement aux fréquences somme et différence $\omega_1 \pm \omega_2$ respectivement dans le visible et le plus lointain infra-rouge. Lorsque les deux longueurs d'onde sont suffisamment proches l'une de l'autre, la différence de fréquences permet ainsi d'émettre en régime cohérent dans le domaine des

fission » cohérente d'un photon incident engendrant deux photons jumeaux de plus basse énergie par dissociation paramétrique. Un tel effet est soumis à un seuil qui est plus facilement atteint par allers-retours multiples dans une cavité Fabry-Pérot aux miroirs réfléchissant à des fréquences appropriées.

Les fréquences de ces émissions complémentaires sont susceptibles de varier continûment par modification de l'orientation du cristal non-linéaire émetteur, les longueurs d'onde satisfaisant à une condition d'accord de phase dépendant de cette orientation. Ce type de dispositif est d'usage courant dans les laboratoires de spectroscopie comme sources cohérentes accordables sur un large spectre du proche UV à l'IR. Par ailleurs, les émetteurs paramétriques jouent un rôle crucial dans les études d'intrication et de cryptographie quantiques où ils sont devenus les sources

La microscopie de GSH éventuellement associée au marquage spécifique des tissus par des nanoparticules, a ainsi ouvert un champ nouveau à l'imagerie de cellules et de tissus biologiques avec une précision submicronique remarquable

THz, une zone spectrale critique pour la spectroscopie et les applications. Lorsque l'une des deux fréquences est dans le spectre des radiofréquences, le rayonnement optique se trouve modulé par un tel champ appliqué au travers d'électrodes adaptées. Une des applications majeures de cet effet électro-optique aussi appelé effet Pockels est la modulation à haute fréquence d'une source laser continue pour les télécommunications optiques, universellement mise en œuvre dans des composants fonctionnant à des fréquences atteignant la centaine de GHz dans des guides optiques en Niobate de Lithium.

Les phénomènes précédents peuvent être vus comme la « fusion » de deux photons pour en générer un troisième. Un mécanisme inverse possible est la «

privilegiées pour l'émission de paires de photons jumeaux gardant la mémoire de leur corrélation initiale une fois séparés, aux fins d'étudier des phénomènes d'intrication quantique à distance. Enfin, les matériaux de l'optique non-linéaire ont grandement bénéficié de l'émergence des nanotechnologies, avec la mise en œuvre, et le design d'entités nanométriques présentant des caractéristiques non-linéaires nouvelles et se prêtant à des fonctions de marquage nanométriques qui ont trouvé un vaste débouché dans l'étude des matériaux biologiques. La microscopie de GSH (cf. Fig.4) éventuellement associée au marquage spécifique des tissus par des nanoparticules, a ainsi ouvert un champ nouveau à l'imagerie de cellules et de tissus biologiques avec une précision submicronique remarquable ●●●

Infrared Detectors

We Manufacture
All Technologies

[x-] InGaAs



PbS/PbSe



DLaTGS

LiTaO₃
 5.000 clients
liked this!

Polarization-resolved two-photon microscopy

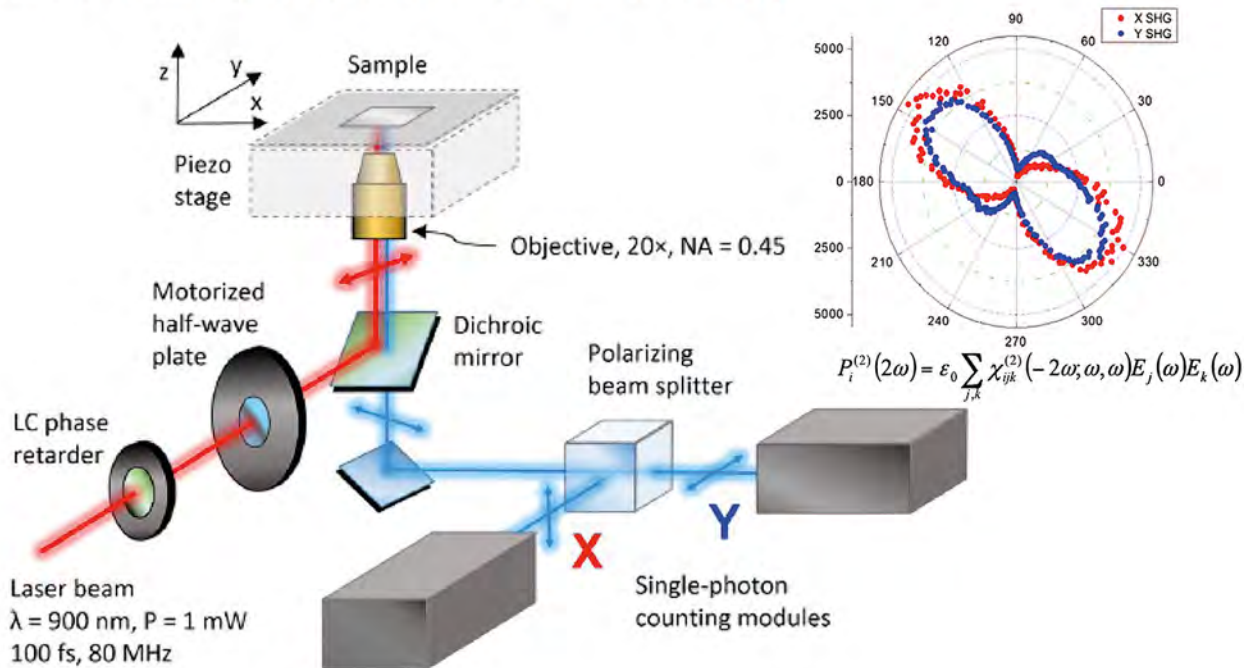


Figure 4 : Bâti de microscope confocale pour la génération de second-harmonique et plus généralement les effets à deux-photons. La résolution en polarisation permet une caractérisation structurale précieuse à un niveau submicronique, ici des nanobatonnets à base de semiconducteurs dispersés aléatoirement en milieu solide. Le système est auto-focalisant compte tenu du caractère local de la GSH qui n'est émise à un niveau significatif que dans une région micronique autour du foyer, contrairement à la fluorescence, ce qui simplifie considérablement le dispositif.

[7]. Des informations supplémentaires peuvent être déduites d'une telle imagerie en lumière polarisée qui permet d'aboutir à des diagrammes polarimétriques (cf. Fig.4) riches d'informations sur la configuration des tissus et organes biologiques comme sur les nano-objets individuels.

Pour conclure, s'il fallait définir un défi à la pointe actuelle du domaine justifiant des efforts pour aboutir dans un délai raisonnable, il pourrait s'agir d'un composant nanométrique émetteur de paires de photons jumeaux uniques intégrant une source laser et un émetteur paramétrique dans un boîtier micronique lui-même connecté à une fibre optique. Un tel composant serait amené à jouer un rôle-clé au sein d'un réseau de communication quantique crypté, mettant également en œuvre des modulateurs électro-optiques pour le routage et la distribution

de l'information. À ce titre comme beaucoup d'autres, les recherches sur la GSH et les effets associés resteront plus que jamais d'actualité à l'avenir. Elles concernent un large champ pluridisciplinaire allant de l'imagerie biologique jusqu'aux systèmes de communication et de calcul

quantiques en passant par l'élaboration de matériaux multifonctionnels de plus en plus « intelligents ».

Les contributions de physiciens, chimistes, biologistes et ingénieurs trouveront plus que jamais à s'y exercer conjointement aux meilleurs niveaux de leurs disciplines. ●

RÉFÉRENCES

- [1] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, World Scientific (1964)
- [2] D. S. Chemla and J. Zyss (eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic, New York, 1987, Vols. 1 and 2.
- [3] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **94**, 77 (1994)
- [4] J. L. Oudar and D.S. Chemla, *Chem. Phys.* **67**, 446 (1977)
- [5] J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **98**, 6583 (1993)
- [6] S. Brasselet and J. Zyss, *J. Opt. Soc. Am. B* **257**, 15 (1998)
- [7] S. Brasselet, *Adv. Opt. Phot.* **3**, 205-271 (2011)