



Multiharmonic response and resonances of nanocrystals from mutiphotonic scattering and microscopy

Jérémy Riporto

► To cite this version:

Jérémy Riporto. Multiharmonic response and resonances of nanocrystals from mutiphotonic scattering and microscopy. Optique / photonique. Université Grenoble Alpes (France); Université de Genève, Suisse, 2018. Français. NNT: . tel-01996997v1

HAL Id: tel-01996997

<https://hal.science/tel-01996997v1>

Submitted on 28 Jan 2019 (v1), last revised 26 Jan 2022 (v2)

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

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

THÈSE

Pour obtenir les grades de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Et

DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GENEVE

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre la Communauté Université Grenoble Alpes et l'Université de Genève.

Spécialités : **Sciences pour l'Ingénieur / Sciences mention Physique**

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 – 25 mai 2016

Présentée par

Jérémy RIPORTO

Thèse dirigée par **Ronan Le Dantec** et **Luigi Bonacina**

Co-dirigée par **Yannick Mugnier**

Préparée au sein du **Laboratoire SYMME : Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique dans l'Ecole Doctorale SISEO**

Et du **Département de Physique Appliquée, Faculté des Sciences de l'Université de Genève**

Réponses multiharmoniques et résonances de nano-cristaux par diffusion et microscopie multiphotonique

Thèse soutenue publiquement le 8 novembre 2018
devant le jury composé de :

Pierre-François Brevet

Professeur, Université Claude Bernard, Rapporteur et Président du jury

Rachel Grange

Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich, Rapporteur

Luigi Bonacina

Maître d'enseignement et de recherche, Université de Genève, Directeur de thèse

Jérôme Extermann

Maître d'enseignement, Haute Ecole du Paysage, d'Ingénierie et d'Architecture, Membre

Ronan Le Dantec

Professeur, Université Savoie Mont Blanc, Directeur de thèse

Vladimir Lysenko

Chargé de recherche, CNRS/ Université Claude Bernard, Membre

Yannick Mugnier

Maître de conférences, Université Savoie Mont Blanc, Co-Directeur de thèse

Patrycja Paruch

Professeur, Université de Genève, Membre

Remerciements

Après ces 3 années de thèse, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à cette fabuleuse aventure que ce soit de près ou de loin, par leurs conseils, discussions éclairées, soutiens ou simplement joie de vivre.

Ainsi, je tiens tout d'abord à remercier Pierre-François Brevet et Emmanuel Benichou pour m'avoir accueilli dans l'équipe ONLI de Lyon et pour m'avoir montré la voie de la recherche en optique non linéaire durant mes deux stages de Master. Par votre sympathie, vous m'avez montré que la recherche pouvait être une famille plus qu'un travail. Je remercie également tous les membres de l'équipe ONLI et plus particulièrement Oriane Bonhomme pour sa bonne humeur et ses précieux conseils au moment de choisir la suite de mon parcours. Un grand merci aux doctorants Aurélie Bruyère, Anthony Maurice et Emeric Bergmann pour tous les fous rires que j'ai pu avoir au Centre Nanoptec (le bizutage de 2 ans est oublié). Merci Emeric pour ta gentillesse et ta patience au moment de m'encadrer. Je n'oublierai jamais ses 2 stages grâce à vous tous ! Je remercie également tous les autres stagiaires que j'ai pu côtoyer durant cette période et qui ont participé à la bonne ambiance au sein du Centre Nanoptec.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse, Rachel Grange et Pierre-François Brevet en tant que rapporteurs de ce travail pour leurs discussions très constructives lors de la soutenance et pour leur expertise apportée pour l'évaluation du manuscrit. Je remercie également Patrycja Paruch, Vladimir Lysenko et Jérôme Extermann pour les discussions intéressantes qu'ils ont engagées durant la soutenance.

On dit souvent qu'une thèse est inoubliable, dans mon cas, je n'oublierai jamais mes directeurs de thèse. Un grand merci à Ronan Le Dantec, Luigi Bonacina et Yannick Mugnier. Ce fut 3 années hors normes grâce à vous. J'ai beaucoup appris à vos côtés. Yannick, merci pour ta gentillesse et ton écoute dans les bons moments comme dans les moins bons. Si j'avais besoin de sourire je savais que je pouvais compter sur toi pour cela. Nos discussions théoriques pas toujours facile m'ont beaucoup aidé. Luigi, merci pour ta bonne humeur constante et d'avoir toujours cru en moi. On a eu beaucoup de doute sur les résultats mais tu m'as toujours poussé à y croire et à continuer. Ta patience au moment de mettre en place la cotutelle a également été d'une grande aide. Ronan, merci pour tout, ta gentillesse et ta bonne humeur, tu étais toujours présent lorsque j'en avais besoin, toujours disponible pour répondre à mes interrogations. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi que ce soit professionnellement ou humainement parlant. Merci beaucoup à vous 3 pour ses 3 super années !

Je remercie l'ensemble des doctorants du SYMME et du GAP-Biophotonics qui sont devenus plus que des collègues, des amis avec lesquels j'ai pu partager de très bons moments durant ses 3 années. Je remercie plus particulièrement mon voisin de bureau Mathias pour sa bonne humeur constante et la rivalité saine ASSE-AJ Auxerre qui a régné au bureau, la maman des doctorants Amandine qui était toujours présente pour aider et donner des conseils avisés et enfin Thomas pour toutes les soirées, voyages et bons moments en général que nous avons partagés durant ses 3 années. Merci à Gabriel pour nos discussions constructives sur la microscopie et pour la reprise de mes travaux à Genève. Je remercie Kévin pour ton implication et ta bonne humeur dès le début de thèse, bonne chance pour la reprise de mes travaux. Merci également à Alexis qui m'a apporté une grande aide pour mes travaux réalisés à Genève. Plus généralement je remercie l'ensemble des doctorants du laboratoire SYMME, du GAP-Biophotonics et des autres laboratoires du campus Savoie Mont Blanc, dont le listing serait trop long mais qui ont également contribué à la bonne ambiance et au bon déroulement de ma thèse. Un grand merci à tous les chercheurs et collaborateurs du laboratoire SYMME et du GAP-Biophotonics qui ont su rendre cette expérience de thèse très conviviale et unique. Ce fût un grand plaisir de travailler à vos côtés.

Je tiens à remercier mes meilleurs amis ou ma 2^e famille, Anaïs, Loyd, Moino, Nico et Sixtine dont le soutien dans les hauts comme les bas m'a permis d'avancer et de gravir les échelons un à un. Merci pour toutes ses soirées déjantées que l'on a vécu durant ses 10 dernières années, qui m'ont amené jusqu'ici tout en gardant le sourire.

Je remercie ma famille, mes grands-parents et mes parents sans qui je ne serais sûrement jamais arrivé jusque-là. Merci pour votre soutien tout au long de mon parcours et vos encouragements qui m'ont toujours poussé à donner le meilleur de moi-même. Je remercie mon frangin Florian, tout simplement d'être là ! Un grand merci pour cette complicité qui règne entre nous. De tout petit jusqu'à maintenant, on a toujours su préserver une petite rivalité fraternelle saine pour nos études pour viser toujours plus haut. Je suis heureux d'avoir eu l'occasion de travailler avec toi durant tes stages et je suis surtout fier que tu puisses suivre mes traces en réalisant à ton tour une thèse. Merci à toute ma famille d'avoir cru en moi.

Et enfin, je tiens à remercier ma compagne Margot pour sa gentillesse et pour son soutien, de m'avoir supporté durant toutes ses années et particulièrement durant ses années de thèse. Pour avoir été mon public numéro 1 de mes répétitions orales, de m'avoir toujours écouté malgré mon jargon parfois trop scientifique. Merci de faire de moi le plus heureux des hommes ! Merci également à ma belle-famille qui m'accueille toujours à bras ouverts.

A vous tous un grand Merci !

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Optique non linéaire et Nanoparticules Harmoniques	5
Introduction.....	5
I. Etat de l'art	6
I. 1. Les nanoparticules harmoniques	6
I. 2. Photostabilité	6
I. 3. Résolution spatiale	7
I. 4. Profondeur de pénétration dans les tissus biologiques	7
I. 5. Contraste optique et sélectivité des processus non linéaires	8
I. 6. Influence de la taille des HNPs sur les signaux de SHG	9
I. 7. Influence de l'orientation de la maille cristalline sur les signaux de SHG et THG	9
I. 8. Exaltation du signal de SHG	10
I. 9. Cytotoxicité et biocompatibilité des HNPs	10
I. 10. Marquage spécifique et internalisation	11
I. 11. Du diagnostic au théranostic	11
II. Introduction à l'optique non linéaire	12
II. 1. Définition de la polarisation	12
II. 2. Equation du mouvement d'un électron	13
II. 3. Polarisation linéaire	14
III. Génération de second et de troisième harmonique	16
III. 1. Polarisation non linéaire d'ordre 2.....	16
III. 2. Polarisation non linéaire d'ordre 3.....	21
III. 3. Symétrie du matériau et ordres non linéaires permis	23
III. 4. Grandeurs microscopiques.....	24
III. 5. Accord de phase	25
III. 6. Conventions et unités.....	27
IV. Diffusion Hyper-Rayleigh.....	28
IV. 1. Introduction.....	28
IV. 2. Théorie	28
Conclusion	33
Bibliographie Chapitre 1	34
Chapitre 2 : Diffusion de troisième harmonique : principes et dispositifs expérimentaux	43
Introduction.....	43
I. Caractérisation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 des nanoparticules	44
I. 1. Principe de la mesure de $\chi(2)$	44

I. 2. Dispositif expérimental.....	45
I. 3. Protocole expérimental.....	46
II. Développement d'un protocole de mesure de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de nanoparticules.....	53
II. 1. Méthode de caractérisation du $\langle \chi(3) \rangle$	53
II. 2. Efficacité de collection des différents harmoniques	55
II. 3. Caractérisation de l'intensité du faisceau fondamental	60
II. 4. Détermination de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de nanoparticules de ZnO.....	62
II. 5. Détermination de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 d'autres nanomatériaux	70
Conclusion	72
Bibliographie chapitre 2	74
Chapitre 3 : Génération de second, de troisième et de quatrième harmonique sur une nanoparticule unique de BiFeO₃	79
Introduction.....	79
I. Génération de 4e harmonique	81
II. Dispositif expérimental et protocole d'imagerie	82
II. 1. Présentation du dispositif expérimental	82
II. 2. Protocole expérimental	84
III. Mesures sur nanoparticules uniques de BFO.....	87
III. 1. Images d'une nanoparticule unique en deuxième, troisième et quatrième harmonique... ..	87
III. 2. Mesures résolues en polarisation et ratios d'intensité	92
Conclusion	96
Bibliographie Chapitre 3.....	97
Chapitre 4 : Dépendance en longueur d'onde de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de nanoparticules harmoniques	101
Introduction.....	101
I. Développement d'un nouveau banc HRS accordable en longueur d'onde	102
I. 1. Mise en place du banc expérimental.....	102
I. 2. Contrôle de la puissance incidente	104
I. 3. Dispersion temporelle et pré-compensation	106
I. 4. Collection du signal.....	107
I. 5. Automatisation du dispositif	110
II. Calibration et protocole de mesures du $\chi(2)$	110
II. 1. Utilisation de la réponse instrumentale	111
II. 2. Aberrations chromatiques, nature de l'échantillon étudié et effets d'auto-focalisation ...	112
II. 3. Choix de la référence externe	115
II. 4. Protocole proposé	118
III. Réponse des particules de ZnO et de BFO	119
III. 1. Reproductibilité et influence de la concentration.....	119

III. 2. Nanoparticules de ZnO	121
III. 3. Nanoparticules de BFO	124
III. 4. Discussion	125
Conclusion	128
Bibliographie Chapitre 4	129
Chapitre 5 : Susceptibilité non linéaire d'ordre 2 des monocouches de WS₂.....	133
Introduction.....	133
I. Propriétés optiques non linéaires des TMDs	134
II. Présentation des échantillons de WS ₂	135
II. 1. Méthode de synthèse des échantillons de WS ₂	136
II. 2. Méthode de caractérisation des échantillons	136
II. 3. Présentation des échantillons étudiés	137
III. Susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de monocouches de WS ₂ déterminée par Diffusion Hyper Rayleigh	139
III. 1. Susceptibilité non linéaire à 1064 nm	139
III. 2. Réponse en longueur d'onde de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2	142
Conclusion	144
Bibliographie Chapitre 5	145
Conclusion	149
Annexe A	153
Annexe A. 1. Intensité SHS diffusée par des nanocristaux en suspension	153
Annexe A. 2. Indices de réfraction des matériaux.....	156
Annexe A. 3. Détermination du rayon du laser	158
Annexe A. 4. Images TEM.....	160
Annexe A. 5. Spectre d'absorption du ZnO	162
Annexe B.....	163
Annexe B. 1. Caractéristiques spatiales du laser Insight X3 de Spectra-Physics	163
Annexe B. 2. Dépendance en puissance de NPs de ZnO en suspension	164

Introduction

Le cancer étant aujourd'hui un fardeau majeur pour notre société, un diagnostic précoce fait partie des éléments essentiels quant aux processus de guérison et de survie des patients. De nombreuses techniques ont ainsi été développées comme l'imagerie biomédicale et la cytométrie en flux, notamment dans le but de détecter le plus tôt possible l'apparition de cellules tumorales. Cependant, la résolution, la spécificité des signaux optiques et le contraste sont souvent les facteurs limitant pour l'identification de ces cellules dans un tissu ou un prélèvement, par exemple. Le développement de nouvelles techniques d'imagerie comme la microscopie confocale, la microscopie multiphotonique et la microscopie super-résolution récompensée par le prix Nobel de chimie en 2014, ont ouvert la voie à d'importantes avancées dans ce domaine. En parallèle de ces techniques, le développement de marqueurs fluorescents suivi par l'apparition des particules à *upconversion* et des *quantum dots* ont permis de faire de grands progrès pour l'étude des tissus humains *in vitro* et *in vivo*. Toutefois, ces particules présentent certaines limitations comme une faible photostabilité pour les particules fluorescentes réduisant ainsi les temps d'étude tandis que la présence d'éléments chimiques toxiques pour les *quantums dots* est un frein à leur utilisation.

Dans ce contexte, les nanoparticules harmoniques ont ensuite été proposées comme nouveaux agents de contraste exogènes. Ces nanocristaux possèdent une structure cristalline non centrosymétrique et présentent des propriétés optiques non linéaires étonnantes. La grande photostabilité de ces nanoparticules avec l'absence de clignotement et de photoblanchiment en font une alternative intéressante pour améliorer le diagnostic en imagerie et comprendre à long terme les interactions d'une population de cellules avec son environnement. Par ailleurs, la faible cytotoxicité de certains nanocristaux est propice au développement des études *in vivo*. Enfin, la possibilité de fonctionnaliser la surface des nanocristaux en font des nanostructures intéressantes pour le ciblage cellulaire spécifique et la délivrance localisée de médicament pour le théranostic. Ma thèse ainsi que le projet scientifique dont elle fait partie s'inscrivent dans ce contexte.

Le projet de recherche collaboratif NANOFIMT¹ (NANOparticules harmoniques Fonctionnalisées pour l'IMagerie ultra-sensible et le Théranostic) a en effet pour but de développer et de caractériser les propriétés de nano-sondes optiquement non linéaire utilisables en imagerie bio-

¹ NANOFIMT : projet interreg Franco-Suisse, <https://www.interreg-francesuisse.eu/beneficiaire/nanofimt-nanoparticules-harmoniques-fonctionnalisees-pour-limagerie-ultra-sensible-et-le-theranostic/>

médicale pour le diagnostic précoce de nombreuses pathologies comme le cancer. Le rôle du laboratoire SYMME² dans ce projet concerne la synthèse et la stabilisation des nanoparticules en milieu aqueux ainsi que la caractérisation des propriétés optiques non linéaires de ces particules à partir de suspensions. Une partie des nanoparticules étudiées dans ce projet est fournie par la société TIBIO³. Le Département de Physique Appliquée de l'Université de Genève étudie également les propriétés ONL de ces nanoparticules par microscopie ainsi que leur intégration dans des tissus biologiques. Leur surface est fonctionnalisée par le laboratoire GBF⁴ pour un ciblage spécifique de biomarqueurs tels que les récepteurs surexprimés à la surface d'une cellule tumorale. Le laboratoire INL⁵ travaille sur le dépôt d'une couche métallique, principalement d'or, à la surface des nanoparticules afin d'exalter la réponse non linéaire de la structure cœur-coque et ainsi augmenter le contraste en imagerie. La société Epithelix⁶ fournit des échantillons biologiques sains et tumoraux pour l'étude *in vitro* des nanoparticules par microscopie. Enfin, la société Aurea Technology⁷ qui développe des instruments optiques pour le comptage de photons, est impliquée dans le projet en fournissant des détecteurs ultrasensibles sur différentes plages de longueurs d'ondes.

Ma thèse, réalisée en cotutelle entre les universités de Genève et Savoie Mont Blanc, s'inscrit dans ce projet et est centrée sur la détermination des propriétés optiques non linéaires des nanoparticules que ce soit à l'ordre 2 ou à des ordres supérieurs. Ce travail fait suite aux études initiées par Cécile Joulaud⁸ qui a quantifié la diffusion de second harmonique de différents nanocristaux à 1064 nm. Au cours de cette thèse, la technique de diffusion Hyper-Rayleigh a été étendue à l'étude des signaux diffusés au troisième harmonique. L'imagerie de co-localisation des signaux de second et de troisième harmonique permet en effet d'améliorer la sensibilité et le contraste optique. Par ailleurs, l'utilisation d'un nouveau laser Telecom (1560 nm) à impulsions ultra-brèves a ouvert la voie à une étude originale démontrant la détection simultanée des harmoniques d'ordre 2, 3 et 4 à partir de nanoparticules individuelles. De même, un nouveau laser accordable en longueur d'onde dans la gamme 700-1300 nm a été acheté par le laboratoire SYMME dans le cadre d'un financement Contrat de Plan Etat-Région (CPER). Cette large gamme d'excitation a permis l'étude des résonances optiques non linéaires d'ordre 2 et de quantifier les éventuels effets d'exaltation propres à chaque nanomatériau.

² Laboratoire Système et Matériaux pour la Mécatronique, Université Savoie Mont Blanc, Annecy-Le-Vieux, France

³ Entreprise de conseils scientifiques, Comano, Suisse

⁴ Group for Functionalized Biomaterials, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse

⁵ Institut des Nanotechnologies de Lyon, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France

⁶ Entreprise de biotechnologie spécialisée dans l'ingénierie tissulaire, Genève, Suisse

⁷ Entreprise spécialisée dans le développement d'instruments optiques, Besançon, France

⁸ C. Joulaud, *Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale*. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2013.

Ce manuscrit de thèse est divisé en 5 chapitres. Dans le chapitre 1, nous allons introduire les notions d'optiques non linéaires et plus particulièrement le formalisme nécessaire à la compréhension des travaux exposés par la suite. Le contexte scientifique sera ensuite présenté afin de mieux appréhender le cheminement qui a abouti à l'étude de nanoparticules harmoniques pour des applications en biologie et en imagerie médicale. Puis nous présenterons le principe de la diffusion Hyper-Rayleigh qui a été utilisée lors de ces travaux.

Dans le chapitre 2, la mesure de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 par diffusion Hyper-Rayleigh à partir de suspensions de nanoparticules sera davantage détaillée. L'accent est mis sur le dispositif expérimental et le protocole de mesure. Dans un second temps, le protocole de mesure de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 sera exposé ainsi que les paramètres expérimentaux à bien maîtriser pour une évaluation quantitative. Ce protocole est ensuite validé par une comparaison avec des mesures indépendantes obtenues par génération de troisième harmonique (vers l'avant) aux interfaces de la cellule de mesure.

Dans le chapitre 3, nous présenterons le dispositif expérimental de microscopie multiphotonique développé au Département de Physique Appliquée. La détection d'un signal de quatrième harmonique à partir d'une nanoparticule unique de BiFeO_3 est discutée ainsi que la fonction étalement du microscope, la largeur spectrale et les réponses en polarisation mesurées pour les ordres non linéaires 2, 3 et 4.

Dans le chapitre 4, nous présenterons un nouveau dispositif expérimental de diffusion Hyper-Rayleigh spectroscopique mis en place afin de sonder sur une large gamme d'excitation (700 – 1300 nm) la réponse non linéaire d'ordre 2 de nanoparticules en suspension. La calibration du dispositif est d'abord détaillée puis les résonances mesurées à partir de suspensions de BiFeO_3 et de ZnO sont ensuite quantifiées et discutées par rapport à l'état de l'art.

Pour finir, les mesures d'ensemble par diffusion de second harmonique ont été appliquées au chapitre 5 à des composés bidimensionnels constitués de feuillets nanométriques de WS_2 en suspension. Les mesures de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 ont été effectuées sur une large gamme d'excitation et comparées aux résultats récents de la littérature.

Chapitre 1 : Optique non linéaire et Nanoparticules Harmoniques

Introduction

En 1960, Théodore Maiman obtient la première impulsion LASER (de l'acronyme anglais *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) à l'aide d'un cristal de rubis. Un an après la naissance du LASER, il est utilisé par Franken et al. [Franken 61] et pour la première fois, l'émission d'une onde de fréquence double est observée à partir d'un cristal de quartz. Le domaine de l'optique non linéaire est né avec cette mesure de génération de second harmonique (ou SHG : *Second Harmonic Generation*), également appelée phénomène de doublage de fréquence. Depuis cet avènement, l'optique non linéaire s'est enrichi de nombreux processus et s'étend à différentes applications allant de l'ingénierie à la médecine. Les études ont été menées sur divers matériaux comme les métaux [Tom 86] et les cristaux [Miller 64], et différentes structures comprenant les matériaux massifs [Feng 80, Fiebig 05], les films [Cao 98, Wokaun 81] et les particules de taille micrométrique [Gauderon 98, Wang 96] et nanométrique [Nappa 05, Shcherbakov 14]. La SHG est associée à l'absence d'une symétrie d'inversion c'est-à-dire au voisinage d'une surface et pour un volume lorsque la structure cristalline de celui-ci (ou l'arrangement moléculaire) est non centrosymétrique.

Plus récemment, les phénomènes d'optique non linéaire ont aussi suscité un fort regain d'intérêt dans le cadre de l'imagerie multiphotonique [König 00], où des agents de contraste exogènes sont souvent utilisés pour améliorer la qualité des images. Historiquement, ce sont les marqueurs fluorescents organiques et l'évolution des techniques d'imagerie comme la microscopie confocale, la microscopie multiphotonique puis la super-résolution (prix Nobel de 2014), qui ont progressivement permis d'améliorer le contraste et la résolution optique. Les fluorophores organiques présentent toutefois des inconvénients en termes de photostabilité. Le photoblanchiment limite en effet la fluorescence et le contraste ainsi obtenu à quelques dizaines de minutes. L'autofluorescence des tissus est aussi à considérer en termes de contraste optique. En ce qui concerne les nanoparticules inorganiques de type *quantum dots*, la fluorescence peut être soumise à des effets de clignotements mais la brillance de ces particules est très importante. Par contre les éléments chimiques (Cd, Se, Te...) qui les composent sont un frein à une utilisation *in-vivo* en raison de leur forte cytotoxicité [Chen 12].

Par la suite, de nouveaux types de sondes diélectriques appelées nanoparticules harmoniques (HNPs pour *Harmonic NanoParticles*) ont été proposées [Bonacina 13] en raison de leur réponse optique non linéaire associée à leur structure cristalline non centrosymétrique. Ces particules présentent en effet des aspects intéressants que nous développerons dans ce chapitre.

Il commence par un état de l'art sur les nanoparticules harmoniques utilisées en imagerie biomédicale et sur leurs propriétés optiques intrinsèques. Dans un deuxième temps, nous détaillerons le formalisme associé à la génération de second harmonique. Pour cela, le modèle de l'oscillateur harmonique est rappelé afin d'introduire la notion de polarisation linéaire (à champ faible) puis son développement en puissance (pour les forts champs optiques) afin d'aboutir à l'expression des polarisations non linéaires d'ordre 2 et 3. Les grandeurs macroscopiques et microscopiques associées aux différents ordres non linéaires sont aussi discutées afin de mieux appréhender leur quantification abordée dans les chapitres suivants. Enfin, dans la dernière partie du chapitre, nous présenterons le formalisme associé à la technique Hyper-Rayleigh.

I. Etat de l'art

I. 1. Les nanoparticules harmoniques

Les nanoparticules harmoniques ou HNPs sont des cristaux inorganiques de taille nanométrique initialement synthétisés pour la génération de second harmonique en raison de leur structure cristalline non centrosymétrique [Bonacina 07]. Différents matériaux ont fait l'objet d'études approfondies notamment des oxydes métalliques tels que le niobate de lithium (LiNbO_3) [Wang 14], l'iodate de fer ($\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$) [Bonacina 07 & Ladj 12], le niobate de potassium (KNbO_3) [Nakayama 07] et l'oxyde de zinc (ZnO) [Kachynski 08]. La réponse optique non linéaire de ces nanoparticules permet de s'affranchir de certaines contraintes propres à l'utilisation des sondes fluorescentes. Pour la SHG par exemple, l'interaction est non résonante dans le domaine de transparence du matériau c'est-à-dire que les différents niveaux d'énergies réels des électrons ne sont pas mis en jeu. Les effets de photoblanchiment, de clignotement et d'extinction limitant habituellement le contraste des agents fluorescents sont donc absents [Bonacina 13].

I. 2. Photostabilité

A l'inverse des molécules, les HNPs possèdent une photo-stabilité intéressante pour des applications en imagerie biomédicale comme indiqué par Staedler et al. qui ont comparé la durée d'émission de la

fluorescence d'un fluorophore et celle de la SHG d'une HNP [Staedler 12]. La SHG a ainsi été mise en avant comme un processus stable dans le temps. De même, Pantazis et al. ont comparé la SHG de nanoparticules de BaTiO_3 avec la fluorescence de quantum dots (QDs). Les signaux de SHG sont plus stables dans le temps tandis que les QDs peuvent clignoter [Pantazis 10]. Cette photo-stabilité à court terme et à long terme ouvre la porte à l'utilisation des HNPs pour le suivi dans le temps des processus biologiques. Après fonctionnalisation des HNPs pour un marquage spécifique de cellules tumorales, il devient alors possible d'étudier les interactions de cette population de cellules avec son environnement afin de mieux comprendre par exemple, les mécanismes de certains cancers. De la même manière, une mesure pendant 14 jours du signal SHG a été réalisée sur des HNPs de BFO internalisées par des cellules souches de muscle humain [Dubreil 17] confirmant l'excellente photostabilité des signaux de second harmonique.

I. 3. Résolution spatiale

Le processus de SHG est un phénomène non linéaire qui nécessite l'interaction simultanée de deux photons ω . Cette probabilité d'interaction est d'autant plus importante que la puissance incidente est fortement focalisée dans un volume de faible dimension. Idéalement le faisceau pompe a une puissance crête élevée et une faible énergie afin de limiter les phénomènes de dommage optique. L'utilisation de sources LASER délivrant des impulsions femtosecondes de faible énergie est donc tout à fait appropriée pour générer une intensité élevée au foyer de l'optique utilisée. La SHG étant un phénomène non linéaire ici limité à un faible volume d'excitation, la profondeur de champ est améliorée par rapport à l'imagerie classique par cet effet de sectionnement optique de l'échantillon. Il n'y a pas de signal de SHG en dehors du focus. De manière analogue, la résolution latérale est un peu meilleure pour des interactions optiques à 2 ou plusieurs photons. On verra en effet au chapitre 3 que la résolution spatiale est en deçà de la traditionnelle limite de diffraction pour des interactions non linéaires d'ordre 2, 3 et 4 au foyer d'un objectif de microscope avec une forte ouverture numérique.

I. 4. Profondeur de pénétration dans les tissus biologiques

Contrairement à la fluorescence, les interactions ONL ne font pas intervenir des niveaux électroniques réels du matériau mais peuvent se décrire par des niveaux virtuels. On parle alors d'interaction non résonnante puisque la longueur d'onde d'excitation (et par conséquent celle d'émission) peut varier à la demande. Il devient ainsi possible de décaler l'excitation dans l'infrarouge qui présente des fenêtres de transparence biologique pour lesquelles l'absorption de l'eau et la diffusion des tissus sont fortement réduites [Extermann 09]. La détection des signaux de second harmonique a été démontrée

dans une queue de rat jusqu'à une profondeur de 120 μm pour une excitation à 820 nm [Grange 11]. Dans ce cas, la 1^{ère} fenêtre de transparence biologique (650 - 950 nm) est mise à profit pour l'excitation mais les signaux de SHG sont quant à eux émis dans une région du visible peu transparente pour l'eau. Une excitation autour de 1300 nm permet d'exploiter à la fois la 2^{ème} fenêtre biologique (1100-1350 nm) [Sordillo 14] ainsi que la 1^{ère} (650-950 nm) pour la détection des signaux de SHG. L'utilisation des HNPs en imagerie biomédicale multiphotonique présente ainsi un autre avantage par rapport aux colorants et marqueurs fluorescents puisqu'il existe peu de fluorophores pouvant être excités à deux photons pour une longueur d'onde incidente supérieure à 1200 nm. A titre d'exemple, l'exploitation de ces deux fenêtres biologiques pour des HNPs de tailles inférieures à 100 nm et une excitation à 1300 nm, a récemment permis à Dubreil et al. d'imager en SHG et THG jusqu'à une profondeur de 1 mm dans un tissu musculaire [Dubreil 17].

I. 5. Contraste optique et sélectivité des processus non linéaires

La brillance des HNPs est d'une manière générale moins importante que celle des particules fluorescentes notamment dans le cas de petites particules (voir ci-dessous). Pour maintenir un contraste suffisant, surtout en présence de nombreux signaux endogènes parasites, il est possible d'augmenter l'intensité d'excitation en focalisant davantage le faisceau pompe ou simplement en utilisant une puissance crête plus élevée sans toutefois dépasser le seuil de dommage des tissus. Dans le cas des petites particules, augmenter l'intensité d'excitation est une alternative intéressante pour améliorer le contraste mais la réponse des signaux endogènes, s'ils sont présents, risque d'augmenter aussi. En effet, même si la réponse non linéaire endogène est plus faible, le volume des tissus est bien plus grand que celui des NPs, ainsi il est difficile d'éviter l'apparition de ces signaux. Pour dépasser cette éventuelle limitation, une méthode récente propose de coupler les réponses non linéaires d'ordre 2 et 3. La génération de second harmonique peut en effet provenir des HNPs et de sources endogènes comme le collagène [Williams 05]. La génération de troisième harmonique est aussi facilement mesurable pour les HNPs mais des signaux endogènes émis par des structures lipidiques peuvent aussi contribuer [Débarre 06]. Par contre, seuls les nanocristaux émettent efficacement et de manière simultanée les deux harmoniques [Rogov 15]. Ainsi, une co-localisation des signaux d'ordre 2 et 3 permet d'augmenter considérablement le rapport signal sur bruit et la sélectivité des HNPs pour l'imagerie. De la même manière, le contraste optique est nettement amélioré après co-localisation des signaux de SHG et THG excités à 1300 nm avec ceux de la SHG générée à 1040 nm [Dubreil 17]. En parallèle des sources endogènes des signaux harmoniques, l'auto-fluorescence des tissus est aussi à considérer puisque cette fluorescence parasite peut aussi diminuer le contraste. Cependant, la largeur spectrale des signaux de SHG est bien plus étroite que celle de l'auto-fluorescence et l'emploi

de filtres passe-bandes centrés sur la SHG permet de filtrer efficacement cette fluorescence parasite. Il est également possible de mettre à profit la flexibilité en longueur d'onde des HNPs pour la SHG en changeant la longueur d'excitation et ainsi mieux séparer l'auto-fluorescence des tissus des signaux non linéaires.

I. 6. Influence de la taille des HNPs sur les signaux de SHG

La plupart des HNPs mentionnées auparavant ont typiquement des tailles comprises entre 50 et 100 nm et sont considérées comme des sources ponctuelles d'harmoniques. Leur volume est donc bien supérieur au domaine de diffusion de Rayleigh (réservé aux molécules) mais il est suffisamment petit pour s'affranchir des effets d'interférences relatifs aux conditions d'accord de phase propres aux cristaux massifs (les longueurs de cohérence des matériaux mentionnés sont supérieures à 1 μm). L'émission d'harmoniques est une réponse du volume et l'intensité augmente avec le volume au carré de la particule. Pour des particules très petites (<30 nm), la SHG ne suit parfois plus cette loi en puissance avec l'apparition d'autres contributions. Ainsi, pour des particules de BaTiO_3 inférieures à 30 nm, les contributions de surface et de volume, et un changement de structure cristalline dans cette gamme de taille, sont à l'origine de la déviation de la loi en V^2 [Kim 13]. A l'inverse, aucun effet de la taille n'a été observé pour des particules de LiNbO_3 dont les dimensions ont été ajustées entre 5 et 50 nm [Knabe 12].

I. 7. Influence de l'orientation de la maille cristalline sur les signaux de SHG et THG

La nature tensorielle des propriétés optiques non linéaires, en particulier pour les matériaux fortement anisotropes, est à l'origine des variations d'intensité de SHG et THG en fonction de la polarisation du faisceau incident et de l'orientation spatiale de la maille cristalline des HNPs habituellement exprimée par les angles d'Euler [Brasselet 04 & Bonacina 07]. L'ajustement des réponses en polarisation a ainsi été exploité par différents groupes pour déterminer l'orientation des nanoparticules étudiées [Knabe 12]. De la même manière, les différents éléments des tenseurs de susceptibilité d'ordre 2 et 3 ont pu être partiellement ou complètement déterminés [Bonacina 07 & Schmidt 16]. Cette approche est en effet limitée par le nombre d'observables, c'est-à-dire deux états de polarisation en détection, et la complexité des expressions mathématiques associées à l'orientation cristalline et au nombre de coefficients non nuls indépendants pour les matériaux d'une classe cristalline donnée. Il est donc aisé de déterminer 2-3 éléments indépendants (ou les rapports relatifs de ces différents éléments) pour les

susceptibilités d'ordre 2 et 3. Par contre, lorsque que le nombre d'éléments non nuls augmente, les informations obtenues sont plus qualitatives et nécessitent par exemple une connaissance préalable de la valeur des coefficients les plus significatifs lorsque celles-ci sont disponibles dans la littérature des cristaux massifs. [Schwung 14].

I. 8. Exaltation du signal de SHG

Dans les paragraphes précédents, différentes approches et propriétés intrinsèques ont été rappelées afin de mieux appréhender le contraste optique fourni par les nanoparticules harmoniques en tant que marqueurs exogènes pour l'imagerie multiphotonique. Si l'imagerie en profondeur, par exemple au-delà du millimètre, reste un challenge, plusieurs structures ont déjà été proposées dans le but d'exalter les signaux de SHG par des résonances plasmoniques.

La première étude porte sur des NPs de BaTiO_3 encapsulées par une coque d'or qui sont ensuite imagées de manière individuelle [Pu 10]. Une étude similaire a été réalisée sur des nano-aiguilles de KNbO_3 à la surface desquelles une couche d'or est déposée. Le signal de SHG est alors exalté de plus de deux ordres de grandeurs pour une excitation dans l'IR [Richter 14]. Ces premiers résultats sont tout à fait prometteurs sur les effets de résonance mais il est toutefois important de rappeler que c'est au détriment de la flexibilité en longueur d'onde des HNPs puisque seule une bande étroite de fréquences est ainsi exaltée. De plus, la résonance dépend directement des paramètres géométriques des structures cœur-coques alors que d'un point de vue chimique, la taille des cœurs et l'épaisseur des coques sont assez difficiles à contrôler. Seule une réduction des polydispersité de taille et de forme de ces structures permettra à l'avenir de mettre à profit ces forts effets d'exaltation.

Une autre approche consiste à synthétiser des dimères de taille nanométrique constitués par exemple d'un nanocrystal de BaTiO_3 et d'une nanoparticule d'or [Timpu 17]. Une augmentation d'un facteur 15 du signal SHG a ainsi été observée par rapport à une nanoparticule de BaTiO_3 seule.

I. 9. Cytotoxicité et biocompatibilité des HNPs

Si les propriétés optiques non linéaires intrinsèques des HNPs présentent des intérêts pour l'imagerie et le diagnostic *in vitro* et *in vivo*, la sélection parmi les candidats potentiels en termes de matériaux doit aussi considérer la biocompatibilité et la cytotoxicité de ces derniers. De nombreuses études ont ainsi été réalisées afin d'identifier les nanoparticules compatibles avec les milieux tissulaires et cellulaires. La biocompatibilité du LiNbO_3 a été confirmée sur des macrophages de rats en variant les temps d'exposition [Wang 14] et après internalisation de ces HNPs dans des cellules souches [Li 16]. Aucune toxicité majeure n'a été observée. De la même façon, la biocompatibilité des nanoparticules

de BiFeO₃ a été démontrée et leur stabilité dans le milieu cellulaire améliorée par ajout de PEG à la surface. La cytotoxicité, la réponse hémolytique et la biocompatibilité sur différentes cellules cancéreuses ont notamment été validées [Staedler 14b]. Pour le BaTiO₃, la présence des HNPs n'a aucun effet sur la prolifération et la différenciation de cellules souches [Sugiyama 18]. L'utilisation des HNPs a donc été proposée pour la compréhension des mécanismes de différenciation cellulaire et le suivi des cellules souches après transplantation. Enfin, dans une étude comparative, la biocompatibilité de cinq matériaux incluant BaTiO₃, KNbO₃, LiNbO₃, KTP et ZnO a été comparée. Pour les mêmes conditions expérimentales, la cytotoxicité de toutes les HNPs est acceptable après une exposition de 72h à l'exception de ZnO dont la forte cytotoxicité se manifeste déjà après quelques heures [Staedler 12]. D'autres études montrent également que ZnO n'est pas un matériau de choix [Yang 09] pour l'imagerie biomédicale [Huang 10].

I. 10. Marquage spécifique et internalisation

En raison de leurs propriétés optiques spécifiques, les HNPs pour l'imagerie cellulaire ont déjà fait l'objet de différentes études portant sur des cellules saines, des neurones [Mayer 13] ou des cellules cancéreuses [Kachynski 08] imagées par la SHG des HNPs. Leur internalisation a également été démontrée après modification de la chimie de surface des HNPs par des polymères [Dempsey 13]. Parmi les autres exemples de marquage exogène par des HNPs, des cellules souches ont été étudiées à des stades embryonnaires [Magouroux 12] ou développés [Sugiyama 18].

I. 11. Du diagnostic au théranostic

Après une fonctionnalisation adéquate pour un marquage spécifique de cellules cancéreuses, les HNPs pourraient également être utilisées à des fins de traitement en libérant localement des agents thérapeutiques. Une libération d'agents thérapeutiques contrôlée optiquement et préalablement attachés à la surface de NPs a déjà été démontrée à l'aide de NPs luminescentes [Gu 16]. Les HNPs peuvent également servir de vecteur pour un transport d'ADN après internalisation dans une cellule dans le cadre de la gènothérapie [Dempsey 13].

Parmi les autres preuves de principe publiées, Urban et al. ont montré la possibilité d'utiliser la SHG de NPs de ZnO pour l'imagerie cellulaire et l'émission à deux photons de ces mêmes particules pour chauffer localement et détruire les cellules marquées [Urban 12]. Plus récemment, Staedler et al. ont imagé des cellules cancéreuses grâce à la SHG pour une excitation laser dans l'IR. Lorsque l'excitation est décalée dans le visible de telle sorte que la SHG correspondante des HNPs est émise à 285 nm,

l'émission dans l'ultraviolet induit la rupture des liaisons entre les doubles chaines de l'ADN et la mort cellulaire par apoptose des cellules marquées [Staedler 14a].

La spécificité et l'intérêt des nanoparticules harmoniques pour l'imagerie biomédicale et le diagnostic ayant été présentés et discutés par rapport à d'autres agents de contraste optique, les bases et le formalisme de l'optique non linéaire sont ensuite introduits de manière détaillée.

II. Introduction à l'optique non linéaire

II. 1. Définition de la polarisation

La lumière est une onde électromagnétique dont la fréquence varie typiquement entre 10^{14} et 10^{15} Hz dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Dans cette gamme de fréquences, seuls les électrons d'un diélectrique sont susceptibles de suivre les variations du champ électrique optique incident lors de l'interaction lumière matière. À l'échelle microscopique, les oscillations des électrons conduisent à la formation de moments dipolaires induits. La densité de ces moments dipolaires qui traduit la réponse d'un matériau constitue la polarisation macroscopique. En considérant l'approximation dipolaire électrique, la polarisation d'un matériau peut s'écrire dans le domaine linéaire, c'est-à-dire à champ faible, comme :

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E(t) \quad (1.1)$$

χ est la susceptibilité électrique linéaire du matériau et ϵ_0 la permittivité du vide.

De nombreuses conventions existent pour décrire les amplitudes complexes d'un champ électrique.

Dans la suite il sera décrit par :

$$E(t) = \frac{1}{2} (E_\omega e^{-i\omega t} + C.C.) \quad (1.2)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ correspond à la convention II [Kuzyk 98] que nous avons choisi d'utiliser comme détaillé par la suite.

Dans le cas d'un champ E faible, la réponse du matériau est proportionnelle à l'amplitude du champ incident. C'est le cas de l'optique linéaire pour lequel les dipôles induits rayonnent à la même

fréquence que le champ électrique incident. Pour des champs électromagnétiques plus élevés, le matériau ne répond plus linéairement à l'excitation.

La polarisation induite se décrit alors sous la forme d'un développement en puissance du champ $E(t)$:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \quad (1.3)$$

où $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités électriques non linéaires d'ordre 2 et 3, respectivement. La polarisation à l'ordre 2 dépend ainsi du carré du champ électrique et elle dépend du cube à l'ordre 3.

II. 2. Equation du mouvement d'un électron

Dans le domaine de l'optique non linéaire, les différents processus optiques ainsi que leurs dispersions en fréquence peuvent être facilement introduits à partir du modèle de Lorentz décrivant l'atome comme un oscillateur harmonique. À champ fort, l'oscillateur devient anharmonique [Boyd 92] de telle sorte que le mouvement d'un électron de charge e et de masse m autour de sa position d'équilibre est décrit par l'équation :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2a \frac{dx}{dt} - \omega_0^2 x - bx^2 + cx^3 + \dots = \frac{-e}{m} E(t) \quad (1.4)$$

avec $2ma \frac{dx}{dt}$ le terme d'amortissement, $-m(\omega_0^2 x + bx^2 - cx^3)$ la force de rappel et $-e \cdot E(t)$ la force exercée par le champ incident avec $a, b, c > 0$. Les solutions de cette équation différentielle s'obtiennent par la méthode des perturbations en considérant que $\omega_0^2 x \gg bx^2 \gg cx^3$ et que la position temporelle de l'électron est donnée par :

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots \quad (1.5)$$

avec $x^{(1)} \gg x^{(2)} \gg x^{(3)}$ et λ la force de la perturbation.

Nous allons chercher à résoudre cette équation aux différents ordres en commençant à l'ordre 1 pour le cas linéaire.

II. 3. Polarisation linéaire

À champ faible, le terme harmonique $\omega_0^2 x$ est prépondérant par rapport aux termes non linéaires bx^2 et cx^3 . L'amplitude d'oscillation de l'électron est également faible et son mouvement peut alors se décrire dans un puit de potentiel symétrique de forme parabolique.

L'équation (1.3) s'écrit alors :

$$\frac{d^2 x^{(1)}(t)}{dt^2} + 2a \frac{dx^{(1)}(t)}{dt} + \omega_0^2 x^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} E(t) \quad (1.6)$$

Pour décrire le mouvement de l'électron en régime forcé, on cherche une solution de la forme :

$$x^{(1)}(t) = \frac{1}{2} [x_\omega^{(1)} e^{-i\omega t} + C. C.] \quad (1.7)$$

En substituant (1.7) et (1.2) dans l'équation (1.6) puis en résolvant cette dernière, on obtient :

$$x_\omega^{(1)} = -\frac{eE_\omega}{mD(\omega)} \quad (1.8)$$

où $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - 2ia\omega$ est la fonction complexe dénominateur.

L'expression du moment dipolaire induit $p^{(1)}(t) = -e \cdot x^{(1)}(t)$ s'écrit sous forme complexe comme $p(t) = \frac{1}{2} p_\omega e^{-i\omega t}$. À noter que le terme ' $C. C.$ ' est ici, et par la suite, volontairement omis dans le seul but de simplifier l'écriture. De (1.8) on peut obtenir en régime permanent, le moment dipolaire induit tel que :

$$p_\omega^{(1)} e^{-i\omega t} = \frac{e^2 E_\omega}{mD(\omega)} e^{-i\omega t} \quad (1.9)$$

et d'amplitude :

$$p_\omega^{(1)} = \frac{e^2 E_\omega}{mD(\omega)} \quad (1.10)$$

La polarisabilité microscopique d'ordre 1 notée $\alpha_{\omega}^{(1)}$ est définie par $p_{\omega}^{(1)} = \alpha_{\omega}^{(1)} E_{\omega}$ et s'exprime alors à partir de (1.10) comme :

$$\alpha_{\omega}^{(1)} = \frac{e^2}{mD(\omega)} \quad (1.11)$$

La polarisation macroscopique étant définie comme la densité N de moments dipolaires, son amplitude $P_{\omega}^{(1)} = Np_{\omega}^{(1)}$ devient :

$$P_{\omega}^{(1)} = N\alpha_{\omega}^{(1)} E_{\omega} \quad (1.12)$$

En régime linéaire, la polarisation est également décrite par l'équation (1.1) de telle sorte que dans le domaine fréquentiel, en adoptant la notation $P^{(1)}(t) = \frac{1}{2}P_{\omega}^{(1)}e^{-i\omega t}$ avec $E(t) = \frac{1}{2}E_{\omega}e^{-i\omega t}$, l'amplitude de la polarisation oscillant à ω s'écrit :

$$P_{\omega}^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_{\omega} \quad (1.13)$$

En combinant les équations (1.12) et (1.13), la susceptibilité linéaire peut finalement être exprimée comme :

$$\chi^{(1)} = \frac{N\alpha_{\omega}^{(1)}}{\epsilon_0} = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 D(\omega)} = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - 2ia\omega)} \quad (1.14)$$

La susceptibilité est ainsi une quantité complexe qui peut être séparée en une composante réelle $\chi^{(1) '}$ et une composante imaginaire $\chi^{(1) ''}$ telle que :

$$\chi^{(1)} = \chi^{(1) '} + i\chi^{(1) ''} \quad (1.15)$$

La partie réelle est liée à la dispersion du matériau et donc à son indice de réfraction tandis que la partie imaginaire est liée à l'absorption de celui-ci.

De la même manière, nous allons désormais décrire le formalisme lié à la polarisation non linéaire d'ordre 2 et 3 à l'origine de la génération de second et de troisième harmonique.

III. Génération de second et de troisième harmonique

III. 1. Polarisation non linéaire d'ordre 2

III. 1. 1. Développement mathématique

Nous allons maintenant nous intéresser à la détermination de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 d'un matériau et tout particulièrement au cas de la génération de second harmonique (SHG) correspondant à la conversion de deux photons incidents ω en un seul à la fréquence double 2ω . Du point de vue microscopique, lorsque le champ électrique incident est plus intense, notamment avec l'utilisation d'un laser, le terme quadratique d'anharmonicité de la force de rappel n'est plus négligeable et s'ajoute à l'équation du mouvement de l'électron :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2a \frac{dx}{dt} - \omega_0^2 x - bx^2 = -\frac{e}{m} E(t) \quad (1.16)$$

En supposant toujours $bx^2 \ll \omega_0^2 x$, on cherche une solution de la forme de l'équation (1.5) en considérant $x^{(1)}$ comme la solution à l'équation (1.6). A l'ordre 2, il faut alors résoudre :

$$\frac{d^2x^{(2)}(t)}{dt^2} + 2a \frac{dx^{(2)}(t)}{dt} - \omega_0^2 x^{(2)}(t) = b(x^{(1)}(t))^2 \quad (1.17)$$

Cette équation qui décrit le mouvement d'un oscillateur anharmonique avec une force proportionnelle à $(x^{(1)}(t))^2$ contient les termes oscillants aux fréquences $\pm(\omega_1 + \omega_2)$ et 0. Pour la SHG, $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et on cherche une solution en régime permanent de la forme :

$$x^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \left[x_0^{(2)} + x_{2\omega}^{(2)} e^{-2i\omega t} + C.C. \right] \quad (1.18)$$

En remplaçant l'équation (1.18) dans (1.17) et après résolution, les équations (1.19) et (1.20) suivantes sont obtenues :

$$x_0^{(2)} = \frac{-1}{2} \frac{2be^2 E_\omega E_{-\omega}}{\omega_0^2 m^2 D(\omega) D(-\omega)} \quad \text{et} \quad x_{2\omega}^{(2)} = \frac{-1}{2} \frac{be^2 E_\omega E_\omega}{m^2 D(\omega) D(\omega) D(2\omega)}$$

De la même façon que pour la polarisation linéaire, le moment dipolaire non linéaire induit $p^{(2)}(t) = -e \cdot x^{(2)}(t)$ est donné par :

$$p^{(2)}(t) = \frac{1}{4} \left[\frac{2be^3 E_\omega E_{-\omega}}{\omega_0^2 m^2 D(\omega) D(-\omega)} + \frac{be^3 E_\omega E_\omega}{m^2 D(\omega) D(\omega) D(2\omega)} e^{-i2\omega t} + C.C. \right] \quad (1.21)$$

La polarisation à l'ordre 2 $P^{(2)}(t) = Np^{(2)}(t)$ peut s'écrire alors :

$$P^{(2)}(t) = \frac{1}{4} N \left[\frac{2be^3 E_\omega E_{-\omega}}{\omega_0^2 m^2 D(\omega) D(-\omega)} + \frac{be^3 E_\omega E_\omega}{m^2 D(\omega) D(\omega) D(2\omega)} e^{-i2\omega t} + C.C. \right] \quad (1.22)$$

$$= \left[P_0^{(2)} + \frac{1}{2} P_{2\omega}^{(2)} e^{-i2\omega t} + C.C. \right] \quad (1.23)$$

Ici le terme $P_0^{(2)}$ correspond au processus de rectification optique pour lequel aucun champ n'est rayonné. La polarisation oscillant à 2ω (phénomène SHG) qui est notée $P(t) = \frac{1}{2} P_{2\omega}^{(2)} e^{-i2\omega t}$ conduit à :

$$\frac{1}{2} P_{2\omega}^{(2)} e^{-i2\omega t} = \frac{1}{4} \frac{Nbe^3 E_\omega E_\omega}{m^2 D(\omega) D(\omega) D(2\omega)} e^{-i2\omega t} \quad (1.24)$$

pour laquelle l'amplitude s'écrit comme précédemment :

$$P_{2\omega}^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{Ne^3 b E_\omega E_\omega}{m^2 D(2\omega) D(\omega) D(\omega)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega E_\omega \quad (1.25)$$

Il en résulte que pour la SHG, la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 s'exprime comme :

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{Ne^3 b}{m^2 \epsilon_0 D(2\omega) D(\omega) D(\omega)} \quad (1.26)$$

Elle dépend donc directement des susceptibilités d'ordre 1 puisque :

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{mb\epsilon_0^2}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(2\omega) \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(\omega) \quad (1.27)$$

On voit apparaitre dans cette équation, la loi empirique avancée par Miller selon laquelle le ratio :

$$\frac{\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)}{\chi^{(1)}(2\omega)\chi^{(1)}(\omega)\chi^{(1)}(\omega)} \quad (1.28)$$

est constant. Nous discuterons de cette règle et de sa capacité à décrire la dispersion de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 au chapitre 4. De plus, comme les susceptibilités linéaires dépendent elles-mêmes de l'indice de réfraction et de l'absorption du matériau aux deux longueurs d'onde considérées, à savoir ω et 2ω , un lien entre susceptibilité non linéaire d'ordre 2 et absorption linéaire est attendu et sera discuté au chapitre 4 où les résonnances de différents matériaux sont mesurées expérimentalement.

III. 1. 2. Milieux centrosymétriques et non centrosymétriques

Il est possible de distinguer deux cas en fonction de la symétrie de la structure cristalline du matériau étudié. Pour un matériau qui ne possède pas de centre d'inversion, le modèle de Lorentz peut être adapté en considérant les déplacements de l'électron dans un potentiel asymétrique (Figure 1.1a). Le terme bx^2 de l'équation (1.16) est non nul et l'équation du mouvement de l'électron peut être résolue comme précédemment.

Pour un matériau centrosymétrique qui est invariant par symétrie d'inversion, l'électron interagit avec le même environnement autour de sa position d'équilibre ce qui se traduit par un puit de potentiel symétrique (Figure 1.1b). Dans l'équation (1.16), le terme bx^2 est nul. Il ne peut y avoir dans ce cas une susceptibilité d'ordre 2 d'après le formalisme de l'oscillateur harmonique développé ci-dessus.

Ce résultat est plus communément décrit de la façon suivante. Dans le cas de la génération de second harmonique, lorsque l'on applique un champ E à un matériau, celui-ci acquiert une polarisation non linéaire $P^{(2)}$ à 2ω telle que $\overrightarrow{P^{(2)}} = \frac{1}{2}\chi^{(2)}\vec{E} \cdot \vec{E}$. Si un centre d'inversion est présent dans la structure, les vecteurs $\overrightarrow{P^{(2)}}$ et $\vec{E}$ se transforment respectivement en $-\overrightarrow{P^{(2)}}$ et $-\vec{E}$ autour du centre d'inversion. On aboutit alors à :

$$-\overrightarrow{P^{(2)}} = \frac{1}{2}\epsilon_0\chi^{(2)}(-\vec{E}) \cdot (-\vec{E}) = \frac{1}{2}\epsilon_0\chi^{(2)}\vec{E} \cdot \vec{E} = \overrightarrow{P^{(2)}} \quad (1.29)$$

dont la seule solution est $\chi^{(2)} = 0$.

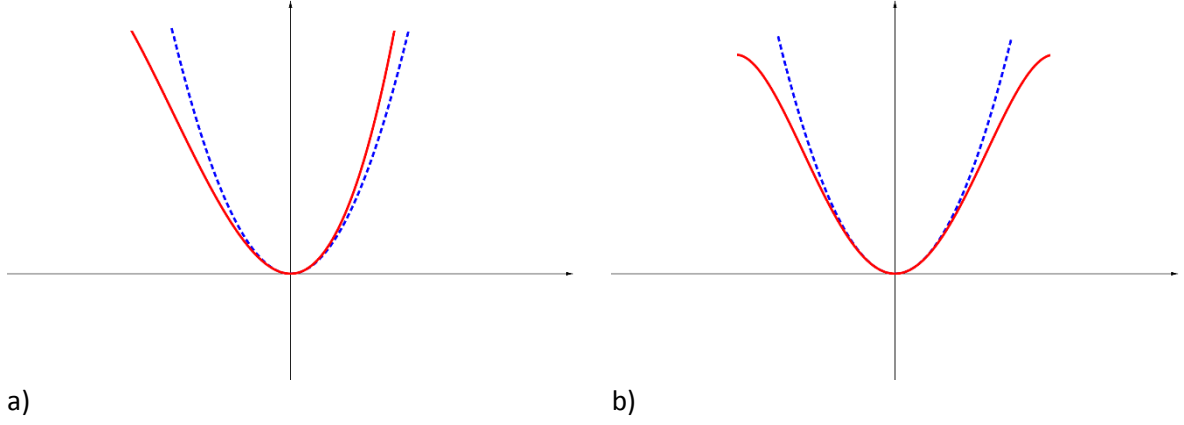


Figure 1.1 : Puits de potentiel donné par $U(x) = -\int F(x)dx$ avec $F(x) = -m(\omega_0^2 x(t) + bx^2(t))$ pour (a) un milieu non centrosymétrique et $F(x) = -m(\omega_0^2 x(t) - cx^3(t))$ pour (b) un milieu centrosymétrique. La courbe en pointillé représente une parabole donnée par $U(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2$ dont la forme permet de décrire un oscillateur harmonique à champ faible.

III. 1. 3. Forme matricielle de la susceptibilité d'ordre 2

Dans le domaine fréquentiel, l'amplitude du vecteur polarisation en coordonnées cartésiennes pour le processus de SHG s'écrit, d'après la relation (1.3), comme :

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2}\epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (1.30)$$

Le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ peut également s'exprimer sous forme matricielle dans le repère $\{x, y, z\} = \{1, 2, 3\}$ du cristal. Il s'agit alors d'une matrice 3x9 de 27 coefficients indépendants telle que (équation (1.31)) :

$$\begin{bmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{112} & \chi_{113} & \chi_{121} & \chi_{122} & \chi_{123} & \chi_{131} & \chi_{132} & \chi_{133} \\ \chi_{211} & \chi_{212} & \chi_{213} & \chi_{221} & \chi_{222} & \chi_{223} & \chi_{231} & \chi_{232} & \chi_{233} \\ \chi_{311} & \chi_{312} & \chi_{313} & \chi_{321} & \chi_{322} & \chi_{323} & \chi_{331} & \chi_{332} & \chi_{333} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^\omega E_x^\omega \\ E_x^\omega E_y^\omega \\ E_x^\omega E_z^\omega \\ E_y^\omega E_x^\omega \\ E_y^\omega E_y^\omega \\ E_y^\omega E_z^\omega \\ E_z^\omega E_x^\omega \\ E_z^\omega E_y^\omega \\ E_z^\omega E_z^\omega \end{bmatrix}$$

La permutation intrinsèque du produit des champs permet de réduire le nombre de coefficients indépendants puisque $E_x^\omega \cdot E_y^\omega = E_y^\omega \cdot E_x^\omega$. On en déduit que $\chi_{ijk} = \chi_{ikj}$. Dès lors, il ne reste plus que 18 éléments (complexes) indépendants dans la matrice ci-dessus.

Enfin, si le matériau est sans perte (transparent) et que les fréquences ω et 2ω sont éloignées des résonances intrinsèques du matériau, les conditions de symétrie de Kleinman s'appliquent. La réponse du matériau est instantanée et cela se traduit par une permutation possible de tous les indices [Boyd 92] :

$$\chi_{ijk} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{kji} \quad (1.32)$$

On a alors un maximum de 10 coefficients indépendants si on ne prend pas en compte les symétries de la classe cristalline d'un matériau donné.

Par ailleurs, la notation (de Voigt) contractée des indices permet de simplifier l'écriture.

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

La susceptibilité non linéaire d'ordre 2 devient alors en notation contractée :

$$\chi_{il}^{(2)} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{bmatrix} \quad (1.33)$$

de sorte que l'amplitude du vecteur polarisation pour la SHG s'écrit :

$$\begin{bmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^\omega E_x^\omega \\ E_y^\omega E_y^\omega \\ E_z^\omega E_z^\omega \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

Il est ensuite possible de simplifier cette matrice en fonction des éléments de symétrie de la classe cristalline du matériau. Tous les matériaux d'une même classe (ou groupe ponctuel) possèdent la même forme de matrice mais la valeur des coefficients non nuls leur est propre.

Pour finir, le coefficient non linéaire d_{ijk} , dans la convention II que nous avons choisi d'utiliser, est défini par :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (1.35)$$

III. 2. Polarisation non linéaire d'ordre 3

La génération de troisième harmonique est un processus optique non linéaire d'ordre 3 pour lequel trois photons de fréquence fondamentale ω sont convertis en un seul à la fréquence triplée 3ω (Figure 1.2). Ce processus est assez semblable à celui de la génération de second harmonique. Cependant, la THG est également permise dans les matériaux centrosymétriques. Les propriétés optiques non linéaires de 3^e ordre sont donc à considérer pour les cristaux de structures centrosymétrique et non centrosymétrique.

Comme pour l'ordre 2, un champ électrique intense est nécessaire et il se traduit par l'apparition d'un autre terme d'anharmonicité dans l'équation (1.3). La polarisation à 3ω dans le domaine fréquentiel est définie par :

$$P_{3\omega}^{(3)} = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_\omega E_\omega E_\omega \quad (1.36)$$

ce qui se traduit en notation cartésienne par :

$$P_i^{(3)}(3\omega) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega) \quad (1.37)$$

Sous cette forme, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ est un tenseur de rang 4 composé de 81 éléments.

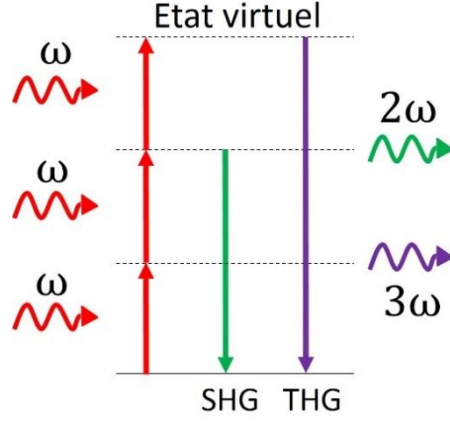


Figure 1.2 : Processus de génération de second et de troisième harmonique.

Comme précédemment, la permutation intrinsèque des champs incidents, les conditions de Kleinman et les symétries cristallines permettent de considérablement réduire le nombre de coefficients non nuls indépendants du tenseur d'ordre 4 pour la THG. Par ailleurs, il est possible d'utiliser une notation contractée de la forme $\chi_{im}^{(3)}$ où m correspond aux 3 indices jkl [Yang 95] tels que :

jkl	xxx	yyy	zzz	yyz	yyz	xzz	xxz	xyy	xyy	xyz
m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0

Le tenseur $\chi_{ijkl}^{(3)}$ peut alors être décrit sous la forme d'une matrice de 3x10 éléments :

$$\chi_{im}^{(3)} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} & \chi_{17} & \chi_{18} & \chi_{19} & \chi_{10} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} & \chi_{27} & \chi_{28} & \chi_{29} & \chi_{20} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} & \chi_{37} & \chi_{38} & \chi_{39} & \chi_{30} \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

En prenant maintenant en compte la classe cristalline, le nombre d'éléments indépendants est encore réduit comme indiqué ci-dessous dans le cas du BiFeO_3 , l'un des principaux matériaux étudiés par la suite. Ses propriétés physiques relèvent du groupe ponctuel trigonal $3m$ [Moreau 71]. Loin des résonances électroniques (Kleinmann), la matrice THG contractée du BiFeO_3 est constituée de 15 éléments non nuls dont 4 sont indépendants :

$$\chi_{im}^{(3)} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & \chi_{16} & -\chi_{15} & 1/3 \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 & \chi_{16} & -\chi_{15} & 0 & 0 & 0 & 1/3 \chi_{11} & \chi_{15} \\ -\chi_{15} & 0 & \chi_{33} & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{16} & \chi_{15} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.39)$$

III. 3. Symétrie du matériau et ordres non linéaires permis

La forme de la polarisation générée dans un matériau varie en fonction de l'amplitude du champ électrique incident (équation (1.2)). Si pour les champs faibles les termes non linéaires de la polarisation sont négligeables, ils ne le sont plus pour les champs forts. La dépendance temporelle de la polarisation est symétrique par rapport à zéro pour un matériau centrosymétrique alors qu'elle est, comme pour le modèle de l'oscillateur harmonique, asymétrique pour un matériau non centrosymétrique. Dans le domaine fréquentiel, l'amplitude des différents ordres non linéaires est donnée par l'application d'une transformée de Fourier des différents signaux temporels comme illustré en Figure 1.3. À faible champ, seul un pic apparaît à la fréquence fondamentale (Figure 1.3d). Pour un milieu centrosymétrique, les seuls pics présents correspondent à des harmoniques impairs (Figure 1.3e) alors que les harmoniques d'ordre pair et impair sont tous autorisés pour un matériau non centrosymétrique (Figure 1.3f). L'absence de symétrie d'inversion pour les classes cristallines des matériaux considérés est donc bien à l'origine des processus non linéaires d'ordre 2 et dans le choix des matériaux étudiés dans notre groupe.

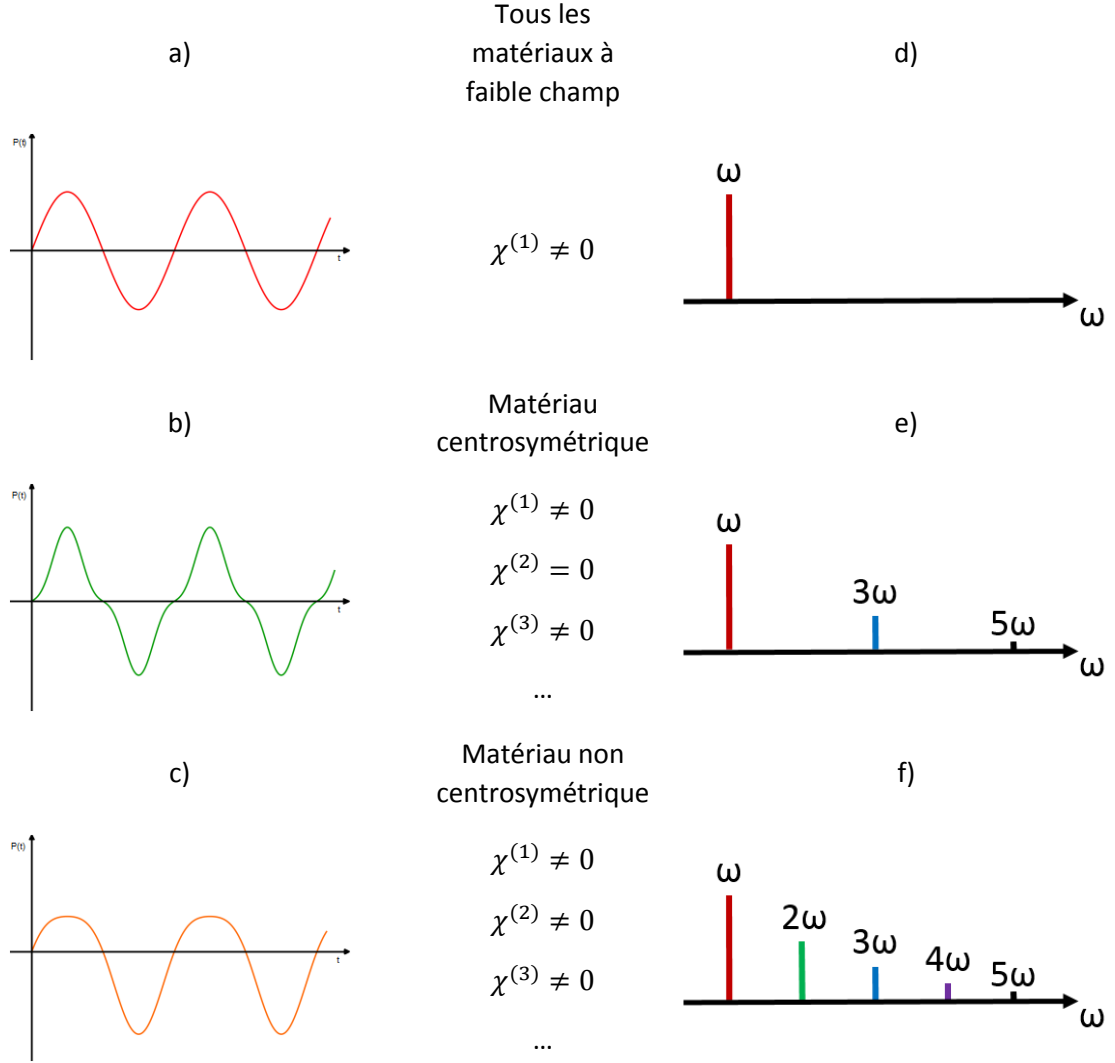


Figure 1.3 : Exemple de signaux temporels pour (a) une polarisation linéaire et pour des polarisations non linéaires associées à (b) un matériau centrosymétrique et (c) non centrosymétrique. (d-f) Transformées de Fourier correspondantes illustrant les différents ordres autorisés.

III. 4. Grandeurs microscopiques

A l'échelle moléculaire, le moment dipolaire induit s'exprime de la même façon que pour la polarisation macroscopique donnée par l'équation (1.2). Son développement en puissance est donné en fonction des polarisabilités moléculaires par :

$$p = \alpha E_{loc} + \beta E_{loc}^2 + \gamma E_{loc}^3 + \dots \quad (1.40)$$

avec α la polarisabilité électronique linéaire et avec β et γ , les hyperpolarisabilités d'ordre 1 et 2 de la molécule sondée. Le champ électrique local, E_{loc} , 'vu' par la molécule est différent du champ électrique macroscopique incident E car l'environnement, à l'échelle moléculaire, doit être pris en compte [Kuzyk 98]. Les deux champs sont reliés par :

$$E_{loc} = f_{\omega} E \quad (1.41)$$

où $f_{\omega} = \frac{n_{\omega}^2 + 2}{3}$ est le facteur de champ local et n l'indice de réfraction. Cette relation de Lorentz-Lorenz est valable dans le cas d'un liquide homogène non polaire.

À l'ordre 2, il est possible de relier l'hyperpolarisabilité moléculaire microscopique β et la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ [Zyss 82] par :

$$\chi^{(2)} = N_{mol} f_{\omega}^2 f_{2\omega} \beta_{mol} \quad (1.42)$$

f_{ω} et $f_{2\omega}$ sont les facteurs de champs locaux aux fréquences ω et 2ω , respectivement et N_{mol} est le nombre de molécules par unité de volume. Le coefficient macroscopique $d = \chi^{(2)}/2$ propre à chaque matériau est par la suite celui que nous avons cherché à quantifier à partir de notre banc expérimental de diffusion Hyper Rayleigh.

III. 5. Accord de phase

Comme nous l'avons vu, sous l'effet d'une onde incidente de fréquence ω , des dipôles induits associés à une polarisation non linéaire macroscopique sont générés aux fréquences 2ω et 3ω pour les premiers ordres existants dans un matériau non centrosymétrique. Si on prend en compte la propagation des différents champs optiques correspondants, les vitesses de propagation de ceux-ci diffèrent à cause de la dispersion en longueur d'onde de l'indice de réfraction. Il en résulte en général des interférences constructives puis destructives en fonction du déphasage présent entre le champ incident et les différents harmoniques. Dans le cas de la SHG et pour une propagation suivant z , l'intensité générée à 2ω dans le matériau s'écrit :

$$I_{2\omega}(z) = \frac{512\pi^4\omega}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} c} \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k \cdot z}{2}\right) \quad (1.43)$$

$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$ correspond à la différence des vecteurs d'ondes k_{ω} et $k_{2\omega}$ à ω et 2ω , respectivement, et $\Delta k \cdot z$ à la différence de phase. L'intensité oscille lorsque la condition d'accord de phase $\Delta k = 0$ n'est pas satisfaite. Lors de la propagation, le signal SHG passe ainsi par des maxima et des minima. La distance entre 2 extremas est appelée longueur de cohérence l_c et correspond à la longueur du matériau traversée pour laquelle l'intensité à 2ω sera maximale :

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (1.44)$$

Le terme Δk est propre à chaque matériau puisqu'il s'exprime en fonction des indices de réfraction aux fréquences ω et 2ω , et de la longueur d'onde d'excitation λ_{ω} :

$$\Delta k = \frac{2\pi(n_{2\omega} - n_{\omega})}{\lambda_{2\omega}} = \frac{4\pi(n_{2\omega} - n_{\omega})}{\lambda_{\omega}} \quad (1.45)$$

On en déduit l'expression suivante pour la longueur de cohérence :

$$l_c = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (1.46)$$

Un maximum d'intensité est ainsi obtenu pour une longueur $L = (2n+1) \cdot l_c$ avec n un entier. Les minima sont obtenus quant à eux, pour une longueur $L = 2n \cdot l_c$ et correspondent aux interférences destructives. Ainsi, pour des particules dont la taille est inférieure à leur longueur de cohérence, on peut considérer que les ondes générées à 2ω s'additionnent de manière constructive.

Au cours de ce travail, nous avons étudié plusieurs matériaux dont la longueur de cohérence reportée dans le Tableau 1.1 est bien supérieure à la taille des nanoparticules individuelles étudiées (de l'ordre de la centaine de nanomètres). Les effets d'accord de phase n'ont pas été pris en compte.

Matériaux	n_{532}	n_{1064}	$l_c [\mu m]$
LiNbO ₃	2,2933	2,2066	3,1
ZnO	2,0352	1,9451	3,0
BiFeO ₃	3,2252	2,7628	0,6
KNbO ₃	2,2031	2,1195	3,2
BaTiO ₃	2,4481	2,3085	1,9

Tableau 1.1 : Indices de réfraction des principaux matériaux dont les propriétés optiques non linéaires ont été étudiées durant cette thèse (ZnO [Bass 09], BaTiO₃ [Wemple 68], BiFeO₃ [Kumar 08], KNbO₃ [Umemura 99], LiNbO₃ [Zelmon 97] ainsi que la longueur de cohérence associée, calculée à partir de l'équation (1.46).

III. 6. Conventions et unités

Plusieurs conventions sont utilisées en optique non linéaire pour définir le champ électrique et la polarisation. La connaissance de la convention utilisée est nécessaire afin de comparer les mesures expérimentales de différents groupes et éviter les confusions. Dans ce manuscrit, nous utilisons la convention II [Kuzyk 98] correspondant au champ électrique décrit par l'équation (1.2) et à une susceptibilité non linéaire d'ordre 2 reliée au coefficient macroscopique d par l'équation (1.35).

Une autre confusion possible concerne le système d'unités utilisé, à savoir l'unité électrostatique (ou esu pour *electro-static unit*) dans le système CGS ou les unités du système international (SI). Dans le système CGS, la permittivité du vide ϵ_0 n'est pas prise en compte dans l'expression de la polarisation non linéaire d'ordre 2. La conversion entre ces deux types d'unités est ainsi donnée par [Kuzyk 98] en introduisant ϵ_0 tel que :

$$1 \text{ esu}_{(CGS)} = \frac{3,709.10^{-21} \text{ C} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{V}^{-2}}{\epsilon_0} = 4,189.10^{-10} \text{ m}^4 / \text{V}_{(SI)}$$

Pour rappel, $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$. Les unités utilisées dans ce travail sont majoritairement celles du SI mais quelques résultats sont également donnés en esu pour une plus grande visibilité.

Les notions et bases d'optique non linéaire étant rappelées, la quantification des propriétés optiques non linéaires d'ordre 2 et 3 a été menée à partir de suspensions de nanoparticules. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un banc optique initialement développé pour la technique de diffusion Hyper-Rayleigh.

IV. Diffusion Hyper-Rayleigh

IV. 1. Introduction

La technique de diffusion Hyper-Rayleigh ou HRS (*Hyper-Rayleigh Scattering*) est une mesure de l'intensité diffusée de manière incohérente à 2ω pour une solution de molécules. La première observation du phénomène de diffusion de second harmonique date de 1965 [Terhune 65] à partir de l'eau et du quartz. La théorie a ensuite été développée par Cyvin et Bersohn qui ont relié l'intensité mesurée au moyennage orientationnel des tenseurs de rang 3 des différents groupes ponctuels de symétrie [Cyvin 65, Bersohn 66]. Pour autant, l'hyperpolarisabilité d'une solution de molécules a surtout été étudiée par la technique EFISHG (acronyme anglais pour *Electric-Field-Induced Second Harmonic Generation*) introduite par [Kielich 68]. L'application d'un champ électrique pour orienter les molécules est toutefois fortement limitée à l'utilisation de molécules polaires et non ioniques. Cette approche a ensuite été étendue et remplacée par la technique de diffusion Hyper-Rayleigh proposée par Clays et al. en 1991 [Clays 91]. Elle présente l'avantage de remonter directement à l'hyperpolarisabilité de premier ordre β (même en l'absence de moments dipolaires permanents). Par la suite, la technique HRS a été utilisée pour étudier les propriétés de diffusion non linéaire de composés de taille supérieure aux molécules tels que des objets biologiques parmi lesquels on peut citer les protéines [Clays 93] et les liposomes [Liu 01] ainsi que des particules non centrosymétriques de taille nanométrique. Différents matériaux comme les *quantum dots* semi-conducteurs [Jacobsohn 00, Strohm 05], les nanocristaux d'oxydes [Rodriguez 09, Joulaud 13] et les nanoparticules métalliques [Duboisset 09, Johnson 02] ont fait l'objet de plusieurs études.

IV. 2. Théorie

La diffusion Hyper-Rayleigh est une mesure de l'intensité diffusée à la longueur d'onde de deuxième harmonique. L'intensité HRS est décrite comme la somme des signaux incohérents émis par l'ensemble des molécules excitées d'une solution constituée de i espèces chimiques [Clays 91 & Hendrickx 98] :

$$I_{2\omega} = G \sum_i (N_i F_i \langle \beta_i^2 \rangle) I_{\omega}^2 \quad (1.47)$$

$F = (f_{\omega}^2 f_{2\omega})^2$ est le facteur de champ local, G est un facteur expérimental, N est la concentration moléculaire, $\langle \beta_i^2 \rangle$ est l'hyperpolarisabilité quadratique de la molécule moyennée sur l'ensemble des orientations possibles et équiprobables, et I_{ω} l'intensité du faisceau incident.

Si la solution est constituée d'un solvant et d'une seule espèce de molécules, l'équation (1.47) devient :

$$I_{2\omega} = G(N_s F_s < \beta_s^2 > + N_m F_m < \beta_m^2 >) I_\omega^2 \quad (1.48)$$

où les indices s et m correspondent respectivement au solvant et aux molécules en solution.

Les moyennages orientationnels et la méthode sont particulièrement bien décrits dans le travail de Revillod [Revillod 06]. Dans le repère (x,y,z) de la molécule, le moment dipolaire induit s'écrit en fonction de l'hyperpolarisabilité β comme :

$$p_i^{2\omega} = \sum_{j,k} \beta_{ijk} E_j^\omega E_k^\omega \quad (1.49)$$

L'intensité diffusée et la direction du faisceau incident sont quant à elles exprimées dans le repère (X,Y,Z) du laboratoire. Les tenseurs des différents ordres non linéaires seront donc à projeter dans le repère du laboratoire. Le champ incident à la fréquence fondamentale ω et à la position $\vec{r}'$ est décrit par :

$$E(r, t) = E_\omega^0 \begin{pmatrix} \cos \gamma \\ \sin \gamma \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\vec{k}_\omega \cdot \vec{r}' - \omega t)} \quad (1.50)$$

avec E_ω^0 l'amplitude du champ oscillant à la fréquence ω et γ l'angle décrivant une polarisation linéaire dans le plan (X,Y) (Figure 1.4).

Pour exprimer l'hyperpolarisabilité de la molécule dans le repère du laboratoire, nous allons appliquer trois rotations définies par les angles d'Euler ϕ , θ et ψ en suivant ci-dessous la convention XYZ.

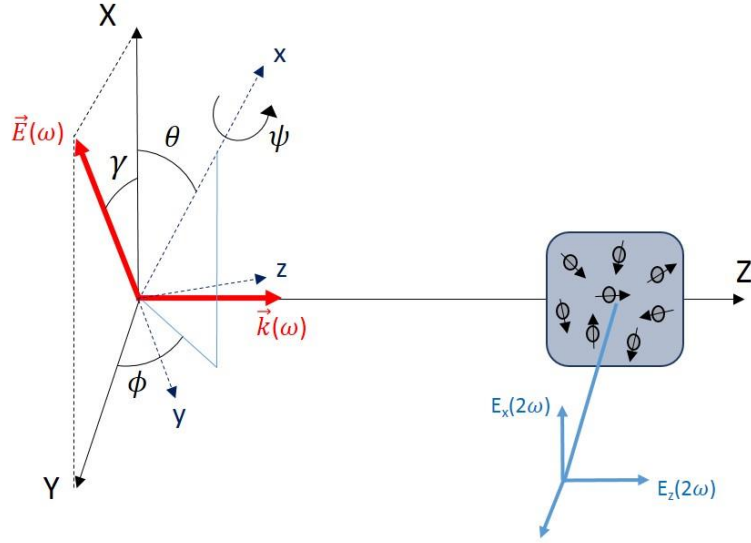


Figure 1.4 : Passage du repère de la molécule (x,y,z) au repère du laboratoire (X,Y,Z) et configuration expérimentale de détection du signal HRS.

Dans la convention XYX de la Figure 1.4, le passage du repère (x,y,z) au repère (X,Y,Z) revient à appliquer la matrice de rotation R suivante :

$$R = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \psi \\ \sin \theta \sin \psi & -\sin \phi \cos \theta \sin \psi + \cos \phi \cos \psi & -\sin \phi \cos \theta \cos \psi - \cos \phi \sin \psi \\ -\cos \phi \sin \theta & \cos \phi \cos \theta \sin \psi + \sin \phi \cos \psi & \cos \phi \cos \theta \cos \psi - \sin \phi \sin \psi \end{bmatrix} \quad (1.51)$$

Dès lors, chaque élément du tenseur β_{IJK} dans le repère du laboratoire peut être exprimé en fonction des éléments du tenseur β_{ijk} exprimés dans le repère moléculaire en appliquant les matrices de rotation R , ce qui se traduit par :

$$\beta_{IJK(X,Y,Z)} = \sum_i \sum_j \sum_k R_{Ii} R_{Jj} R_{Kk} \beta_{ijk(x,y,z)} \quad (1.52)$$

où R_{Ii} , R_{Jj} et R_{Kk} sont les éléments des matrices de rotations associés à la convention XYX. Dans le repère (X,Y,Z) , l'hyperpolarisabilité d'une molécule peut être alors décrite sous la forme développée suivante :

$$\beta_{(X,Y,Z)} = \begin{pmatrix} \beta_{XXX} & \beta_{XYY} & \beta_{XXZ} & \beta_{XYZ} & \beta_{XXZ} & \beta_{XXY} \\ \beta_{YXX} & \beta_{YYY} & \beta_{YZZ} & \beta_{YYZ} & \beta_{YXZ} & \beta_{YXY} \\ \beta_{ZXX} & \beta_{ZYY} & \beta_{ZZZ} & \beta_{ZYZ} & \beta_{ZXX} & \beta_{ZXY} \end{pmatrix} \quad (1.53)$$

En combinant les équations (1.49), (1.50) et (1.54), le moment dipolaire induit à 2ω dans le repère du laboratoire s'écrit :

$$p_{2\omega} = (E_{\omega}^0)^2 \begin{pmatrix} \beta_{XXX} \cos^2 \gamma + \beta_{XYY} \sin^2 \gamma + 2\beta_{XXY} \cos \gamma \sin \gamma \\ \beta_{YXX} \cos^2 \gamma + \beta_{YYX} \sin^2 \gamma + 2\beta_{YXY} \cos \gamma \sin \gamma \\ \beta_{ZXX} \cos^2 \gamma + \beta_{ZYY} \sin^2 \gamma + 2\beta_{ZXY} \cos \gamma \sin \gamma \end{pmatrix} e^{2i(\vec{k}_{\omega} \cdot \vec{r}' - \omega t)} \quad (1.54)$$

avec E_{ω}^0 l'amplitude du champ optique incident.

Ce moment dipolaire est source d'un champ rayonné à la fréquence double et qui s'obtient par un double produit vectoriel [Jackson 75] :

$$\vec{E}_{2\omega} = g[(\vec{h} \times \vec{p}_{2\omega}) \times \vec{h}] \quad (1.55)$$

où $g = \frac{k_{2\omega}}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{ik_{2\omega}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ et $\vec{h}$ est la direction de détection. Pour notre dispositif expérimental, la détection se fait à 90° de l'excitation soit $\vec{h} = \vec{Y} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. En remplaçant $\vec{p}_{2\omega}$ par son expression, l'amplitude du champ rayonné à la fréquence double en $\vec{r}$ devient alors :

$$E_{2\omega} = g(E_{\omega}^0)^2 \begin{pmatrix} \beta_{XXX} \cos^2 \gamma + \beta_{XYY} \sin^2 \gamma + 2\beta_{XXY} \cos \gamma \sin \gamma \\ 0 \\ \beta_{ZXX} \cos^2 \gamma + \beta_{ZYY} \sin^2 \gamma + 2\beta_{ZXY} \cos \gamma \sin \gamma \end{pmatrix} e^{i(2\vec{k}_{\omega} - \vec{k}_{2\omega}) \cdot \vec{r}'} e^{2i\omega t} \quad (1.56)$$

De plus, le facteur g peut être simplifié suivant l'approximation du champ lointain ($r' \ll r$) tel que $g = \frac{k_{2\omega}}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{ik_{2\omega}|\vec{r}|}}{|\vec{r}|}$. On retiendra finalement que l'intensité détectée correspond à la moyenne temporelle du carré du champ rayonné à 2ω :

$$I_{2\omega} \propto E_{2\omega}(E_{2\omega})^* \quad (1.57)$$

Enfin, il faut tenir compte de l'orientation aléatoire et du mouvement Brownien des molécules. Si l'on considère N molécules sans interaction, c'est-à-dire pour un échantillon de concentration faible, le principe d'ergodicité s'applique. La moyenne des orientations spatiales des N molécules à un instant t donné est équivalente à la moyenne temporelle sur toutes les orientations possibles d'une seule molécule. Ainsi, la moyenne du carré de l'hyperpolarisabilité notée $\langle \beta^2 \rangle$ dans l'équation (1.48) correspond à une moyenne orientationnelle selon toutes les directions de l'espace.

Dans le repère du laboratoire, elle se calcule par :

$$\langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \sum_{ijklmn} (R_{Ii} R_{Jj} R_{Kk} R_{Mm} R_{Nn} R_{Nn}) \beta_{ijk} \beta_{lmn} \sin \theta d\theta d\psi d\phi \quad (1.58)$$

L'intensité diffusée à 2ω selon l'équation (1.48) s'écrit finalement dans le cas où la réponse du solvant peut être négligée comme :

$$I_{2\omega} = GNF \langle \beta^2 \rangle I_{\omega}^2 = GNF \langle \beta_{IKL} \beta_{JMN}^* \rangle I_{\omega}^2 \quad (1.59)$$

En pratique, pour une polarisation incidente verticale ($\gamma=0$, Figure 1.4), l'équation (1.50) devient :

$$E_X^{\omega} = E_{\omega}^0 e^{i(\vec{k}_{\omega} \cdot \vec{r}' - \omega t)} \quad (1.60)$$

et pour une détection selon $\vec{Y}$, les deux composantes du champ rayonné à 2ω sont suivant $\vec{X}$ et $\vec{Z}$. À partir de l'équation (1.56), ces deux composantes s'écrivent :

$$E_X^{2\omega} = E_{\omega}^0 \beta_{XXX} e^{i(2\vec{k}_{\omega} - \vec{k}_{2\omega}) \cdot \vec{r}'} e^{2i\omega t} \quad (1.61)$$

$$E_Z^{2\omega} = E_{\omega}^0 \beta_{ZXX} e^{i(2\vec{k}_{\omega} - \vec{k}_{2\omega}) \cdot \vec{r}'} e^{2i\omega t} \quad (1.62)$$

ce qui donne pour les deux intensités correspondantes :

$$I_X^{2\omega} = GNF \langle \beta_{XXX} \beta_{XXX}^* \rangle I_{\omega}^2 \quad (1.63)$$

$$I_Z^{2\omega} = GNF \langle \beta_{ZXX} \beta_{ZXX}^* \rangle I_{\omega}^2 \quad (1.64)$$

Si le matériau est absorbant, la notation $\langle \beta_{IJK} \beta_{IJK}^* \rangle$ est conservée. Dans le cas contraire, les coefficients $\langle \beta_{IJK} \rangle$ sont réels [Kauranen 96] et la moyenne du carré des coefficients peut être utilisée pour simplifier l'expression de l'intensité.

Enfin, on peut noter qu'en l'absence d'analyseur sur le bras de détection, l'intensité totale mesurée s'écrit :

$$I_{2\omega} = I_X^{2\omega} + I_Z^{2\omega} = GNF(< \beta_{XXX}^2 > + < \beta_{ZXX}^2 >) I_\omega^2 \quad (1.65)$$

Nous venons de présenter le formalisme de la diffusion Hyper-Rayleigh appliqué à des molécules en solution. Comme détaillé au chapitre 2, ce formalisme a ensuite été adapté à des suspensions de nanoparticules afin de quantifier leurs propriétés optiques non linéaires d'ordre 2 et 3.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le contexte et les potentielles applications des nanoparticules harmoniques. Celles-ci présentent des propriétés optiques intéressantes pour une utilisation en tant que marqueur exogène pour l'imagerie biomédicale et le diagnostic en général, notamment en raison de leur photo-stabilité, de la gamme spectrale utile pour les éclairer et de leur biocompatibilité. Cependant, si les propriétés de SHG ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux, une quantification de la réponse d'ordre 3 pour la THG manque toujours malgré plusieurs preuves de principe prometteuses [Rogov 15 & Dubreil 17]. On verra au chapitre suivant comment notre dispositif expérimental de diffusion Hyper-Rayleigh a été mis à profit pour caractériser la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de plusieurs HNPs.

Bibliographie Chapitre 1

- [Bass 09] M. Bass and Optical Society of America., *Handbook of optics*. McGraw-Hill, 1995.
- [Bersohn 66] R. Bersohn, P. A. O. Yoh-Han, and H. L. Frisch, "Double-quantum light scattering by molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 45, no. 9, pp. 3184–3198, 1966.
- [Bonacina 07] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez et J.-P. Wolf. *Polar Fe(IO₃)₃ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy*. Applied Physics B, vol. 87, no. 3, pages 399–403, 2007.
- [Bonacina 13] L. Bonacina, "Nonlinear nanomedecine: Harmonic nanoparticles toward targeted diagnosis and therapy," *Molecular Pharmaceutics*, vol. 10, no. 3. American Chemical Society, pp. 783–792, 04-Mar-2013.
- [Boyd 92] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic Press, 2008.
- [Brasselet 04] S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert and A. Ibanez, "In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 20, p. 207401, May 2004.
- [Cao 98] H. Cao, J. Y. Wu, H. C. Ong, J. Y. Dai, and R. P. H. Chang, "Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 5, pp. 572–574, 1998.
- [Chen 09] N. Chen, Y. He, Y. Su, X. Li, Q. Huang, H. Wang, X. Zhang, R. Tai, C. Fan, "The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots," *Biomaterials*, vol. 33, no. 5, pp. 1238–1244, Feb. 2012.
- [Clays 91] K. Clays and A. Persoons, "Hyper-Rayleigh scattering in solution," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, pp. 2980–2983, 1991.
- [Clays 93] K. Clays, E. Hendrickx, M. Triest, T. Verbiest, A. Persoons, C. Dehu and J. L. Brédas, "Nonlinear optical properties of proteins measured by hyper-rayleigh scattering in solution.," *Science*, vol. 262, no. 5138, pp. 1419–1422, 1993.
- [Cyvin 65] S. J. Cyvin, J. E. Rauch, and J. C. Decius, "Theory of hyper-raman effects (Nonlinear Inelastic Light Scattering): Selection rules and depolarization ratios for the second-order polarizability," *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 11, pp. 4083–4095, 1965.
- [Débarre 06] D. Débarre, W. Supatto, A. M. Pena, A. Fabre, T. Tordjmann, L. Combettes, M. C. Schanne-Klein and E. Beaurepaire, "Imaging lipid bodies in cells and tissues using third-harmonic generation microscopy," *Nat. Methods*, vol. 3, no. 1, pp. 47–53, Jan. 2006.

- [Dempsey 13] C. Dempsey, I. Lee, K. R. Cowan, and J. Suh, "Coating barium titanate nanoparticles with polyethylenimine improves cellular uptake and allows for coupled imaging and gene delivery," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 112, pp. 108–112, Dec. 2013.
- [Duboisset 09] J. Duboisset, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, "Single metallic nanoparticle sensitivity with hyper rayleigh scattering," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 31, pp. 13477–13481, 2009.
- [Dubreil 17] L. Dubreil, I. Leroux, M. Ledevin, C. Schleder, L. Lagalice, C. Lovo, R. Fleurisson, S. Passemard, V. Kilin, S. Gerber-Lemaire, M.A. Colle, L. Bonacina and K. Rouger, "Multi-harmonic Imaging in the Second Near-Infrared Window of Nanoparticle-Labeled Stem Cells as a Monitoring Tool in Tissue Depth," *ACS Nano*, vol. 11, no. 7, pp. 6672–6681, Jul. 2017.
- [Extermann 09] J. Extermann, L. Bonacina, E. Cuña, C. Kasparian, Y. Mugnier, T. Feurer and J. P. Wolf, "Nanodoublers as deep imaging markers for multi-photon microscopy," *Opt. Express*, vol. 17, no. 17, p. 15342, Aug. 2009.
- [Feng 80] D. Feng, N. B. Ming, J. F. Hong, Y. S. Yang, J. S. Zhu, Z. Yang and Y. N. Wang, "Enhancement of second-harmonic generation in LiNbO₃ crystals with periodic laminar ferroelectric domains," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 37, no. 7, p. 607, 1980.
- [Fiebig 05] M. Fiebig, V. V. Pavlov and R. V. Pisarev. *Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals: review*. Journal of the Optical Society of America B, Vol. 22, Issue 1, pages 96-118, 2005.
- [Franken 61] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 4, pp. 118–119, 1961.
- [Gauderon 98] R. Gauderon, P. B. Lukins, and C. J. Sheppard, "Three-dimensional second-harmonic generation imaging with femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.*, vol. 23, no. 15, pp. 1209–1211, 1998.
- [Grange 11] R. Grange, T. Lanvin, C.-L. Hsieh, Y. Pu, and D. Psaltis, "Imaging with second-harmonic radiation probes in living tissue," *Biomed. Opt. Express*, vol. 2, no. 9, p. 2532, Sep. 2011.
- [Gu 16] B. Gu, A. Pliss, A. N. Kuzmin, A. Baev, T. Y. Ohulchanskyy, J. A. Damasco, K. T. Yong, S. Wen, P. Prasad, "In-situ second harmonic generation by cancer cell targeting ZnO nanocrystals to effect photodynamic action in subcellular space," *Biomaterials*, vol. 104, pp. 78–86, Oct. 2016.
- [Hendrickx 98] E. Hendrickx, K. Clays, and A. Persoons, "Hyper-Rayleigh Scattering in Isotropic Solution," *Acc. Chem. Res.*, vol. 31, no. 10, pp. 675–683, 1998.

- [Huang 10] C. C. Huang, R. S. Aronstam, D. R. Chen, and Y. W. Huang, "Oxidative stress, calcium homeostasis, and altered gene expression in human lung epithelial cells exposed to ZnO nanoparticles," *Toxicol. Vitr.*, vol. 24, no. 1, pp. 45–55, Feb. 2010.
- [Jackson 75] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. Wiley, 1975.
- [Jacobsohn 00] M. Jacobsohn and U. Banin, "Size Dependence of Second Harmonic Generation in CdSe Nanocrystal Quantum Dots," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 1, pp. 1–5, 2000.
- [Johnson 02] R. C. Johnson, J. Li, J. T. Hupp, and G. C. Schatz, "Hyper-Rayleigh scattering studies of silver, copper, and platinum nanoparticle suspensions," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 356, no. 5–6, pp. 534–540, 2002.
- [Joulaud 13] C. Joulaud, Y. Mugnier, G. Djanta, M. Dubled, J. C. Marty, C. Galez, J. P. Wolf, L. Bonacina and R. Le Dantec, "Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by Hyper Rayleigh Scattering," *J. Nanobiotechnology*, vol. 11 Suppl 1, no. Suppl 1, p. S8, 2013.
- [Kachynski 08] A. V. Kachynski, A. N. Kuzmin, M. Nyk, I. Roy, and P. N. Prasad, "Zinc oxide nanocrystals for nonresonant nonlinear optical microscopy in biology and medicine," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 29, pp. 10721–10724, Jul. 2008.
- [Kielich 98] S. Kielich, "DC electric field-induced optical second harmonic generation by interacting multipolar molecules," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 2, no. 8, pp. 569–572, 1968.
- [Kim 13] E. Kim, A. Steinbrück, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, T. Pertsch, and R. Grange, "Second-harmonic generation of single BaTiO₃ nanoparticles down to 22 nm diameter," *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5343–5349, Jun. 2013.
- [Knabe 12] B. Knabe, K. Buse, W. Assenmacher, and W. Mader, "Spontaneous polarization in ultrasmall lithium niobate nanocrystals revealed by second harmonic generation," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 19, p. 195428, Nov. 2012.
- [König 01] K. König, "Multiphoton microscopy in life sciences," *J. Microsc.*, vol. 200, no. 2, pp. 83–104, 2000.
- [Kumar 08] A. Kumar, R. C. Rai, N. J. Podraza, S. Denev, M. Ramirez, Y. H. Chu, L. W. Martin, J. Ihlefeld, T. Heeg, J. Schubert, D. G. Schlom, J. Orenstein, R. Ramesh, R. W. Collins, J. L. Musfeldt and V. Gopalan, "Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 12, p. 121915, Mar. 2008.

- [Kuzyk 98] M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials*. Marcel Dekker, 1998.
- [Ladj 12] R. Ladj, M. El Kass, Y. Mugnier, R. Le Dantec, H. Fessi, C. Galez and A. Elaissari, "SHG Active Fe(IO₃)₃ particles: From spherical nanocrystals to urchin-like microstructures through the additive-mediated microemulsion route," *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, no. 11, pp. 5387–5395, Nov. 2012.
- [Li 16] J. Li, J. Qiu, W. Guo, S. Wang, B. Ma, X. Mou, M. Tanes, H. Jiang and H. Liu, "Cellular internalization of LiNbO₃ nanocrystals for second harmonic imaging and the effects on stem cell differentiation," *Nanoscale*, vol. 8, no. 14, pp. 7416–7422, Mar. 2016.
- [Liu 01] Y. Liu, E. C. Y. Yan, X. Zhao, and K. B. Eisenthal, "Surface potential of charged liposomes determined by second harmonic generation," *Langmuir*, vol. 17, no. 7, pp. 2063–2066, 2001.
- [Magouroux 12] T. Magouroux, J. Extermann, P. Hoffmann, Y. Mugnier, R. Le Dantec, M. E. Jaconi, C. Kasparian, D. Ciepielewski, L. Bonacina and J. P. Wolf, "High-speed tracking of murine cardiac stem cells by harmonic nanodoublers," *Small*, vol. 8, no. 17, pp. 2752–2756, Sep. 2012.
- [Mayer 13] L. Mayer, A. Slablab, G. Dantelle, V. Jacques, A. Lepagno-Bestel, S. Perruchas, P. Spinicelli, A. Thomas, D. Chauvat, M. Simonneau, T. Gacoin and J. Roch, "Single KTP nanocrystals as second-harmonic generation biolabels in cortical neurons," *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, pp. 8466–8471, Aug. 2013.
- [Miller 64] R. C. Miller, "Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 17–19, 1964.
- [Moreau 71] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James, "Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, 1971.
- [Nakayama 07] Y. Nakayama, P. J. Pauzauskie, A. Radenovic, R. M. Onorato, R. J. Saykally, J. Liphardt and P. Yang, "Tunable nanowire nonlinear optical probe," *Nature*, vol. 447, no. 7148, pp. 1098–1101, Jun. 2007.
- [Nappa 05] J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, "Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 16, p. 165407, 2005.
- [Pantazis 10] P. Pantazis, J. Maloney, D. Wu, and S. E. Fraser, "Second harmonic generating (SHG) nanoprobe for in vivo imaging," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 107, no. 33, pp. 14535–14540, Aug. 2010.

[Pu 10] Y. Pu, R. Grange, C. L. Hsieh, and D. Psaltis, "Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 20, p. 207402, May 2010.

[Revillod 06] G. Revillod, *Diffusion hyper Rayleigh des assemblages moléculaires*. Thèse de Doctorat, Université Lyon I, 2006.

[Richter 14] J. Richter, A. Steinbrück, M. Zilk, A. Sergeyev, T. Pertsch, A. Tünnermann and R. Grange, "Core-shell potassium niobate nanowires for enhanced nonlinear optical effects," *Nanoscale*, vol. 6, no. 10, pp. 5200–5207, Apr. 2014.

[Rodriguez 09] E. V. Rodriguez, C. B. d. Araújo, A. M. Brito-Silva, V. I. Ivanenko, and A. A. Lipovskii, "Hyper-Rayleigh scattering from BaTiO₃ and PbTiO₃ nanocrystals," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 467, no. 4–6, pp. 335–338, 2009.

[Rogov 15] A. Rogov, M. Irondelle, F. Ramos Gomes, J. Bode, D. Staedler, S. Passemard, S. Courvoisier, Y. Yamamoto, F. Waharte, D. Ciepielewski, P. Rideau, S. Gerber-Lemaire, F. Alves, J. Salamero, L. Bonacina and J. P. Wolf, "Simultaneous Multiharmonic Imaging of Nanoparticles in Tissues for Increased Selectivity," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 10, pp. 1416–1422, Oct. 2015.

[Schmidt 16] C. Schmidt, J. Riporto, A. Uldry, A. Rogov, Y. Mugnier, R. Le Dantec, J. P. Wolf and L. Bonacina, "Multi-Order Investigation of the Nonlinear Susceptibility Tensors of Individual Nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 25415, Jul. 2016.

[Schwung 14] S. Schwung, A. Rogov, G. Clarke, C. Joulaud, T. Magouroux, D. Staedler, S. Passemard, T. Jüstel, L. Badie, C. Galez, J. P. Wolf, Y. Volkov, A. Prina-Mello, S. Gerber-Lemaire, D. Rytz, Y. Mugnier, L. Bonacina and R. Le Dantec, "Nonlinear optical and magnetic properties of BiFeO₃ harmonic nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 11, p. 114306, Sep. 2014.

[Shcherbakov 14] M. R. Shcherbakov, D. N. Neshev, B. Hopkins, A. S. Shorokhov, I. Staude, E. V. Melik-Gaykazyan, M. Decker, A. A. Ezhov, A. E. Miroshnichenko, I. Brener, A. A. Fedyanin, and Y. S. Kivshar, "Enhanced third-harmonic generation in silicon nanoparticles driven by magnetic response," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6488–6492, 2014.

[Sordillo 14] L. A. Sordillo, Y. Pu, S. Pratavieira, Y. Budansky, and R. R. Alfano, "Deep optical imaging of tissue using the second and third near-infrared spectral windows," *J. Biomed. Opt.*, vol. 19, no. 5, p. 056004, May 2014.

[Staedler 12] D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwung, S. Passemard, C. Kasparian, G. Clarke, M. Germann, R. Le Dantec, Y. Mugnier, D. Rytz, D. Ciepielewski, C. Galez, S.

Gerber-Lemaire, L. Juillerat-Jeanneret, L. Bonacina, J. P. Wolf, "Harmonic nanocrystals for biolabeling: A survey of optical properties and biocompatibility," *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2542–2549, 2012.

[Staedler 14a] D. Staedler, T. Magouroux, S. Passemard, S. Schwung, M. Dubled, G. S. Schneiter, D. Rytz, S. Gerber-Lemaire, L. Bonacina and J. P. Wolf, "Deep UV generation and direct DNA photo-interaction by harmonic nanoparticles in labelled samples," *Nanoscale*, vol. 6, no. 5, pp. 2929–2936, Feb. 2014.

[Staedler 14b] D. Staedler, S. Passemard, T. Magouroux, A. Rogov, C. M. Maguire, B. M. Mohamed, S. Schwung, D. Rytz, T. Jüstel, S. Hwu, Y. Mugnier, R. Le Dantec, Y. Volkov, S. Gerber-Lemaire, A. Prina-Mello, L. Bonacina and J. P. Wolf, "Cellular uptake and biocompatibility of bismuth ferrite harmonic advanced nanoparticles," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 11, no. 4, pp. 815–824, May 2014.

[Stroh 05] M. Stroh, J. P. Zimmer, D. G. Duda, T. S. Levchenko, K. S. Cohen, E. B. Brown, D. T. Scadden, V. P. Torchilin, M. G. Bawendi, D. Fukumura and R. K. Jain, "Quantum dots spectrally distinguish multiple species within the tumor milieu in vivo," *Nat. Med.*, vol. 11, no. 6, pp. 678–682, 2005.

[Sugiyama 18] N. Sugiyama, A. Y. Sonay, R. Tussiwand, B. E. Cohen, and P. Pantazis, "Effective Labeling of Primary Somatic Stem Cells with BaTiO₃ Nanocrystals for Second Harmonic Generation Imaging," *Small*, vol. 14, no. 8, p. 1703386, Feb. 2018.

[Terhune 65] R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage, "Measurements of nonlinear light scattering," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, no. 17, pp. 681–684, 1965.

[Timpu 17] F. Timpu, N. R. Hendricks, M. Petrov, S. Ni, C. Renaut, H. Wolf, L. Isa, Y. Kivshar and R. Grange, "Enhanced Second-Harmonic Generation from Sequential Capillarity-Assisted Particle Assembly of Hybrid Nanodimers," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 9, pp. 5381–5388, Sep. 2017.

[Tom 86] H. W. K. Tom and G. D. Aumiller, "Observation of rotational anisotropy in the second-harmonic generation from a metal surface," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8818–8821, 1986.

[Umemura 99] N. Umemura, K. Yoshida, and K. Kato, "Phase-matching properties of KNbO₃ in the mid-infrared," *Appl. Opt.*, vol. 38, no. 6, p. 991, Feb. 1999.

[Urban 12] B. E. Urban, P. B. Neogi, S. J. Butler, Y. Fujita, and A. Neogi, "Second harmonic imaging of plants tissues and cell implosion using two-photon process in ZnO nanoparticles," *J. Biophotonics*, vol. 5, no. 3, pp. 283–291, Mar. 2012.

- [Wang 96] H. Wang, E. C. Y. Yan, E. Borguet, and K. B. Eiseenthal, "Second harmonic generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 15–20, 1996.
- [Wang 14] Y. Wang, X. Y. Zhou, Z. Chen, B. Cai, Z. Z. Ye, C. Y. Gao and J. Y. Huang, "Synthesis of cubic LiNbO₃ nanoparticles and their application in vitro bioimaging," *Appl. Phys. A*, vol. 117, no. 4, pp. 2121–2126, Dec. 2014.
- [Wemple 68] S. H. Wemple, M. Didomenico, and I. Camlibel, "Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO₃," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 29, no. 10, pp. 1797–1803, Oct. 1968.
- [Williams 05] R. M. Williams, W. R. Zipfel, and W. W. Webb, "Interpreting second-harmonic generation images of collagen I fibrils," *Biophys. J.*, vol. 88, no. 2, pp. 1377–1386, Feb. 2005.
- [Wokaun 81] A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson, "Surface second-harmonic generation from metal island films and microlithographic structures," *Phys. Rev. B*, vol. 24, no. 2, pp. 849–856, 1981.
- [Yang 95] X. Yang and S. Xie, "Expression of third-order effective nonlinear susceptibility for third-harmonic generation in crystals," *Appl. Opt.*, vol. 34, no. 27, p. 6130, Sep. 1995.
- [Yang 09] H. Yang, C. Liu, D. Yang, H. Zhang, and Z. Xi, "Comparative study of cytotoxicity, oxidative stress and genotoxicity induced by four typical nanomaterials: The role of particle size, shape and composition," *J. Appl. Toxicol.*, vol. 29, no. 1, pp. 69–78, Jan. 2009.
- [Zelmon 97] D. E. Zelmon, D. L. Small, and D. Jundt, "Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol% magnesium oxide –doped lithium niobate," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, no. 12, p. 3319, Dec. 1997.
- [Zielinski 09] M. Zielinski, D. Oron, D. Chauvat, and J. Zyss, "Second-harmonic generation from a single core/shell quantum dot," *Small*, vol. 5, no. 24, pp. 2835–2840, Dec. 2009.
- [Zyss 82] J. Zyss and J. L. Oudar, "Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular-crystals with one-dimensional or two-dimensional units," *Phys. Rev. A*, vol. 26, no. 4, pp. 2028–2048, 1982.

Chapitre 2 : Diffusion de troisième harmonique : principes et dispositifs expérimentaux

Introduction

Depuis quelques années, les propriétés optiques non linéaires de plusieurs nanocristaux d'oxydes bimétalliques (BiFeO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 ...) et plus spécifiquement leur susceptibilité non linéaire d'ordre 2 a été étudiée au laboratoire SYMME par une technique de Diffusion Hyper-Rayleigh [Le Dantec 11, Joulaud 13]. Ces études ont permis de quantifier la susceptibilité moyenne $\langle \chi^{(2)} \rangle$ de différents nanomatériaux. Les valeurs obtenues sur les particules sont très proches des valeurs des cristaux massifs associés et cela démontre que la SHG résulte du volume des nanocristaux et non d'éventuels effets de surface.

Par ailleurs, une des applications envisagées de ces nanoparticules est le marquage pour l'imagerie biologique. Un des nanomatériaux le plus prometteur dans le cadre de ces applications est le BiFeO_3 (ou BFO) qui possède une susceptibilité non linéaire d'ordre 2 très importante et qui de plus montre une très bonne biocompatibilité [Staedler 12 & Clarke 18]. Dans le cadre des études en microscopie multiphotonique réalisées au Département de Physique Appliquée, il a été observé pour les particules de BFO un très bon signal de génération de troisième harmonique (THG), qui a été exploité pour développer de nouveaux protocoles d'imagerie et améliorer la spécificité de la détection [Rogov 15 & Dubreil 17]. Il devenait alors intéressant de développer une méthode de mesure quantitative de la susceptibilité non linéaire moyenne d'ordre 3, $\langle \chi^{(3)} \rangle$. Dans la littérature, il n'existe pas, à notre connaissance, de méthodes permettant cette caractérisation et nous avons donc proposé de développer un nouveau protocole en se basant sur la diffusion de troisième harmonique de suspensions de nanoparticules.

Dans ce chapitre, nous rappellerons dans un premier temps le principe de la technique HRS appliquée au cas des nanoparticules, ainsi que le dispositif utilisé et le protocole expérimental suivi. Puis, nous présenterons le principe et la méthode mise en place pour la mesure de la susceptibilité moyenne d'ordre 3. Nous détaillerons ensuite ce protocole sur des échantillons constitués de nanoparticules de ZnO avant de présenter les valeurs de $\langle \chi^{(3)} \rangle$ obtenues sur les différents nanomatériaux disponibles au laboratoire SYMME.

I. Caractérisation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 des nanoparticules

I. 1. Principe de la mesure de $\langle \chi^{(2)} \rangle$

Comme décrit au premier chapitre, la technique HRS a d'abord été utilisée pour déterminer l'hyperpolarisabilité moléculaire. Nous allons rappeler ici comment modifier le formalisme HRS pour l'appliquer aux nanoparticules, travail initié dans le cadre de la thèse de Cécile Joulaud [Joulaud 13T]. Si on néglige la réponse du solvant, l'intensité de second harmonique diffusée par une suspension comprenant N_{np} nanoparticules par unité de volume s'écrit :

$$I_{2\omega} = G_{2\omega} N_{np} T_{np} \langle \beta_{eff}^2 \rangle I_{\omega}^2 \quad (2.1)$$

Le détail du formalisme est donné en Annexe (A.1). G est une constante qui inclut des paramètres expérimentaux et les constantes fondamentales liées au rayonnement dipolaire électrique. Nous reviendrons sur ce paramètre par la suite. T_{np} est un facteur de champ donné par $T_{np} = (t(\omega)^2 t(2\omega))^2$. Il permet d'évaluer le champ électrique E_{int} à l'intérieur d'une particule sphérique à partir du champ macroscopique incident E dans la solution [Jackson 75] :

$$E_{int} = t(\omega).E = \frac{3n_s^2(\omega)}{2n_s^2(\omega) + n_{np}^2(\omega)} E \quad (2.2)$$

où n_s et n_{np} sont les indices respectifs du solvant et de la nanoparticule.

L'hyperpolarisabilité moléculaire définie au chapitre 1 est remplacée dans l'équation (2.1) par $\langle \beta_{eff} \rangle$ l'hyperpolarisabilité effective des nanocristaux moyennée sur l'ensemble des orientations possibles. Le terme « effectif » est introduit ici pour distinguer ce paramètre de l'hyperpolarisabilité moléculaire. Une molécule correspond en effet à un dipôle unique alors que chaque maille cristalline d'une NP diffuse de manière cohérente un signal à 2ω . Connaissant le volume V_{np} des nanoparticules en suspension, le coefficient non linéaire macroscopique $\langle d \rangle$ se déduit de la mesure de $\langle \beta_{eff} \rangle$ par [Le Dantec 11]:

$$\langle d \rangle = \frac{\langle \beta_{eff} \rangle}{V_{np}} \quad (2.3)$$

Pour mesurer $\langle \beta_{eff} \rangle$, le banc expérimental est calibré par la méthode de référence externe à partir de molécules de pNA dissoutes dans le méthanol. Par la suite, la concentration N_{np} et le volume V_{np} des nanocristaux doivent être précisément évalués, à partir d'une mesure de concentration massique par pesée et d'une mesure de diamètre par diffusion dynamique de la lumière (ou DLS pour *Dynamic Light Scattering*). Le protocole expérimental sera détaillé par la suite.

I. 2. Dispositif expérimental

I. 2. 1. Description du banc optique

Le banc de diffusion Hyper-Rayleigh a été progressivement amélioré au cours de cette thèse. Nous allons débuter par une description du système initial et nous reviendrons sur les améliorations apportées au dispositif au cours de ce chapitre.

Le système initial (Figure 2.1) est constitué d'un laser YAG (Wedge HB, Bright solutions) à 1064 nm, cadencé à 1kHz avec une largeur d'impulsion comprise entre 1 et 2 ns (données constructeur). L'énergie maximale par impulsion est de 1 mJ. Ce laser est polarisé horizontalement.

Un cube beamsplitter 90 :10 (R : T) non polarisant est disposé en sortie du laser pour générer un signal de déclenchement à l'aide d'une photodiode rapide. Un hacheur optique est disposé sur le trajet du faisceau (vitesse de rotation de l'ordre 10 Hz) pour éliminer l'offset électronique produit essentiellement par le système de traitement des signaux (boxcar) qui sera détaillé plus loin.

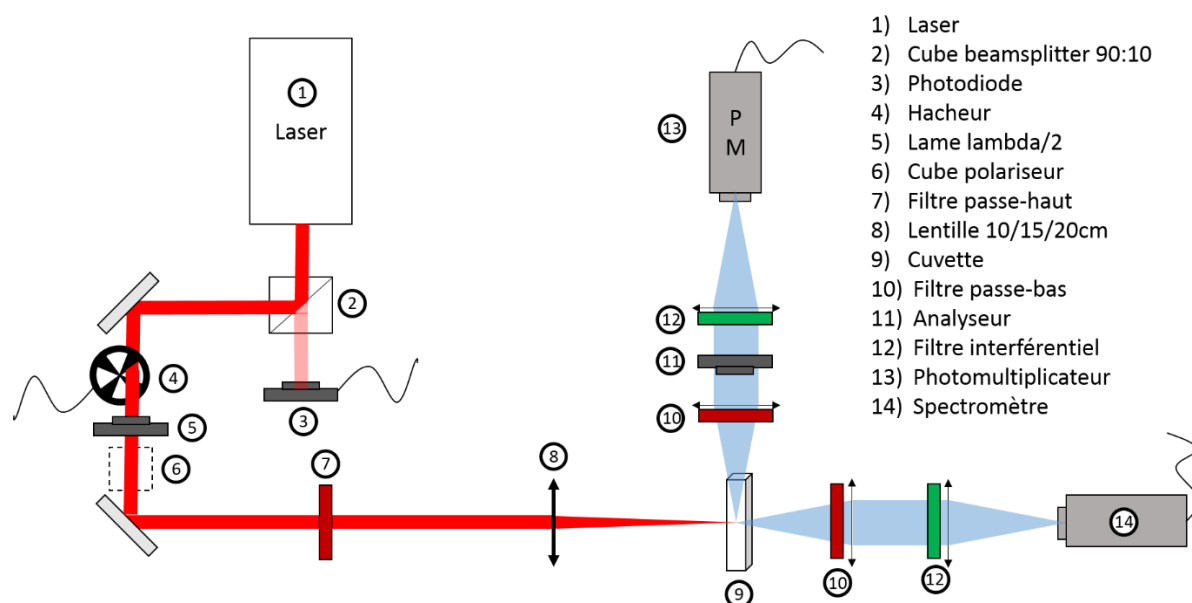


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental de diffusion Hyper-Rayleigh.

Une lame demi-onde est utilisée pour modifier la direction de la polarisation incidente et un filtre passe-haut est placé sur la voie d'excitation pour filtrer les lumières parasites créées par le laser au niveau des optiques. Le laser est ensuite focalisé par une lentille, dont la distance focale est choisie entre 3 et 20 cm en fonction de l'intensité d'excitation souhaitée au point focal situé dans une cuvette en silice fondue conçue pour l'UltraViolet.

Les signaux non linéaires à 532 nm pour la SHS et 355 nm pour la THS sont détectés perpendiculairement au faisceau incident pour éliminer au maximum le faisceau fondamental. L'optique de collection est constituée de deux lentilles de distance focale 5 cm qui font converger le signal diffusé sur la surface active d'un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu H10721-210 optimisé pour la gamme de longueur d'onde [230-700] nm. En amont du PM sont placés, un filtre coloré passe-bas coupant la longueur d'onde du faisceau fondamental ainsi qu'un filtre interférométrique optimisé pour la SHS ou la THS. Un analyseur peut aussi être placé entre les deux lentilles de collection.

Un monochromateur couplé à un photomultiplicateur a également été utilisé pour enregistrer les spectres d'émission des suspensions. La plupart du temps, le monochromateur est placé en détection directe (180°) pour faciliter la mesure. Le signal détecté est en effet un à deux ordres de grandeur plus faible par rapport à une mesure sans monochromateur.

I. 2. 2. Traitement des signaux

Le signal de déclenchement, issu de la photodiode, est envoyé au boxcar qui génère un signal porte (« gate ») dont la durée Δt peut être ajustée par l'utilisateur. Dans le même temps, les photons détectés par le photomultiplicateur vont générer un courant, transformé en tension à l'aide d'une résistance de 50 Ohm. Le signal du PM envoyé sur le boxcar correspond à une succession d'impulsions très brèves (quelques ns) cadencées à la fréquence du laser. Le boxcar, système analogique, intègre chaque impulsion de tension sur la porte générée et délivre en sortie une tension continue bloquée entre chaque déclenchement de la photodiode. Ce signal de sortie est enregistré par une carte d'acquisition et moyenné sur un nombre d'impulsions défini par l'utilisateur, typiquement 1000 ou 2000. Le temps d'acquisition est ainsi de 1 seconde pour 1000 impulsions. Le hacheur optique permet enfin d'obtenir une mesure en continu du signal d'offset, qui est ensuite retranché automatiquement au signal issu du PM.

I. 3. Protocole expérimental

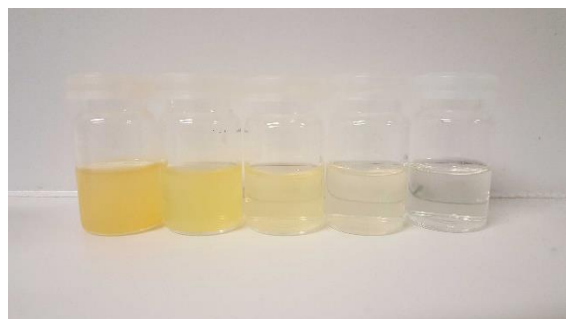
Nous venons de décrire le dispositif expérimental HRS utilisé et nous allons présenter le protocole expérimental permettant de préparer et caractériser les suspensions de nanoparticules, afin de

déterminer leur valeur de $\langle \chi^{(2)} \rangle$. L'étape de préparation des suspensions est délicate et la qualité des mesures est assez reliée à ce « savoir-faire ».

I. 3. 1. Préparation et caractérisation des suspensions colloïdales

Le protocole suivi pour préparer les suspensions consiste d'abord à disperser de la poudre, généralement polydisperse et partiellement agrégée, dans un solvant. Ce solvant peut être de l'eau pour reproduire le milieu biologique mais nous utilisons souvent l'éthanol qui donne lieu à des suspensions plus stables et facilite ainsi les mesures HRS.

Une solution mère est tout d'abord préparée avec une concentration typique de l'ordre de 1 g/L puis passée dans un bain à ultrasons afin de désagréger les amas de particules, avant d'être laissée au repos pendant environ une semaine. Après cette période de sédimentation, le surnageant contiendra les plus petites particules présentes dans la poudre initiale, restées en suspension. Il est ensuite prélevé afin de préparer plusieurs échantillons à différentes concentrations (Figure 2.2a). La stabilité des suspensions est critique mais malheureusement difficile à contrôler. Dans le cas d'une suspension instable, la concentration des suspensions décroît avec le temps et est généralement trop faible pour émettre un signal HRS mesurable (Figure 2.2b).



a)



b)

Figure 2.2 : (a) Suspensions de nanoparticules de BiFeO_3 à des concentrations décroissantes de gauche à droite. (b) Exemple de suspensions de nanoparticules instables et stables.

Par ailleurs, c'est à partir de ce surnageant que les principales caractéristiques de l'échantillon sont mesurées : diamètre moyen des nanoparticules et concentration massique. La taille moyenne des particules en suspension est mesurée par DLS. La mesure DLS fournit une distribution de taille en nombre, dont on peut tirer le diamètre moyen et estimer la dispersion de taille. Sur la Figure 2.3, nous

présentons une distribution en nombre de nanoparticules de ZnO et de LiNbO₃ en suspension dans l'éthanol.

Les mesures DLS peuvent être complétées par des images en microscopie électronique en transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*), après évaporation d'une goutte de surnageant sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Il est alors possible de mettre en évidence les polydispersités en taille et en forme des particules comme montré par exemple sur la Figure 2.3c réalisée sur un échantillon de ZnO. A l'opposé, l'image TEM de particules de LiNbO₃ (Figure 2.3d) montre une faible dispersion de taille et de forme.

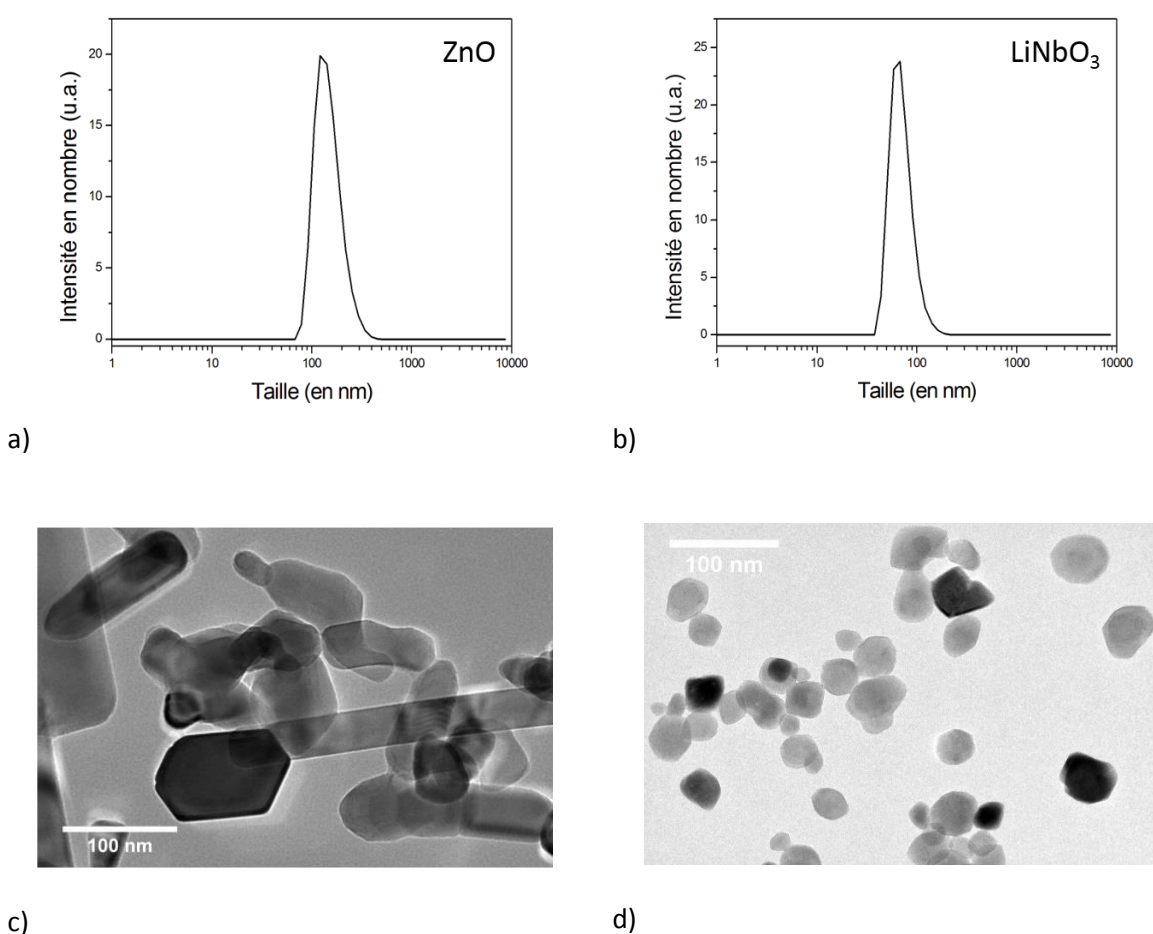


Figure 2.3 : Distribution de taille en nombre (DLS) d'une suspension de (a) ZnO et de (b) LiNbO₃. Image TEM d'un échantillon de (c) ZnO et de (d) LiNbO₃.

Ces données sont importantes car elles influencent les résultats obtenus. En effet, une forte polydispersité entraîne une erreur importante sur la mesure de la dimension par DLS. La dimension des particules intervient ensuite directement dans le calcul de la concentration et dans le calcul du

coefficient $\langle d \rangle$ via les équations (2.1) et (2.3). Ces discussions sont développées dans la thèse de Cécile Joulaud [Joulaud 13T] qui a montré l'influence des dispersions de taille sur les résultats. Le protocole de mesure de $\langle d \rangle$ fonctionne idéalement avec des suspensions stables et monodisperses comme celles de LiNbO_3 présentées sur la Figure 2.3.

Enfin, il est nécessaire de déterminer la concentration des suspensions réalisées. Pour cela, le contenant utilisé pour recevoir le surnageant (bêcher en verre) est préalablement pesé à température ambiante. Le surnageant est ensuite évaporé par chauffage à 80°C pour accélérer le processus. Après évaporation totale du solvant, le bêcher est laissé à refroidir environ une demi-journée. Nous avons en effet observé une différence non négligeable entre les pesées à chaud et à température ambiante. Les pesées s'effectuent avec une balance précise au centième de milligramme. L'imprécision des mesures provient ici majoritairement de l'incertitude de la balance. Il faut donc évaporer un volume important de surnageant pour récupérer suffisamment de poudre. Dans la majorité des cas, nous évaporons un volume de surnageant de 50 mL. Les concentrations typiques obtenues et mesurées dans les surnageants sont de l'ordre de 0,01 à 0,1 mg/mL.

I. 3. 2. Solution pNA de référence

Deux méthodes sont communément utilisées pour déterminer l'hyperpolarisabilité d'une solution moléculaire ou de particules, référence interne et externe [Verbiest 09]. La première méthode utilise le solvant dans lequel sont dissoutes les molécules (ou les particules) comme référence. Dans notre cas, le signal HRS généré par les solvants, par exemple l'eau ou l'éthanol, est à la limite de détection de notre système expérimental. La référence externe quant à elle, nécessite un échantillon dont l'hyperpolarisabilité est connue. Nous avons opté pour une solution moléculaire de p-NitroAniline (pNA) ou 1-amino-4-nitrobenzène dont la formule semi-développée est donnée Figure 2.4a. Cette molécule est certainement l'une des plus étudiées et est devenue une référence [Huyskens 98].

Les solutions de pNA sont préparées à partir d'une poudre cristallisée d'aspect jaune (FLUKA), dissoute dans du méthanol puis agitée et passée au bain à ultrasons (Figure 2.4b). Différentes solutions sont préparées avec des concentrations molaires typiques de 0,05 à 0,25 M.

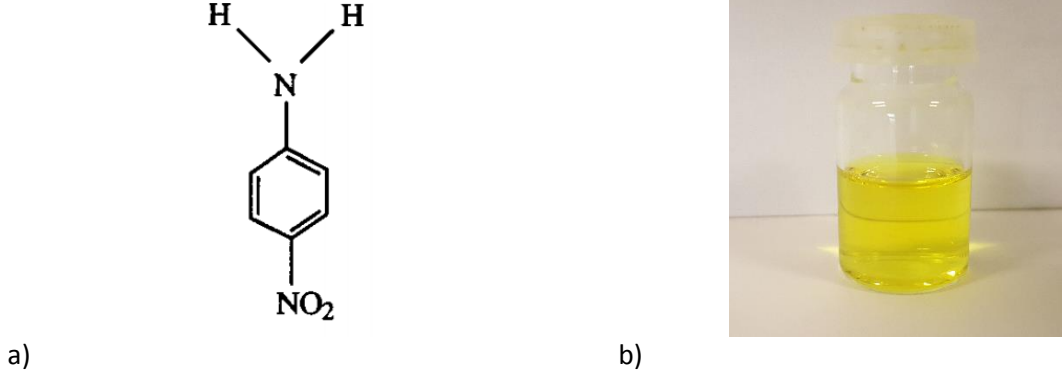


Figure 2.4 : (a) Formule semi-développée d'une molécule de para-NitroAniline [Huyskens 98]. (b) Image d'un échantillon de pNA dissout dans du méthanol.

I. 3. 3. Détermination de la valeur de $\langle \chi^{(2)} \rangle$ par référence externe

Dans cette partie, nous allons présenter plus concrètement les mesures sur les suspensions de nanocristaux. Dans un premier temps, les signaux HRS de chaque échantillon de pNA (Figure 2.5a) et de nanoparticules (Figure 2.5b) sont mesurés successivement. On rappelle que l'intensité diffusée d'une solution de pNA vaut $I_{pNA}^{2\omega} = G(N_{pNA}F < \beta_{pNA}^2 > + N_s F_s < \beta_s^2 >)$ (équation 1.48). L'intensité du signal HRS varie donc linéairement avec la concentration pour le pNA (Figure 2.5a) et peut être ajustée par :

$$I_{pNA}^{2\omega} = \alpha_{pNA}^{mes} \cdot C_{pNA} + y_0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha_{pNA}^{mes} = GF < \beta_{pNA}^2 > \\ y_0 = GN_s F_s < \beta_s^2 > \end{cases} \quad (2.4)$$

où C_{pNA} est la concentration molaire de pNA en mol/L, α_{pNA}^{mes} la pente et y_0 l'ordonnée à l'origine.

Pour les nanoparticules, l'intensité diffusée est également proportionnelle à la concentration $I_{np}^{2\omega} = G(N_{NPs}F < \beta_{NPs}^2 > + N_s F_s < \beta_s^2 >)$. Nous traçons généralement l'intensité du signal en fonction de la concentration relative en nanoparticules telle que :

$$I_{np}^{2\omega} = \alpha_{np}^{mes} \cdot C_{np}/C_0 + y_1 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha_{np}^{mes} = GF < \beta_{NPs}^2 > C_0 \\ y_1 = GN_s F_s < \beta_s^2 > \end{cases} \quad (2.5)$$

où C_0 est la concentration de la solution mère, C_{np} la concentration de l'échantillon dilué considéré. Nous pouvons par exemple observer un bon ajustement linéaire pour un échantillon de ZnO (Figure 2.5b). Cependant, nous avons remarqué assez régulièrement pour des échantillons fortement

concentrés ou absorbants une déviation par rapport à la relation linéaire attendue. Dans ce cas, il y a une diminution de l'intensité pour les concentrations les plus élevées, liée à la diffusion et/ou à l'absorption du signal harmonique par les nanoparticules. Pour l'échantillon de BiFeO₃ présenté ici en exemple (Figure 2.5b), ce phénomène est marqué car ce matériau est absorbant à 532 nm. Cette déviation peut aisément se modéliser en introduisant un facteur de correction de type Beer-Lambert dans la relation reliant intensité et concentration :

$$I_{np}^{2\omega} = \alpha_{np}^{mes} \cdot C_{np} / C_0 \cdot e^{-\frac{C_{np}}{C_0} \cdot A} + y_1 \quad (2.6)$$

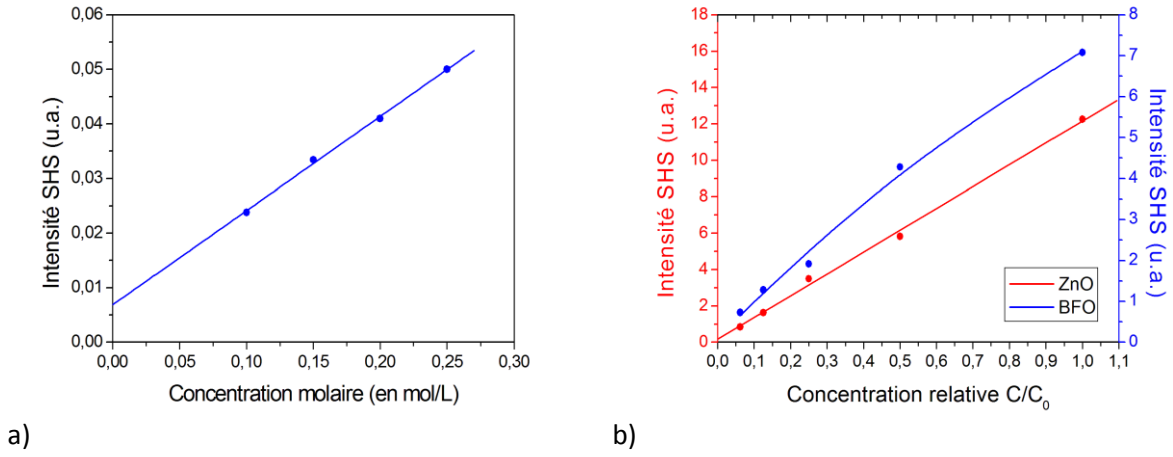


Figure 2.5 : (a) Intensité SHS en fonction de la concentration molaire en pNA et (b) de la concentration relative de ZnO et de BFO. Une loi linéaire est utilisée pour le pNA et le ZnO alors qu'une correction de Beer-Lambert est nécessaire pour le BFO.

Dans la majorité des cas cependant, nous avons cherché à obtenir une relation linéaire en utilisant des échantillons plus dilués. Nous pouvons exprimer les coefficients directeurs issus des ajustements linéaires en m³ à partir de :

$$\alpha_{pNA} = \frac{\alpha_{pNA}^{mes}}{N_A} \quad (2.7)$$

$$\alpha_{np} = \frac{\alpha_{np}^{mes}}{N_{np}}$$

avec $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro et N_{np} la concentration de nanoparticules en m⁻³.

L'hyperpolarisabilité effective des nanoparticules peut être alors calculée grâce l'équation suivante issue des formules (2.4) et (2.5) [Joulaud 13T] :

$$\langle \beta_{np} \rangle = \sqrt{\frac{\alpha_{np}}{\alpha_{pNA}} \frac{F_{pNA}}{T_{np}}} \langle \beta_{pNA} \rangle \quad (2.8)$$

où F_{pNA} est le facteur de champ local lié aux molécules de pNA et T_{np} est le facteur de réduction de champ lié aux nanoparticules défini précédemment. Tous les indices de réfraction utilisés dans ses travaux sont donnés dans l'Annexe (A.2).

Il existe de nombreux travaux donnant des valeurs assez disperses pour l'hyperpolarisabilité du pNA. Nous avons choisi d'utiliser les données produites par Huyskens et al. avec $\beta_{zzz} = 25,9 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ [Huyskens 98]. Si on considère que β_{zzz} est le seul composant non nul pour le pNA, on trouve $\langle \beta_{pNA} \rangle = \sqrt{6/35} \cdot \beta_{zzz}$. Le pré-facteur $\sqrt{6/35}$ est calculé ici pour un faisceau fondamental polarisé verticalement et une détection SHS non polarisée. Il est important de noter que c'est la configuration que nous avons majoritairement utilisée.

Exemple d'une mesure sur des particules de ZnO

Nous allons présenter ici un exemple de mesure sur des particules de ZnO (échantillon 'ZnO1' de la partie II.4). Ainsi, pour cet échantillon, la taille DLS des particules a été estimée à 143 nm et la concentration mesurée à 0,064 mg/mL par évaporation du solvant. Le volume d'une particule est estimé à $1,53 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3$ et la concentration volumique N_{np} à $7,48 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

A partir de l'équation (2.8) :

$$\langle \beta_{np} \rangle = \sqrt{\frac{1,65 \cdot 10^{-11}}{2,86 \cdot 10^{-22}} \times \frac{3,77}{0,1493}} \times \sqrt{6/35} \cdot 25,9 \cdot 10^{-30}$$

l'hyperpolarisabilité moyenne est estimée à $\langle \beta_{np} \rangle = 1,29 \cdot 10^{-23} \text{ esu}$. En normalisant par le volume moyen des particules (équation 2.3) et en convertissant $1 \text{ esu} = 4,189 \cdot 10^{-10} \text{ m}^4/\text{V}$ en unité du système international, le coefficient macroscopique non linéaire est calculé à $\langle d \rangle = 3,5 \text{ pm/V}$ ce qui est en adéquation avec la littérature et les mesures effectuées précédemment au laboratoire [Le Dantec 11

& Joulaud 13]. Cette mesure servira à la détermination de la valeur de $\langle \chi^{(3)} \rangle$ de cet échantillon selon une démarche présentée dans la partie suivante.

II. Développement d'un protocole de mesure de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de nanoparticules

Nous avons montré dans la partie précédente comment mesurer la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 par diffusion Hyper-Rayleigh de nanoparticules en suspension. Cette mesure constitue la première étape de la détermination de la susceptibilité d'ordre 3. En effet, nous allons voir que cela est possible à partir de la mesure des intensités THS et SHS, de l'évaluation de l'intensité du faisceau fondamental ainsi que de la connaissance du $\langle \chi^{(2)} \rangle$ des particules. Un schéma résumant la démarche est présenté Figure 2.6.

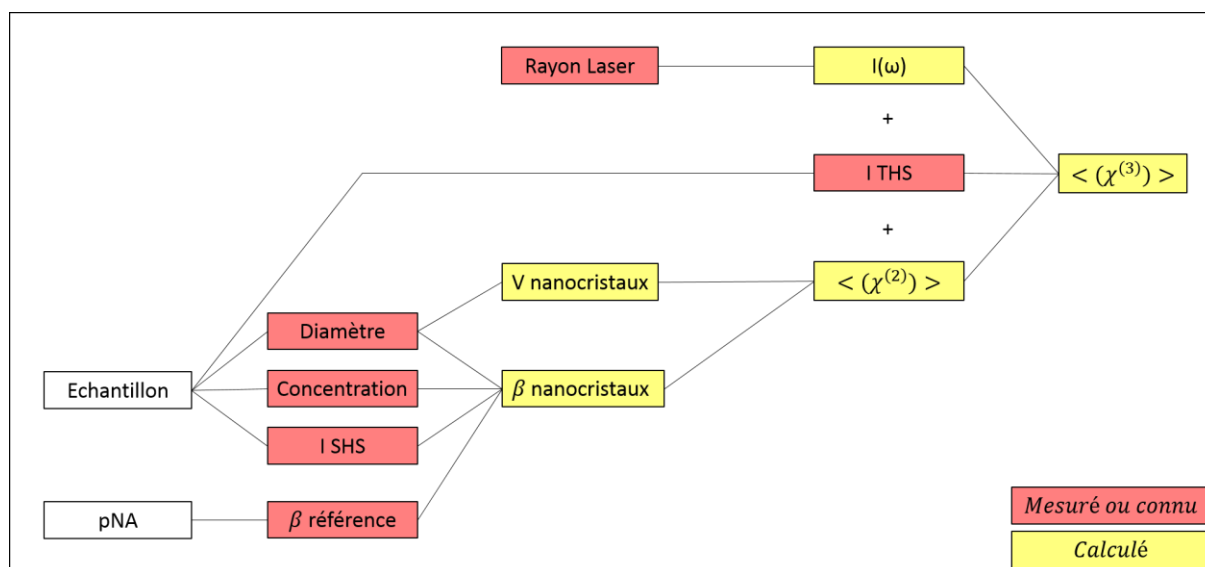


Figure 2.6 : Schéma récapitulatif de la méthode de caractérisation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 à partir de la grandeur d'ordre 2 et de l'intensité du fondamental.

II. 1. Méthode de caractérisation du $\langle \chi^{(3)} \rangle$

Pour commencer, nous pouvons reformuler l'expression de l'intensité de second harmonique diffusée par une suspension de nanoparticules (équation 2.1), en faisant ressortir du facteur $G_{2\omega}$ les éléments nécessaires:

$$I_{2\omega} = \frac{1}{4} G_{2\omega}^0 \frac{1}{\lambda_{2\omega}^4} N_{np} T_{2\omega} < (\chi^{(2)})^2 > V_{np}^2 I_{\omega}^2 \quad (2.9)$$

Ici, nous montrons explicitement le terme $\lambda_{2\omega}^{-4}$, terme classique du rayonnement dipolaire. D'autre part, nous faisons apparaitre un facteur $\frac{1}{4}$ correspondant à la définition de la polarisation non linéaire $P_{2\omega}$ (équation 1.25) [Bosshard 00].

Le phénomène de diffusion de troisième harmonique présente de nombreuses similitudes avec la diffusion de second harmonique. En effet, le champ incident va générer au niveau de chaque particule une polarisation à 2ω et 3ω , induisant un champ rayonné à ces deux fréquences. Le signal de troisième harmonique sera donné, comme pour le deuxième harmonique, par la somme des signaux diffusés de manière incohérente par chaque particule.

$$I_{3\omega} = \frac{1}{16} G_{3\omega}^0 \frac{1}{\lambda_{3\omega}^4} N_{np} T_{3\omega} < (\chi^{(3)})^2 > V_{np}^2 I_{\omega}^3 \quad (2.10)$$

Ici, $T_{3\omega} = (t_{\omega}^3 t_{3\omega})^2$ correspond au facteur de champ interne défini pour le processus de 3^e ordre. Le facteur $\frac{1}{16}$ provient comme précédemment de la définition de la polarisation non linéaire $P_{3\omega}$. Si les équations (2.9) et (2.10) sont similaires, on peut noter cependant une différence importante : la dépendance quadratique par rapport à l'intensité incidente I_{ω} pour la SHS et la dépendance cubique pour la THS.

Des équations (2.9) et (2.10), on obtient :

$$< \chi^{(3)} > = \sqrt{4 \frac{\lambda_{3\omega}^4}{\lambda_{2\omega}^4} \frac{T_{2\omega}}{T_{3\omega}} \frac{G_{2\omega}^0}{G_{3\omega}^0}} \cdot \sqrt{\frac{I_{3\omega}}{I_{2\omega}}} \cdot \sqrt{\frac{1}{I_{\omega}}} < \chi^{(2)} > \quad (2.11)$$

La détermination de la valeur de $< \chi^{(3)} >$ est donc possible à partir de la mesure du rapport des intensités de second et de troisième harmonique diffusées, si l'intensité du faisceau fondamental est correctement évaluée. On peut déjà noter l'une des limites de cette méthode, basée sur l'évaluation de I_{ω} qui peut être délicate. Nous discuterons plus en détail de cette limite au cours de ce chapitre. On peut aussi remarquer que les termes correspondant au volume V_{np} des particules et à la concentration N_{np} disparaissent.

Par ailleurs, les mesures de THS et SHS sont effectuées dans les mêmes conditions : le rapport $\frac{G_{2\omega}^0}{G_{3\omega}^0}$ apparaissant dans l'équation (2.11) est donc simplement égal au rapport de l'efficacité du système de

collection/détection pour les deux longueurs d'onde considérées (la transmission des optiques et la réponse du détecteur à 532 nm et 355 nm).

Enfin, nous allons voir dans la partie suivante que cette première modélisation des deux intensités SHS et THS est imprécise. En effet, le signal harmonique est généré tout au long de la propagation du faisceau incident et le volume excité dépend de l'harmonique considéré. Nous introduisons donc dans l'équation (2.11) un paramètre noté $C_{phy} = C_{phy}^{2\omega}/C_{phy}^{3\omega}$ qui sera détaillé par la suite :

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = \sqrt{4 \frac{\lambda_{3\omega}^4}{\lambda_{2\omega}^4} \frac{T_{2\omega}}{T_{3\omega}} \frac{G_{2\omega}^0}{G_{3\omega}^0}} \cdot \sqrt{\frac{I_{3\omega}}{I_{2\omega}}} \cdot \sqrt{\frac{C_{phy}}{I_{\omega}}} \langle \chi^{(2)} \rangle \quad (2.12)$$

A partir de cette formule, nous voyons quels sont les paramètres à déterminer afin de remonter à la valeur de $\langle \chi^{(3)} \rangle$. Ainsi, il est nécessaire de calculer les coefficients de champs internes $T_{2\omega}$ et $T_{3\omega}$ à partir des indices de réfraction du matériau étudié. Il faut également avoir au préalable mesuré la valeur de $\langle \chi^{(2)} \rangle$ des particules étudiées ou considérer cette valeur comme connue à partir de références bibliographiques. Du point de vue des mesures optiques, les différentes efficacités de collection doivent être déterminées ainsi que l'intensité du faisceau incident au foyer de la lentille d'excitation. Enfin, le rapport des intensités SHS et THS doit être mesuré.

II. 2. Efficacité de collection des différents harmoniques

Dans cette partie, nous allons préciser les conditions de collection du signal SHS et THS, en considérant la propagation du faisceau incident dans la cellule de mesure. En effet, en fonction de la lentille de focalisation utilisée, la forme du faisceau diffère et influence la façon dont est excité l'échantillon. Il est donc nécessaire de quantifier cet effet.

L'intensité d'un faisceau gaussien est définie suivant la distance radiale à partir du centre du faisceau r et de la distance axiale suivant une direction Z par :

$$I_{\omega}(r, z) = \frac{2P_w}{\pi w^2(z)} e^{-2r^2/w^2(z)} \quad (2.13)$$

avec w le rayon du faisceau à une position z donnée et P_w la puissance crête.

Le rayon d'un faisceau gaussien est décrit suivant z par :

$$w(z) = w_0 * \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right)^2} \quad (2.14)$$

où w_0 est le rayon minimum du laser appelé « waist ».

Les signaux de SHS ne sont pas uniquement générés au point focal mais tout au long de la propagation du faisceau dans la cuvette. Pour en tenir compte, l'équation (2.13) est substituée dans l'équation (2.9) puis intégrée suivant les coordonnées cylindriques. L'intensité SHS générée est alors exprimée par [Van Steerteghem 17] :

$$I_{2\omega} = G_{2\omega} \frac{1}{\lambda_{2\omega}^4} N_{np} T_{2\omega} < (\chi^{(2)})^2 > V_{np}^2 \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \left[\frac{2P_w}{\pi w^2(z)} e^{-2r^2/w^2(z)} \right]^2 r dr dz d\theta \quad (2.15)$$

Pour plus de simplicité dans l'écriture des équations, nous notons $A = G_{2\omega} \frac{1}{\lambda_{2\omega}^4} N_{np} T_{2\omega} < (\chi^{(2)})^2 > V_{np}^2$ pour mettre en avant uniquement les paramètres correspondant à la collection de l'intensité SHS.

Nous avons intégré le paramètre z sur la taille de la cuvette. Ainsi, on notera $-z_0$ et z_0 les bornes de la cuvette avec $z=0$ correspondant au centre de cette dernière. L'intégration sur cet intervalle permettra d'étudier l'effet de la distance focale ainsi que l'effet de la largeur de cette cuvette sur l'intensité des harmoniques collectés.

Après intégration, l'équation (2.15) devient :

$$I_{2\omega} = A \frac{2P_w^2}{\lambda} \text{atan}\left(\frac{\lambda z_0}{\pi \omega_f^2}\right) \quad (2.16)$$

avec ω_f le rayon du laser au point focal de la lentille.

De même pour la diffusion de troisième harmonique, l'intensité collectée est donnée par l'équation :

$$I_{3\omega} = B \int_0^{2\pi} \int_{-z_0}^{z_0} \int_0^{\infty} \left[\frac{2P_w}{\pi w^2(z)} e^{-2r^2/w^2(z)} \right]^3 r dr dz d\theta \quad (2.17)$$

avec $B = G_{3\omega} \frac{1}{\lambda_{3\omega}^4} N_{np} T_{3\omega} < (\chi^{(3)})^2 > V_{np}^2$.

Après intégration, l'équation (2.17) devient :

$$I_{3\omega} = B \frac{4P_{\omega}^3}{3} \left(\frac{z_0}{(\lambda^2 z_0^2 + \pi^2 \omega_f^4)} + \frac{1}{\pi \lambda \omega_f^2} \operatorname{atan} \left(\frac{\lambda z_0}{\pi \omega_f^2} \right) \right) \quad (2.18)$$

L'équation obtenue est plus complexe que pour la diffusion de second harmonique. Des simulations ont été effectuées pour établir l'influence de la focale de la lentille d'excitation et de la taille de la cuvette contenant les nanoparticules à partir des équations établies précédemment (Figure 2.7).

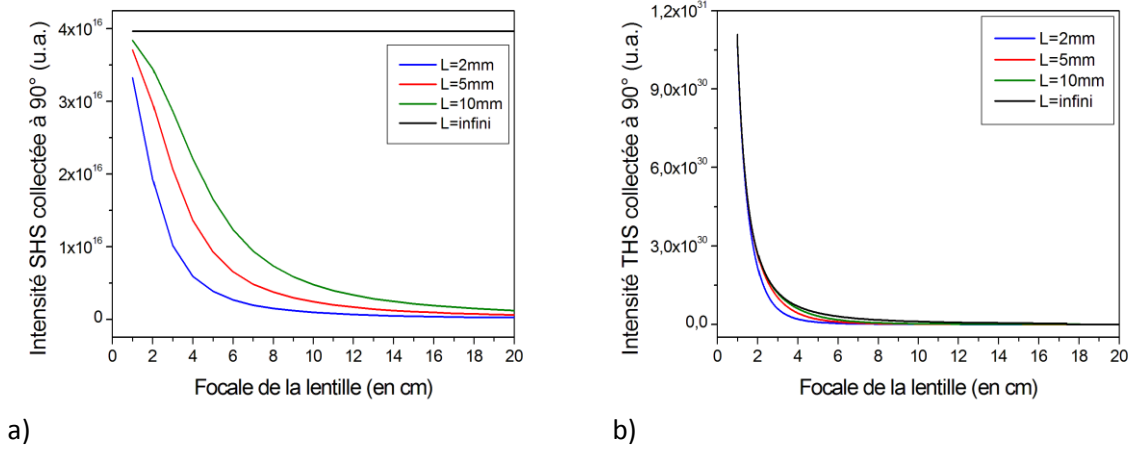


Figure 2.7 : Intensités (a) SHS et (b) THS collectées en fonction de la focale de la lentille pour différentes largeurs de cuvette notée L. Pour une largeur de cuvette infinie, la SHS reste indépendante de la lentille tandis qu'une dépendance intensité-focale apparaît pour la THS.

On observe deux tendances élémentaires pour les signaux SHS et THS :

- pour une focale donnée, une largeur de cuvette croissante entraîne une augmentation de l'intensité SHS ou THS collectée du fait de l'augmentation du volume de nanoparticules excitées.
- pour une largeur de cuvette finie, une diminution de la focale entraîne une augmentation de l'intensité SHS et THS collectée du fait de l'augmentation de l'intensité d'excitation au foyer de la lentille.

Cependant, lorsque la largeur de la cuvette est considérée comme infinie, c'est-à-dire que le paramètre z est intégré sur l'intervalle $[-\infty; +\infty]$ dans les équations (2.15) et (2.17), on peut noter que l'intensité SHS est indépendante du rayon du faisceau (Figure 2.7a). Le changement de lentille n'influence pas, dans ce cas, l'intensité SHS collectée [Goovaerts 01]. Ce n'est par contre pas le cas pour la THS (Figure 2.7b).

Dans un premier temps, ces simulations peuvent aider à optimiser le banc expérimental. En particulier, quelle doit-être la focale de la lentille d'excitation ?

- pour les mesure SHS, nous utilisons habituellement des focales $f > 10$ cm pour ne pas exciter trop fortement l'échantillon et ainsi limiter les effets d'autofocalisation éventuels et surtout éviter une détérioration de l'échantillon étudié. En effet, nous pouvons calculer que passer d'une focale de 20 cm à 3 cm avec une cuvette de 1 cm ne permet d'augmenter le signal SHS que d'un facteur 24. Le signal SHS étant typiquement au-dessus des limites de détection, ce gain n'est pas nécessaire.

- pour la THS, le signal collecté est bien plus faible dans les conditions d'excitation utilisées car $\chi^{(2)} \gg \chi^{(3)}$. Ici, le calcul montre que le gain entre les intensités détectées avec une focale de 20 cm et 3 cm est de 706, beaucoup plus important que pour la SHS. En pratique, nous avons donc utilisé, pour mesurer simultanément les signaux SHS et THS, des focales plus courtes. Nous avons alors été vigilants quant à une dégradation éventuelle des échantillons en monitorant les signaux au cours du temps.

Dans un second temps, ces simulations nous ont permis de déterminer le coefficient correctif C_{phy} défini précédemment. En effet, on rappelle que dans la partie II.1, nous avons considéré que les intensités de SHS et THS dépendaient uniquement de l'intensité fondamentale au foyer I_ω . Dans ce cas, le rapport SHS/THS est donc inversement proportionnel à cette intensité.

En tenant compte du volume complet d'excitation, le rapport SHS/THS devient :

$$\frac{I_{2\omega}}{I_{3\omega}} = \frac{A}{B} \frac{3}{2P_\omega \lambda} \frac{\operatorname{atan}\left(\frac{\lambda z_0}{\pi \omega_0^2}\right)}{\left(\frac{z_0}{(\lambda^2 z_0^2 + \pi^2 \omega_0^4)} + \frac{1}{\pi \lambda \omega_0^2} \operatorname{atan}\left(\frac{\lambda z_0}{\pi \omega_0^2}\right)\right)} \quad (2.19)$$

Si l'on considère une cuvette de grande taille, pour $z_0 \rightarrow +\infty$, l'équation (2.19) se simplifie alors en :

$$\frac{I_{2\omega}}{I_{3\omega}} = \frac{A}{B} \frac{3\pi \omega_0^2}{2P_\omega} \quad (2.20)$$

Or l'intensité du fondamental est définie au foyer de la manière suivante :

$$I_\omega = \frac{2P_\omega}{\pi \omega_0^2} \quad (2.21)$$

Ainsi, en remplaçant l'intensité fondamentale dans l'équation (2.20), on trouve :

$$\frac{I_{2\omega}}{I_{3\omega}} = \frac{A}{B} \frac{3}{I_\omega} \quad (2.22)$$

Nous avons aussi simulé ce rapport d'intensité en fonction de la largeur de la cuvette et pour les différentes lentilles utilisées dans ces travaux (Figure 2.8 en considérant $A/B=1$). Le rapport vaut 1,5 pour $z = 0$ mais tend rapidement vers une valeur de 3 pour une taille de cuvette supérieure à ~ 4 mm. Pour une cuvette de 10 mm comme utilisée dans ces travaux, le facteur de correction est donc très proche de 3.

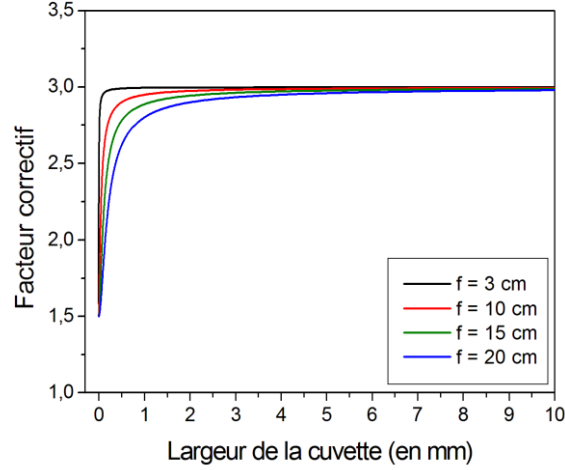


Figure 2.8 : Facteur correctif C_{phy} en fonction de la taille de la cuvette et de la focale de la lentille.

Enfin, si l'on reprend les différentes équations de la partie II.1 avec ces nouveaux éléments, on trouve facilement :

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = \sqrt{4 \frac{\lambda_{3\omega}^4 T_{2\omega} G_{2\omega}^0}{\lambda_{2\omega}^4 T_{3\omega} G_{3\omega}^0}} \cdot \sqrt{\frac{I_{3\omega}}{I_{2\omega}}} \cdot \sqrt{\frac{3}{I_{\omega}}} \langle \chi^{(2)} \rangle \quad (2.23)$$

Nous pouvons observer qu'il est donc nécessaire de prendre en compte les signaux SHS et THS générés tout au long de la propagation du faisceau incident dans la cuvette (et non pas uniquement au foyer) si l'on veut correctement modéliser ces signaux. Le facteur de correction C_{phy} introduit précédemment est donc égal à 3.

Dans cette partie, nous avons montré l'influence de la focale et de la largeur de la cuvette sur les signaux SHS et THS collectés. Cette modélisation nous permet de nous placer dans les conditions

optimales pour les signaux harmoniques. Nous avons également affiné le modèle et les équations utilisés pour déterminer la valeur de $\langle \chi^{(3)} \rangle$ des nanoparticules.

Dans l'équation (2.23), nous voyons qu'il est indispensable de déterminer l'intensité du faisceau fondamental au foyer de la lentille d'excitation. Nous allons présenter dans la section suivante les techniques expérimentales utilisées pour cette détermination ainsi que leurs limites.

II. 3. Caractérisation de l'intensité du faisceau fondamental

II. 3. 1. Rayon du faisceau au foyer d'une lentille

Pour connaître l'intensité du laser au foyer de la lentille, il est nécessaire de déterminer dans un premier temps le rayon du faisceau au point focal de la lentille ou waist. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de mesure « knife-edge » qui consiste à intercaler de manière progressive un obstacle sur le trajet du faisceau laser tandis qu'un puissance-mètre mesure en aval la puissance moyenne à chaque translation de l'obstacle. Le détail de la méthode est donné en Annexe (A.3).

Un des inconvénients de la méthode « knife-edge » est qu'elle n'est pas adaptée si l'intensité est trop importante. Dans ce cas, l'obstacle peut se détériorer et la mesure devient moins précise. Une mesure directe du rayon au foyer n'a pu être réalisée qu'avec la lentille de $f=20$ cm.

Pour les autres lentilles utilisées, nous avons procédé en deux étapes. Nous avons dans un premier temps mesuré le rayon du faisceau avant la lentille (Figure 2.9a), le waist est alors $w_0 = 308 \mu m$. Puis, nous avons calculé le rayon au foyer en utilisant la formule suivante [Hodgson 05] :

$$w'_0 = \frac{f\lambda}{\pi w_0 \sqrt{1 + \frac{f^2}{z_R^2}}} \quad (2.24)$$

avec w'_0 le waist du faisceau gaussien au point focal, w_0 le rayon du faisceau avant la lentille de focale f , λ la longueur d'onde du faisceau gaussien et $z_R = \pi w_0^2 / \lambda$ la longueur de Rayleigh. Au foyer de la lentille de $f=20$ cm, on trouve avec le calcul $w'_0 = 189 \mu m$ à comparer à la mesure directe $w'_0 = 190 \mu m$ (Figure 2.9b). Ces valeurs sont suffisamment proches pour valider la méthode. A partir de la formule (2.24), le rayon du faisceau laser au point focal a été déterminé pour les différentes lentilles utilisées (Tableau 2.1).

Focale de la lentille (cm)	Rayon du laser au point focal (μm)
20	189
10	103
5	53
3	32

Tableau 2.1 : Rayon du laser au foyer de chaque lentille considérée calculé à partir du rayon mesuré avant lentille.

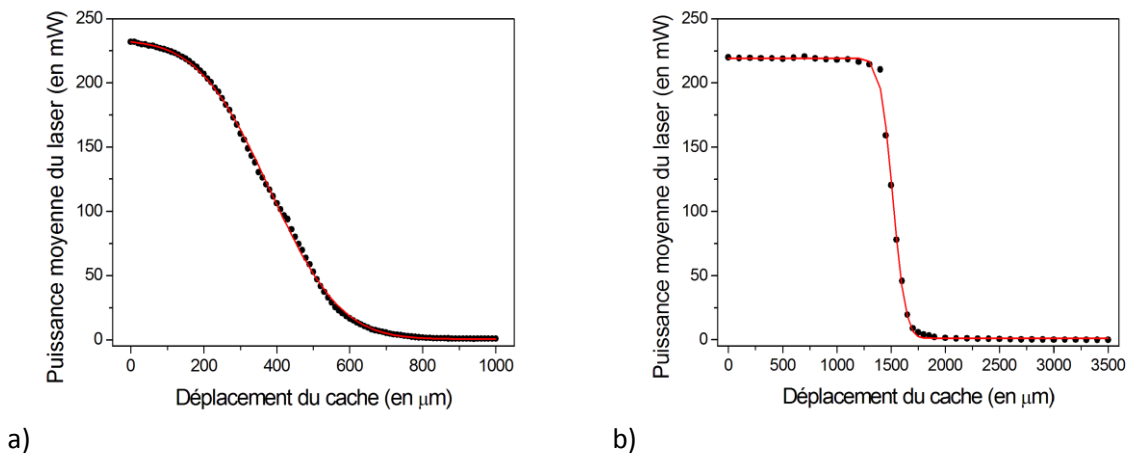


Figure 2.9 : Mesure du rayon du laser (a) avant lentille et (b) après une lentille de 20 cm à partir de la méthode « knife-edge ».

II. 3. 2. Détermination de l'intensité du laser au foyer d'une lentille

Il est possible de déterminer l'intensité du laser au point focal en utilisant la formule suivante :

$$I_w = \frac{2P_w}{S} \quad (2.25)$$

où S est la surface du faisceau laser au point focal. Le facteur 2 provient de l'intégration du profil d'intensité d'un faisceau gaussien. La puissance crête est déterminée à partir de la puissance moyenne du laser telle que :

$$P_w = \frac{T}{\Delta t} P_{moy} \quad (2.26)$$

La durée d'un pulse Δt est de 1-2 ns (données constructeur, nous n'avons malheureusement pas les moyens expérimentaux pour mesurer cette durée), et la période T de 1 ms. La puissance moyenne du laser P_{moy} est mesurée à l'aide d'un puissance-mètre. Pour la série de données présentée dans ce chapitre, P_{moy} est égale à 220 mW. La puissance crête est donc comprise entre 110 et 220 kW et l'intensité entre 0,20 GW/cm² à 0,40 GW/cm² pour une lentille de 20 cm. Ainsi, l'incertitude sur la durée du pulse est la principale source d'erreur sur l'intensité, ce qui constitue une limite pour le protocole de mesure de $\langle \chi^{(3)} \rangle$ développé dans ce chapitre. C'est une limite expérimentale assez classique dans le domaine de l'optique non linéaire où les mesures par comparaison sont préférées aux mesures absolues nécessitant la connaissance de l'intensité du faisceau fondamental.

L'intensité du laser au point focal d'une lentille de focale variable pour une durée d'impulsion de 2 ns est reportée dans le Tableau 2.2.

Focale de la lentille (cm)	Echantillons étudiés	Intensité au point focal (GW/cm ²)
20	BiFeO ₃ / KNbO ₃	0,2
10	BaTiO ₃	0,7
5	LiNbO ₃	2,5
3	ZnO	6,9

Tableau 2.2 : Intensité du laser au foyer de chaque lentille considérée pour une puissance moyenne du laser de 220 mW et une durée d'impulsion de 2 ns.

Pour comparaison, nous verrons dans le chapitre 3 que nos mesures de microscopie sont faites à une intensité de quelques centaines de GW/cm². Ainsi, nous excitons avec une intensité bien plus faible qu'en microscopie.

II. 4. Détermination de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de nanoparticules de ZnO

Dans cette partie, nous allons décrire le protocole de mesure de $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ appliqué pour des suspensions de nanoparticules de ZnO. Ces mesures seront ensuite comparées avec une autre méthode développée au laboratoire par Volodymyr Multian, doctorant, basée sur la THG aux interfaces de la cuvette et un modèle « nanocomposite ». L'étude de ces deux méthodes originales et leur comparaison a fait l'objet d'un article accepté dans « Optical Materials » [Multian 18]. Nous avons pour

cette étude sélectionné les nanoparticules de ZnO car (i) il existe quelques références dans la littérature sur la valeur de $\chi_{ZnO}^{(3)}$ et (ii) nous disposons de particules commerciales en grande quantité.

II. 4. 1. Optimisation du dispositif expérimental pour la détection des signaux THS

Les signaux détectés en THS avec le dispositif présenté précédemment étaient très faibles voire non détectables pour certains échantillons. Des modifications ont donc été réalisées sur le banc expérimental.

Dans un premier temps, nous avons déterminé le meilleur compromis pour la valeur de la focale de la lentille d'excitation pour augmenter les signaux de THS sans endommager les échantillons. Comme déjà discuté, nous avons utilisé une focale de 3 cm pour les études sur le ZnO.

D'autre part, un problème spécifique aux études THS est la génération de troisième harmonique (THG) aux interfaces de la cuvette. Ce signal de THG peut être re-diffusé « linéairement » à 90° par les particules et s'ajouter au signal de THS. Pour éliminer cet artéfact, nous avons pris soin de focaliser le faisceau incident au centre de la cuvette, limitant ainsi la THG aux interfaces. Nous verrons plus loin dans cette partie que l'on peut également utiliser ce signal de THG comme une référence pour la calibration.

Enfin, les mesures les plus délicates ont concerné les spectres d'émission, réalisés avec un monochromateur couplé avec un PM. Le signal était au départ indétectable. Nous avons alors remplacé les miroirs internes du monochromateur qui présentaient des traces de dégradations liées au laser, ce qui a permis d'augmenter d'un facteur 10 l'intensité collectée. Dans un second temps, nous avons installé un prisme de Dove entre les deux lentilles de collection. Le prisme de Dove est un dispositif permettant de changer l'orientation d'une image. Ainsi, le laser excite dans la cuvette un volume de particule suivant un axe Z (direction de propagation du laser) sous la forme d'un pinceau horizontal qui est collecté à 90°. A travers les lentilles de collection, l'image de ce « pinceau » se forme sur la fente d'entrée du monochromateur. Toutefois, la dimension horizontale de la fente est inférieure à la largeur du pinceau et cela entraîne donc une perte d'une partie du signal. Le prisme de Dove oriente verticalement l'image du pinceau afin de tirer profit de la dimension verticale plus importante de la fente du monochromateur. Il a été observé que le signal collecté augmente d'un facteur 10, ce qui n'est pas négligeable pour les faibles signaux de THS.

II. 4. 2. Echantillons de ZnO étudiés

Les mesures ont été réalisées à partir de trois nanopoudres commerciales de tailles différentes. Leur taille annoncée décroît d'un échantillon à un autre, ainsi, le premier est constitué de particules de diamètre 90-200 nm et sera nommé 'ZnO1' dans la suite. La deuxième poudre nommée 'ZnO2' est

constituée de particules de taille annoncée 40-100 nm. Les deux précédents échantillons ont été fournis par la société NanoAmor Inc. Enfin, le dernier échantillon, noté 'ZnO3', contient des particules de taille 20 nm et est fourni par la compagnie Nanotek, Alfa Aesar.

Ces différentes poudres ont été dispersées dans l'éthanol suivant la méthode de préparation des échantillons détaillée dans le paragraphe I.3.1. La concentration des particules dans le surnageant est déterminée suivant la méthode explicitée précédemment. La taille des nanoparticules a été mesurée par DLS et est reportée dans le Tableau 2.3. Les images TEM de ces échantillons sont fournies en Annexe (A.4).

II. 4. 3. Mesure de $\langle \chi^{(3)} \rangle$ par THS

Dans un premier temps, la susceptibilité de second ordre a été déterminée expérimentalement pour chacun des trois échantillons par référence externe à partir d'une solution de pNA (Tableau 2.3). Nous trouvons des valeurs cohérentes avec les précédentes mesures dans l'équipe sur des échantillons similaires, de l'ordre de 5-7 pm/V. La valeur plus faible pour l'échantillon 3 est attribuée à une mesure moins précise liée à une mauvaise dispersion de cet échantillon.

Par la suite, nous avons mesuré le spectre d'émission des échantillons (Figure 2.10a). L'absence de signaux optiques parasites est attestée car les spectres montrent uniquement les contributions SHS et THS respectivement centrées autour de 532 nm et 355 nm. Nous avons ensuite mesuré l'intensité harmonique diffusée en fonction de la concentration relative en nanoparticules de chacun des échantillons. Une des courbes est présentée sur la Figure 2.10b. Comme attendu, on observe bien une dépendance linéaire pour les intensités SHS mais aussi THS dans le régime des faibles concentrations. Dès lors, l'extraction des pentes des courbes SHS et THS permet d'estimer le rapport des deux contributions pour chaque échantillon. Le rapport SHS/THS est de 1,58 pour l'échantillon ZnO1 et pour une intensité fondamentale $I_\omega = 6,9 \text{ GW/cm}^2$ que l'on corrige par le rapport des efficacités de collection

$$\frac{G_{2\omega}^0}{G_{3\omega}^0} = 1,03.$$

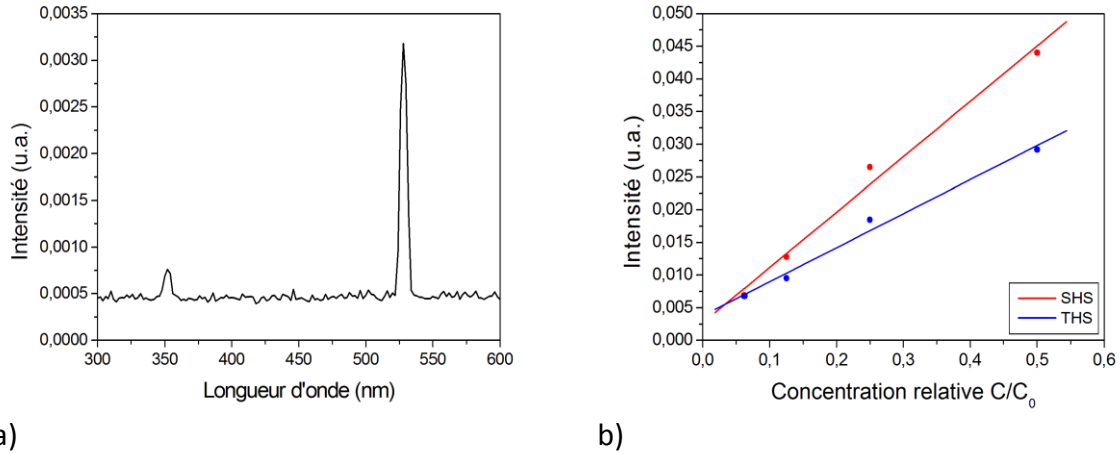


Figure 2.10 : (a) Spectre d'une suspension de nanoparticules de ZnO avec les pics SHS (532 nm) et THS (355 nm) et l'absence de signaux optiques parasites. (b) Intensité SHS (rouge) et THS (bleu) en fonction de la concentration relative en nanoparticules de ZnO.

Enfin, les facteurs de champs locaux, $T_{2\omega}$ et $T_{3\omega}$, nécessaires au calcul du $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ ont été déterminés à partir des indices du solvant et du matériau composant les nanoparticules (Annexe (A.2)) et l'équation (2.23) a été appliquée. Nous trouvons une susceptibilité non linéaire d'ordre 3 moyenne $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ de l'ordre de 1 à $2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$ (Tableau 2.3), quel que soit l'échantillon étudié. Les valeurs obtenues sur trois échantillons différents d'un même matériau sont donc relativement proches, ce qui valide une première fois notre démarche.

Echantillon	Solvant	Diamètre en nombre (nm)	$\langle \chi_{NPs}^{(2)} \rangle$ (pm/V)	$\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ ($10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$)
ZnO1	Ethanol	143	$6,0 \pm 1$	$1,3 \pm 0,7$
ZnO2		137	$5,8 \pm 0,9$	$1,9 \pm 0,8$
ZnO3		110	$2,4 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,4$

Tableau 2.3 : Susceptibilités non linéaires d'ordre 2 et 3 obtenues par les mesures SHS et THS. Le diamètre en nombre des nanoparticules a été déterminé par DLS.

II. 4. 4. Mesure de $\langle \chi^{(3)} \rangle$ par THG aux interfaces.

Une autre méthode expérimentale de mesure de $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ a été développée en parallèle par un autre doctorant de l'équipe. Cela a permis de déterminer la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 des mêmes échantillons de nanocristaux et ainsi comparer et valider les méthodes mises en place.

Cette méthode alternative est basée sur un protocole de mesure de $\langle \chi^{(3)} \rangle$ de solvants, proposée dans les années 2000 [Clay 2006]. En bref, le principe est basé sur la mesure de la THG sur une interface, qui dépend des susceptibilités de chaque matériau constituant cette interface. En pratique, le solvant est placé dans une cuvette en silice et le point focal du laser est déplacé à l'aide d'une platine de translation motorisée. On observe 4 pics distincts, correspondant aux 4 interfaces sondées, c'est-à-dire, air – silice, silice – liquide, liquide – silice et silice – air (Figure 2.11).

En considérant la susceptibilité de l'air négligeable, le pic THG de l'interface air - silice ne dépend que de la susceptibilité de la silice qui est connue et considérée comme une référence [Bosshard 00]. Ensuite, à partir du signal de l'interface liquide – silice, il est possible de déterminer la susceptibilité du solvant $\chi_{sol}^{(3)}$. En remplaçant le solvant par une suspension de nanoparticules, nous avons donc une méthode permettant de mesurer la susceptibilité d'un milieu composite $\chi_{sol+NPs}^{(3)}$.

Enfin, il est possible de relier cette susceptibilité $\chi_{sol+NPs}^{(3)}$ à la susceptibilité des nanoparticules $\chi_{NPs}^{(3)}$ et du solvant $\chi_{sol}^{(3)}$ grâce à un modèle nanocomposite [Hui 98] :

$$\chi_{sol+NPs}^{(3)} = f \left(\frac{3\epsilon_{sol}^{3\omega}}{\epsilon_{NPs}^{3\omega} + 2\epsilon_{sol}^{3\omega}} \right) \left(\frac{3\epsilon_{sol}^{\omega}}{\epsilon_{NPs}^{\omega} + 2\epsilon_{sol}^{\omega}} \right) \chi_{NPs}^{(3)} + \chi_{sol}^{(3)} \quad (2.27)$$

avec ϵ_{sol} et ϵ_{NPs} les permittivités du solvant et des nanoparticules et f la fraction volumique en nanoparticules.

En connaissant la fraction volumique des particules en suspension et leur permittivité, il est possible à partir de l'équation (2.27) de déduire la susceptibilité des particules $\chi_{NPs}^{(3)}$. Cette méthode expérimentale est plus détaillée dans [Multian 18]. Les valeurs de la susceptibilité d'ordre 3 trouvées par cette méthode THG sont données dans le Tableau 2.4 et comparées avec les résultats obtenus par THS.

Echantillon	$\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle (10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2)$	
	THG	THS
ZnO1	$(1,4-4,3) \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,7$
ZnO2	$(1,3-3,7) \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,8$
ZnO3	$(0,6-2,1) \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,4$

Tableau 2.4 : Susceptibilité non linéaire d'ordre 3 obtenues à partir des mesures THG et THS. L'intervalle de valeurs donné pour la méthode THG est lié à certaines hypothèses développées dans [Multian 18].

Les résultats obtenus avec les deux configurations expérimentales sont assez proches alors que les phénomènes impliqués (THS des particules d'un côté et THG aux interfaces de l'autre) sont assez différents. D'autre part, les références utilisées sont également différentes, pNA pour la THS et silice pour la THG. Cela valide les deux approches expérimentales et valide les résultats obtenus sur ces particules de ZnO. On peut noter également que les valeurs de $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ obtenues sont en accord avec les valeurs des deux coefficients indépendants mesurées sur un cristal massif de ZnO à une longueur d'onde d'excitation de 1064 nm : $\chi_{33}^{(3)} = \chi_{11}^{(3)} = 3,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [Zappettini 04].

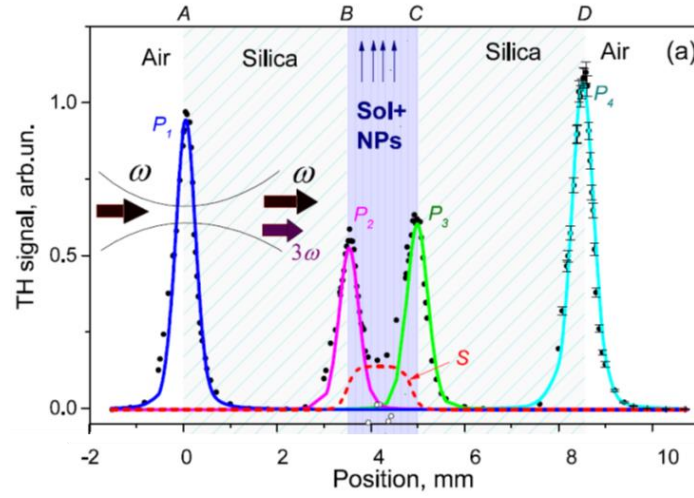


Figure 2.11 : Signal THG obtenu en déplaçant le foyer du faisceau laser à travers une cuvette de silice contenant une suspension de nanoparticules de ZnO. Les points expérimentaux sont ajustés par quatre pics THG (P1, P2, P3 et P4, en lignes continues) pour les interfaces A, B, C et D. La courbe en tiret rouge représente la contribution THS [Multian 18].

II. 4. 5. Moyennage orientationnel

Une comparaison directe des valeurs expérimentales de $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ obtenues par THS et THG n'a pas vraiment de sens du fait de leur méthode de moyennage qui diffère l'une de l'autre. Il est plus judicieux de comparer les éléments du tenseur. Cependant, seule la moyenne sur toutes les orientations des particules en suspension de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 peut être obtenue à partir de mesures sur des nanoparticules en suspension. Nous allons donc présenter les relations entre les valeurs moyennes $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ et les éléments du tenseur $\chi_{ijkl}^{(3)}$ pour chacune des méthodes de mesure.

Nous allons nous intéresser spécifiquement au cas du ZnO appartenant au groupe ponctuel de symétrie 6mm. Le ZnO possède une bande d'absorption autour de 375 nm (Annexe (A.5)), on s'attend

alors qu'il soit résonant à la longueur d'onde de 3^e harmonique, ainsi les règles de symétrie de Kleinman ne sont pas prises en compte ici. Par conséquent, le tenseur de rang 4 pour ce matériau possède 4 éléments non nuls indépendants et peut être décrit sous la forme matricielle $\chi_{im}^{(3)}$ telle que [Yang 95] :

$$\chi_{im}^{(3)}(ZnO) = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{16} & 0 & \frac{1}{3} \cdot \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3} \cdot \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} & 0 & \chi_{35} & 0 & \chi_{35} & 0 & \frac{1}{3} \cdot \chi_{11} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Susceptibilité moyenne pour la THG : $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle_{THG}$

Dans le cas des mesures THG, la polarisation incidente est horizontale selon la direction Y (Figure 2.12). La THG émise dans ces conditions d'excitation est également polarisée horizontalement. Les éléments du tenseur étant exprimés dans le repère de la particule, il est nécessaire de les projeter dans le repère du laboratoire (X,Y,Z). Pour cela, le tenseur est multiplié par les trois matrices de rotation conventionnelles R_Ω avec $\Omega(\phi, \theta, \psi)$ les angles d'Euler. La relation entre la susceptibilité moyenne et le tenseur de susceptibilité peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle_{THG} &= \langle \chi_{YYYY}^{(3)} \rangle_{THG} \\ &= \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} \sum_{ijkl} (R_{Yi} R_{Yj} R_{Yk} R_{Yl}) \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot \sin \theta \, d\theta d\phi d\psi \end{aligned} \quad (2.29)$$

Cette intégration sur les angles d'Euler dans le cas du ZnO donne :

$$\langle \chi_{YYYY}^{(3)} \rangle_{THG} = \frac{1}{5} \chi_{33} + \frac{8}{15} \chi_{11} + \frac{2}{5} \chi_{35} + \frac{2}{5} \chi_{16} \quad (2.30)$$

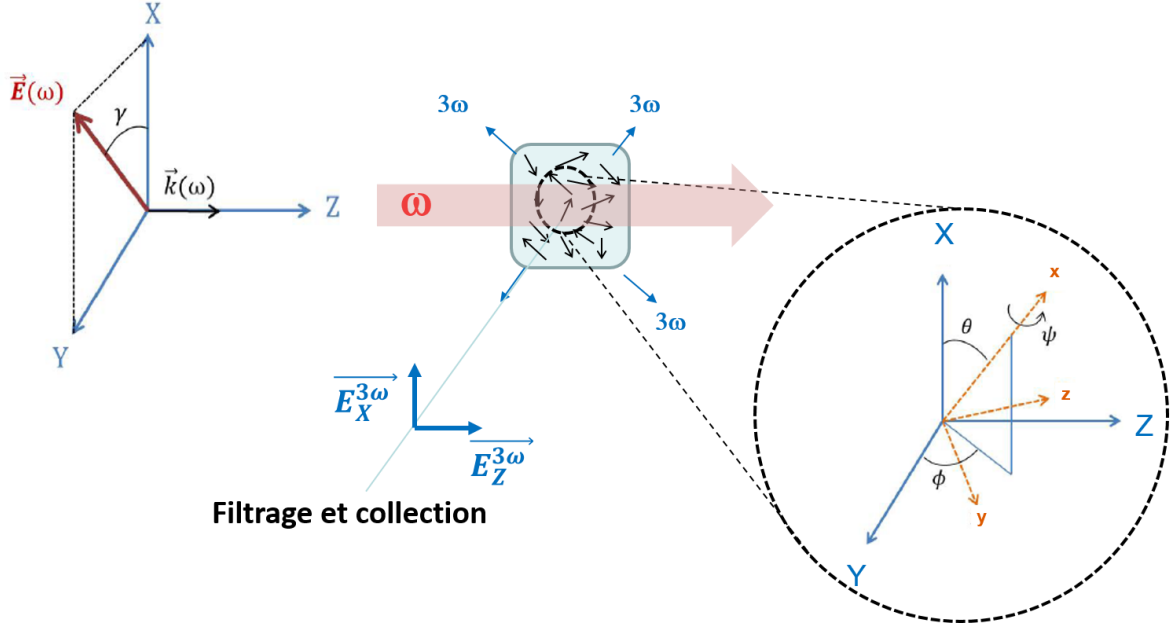


Figure 2.12 : Configuration expérimentale pour les mesures THS avec un laser incident polarisé verticalement. La détection s'effectue suivant l'axe Y. Les angles d'Euler $\Omega(\varphi, \vartheta, \psi)$ sont définis dans la convention XYX .

Susceptibilité moyenne pour la THS : $\langle \chi_{NPS}^{(3)} \rangle_{THS}$

Du point de vue de la THS, les signaux sont collectés perpendiculairement au faisceau incident polarisé verticalement (Figure 2.12). La valeur moyenne de la susceptibilité est ainsi égale à $\langle \chi_{NPS}^{(3)} \rangle_{THS} = \langle \chi_{XXXX}^{(3)} \rangle_{THS} + \langle \chi_{ZXXX}^{(3)} \rangle_{THS}$ soit les composantes verticale et horizontale des signaux émis. Lors de nos mesures, aucun analyseur n'est placé sur le trajet du faisceau, ainsi, les deux composantes sont détectées en même temps. La susceptibilité moyenne peut alors s'écrire en fonction des éléments du tenseur comme :

$$\begin{aligned} \langle \chi_{NPS}^{(3)} \rangle_{THS} &= \langle \chi_{XXXX}^{(3)} \rangle_{THS} + \langle \chi_{ZXXX}^{(3)} \rangle_{THS} \\ &= \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} \sum_{ijklmnop} (R_{Xi} R_{Xj} R_{Xk} R_{Xl} R_{Zm} R_{Xn} R_{Xo} R_{Xp}) \chi_{ijkl}^{(3)} \chi_{mnop}^{(3)} \cdot \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi \end{aligned} \quad (2.31)$$

Après intégration, l'expression des deux composantes de la susceptibilité moyenne s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \chi_{XXXX}^{(3)} \rangle_{THS} = & \frac{1}{9} \chi_{33}^2 + \frac{128}{315} \chi_{11}^2 + \frac{8}{35} \chi_{16}^2 + \frac{8}{35} \chi_{35}^2 + \frac{16}{315} \chi_{33} \chi_{11} + \frac{4}{21} \chi_{33} \chi_{16} + \frac{4}{21} \chi_{33} \chi_{35} \\ & + \frac{32}{105} \chi_{11} \chi_{16} + \frac{32}{105} \chi_{11} \chi_{35} + \frac{16}{35} \chi_{16} \chi_{35} \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \langle \chi_{ZXXX}^{(3)} \rangle_{THS} = & \frac{1}{63} \chi_{33}^2 + \frac{8}{315} \chi_{11}^2 + \frac{1}{7} \chi_{16}^2 + \frac{8}{35} \chi_{35}^2 - \frac{8}{315} \chi_{33} \chi_{11} - \frac{2}{21} \chi_{33} \chi_{16} + \frac{8}{105} \chi_{33} \chi_{35} \\ & + \frac{8}{105} \chi_{11} \chi_{16} - \frac{16}{105} \chi_{11} \chi_{35} - \frac{8}{35} \chi_{16} \chi_{35} \end{aligned} \quad (2.33)$$

On peut noter qu'en considérant $\chi_{35} = \chi_{16}$, les deux équations précédentes peuvent être simplifiées et retrouvées à partir des polynômes des invariants sphériques [Van Steerteghem 17 & Rodriguez 17]. Cela valide nos équations.

La détermination quantitative des coefficients du tenseur n'a été réalisée à notre connaissance qu'uniquement sur un cristal massif de ZnO [Zappettini 04] à 1064 nm pour lequel il a été trouvé $\chi_{33}^{(3)} = \chi_{11}^{(3)} = 3,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$. En considérant une faible contribution des coefficients $\chi_{35}^{(3)}$ et $\chi_{16}^{(3)}$, il est possible d'estimer $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ pour les deux méthodes expérimentales, THG et THS :

$$\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle_{THG} \approx 0,73 \chi_{33}^{(3)}$$

$$\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle_{THS} \approx 0,76 \chi_{33}^{(3)}$$

Avec ces hypothèses, on constate donc que les valeurs moyennes de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 mesurées par THS et THG sont reliées au coefficient $\chi_{33}^{(3)}$ par des facteurs multiplicatifs très proches. Ainsi, il est désormais possible de comparer les susceptibilités. Le faible écart entre les deux méthodes et la robustesse de la méthode par THS sont confirmés. Par la suite, nous avons testé les propriétés non linéaires d'ordre 3 d'autres matériaux.

II. 5. Détermination de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 d'autres nanomatériaux

Dans cette partie, l'estimation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de différents nanomatériaux, à savoir BiFeO₃, KNbO₃, LiNbO₃ et BaTiO₃, est discutée. Nous allons tout d'abord présenter les

échantillons de nanoparticules utilisés puis nous présenterons les résultats obtenus et nous les commenterons.

II. 5. 1. Echantillons étudiés

Les nanoparticules de Ferrite de Bismuth (BiFeO_3) ont été synthétisées par un procédé d'auto-combustion par la compagnie FEE GmbH (Allemagne) et sont fournies sous forme de suspensions colloïdales stables dans l'éthanol par la compagnie TiBio SA (Suisse) [Schwung 14]. Le BiFeO_3 possède une structure cristalline de type pérovskite [Kubel 90] et appartient au groupe ponctuel de symétrie $3m$ [Moreau 71].

Les particules de Niobate de Potassium (KNbO_3) ont été produites par méthode sol-gel et fournies par la compagnie FEE GmbH (Allemagne). Le KNbO_3 est une pérovskite qui possède une structure cristalline orthorhombique. Le groupe ponctuel de symétrie du KNbO_3 orthorhombique est $mm2$ [Zgonik 93].

L'échantillon de BaTiO_3 étudié a aussi été donné par FEE GmbH et a été obtenu par broyage d'un cristal massif. Il possède une structure cristalline tétragonale et appartient au groupe ponctuel de symétrie $4mm$.

Le LiNbO_3 est de structure trigonale et appartient au groupe ponctuel $3m$ [Weis 85]. Il est synthétisé par voie solvothermale au laboratoire SYMME.

II. 5. 2. Mesure par THS de la valeur de $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle_{THS}$ des nanoparticules

La méthode suivie pour déterminer les valeurs de $\langle \chi^{(3)} \rangle$ de ces différentes nanoparticules est identique à celle utilisée pour l'étude du ZnO . Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 2.5. L'ensemble des échantillons a été dispersé dans l'éthanol à l'exception du KNbO_3 dans l'eau car il est plus stable dans ce solvant. Les images TEM des différents échantillons sont présentées dans l'Annexe (A.4).

A partir du Tableau 2.5, il est possible de constater que le BiFeO_3 possède un $\langle \chi^{(3)} \rangle_{THS}$ très supérieur à celui des autres matériaux pour une excitation à 1064 nm faisant de lui un candidat idéal pour une imagerie combinée de SHG et THG permettant la colocalisation de ces signaux [Rogov 15]. Les réponses $\langle \chi^{(3)} \rangle_{THS}$ des autres matériaux sont de manière un peu surprenante assez proches les unes des autres et de l'ordre de quelques $10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Echantillons	Taille DLS	$\langle \chi_{NPs}^{(2)} \rangle_{SHS}$ ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{V}^2$)	$\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle_{THS}$ ($10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$)
BiFeO ₃	80	160*	79,8
KNbO ₃	~100	16,6*	1,7
ZnO1	143	7,0	1,7
LiNbO ₃	97	16,2	2,5
BaTiO ₃	~100	11*	2,9

* Valeur de $\langle \chi^{(2)} \rangle$ obtenue à partir de la littérature : [Schwung 14] pour BiFeO₃, [Joulaud 13] pour KNbO₃ et BaTiO₃. Les autres valeurs de $\langle \chi_{NPs}^{(2)} \rangle_{THS}$ ont été déterminées expérimentalement.

Tableau 2.5 : Récapitulatif des mesures de susceptibilité non linéaire d'ordre 3 effectuées durant cette thèse à partir de la susceptibilité d'ordre 2 et de l'intensité du laser. Les tailles DLS sont données ainsi que les susceptibilités d'ordre 2 obtenues par mesure ou à partir de la littérature.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une nouvelle méthode de caractérisation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de différents matériaux, basée sur la THS de nanoparticules en suspensions. Cette méthode s'appuie sur la connaissance de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de ces matériaux, sur la mesure du rapport entre les intensités diffusées au second et troisième harmonique ainsi que sur la détermination expérimentale de l'intensité d'excitation. Nous avons alors présenté les résultats obtenus sur différents échantillons et mis en avant le BiFeO₃ comme matériau à fort potentiel pour la THG à l'échelle nanométrique.

Une des limites de cette méthode est liée à l'incertitude importante sur l'intensité d'excitation mesurée. Une perspective envisagée est alors d'utiliser la THS avec une molécule de référence pour la calibration, dont l'hyperpolarisabilité de second ordre γ est connue. C'est cette démarche, similaire à la technique HRS, qui a été proposée très récemment par le groupe de Clays et Verbiest à KU Leuven [Van Steerteghem 17] en utilisant le CCl₄ comme standard de calibration. Notre nouveau banc expérimental (présenté au chapitre 4) possède a priori la sensibilité suffisante pour effectuer ces mesures. Par ailleurs, la réduction de la polydispersité de forme et de taille des nanoparticules est aussi un axe pour améliorer la précision globale des mesures.

Enfin, les résultats présentés ici sont limités à 1064 nm mais il serait intéressant d'étendre les mesures sur une plus large gamme de longueur d'onde pour diverses applications. Ainsi, pour optimiser la détection de signaux harmoniques en biologie, il serait intéressant d'étudier la réponse spectrale non

linéaire de ces matériaux. Les premières mesures de la réponse spectrale de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 seront exposées au chapitre 4 mais pourront être étendues par la suite à la susceptibilité d'ordre 3.

Bibliographie chapitre 2

- [Bosshard 00] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, and U. Meier, "Non-phase-matched optical third-harmonic generation in noncentrosymmetric media: Cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 16, pp. 10688–10701, 2000.
- [Clarke 18] G. Clarke, A. Rogov, S. McCarthy, L. Bonacina, Y. Gun'ko, C. Galez, R. Le Dantec, Y. Volkov, Y. Mugnier and A. Prina-Mello, "Preparation from a revisited wet chemical route of phase-pure, monocrystalline and SHG-efficient BiFeO₃nanoparticles for harmonic bio-imaging," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 10473, Dec. 2018.
- [Clay 06] G. O. Clay, A. C. Millard, C. B. Schaffer, J. Aus-der-Au, P. S. Tsai, J. A. Squier and D. Kleinfeld, "Spectroscopy of third-harmonic generation: evidence for resonances in model compounds and ligated hemoglobin," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 23, no. 5, p. 932, May 2006.
- [Dubreil 17] L. Dubreil, I. Leroux, M. Ledevin, C. Schleder, L. Lagalice, C. Lovo, R. Fleurisson, S. Passemard, V. Kilin, S. Gerber-Lemaire, M.A. Colle, L. Bonacina and K. Rouger, "Multi-harmonic Imaging in the Second Near-Infrared Window of Nanoparticle-Labeled Stem Cells as a Monitoring Tool in Tissue Depth," *ACS Nano*, vol. 11, no. 7, pp. 6672–6681, Jul. 2017.
- [Goovaerts 01] E. Goovaerts, W. E. Wenseleers, M. H. Garcia, and G. H. Cross, "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices," Elsevier, pp. 127–191, 2001.
- [Hodgson 05] N. Hodgson and H. Weber, *Laser Resonators I and Beam Propagation Fundamentals, Advanced Concepts and Applications*. Springer, 2005.
- [Hui 98] P. M. Hui, P. Cheung, and D. Stroud, "Theory of third harmonic generation in random composites of nonlinear dielectrics," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 7, p. 3451, Oct. 1998.
- [Huyskens 98] F. L. Huyskens, P. L. Huyskens, and A. P. Persoons, "Solvent dependence of the first hyperpolarizability of p-nitroanilines: Differences between nonspecific dipole-dipole interactions and solute-solvent H-bonds," *J. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 19, pp. 8161–8171, 1998.
- [Jackson 75] J.D. Jackson. Classical Electrodynamics. New york, wiley edition, 1975.
- [Joulaud 13] C. Joulaud, Y. Mugnier, G. Djanta, M. Dubled, J. C. Marty, C. Galez, J. P. Wolf, L. Bonacina and R. Le Dantec, "Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by Hyper Rayleigh Scattering," *J. Nanobiotechnology*, vol. 11 Suppl 1, no. Suppl 1, p. S8, 2013.

[Joulaud 13T] C. Joulaud, *Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale*. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2013.

[Kubel 90] F. Kubel and H. Schmid, "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, Dec. 1990.

[Le Dantec 11] R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta, L. Bonacina, J. Extermann, L. Badie, C. Joulaud, M. Gerrmann, D. Rytz and J. P. Wolf, "Ensemble and Individual Characterization of the Nonlinear Optical Properties of ZnO and BaTiO₃ Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 31, pp. 15140–15146, 2011.

[Moreau 71] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James, "Ferroelectric BiFeO₃-X-ray and neutron diffraction study," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, Jan. 1971.

[Multian 18] V. V. Multian, J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, G. Djanta, S. Beauquis, C. Galez, V. Ya. Gayvoronsky et R. Le Dantec, "Averaged third-order susceptibility of ZnO nanocrystals from Third Harmonic Generation and Third Harmonic Scattering," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 84, pp. 579–585, Oct. 2018.

[Rodriguez 17] V. Rodriguez, "Polarization-Resolved Third-Harmonic Scattering in Liquids," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 15, pp. 8510–8514, 2017.

[Rogov 15] A. Rogov, M. Irondelle, F. Ramos Gomes, J. Bode, D. Staedler, S. Passemar, S. Courvoisier, Y. Yamamoto, F. Waharte, D. Ciepielewski, P. Rideau, S. Gerber-Lemaire, F. Alves, J. Salamero, L. Bonacina and J.-P. Wolf, "Simultaneous Multiharmonic Imaging of Nanoparticles in Tissues for Increased Selectivity," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 10, pp. 1416–1422, Oct. 2015.

[Staedler 12] D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwung, S. Passemar, C. Kasparian, G. Clarke, M. Germann, R. Le Dantec, Y. Mugnier, D. Rytz, D. Ciepielewski, C. Galez, S. Gerber-Lemaire, L. Juillerat-Jeanneret, L. Bonacina, J. P. Wolf, "Harmonic nanocrystals for biolabeling: A survey of optical properties and biocompatibility," *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2542–2549, 2012.

[Schwung 14] S. Schwung, A. Rogov, G. Clarke, C. Joulaud, T. Magouroux, D. Staedler, S. Passemar, T. Jüstel, L. Badie, C. Galez, J. P. Wolf, Y. Volkov, A. Prina-Mello, S. Gerber-Lemaire, D. Rytz, Y. Mugnier, L. Bonacina and R. Le Dantec, "Nonlinear optical and magnetic properties of BiFeO₃ harmonic nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 11, p. 114306, Sep. 2014.

[Van Steerteghem 17] N. Van Steerteghem, K. Clays, T. Verbiest, and S. Van Cleuvenbergen, "Third-Harmonic Scattering for Fast and Sensitive Screening of the Second Hyperpolarizability in Solution," *Anal. Chem.*, vol. 89, no. 5, pp. 2964–2971, 2017.

[Verbiest 09] T. Verbiest, K. Clays, and V. Rodriguez, *Second-order Nonlinear Optical Characterization Techniques*. CRC Press, 2009.

[Weis 85] R. S. Weis and T. K. Gaylord, "Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure," *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 37, no. 4, pp. 191–203, Aug. 1985.

[Yang 95] X. Yang and S. Xie, "Expression of third-order effective nonlinear susceptibility for third-harmonic generation in crystals," *Appl. Opt.*, vol. 34, no. 27, p. 6130, 1995.

[Zappettini 04] A. Zappettini, F. D'Amore, S. M. Pietralunga, A. Terio, M. Martinelli, D. F. Bliss and M. J. Callahan, "Wavelength dependence of the third order non-linear coefficient in hydrothermally grown ZnO crystals," *Phys. status solidi*, vol. 1, no. 4, pp. 997–1000, Mar. 2004.

[Zgonik 93] M. Zgonik, R. Schlessner, I. Biaggio, E. Voit, J. Tscherry, and P. Günter, "Materials constants of KNbO₃ relevant for electro- and acousto-optics," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 2, pp. 1287–1297, Jul. 1993.

Chapitre 3 : Génération de second, de troisième et de quatrième harmonique sur une nanoparticule unique de BiFeO_3

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement à l'utilisation de la technique de microscopie multiphotonique pour étudier les propriétés de génération d'harmoniques de nanoparticules diélectriques. Le fort potentiel de ces nanoparticules pour les applications d'imagerie biomédicale a déjà été développé dans ce manuscrit. En particulier, nous avons décrit dans la partie I.5 les expériences récentes consistant à co-localiser les signaux SHG et THG des nanoparticules [Rogov 15], comme présenté sur la Figure 3.1. Cela permet d'augmenter la sélectivité et le contraste en imagerie dans des environnements optiquement encombrés [Dubreil 17].

Dans ce cadre, nous démontrons ici la possibilité de détecter simultanément le second, le troisième et le quatrième harmonique de HNPs de BFO à partir d'un laser Telecom (1560 nm). Cela peut laisser entrevoir de nouvelles applications en conversion de fréquences pour la nanophotonique à partir de nanosources. Nos résultats sont aussi une preuve de principe pour l'imagerie biomédicale si la longueur d'onde d'excitation est décalée dans la 3^e fenêtre biologique (1600-1870 nm) [Sordillo 14]. En effet, l'excitation et la SHG (1^{ère} fenêtre biologique) seraient dans des domaines de transparence bien établis afin d'augmenter la pénétration dans les tissus.

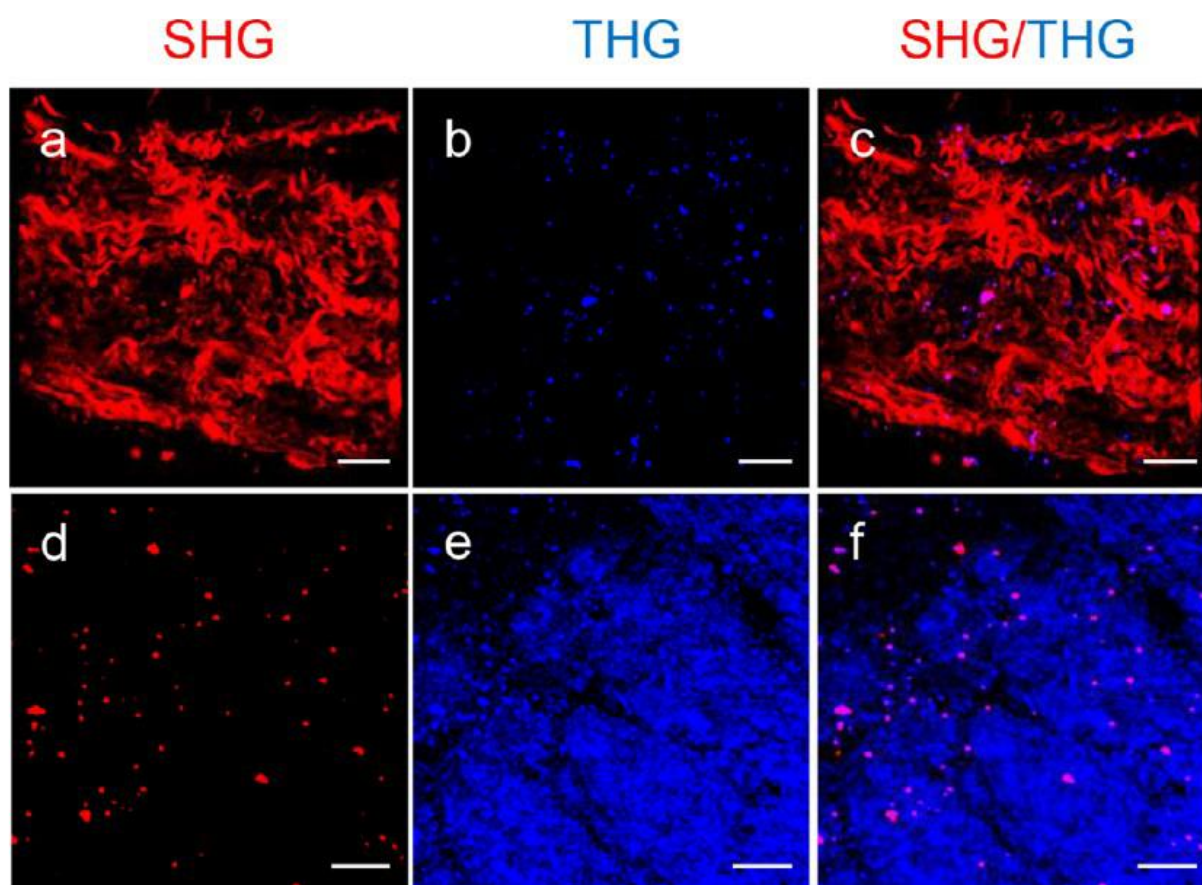


Figure 3.1 : (a-c) Images d'un tissu riche en collagène marqué par des HNPs [Dubreuil 17]. (a) Dans le canal SHG, les nanoparticules ne sont pas distinguables tandis qu'elles le sont (b) dans le canal THG. (c) La superposition des deux canaux permet de mettre en évidence l'imagerie du collagène (en rouge) ainsi que les signaux SHG + THG propres aux nanoparticules (en rose). (d-f) Images d'un tissu riche en myéline de moelle épinière marqué par des HNPs. (d) Les nanoparticules sont distinguables dans le canal SHG mais pas (e) dans le canal THG. (f) De la même façon, la superposition des deux canaux met en évidence l'imagerie de la myéline (en bleu) ainsi que les signaux SHG + THG propres aux HNPs. L'excitation du laser est à 1300 nm et la barre d'échelle correspond à 20 μ m.

Dans ce chapitre, nous présenterons le dispositif expérimental de microscopie multiphotonique mis en place pour cette étude. Puis nous démontrerons la détection simultanée de la génération de second, de troisième et de quatrième harmonique (FHG, pour *Fourth Harmonic Generation*) réalisée pour la première fois à notre connaissance, sur une nanoparticule individuelle de BFO sous excitation laser à 1560 nm. Les réponses résolues en polarisation des trois harmoniques seront également présentées ainsi qu'une étude de leur intensité relative.

I. Génération de 4e harmonique

La génération de quatrième harmonique ou FHG est un processus non linéaire d'ordre 4 qui fait intervenir quatre photons de fréquence fondamentale ω qui sont convertis en un seul photon à la fréquence quadruplée $\omega_{\text{FHG}} = 4\omega$ (Figure 3.2). La forme générale de la polarisation non linéaire d'ordre 4 est :

$$P_i^{(4)}(4\omega) = \frac{1}{8} \epsilon_0 \sum_{jklm} \chi_{ijklm}^{(4)}(-4\omega; \omega, \omega, \omega, \omega) E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega E_m^\omega \quad (4.34)$$

Avec $\chi_{ijklm}^{(4)}$ le tenseur de susceptibilité non linéaire de rang 5.

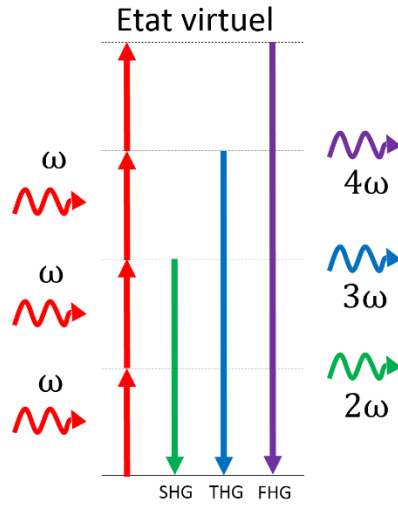


Figure 3.2 : Processus de second, de troisième et de quatrième harmonique.

Comme pour le modèle de l'oscillateur anharmonique développé au chapitre 1, on s'attend a priori, dans la limite du régime perturbatif, à une susceptibilité d'ordre 4 très inférieure à la susceptibilité d'ordre 3 qui est elle-même plus faible que la susceptibilité d'ordre 2. Par conséquent, dans des conditions standards d'excitation (faible intensité), on observe généralement un signal SHG très supérieur aux signaux THG et FHG. Nous verrons que pour de fortes intensités comme celles obtenues au foyer d'un objectif de microscope, cela n'est plus nécessairement vrai.

II. Dispositif expérimental et protocole d'imagerie

II. 1. Présentation du dispositif expérimental

Dans la littérature, la génération de quatrième harmonique à l'échelle nanométrique n'a pas été étudiée à notre connaissance. À la différence des sources LASER habituellement utilisées en microscopie multiphotonique, un laser femtoseconde Telecom bas cout récemment apparu sur le marché et émettant à ~1560 nm a été installé sur un microscope inversé afin de générer un signal de troisième harmonique dans le visible à ~520 nm. L'originalité de notre dispositif expérimental est liée à la possibilité d'observer de la génération de quatrième harmonique avec des conditions d'excitation et de détection standard en microscopie multiphotonique. La difficulté majeure de ce travail a été la mise en place d'un bras de collection permettant la détection de la SHG et de la THG dans le visible mais également de la FHG dans le proche UV.

II. 1. 1. Bras d'excitation

Le dispositif de microscopie (Figure 3.3) est constitué d'un oscillateur femtoseconde fibré pour les Telecom comprenant des ions Er³⁺ émettant à 1560 nm ± 20 nm avec un taux de répétition de 100 MHz (T-Light FC, Menlo Systems) et une puissance moyenne de 100 mW en sortie de cavité. Les impulsions sont compressées en dessous de 90 fs grâce à la fibre optique connectée à la sortie du laser. Un élargisseur de faisceau est placé en sortie de fibre afin d'augmenter la taille du faisceau à un diamètre équivalent à la pupille d'entrée de l'objectif de microscope utilisé. Le faisceau élargi est alors collimaté avec un diamètre de 6 mm. La polarisation linéaire du laser est orientée par une lame $\lambda/2$ montée sur une platine de rotation motorisée et contrôlée par ordinateur. La puissance incidente est modulée par l'association d'une lame $\lambda/2$ et d'un polariseur. Un capteur thermique associé à un puissance-mètre est disposé sur une monture à bascule pour contrôler de manière régulière la puissance du laser au cours d'une mesure. Le faisceau est ensuite dirigé à l'intérieur d'un microscope Nikon TE300 modifié puis réfléchi par un filtre dichroïque passe-bas (Chroma) orienté à 45°. Il est alors focalisé sur l'échantillon de particules déposées sur substrat par un objectif à immersion d'huile de grossissement x100 et d'ouverture numérique 1,3. Les nanoparticules sont sélectionnées par scan d'une région d'intérêt dans le plan (X,Y), dont la surface approximative est de 35x35 μm^2 . La position Z est ajustée précisément en maximisant le signal non linéaire détecté à l'aide d'une platine de translation piézo-électrique XYZ contrôlée par ordinateur dont l'amplitude de mouvement XY est de 100 μm et de 10 μm suivant Z.

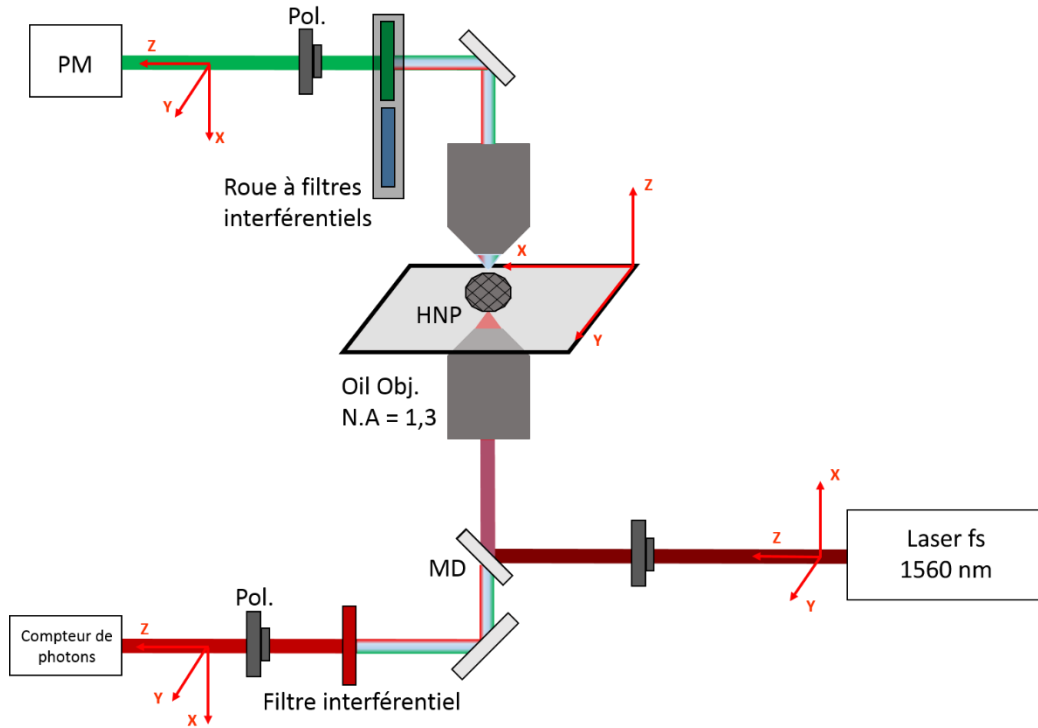


Figure 3.3 : Schéma du dispositif expérimental de microscopie multiphotonique.

II. 1. 2. Bras de collection

Deux bras de détection sont installés sur ce dispositif permettant de détecter les signaux générés par les particules à la fois en épi-détection et en transmission. En transmission, la collection des signaux s'effectue à l'aide d'un objectif Nikon, de grossissement x40 et d'ouverture numérique 0,6.

Des filtres interférentiels à bande passante étroite sont utilisés pour sélectionner la région spectrale de chaque harmonique que ce soit en épi-détection ou en transmission (Thorlabs FBH780-10 pour la SHG, FBH520-40 pour la THG, FBH400-40 et BrightLine Fluorescence Filter 387/11 pour la FHG).

Différents détecteurs ont été utilisés durant ce travail pour détecter les signaux harmoniques générés, sélectionnés en fonction de leur réponse spectrale. Le premier est un tube photomultiplicateur H7732-01 à faible bruit dont la gamme de détection s'étend de 185 nm à 680 nm, tandis que le deuxième est un compteur de photons H7421-50 avec une photocathode GaAs qui détecte de 380 nm à 890 nm. De plus, un compteur de photon unique à ultra faible bruit (SPD-A-VISNIR, Aurea Technology, Besançon, France) dont l'efficacité est centrée autour de 700 nm a été utilisé en complément des deux autres. L'efficacité de détection des différents capteurs utilisés n'est pas spécifiée aux grandes longueurs d'onde notamment à celle du laser (1560 nm). Après plusieurs tests, à faible intensité, nous avons confirmé l'absence de détection du signal fondamental par les trois détecteurs. Pour comparer les

intensités relatives des différents harmoniques générés, la sensibilité spectrale des détecteurs a été prise en compte et la transmittance spectrale des différentes optiques a été caractérisée à l'aide d'un spectromètre (Lambda 20, Perkin Elmer).

Pour le photomultiplicateur, les signaux sont collectés à l'entrée d'un Amplificateur Lock-in SR844 RF sensible jusqu'à une fréquence de 200 MHz, qui est supérieure à la fréquence d'émission des pulses du laser (100 MHz). L'amplificateur est donc directement déclenché par le laser à la cadence d'émission de ce dernier afin d'amplifier les signaux à cette fréquence et éliminer tous les bruits parasites hors bande passante.

En complément, afin d'acquérir le spectre des harmoniques générés, un spectromètre (Acton SP2300, Princeton Instruments, 300 g/mm) est placé en sortie du bras de détection en transmission. Enfin, pour faciliter la localisation initiale des particules sur le substrat, une petite caméra compacte CMOS couleur (DCC 1645C, Thorlabs) est disposée sur la sortie frontale du microscope du bras en épi-détection.

II. 1. 3. Estimation de l'intensité au foyer

Nous avons cherché à vérifier dans un premier temps la puissance moyenne à la sortie de la fibre et de l'élargisseur de faisceau. Un puissance-mètre adapté à la longueur d'onde d'émission du laser et placé en sortie de l'élargisseur de faisceau permet de confirmer une puissance moyenne de 100 mW, en accord avec les données constructeur. Dans un deuxième temps, l'intensité du laser au point focal de l'objectif est calculée à 590 GW/cm². Sur le même système équipé d'un laser titane-saphir, les mesures sur nanoparticules étaient réalisées avec une intensité de 650 GW/cm² avec le même système de balayage comprenant un scanner piézoélectrique [Rogov 15]. Les nanoparticules sont donc éclairées avec une intensité équivalente mais pour une longueur d'onde d'excitation décalée de 1250 à 1560 nm afin d'observer la génération de quatrième harmonique dans le proche UV à 390 nm.

II. 2. Protocole expérimental

II. 2. 1. Présentation de l'échantillon

Les nanoparticules de BFO ont été synthétisées par Sebastian Schwung en collaboration avec Daniel Rytz de l'entreprise FEE GmbH (Idar-Oberstein, Allemagne) et fournies par la compagnie TIBIO (Comano, Suisse) sous forme de suspensions colloïdales. La concentration initiale des suspensions est de 5 g/L. La taille moyenne est estimée à environ 100 nm par DLS et microscopie électronique en transmission comme présenté dans le chapitre 2. En ce qui concerne la préparation de l'échantillon pour les mesures de microscopie, une forte agitation mécanique de l'échantillon au bain à ultrasons est d'abord effectuée pour dissocier les éventuels agglomérats formés lors du stockage. Une goutte de

suspension est alors déposée sur une lamelle de microscope. Après évaporation du solvant, si la concentration initiale des particules est trop importante, les particules sur le substrat sont fortement agglomérées rendant difficile l'identification de particules isolées. Typiquement, les suspensions sont diluées à une concentration de 1 g/L ce qui représente un bon compromis en termes de nombre de particules déposées et de zones comprenant des nanoparticules isolées dans une région du substrat de 1 à 2 cm de diamètre. De plus, lors du dépôt, les particules ont tendance à se regrouper aux abords de la limite initiale goutte-air, entraînant ainsi une dispersion plus importante des particules au centre de la goutte qui est finalement notre zone de travail. Enfin, un nouvel échantillon est préparé pour chaque nouvelle expérimentation afin d'éviter la contamination de l'échantillon par d'éventuelles poussières provenant de l'environnement du microscope.

II. 2. 2. Protocole d'imagerie

La recherche d'une zone d'intérêt est d'abord réalisée en lumière blanche avec les binoculaires du microscope pour repérer une région, à l'aide des platines de translation mécanique, où la densité en particules est très importante. On se déplace alors sur une zone comprenant peu d'agglomérats et donc plus propice à la présence de nanoparticules uniques. Après identification d'une telle zone, le laser est allumé et les harmoniques sont collectés par la caméra CMOS installée en sortie de microscope. De manière surprenante, l'intensité des signaux de THG diffusés par les particules de BFO est très forte (visible à l'œil nu) comme mis en évidence à la Figure 3.4 rendant la sélection des zones d'intérêt plus simple.

Les signaux sont ensuite focalisés sur la deuxième sortie du microscope constituant le bras de détection en épi-détection. Dès lors, un scan large (35x35 μm^2) de la zone d'intérêt avec un pas moyen de 1 μm pour un temps d'intégration de 10 ms par pas est réalisé en plaçant le filtre dédié à la THG. La faible résolution est choisie volontairement afin d'effectuer des acquisitions rapides. La THG étant forte, le faible temps d'intégration choisi permet d'éviter la saturation du détecteur bien que dans la majorité des cas, la mise en place de filtres de différentes densités optiques est nécessaire pour réduire la THG. A l'échelle d'un scan large, il se trouve bien souvent qu'une nanoparticule unique soit représentée par un seul pixel éclairé tandis que les agglomérats se traduisent par plusieurs pixels consécutifs (Figure 3.5a). De la même manière, les bords des gouttes séchées montrent une concentration en particules bien trop importante comme illustré en Figure 3.5b.

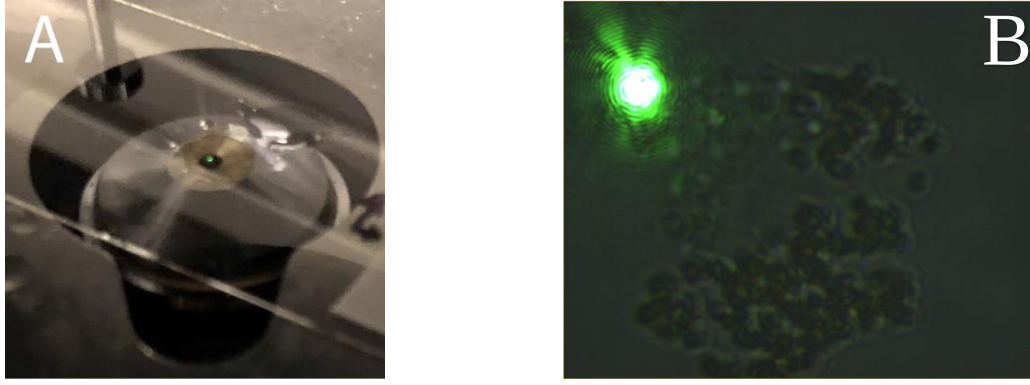


Figure 3.4 : Signal de THG provenant d'un amas de HNPs de BFO sous excitation laser et (a) capté par un téléphone portable en lumière naturelle puis (b) détecté par la caméra CMOS. [Riporto 18]

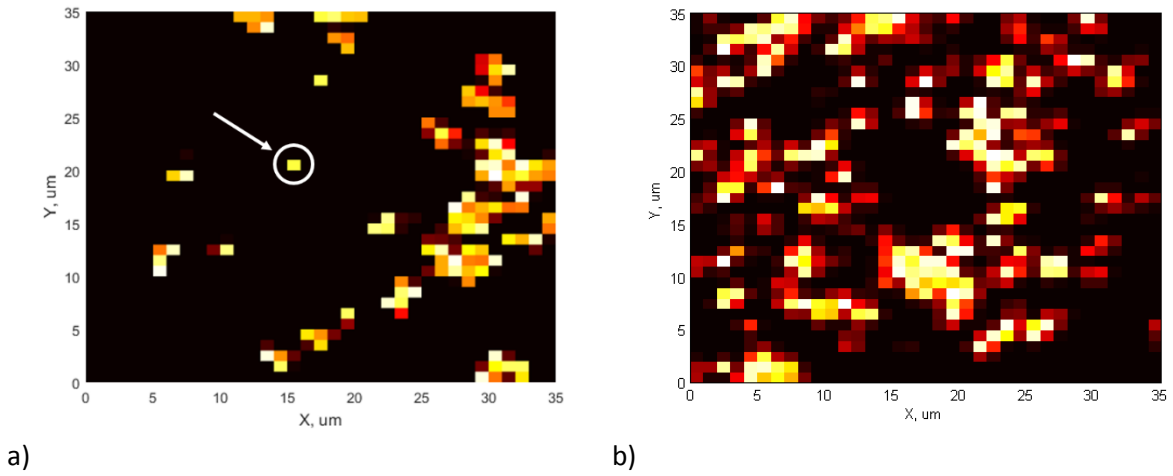


Figure 3.5 : Signal THG collecté par un photomultiplicateur lors d'un scan large (a) à proximité du centre et (b) à la périphérie de l'échantillon.

Une fois une particule unique identifiée, l'intensité détectée n'est pas optimale. En effet, la position en Z du scanner piézoélectrique doit être ajustée. Pour cela, l'intensité collectée au centre (X,Y) de la particule est mesurée avec le lock-in pour différentes positions en Z de l'échantillon par rapport au foyer du laser. La position en Z est finalement sélectionnée au maximum de l'intensité THG collectée. Le passage de la détection THG à FHG s'effectue par remplacement du filtre interférentiel correspondant. Les signaux de FHG étant faibles, l'optimisation en Z est difficile et peu concluante mais la position optimale trouvée en configuration THG diffère très peu de celle en configuration FHG. Le dispositif est ainsi optimisé pour des mesures de génération d'harmoniques par microscopie.

III. Mesures sur nanoparticules uniques de BFO

III. 1. Images d'une nanoparticule unique en deuxième, troisième et quatrième harmonique

Dans cette partie, nous allons présenter les principales mesures réalisées pour démontrer la génération simultanée de deuxième, de troisième et de quatrième harmonique sur une nanoparticule de BFO. Nous avons caractérisé pour chacun des harmoniques les spectres d'émission, la dimension apparente des nanoparticules ainsi que la relation entre l'intensité collectée et la puissance incidente.

III. 1. 1. Preuve de concept

La nouveauté du dispositif expérimental présenté précédemment est sa capacité à détecter la génération de trois harmoniques différents à partir d'une nanoparticule unique. Les mesures couplées de SHG et THG avaient déjà été réalisées au laboratoire à 800 nm d'excitation [Schmidt 16] mais nous présentons ici la première image de génération du quatrième harmonique d'une nanoparticule unique de BFO (Figure 3.6). Cette image a été réalisée avec une résolution spatiale importante et a demandé plusieurs heures d'intégration. Pour des raisons de temps, les images suivantes seront présentées avec des résolutions plus faibles.

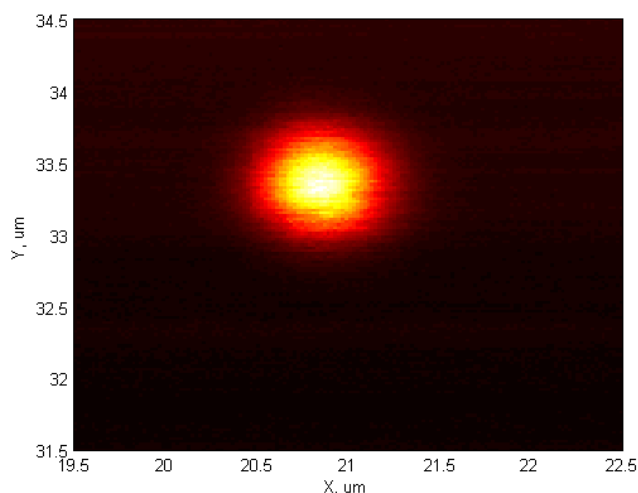


Figure 3.6 : Image de génération de quatrième harmonique en haute résolution d'une nanoparticule unique de BiFeO_3 .

Nous présentons sur la Figure 3.7 l'exemple d'une série d'images des harmoniques 2, 3 et 4 obtenues successivement. Les images ont été réalisées sur la même particule mais en changeant les filtres interférentiels pour la détection de l'harmonique souhaité. Les couleurs sont choisies pour représenter la couleur réelle de l'émission harmonique, à savoir rouge pour la SHG (780 nm), vert pour la THG (520 nm), et violet pour la FHG (390 nm). De plus, les tracés en pointillés correspondent au profil gaussien d'intensité de chaque harmonique. Pour une nanoparticule dont la taille est plus petite que la limite de diffraction du dispositif, nous observons directement la fonction d'étalement (ou PSF pour *Point Spread Function*) du système. A partir de ces données, nous avons extrait la largeur à mi-hauteur de cette PSF (ou FWHM pour *Full Width at Half Maximum*) de chaque harmonique afin de les comparer.

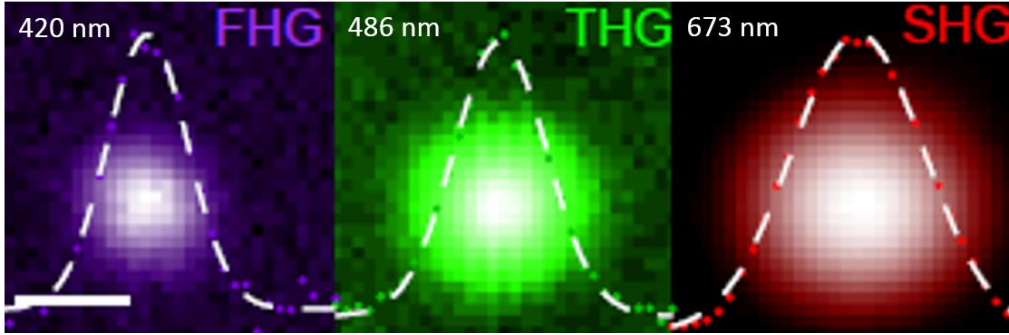


Figure 3.7 : Images prises à différents harmoniques d'une HNP unique de BFO. La barre d'échelle correspond à 1 μm [Riporto 18]. La FWHM de la PSF expérimentale est donnée dans le coin supérieur gauche.

III. 1. 2. Etude de la largeur à mi-hauteur de la PSF des harmoniques générés

Nous avons trouvé une largeur à mi-hauteur de la PSF de 673 nm pour la SHG, de 486 nm pour la THG et enfin de 420 nm pour la FHG. La taille de la PSF diminue lorsque l'ordre augmente, ce qui est attendu pour un objet de taille plus petite que la limite de diffraction. Nous discuterons de ce point dans la partie suivante et nous allons dans un premier temps comparer les valeurs expérimentales avec les calculs théoriques.

La largeur à mi-hauteur de la PSF d'un système d'imagerie parfait est déterminée à partir de la longueur d'onde d'excitation (λ) et de l'ouverture numérique (O.N.) de l'objectif telle que [Wilson 11] :

$$FWHM_{PSF}^{(1)} = 0,51 \frac{\lambda}{O.N} \quad (3.4)$$

Pour la SHG, on peut utiliser le calcul donné pour la fluorescence à deux photons par [Zipfel 03] :

$$FWHM_{PSF}^{(2)} = 2\sqrt{\ln 2} \frac{0,325\lambda}{\sqrt{2} \cdot O \cdot N^{0,91}} \quad (3.5)$$

En appliquant ces formules, nous trouvons $FWHM_{PSF}^{(1)} = 612$ nm et à l'ordre 2, $FWHM_{PSF}^{(2)} = 391$ nm. Comme discuté par la suite, cette dernière valeur est assez éloignée de notre mesure expérimentale. Cela peut aisément s'expliquer par l'utilisation d'un objectif à immersion de forte ouverture numérique, optimisé pour une excitation dans la région du Visible et non à 1560 nm. Par exemple, nous avons mesuré une réduction de 75 % de l'énergie d'excitation du laser après transmission à travers l'objectif montrant ainsi la faible compatibilité de cet objectif pour la longueur d'onde incidente.

Il est par ailleurs possible de comparer les PSF obtenues pour chaque harmonique. En effet, le FWHM de la PSF décroît en $1/\sqrt{n}$ avec n, l'ordre non linéaire [Zipfel 03] :

$$FWHM_{PSF}^{(1)} = \sqrt{n} \cdot FWHM_{PSF}^{(n)} \quad (3.6)$$

Les calculs réalisés sont reportés dans le Tableau 3.1. Ainsi, nous trouvons la largeur de la PSF linéaire à ~840 nm à partir des FWHM obtenues pour la 3^e et la 4^e harmonique, ce qui est cohérent. A partir de la FWHM obtenue sur le signal SHG, on trouve une valeur légèrement supérieure de 952 nm. Cela peut provenir du fait que le signal SHG a été collecté en épi-détection à l'aide du compteur de photon H7421-50 tandis que les deux autres harmoniques ont été détectées en transmission à l'aide du tube photomultiplicateur H7732-01. La différence observée pourrait être attribuée à une non-linéarité du compteur de photon dans ce régime d'intensité mesurée.

Ordre non linéaire (n)	$FWHM_{mesurée}^{(n)}$ (nm)	$FWHM_{calculée}^{(1)}$ (nm)
2	673	952
3	486	842
4	420	840

Tableau 3.1 : Largeurs à mi-hauteur des PSF aux différents ordres non linéaires et largeur de la PSF linéaire déduite par le calcul.

Il est également possible d'estimer l'ouverture numérique réelle du dispositif à partir des valeurs de largeurs à mi-hauteur linéaires calculées et non linéaires mesurées à l'aide des équations (3.4) et (3.5). L'ouverture numérique est alors évaluée à ~0,92. La différence constatée entre l'ouverture numérique

estimée et théorique (1,3) provient de l'utilisation d'optiques non optimisées pour toutes les longueurs d'onde d'intérêt empêchant ainsi l'exploitation complète de l'objectif utilisé.

L'analyse de la fonction d'étalement aux différentes harmoniques confirme l'association des signaux détectés aux différents ordres non linéaires. Une mesure de la dimension de la nanoparticule harmonique (100 nm par DLS) est de toute façon hors de portée du fait de la limite de diffraction, même en considérant un système optique parfait.

III. 1. 4. Etude des spectres d'émission des harmoniques

Nous nous sommes ensuite intéressés aux spectres d'émission pour confirmer les différents harmoniques. Les spectres obtenus sont normalisés et présentés sur la Figure 3.8. Nous observons bien des pics centrés sur les longueurs d'onde correspondants aux harmoniques attendus.

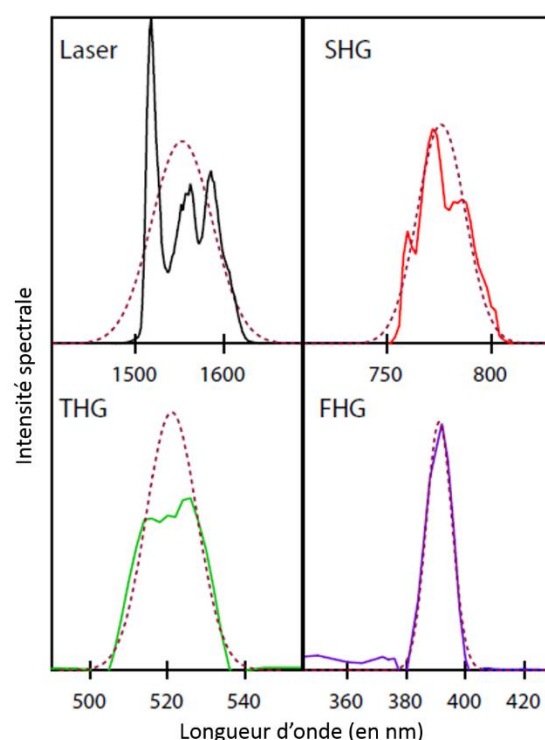


Figure 3.8 : Spectres d'émission normalisés du laser et des différents harmoniques (lignes continues) ajustés par une loi Gaussienne (lignes pointillées) [Riporto 18].

La structuration du spectre SHG et THG peut s'expliquer par la forme également structurée du spectre d'émission du laser (Figure 3.8). La largeur spectrale d'émission du laser est supérieure à celle fournie

par le constructeur (± 20 nm). Cet élargissement et la structuration observée peuvent être expliqués par l'utilisation de la fibre et de l'élargisseur de faisceau.

L'ensemble des spectres a été ajusté par une gaussienne la plus large possible (sans tenir compte de la structuration), afin de pouvoir extraire les largeurs à mi-hauteur (Tableau 3.2). Ehmke et al. ont montré que la largeur spectrale à l'ordre n des harmoniques peut être calculée à partir de la largeur d'émission du laser [Ehmke 15] :

$$FWHM^{(n)} = \frac{1}{n\sqrt{n}} \cdot FWHM^{(1)} \quad (3.2)$$

Les valeurs de FWHM à l'ordre 1 déduites de la largeur de chaque harmonique sont données dans le Tableau 3.2.

Ordre (n)	$FWHM_{mesurée}^{(n)}$ (nm)	$FWHM_{calculée}^{(1)}$ (nm)	Erreur (%)
1	81	81	
2	27	76,4	5,8
3	15,5	80,5	0,6
4	10	80	1,2

Tableau 3.2 : Largeurs à mi-hauteur du spectre d'émission du laser et déduites de celle des différents harmoniques. Les FWHM d'ordre 1 de la deuxième colonne sont calculées à partir des valeurs aux différents ordres non linéaires. Une erreur inférieure à 6% est observée sur les estimations.

Nous observons que la relation précédente est bien respectée. Cela démontre une conversion complète de l'ensemble du spectre fondamental en fréquences harmoniques. Pour confirmer, nous avons déterminé la longueur de cohérence du BFO pour chaque harmonique à partir des constantes optiques du matériau, données par [Kumar 08], en incluant les effets de la phase de Gouy et en considérant la forte ouverture numérique de l'excitation. L'équation correspondante s'écrit :

$$l_c^{(n)} = \frac{\pi}{k(n\omega) - nk(\omega) - n\Delta k_G} \quad (3.2)$$

Avec n l'ordre non linéaire et Δk_G le vecteur d'onde correspondant au décalage de la phase de Gouy. La valeur numérique de Δk_G est estimée à $-0,5\pi/\lambda$ pour un objectif d'ouverture numérique de 1,4 [Cheng 02]. Les longueurs de cohérence obtenues correspondent respectivement à 1 μm pour n = 2, 0,325 μm pour n = 3 et 0,23 μm pour n = 4. Ces valeurs sont plus grandes que la taille moyenne des particules de BFO étudiées et estimée à environ 100 nm. Ainsi, l'absence d'interférences destructives

dans le volume de la particule est confirmée ainsi que la conversion totale du spectre incident pour chaque harmonique.

III. 1. 5. Etude de la dépendance en puissance de l'intensité des harmoniques

La relation entre l'intensité des harmoniques générées et l'intensité du faisceau fondamental au foyer de l'objectif a aussi été étudiée, pour confirmer la détection de phénomènes d'ordre 2, 3 et 4 (Figure 3.9). Les courbes sont normalisées pour une intensité incidente maximale à 440 GW/cm². Les points expérimentaux sont ajustés par une loi proportionnelle à $I^{(n)}$ avec n laissé libre dans un premier temps, donnant les valeurs entre parenthèses sur la Figure 3.9. Les courbes en traits pleins correspondent au même ajustement mais en fixant n à 2, 3 ou 4 en fonction de l'ordre non linéaire considéré. L'écart entre la théorie et les valeurs expérimentales est inférieure à 10% confirmant la détection simultanée des trois harmoniques sur une nanoparticule unique à partir du même dispositif expérimental.

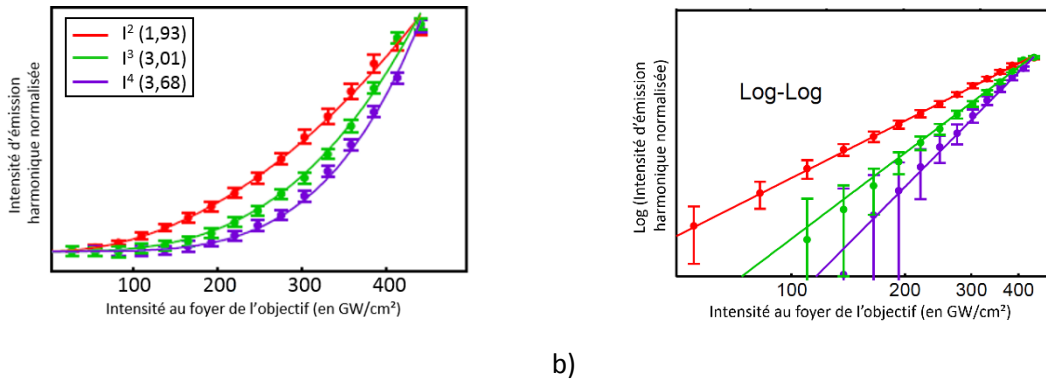


Figure 3.9 : (a) Dépendance normalisée, par rapport à l'intensité au foyer de l'objectif, des trois harmoniques détectés. Les points expérimentaux sont ajustés à partir d'une loi en I^n avec n laissé libre (entre parenthèses) et n fixé à l'ordre non linéaire correspondant ($n = 2, 3$ et 4) pour la SHG, THG et FHG (lignes continues). (b) Le logarithme des intensités d'émission est tracé en fonction de l'intensité au foyer de l'objectif.

III. 2. Mesures résolues en polarisation et ratios d'intensité

III. 2. 1. Mesures SHG, THG et FHG résolues en polarisation

Après avoir démontré la détection d'un signal de quatrième harmonique sur une nanoparticule unique, nous avons cherché à étudier la réponse en polarisation pour les trois ordres non linéaires détectables

avec le dispositif. Lors de cette série de mesures, la polarisation linéaire incidente est orientée par la lame $\lambda/2$ et aucun analyseur n'est placé en détection.

Les intensités harmoniques résolues en polarisation sont données sur la Figure 3.10 pour deux nanoparticules uniques isolées et notées HNP1 et HNP2. L'analyse de ces réponses permet usuellement d'obtenir des informations sur les éléments du tenseur non linéaire $\chi^{(n)}$ et également de déterminer l'orientation du cristal dans l'espace [Brasselet 04 & Bonacina 07 & Knabe 12]. Toutefois, ce type d'analyse n'a pas ici été effectuée car l'étude SHG et THG en polarisation de nanoparticules de BFO a déjà été traitée dans des travaux précédents [Schmidt 16]. De plus, l'analyse pour la FHG devient très compliquée du fait de la présence de plusieurs éléments indépendants dans le tenseur d'ordre 5 et en sachant que les tenseurs d'ordre 3 et 4 à disposition ont été déterminés pour une excitation à 1064 nm. Enfin, l'orientation des lobes peut être influencée par l'ellipticité de la polarisation incidente induite par le miroir dichroïque [Schön 08], ce que nous n'avons pas vérifié.

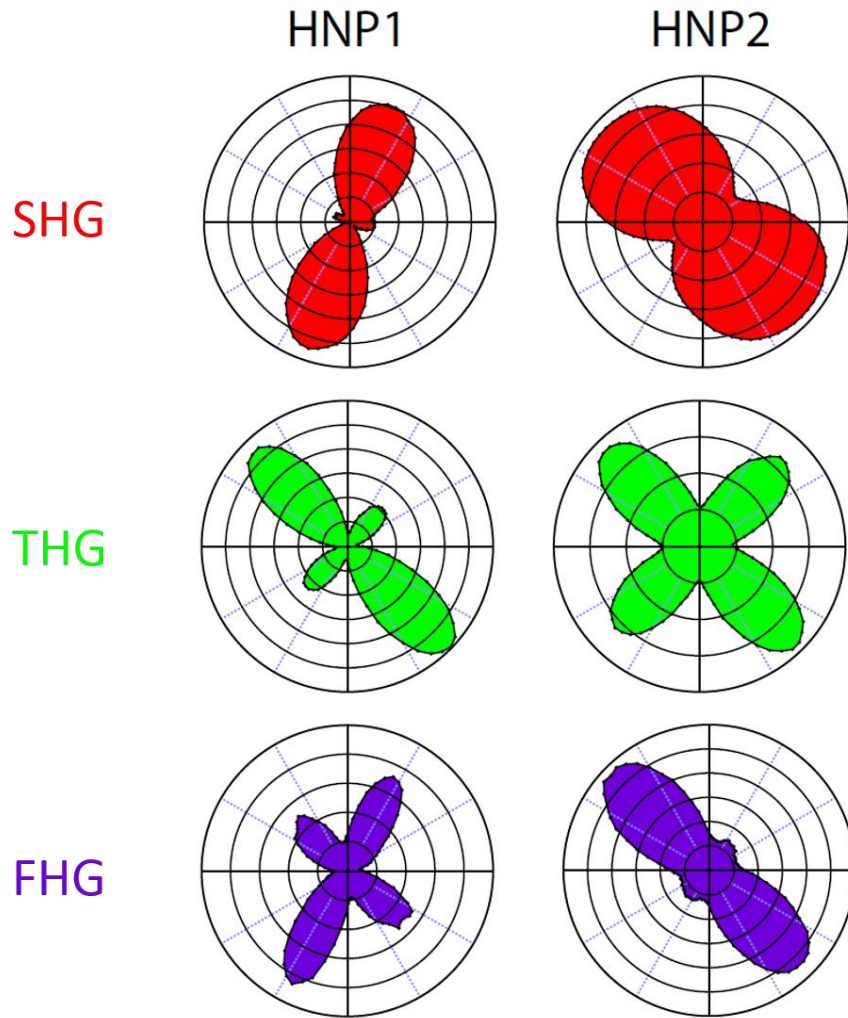


Figure 3.10 : Graphes d'émission résolues en polarisation aux différents ordres harmoniques de deux HNPs isolées de BFO.

Il est cependant possible d'observer des réponses différentes entre les 2 HNPs liées à leur orientation sur le substrat. Pour une même particule, les réponses des différents harmoniques sont différentes ce qui offre la possibilité de moduler les ratios d'intensité harmonique grâce la polarisation incidente.

III. 2. 2. Mesure de l'intensité relative des trois harmoniques

Au cours de nos mesures, nous avons constaté une très forte intensité pour les signaux de THG en comparaison des deux autres harmoniques sondés. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le signal de THG est visible à l'œil nu sur un agrégat micrométrique. Dès lors, nous avons souhaité quantifier les amplitudes relatives des différents harmoniques pour une longueur d'onde d'excitation dans l'infrarouge. N'ayant pas à disposition un détecteur sensible sur toute la gamme de longueur

d'onde d'intérêt, nous avons utilisé deux détecteurs, l'un pour les mesures d'intensité SHG et THG et un autre pour la détection de la THG et de la FHG. En prenant en compte la réponse des optiques et des détecteurs, nous avons obtenu un rapport moyen SHG/THG de $1,5 \cdot 10^{-3}$ et un rapport moyen FHG/THG de $1,7 \cdot 10^{-4}$. Il faut noter que l'incertitude est assez importante car les rapports ont été obtenus à partir de la moyenne sur 10 mesures réalisées sur des nanoparticules orientées aléatoirement (Figure 3.11) mais cela confirme la forte émission de THG en comparaison des deux autres harmoniques.

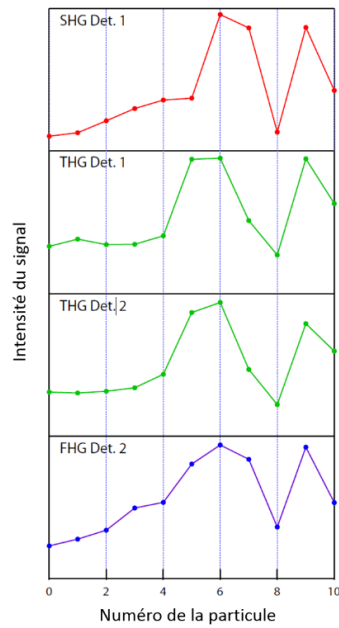


Figure 3.11 : Signaux détectés en transmission aux différents harmoniques générés par 10 HNPs distinctes déposées sur un substrat de microscopie. La SHG a été mesurée avec le détecteur d'Aurea Technology (détecteur 1) et la FHG avec le PM Hamamatsu (détecteur 2). La THG a été détectée avec les deux.

Cela est assez cohérent avec les mesures présentées dans le chapitre 2. En effet, le rapport SHS/THS à 1064 nm déterminé sur les particules de BFO était de 0,8 pour une intensité incidente de $I_\omega = 2,5 \text{ GW/cm}^2$. Sachant que le rapport SHG/THG est inversement proportionnel à I_ω , le rapport estimée pour une intensité de 590 GW/cm^2 est alors de $\sim 3,4 \cdot 10^{-3}$, ce qui est de l'ordre de grandeur de la valeur obtenue expérimentalement en microscopie.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de détecter des signaux de quatrième harmonique sur une nanoparticule unique de BiFeO_3 déposée sur substrat par microscopie multiphotonique. Nous avons apporté des preuves expérimentales indépendantes, par l'étude comparée sur les trois premières harmoniques (i) de l'évolution de la fonction d'étalement, (ii) de la largeur spectrale de différents ordres et (iii) de la dépendance en puissance de chaque ordre. Ces travaux ouvrent la porte à l'utilisation des trois signaux harmoniques en imagerie médicale en utilisant un protocole basé sur la co-localisation pour augmenter la sélectivité optique.

D'autre part, l'originalité de notre démarche repose également sur l'utilisation d'un laser Telecom. La SHG est observée à 780 nm soit dans la 1^{ère} fenêtre biologique dans laquelle l'eau absorbe peu et les tissus diffusent moins. En pratique, la profondeur d'imagerie sera toutefois augmentée si l'excitation est décalée dans la 3^e fenêtre de transparence.

Par ailleurs, les premières réponses résolues en polarisation des trois harmoniques ont été présentées. Ces réponses continuent d'être étudiées au laboratoire même si leur interprétation est délicate. En perspective et d'un point de vue plus fondamental, l'étude des signaux harmoniques supérieurs a débuté avec la détection de la génération de la cinquième harmonique d'agglomérats de nanoparticules de BFO, mais également d'autres matériaux comme le KNbO_3 et le LiNbO_3 .

Bibliographie Chapitre 3

- [Bonacina 07] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez and J.P. Wolf, "Polar Fe(IO₃)₃ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 87, no. 3, pp. 399–403, May 2007.
- [Bonacina 13] L. Bonacina, "Nonlinear nanomedicine: Harmonic nanoparticles toward targeted diagnosis and therapy," *Mol. Pharm.*, vol. 10, no. 3, pp. 783–792, Mar. 2013.
- [Brasselet 04] S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert and A. Ibanez, "In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 20, p. 207401, May 2004.
- [Cheng 02] J.-X. Cheng and X. S. Xie, "Green's function formulation for third-harmonic generation microscopy," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, no. 7, p. 1604, Jul. 2002.
- [Dubreil 17] L. Dubreil, I. Leroux, M. Ledevin, C. Schleder, L. Lagalice, C. Lovo, R. Fleurisson, S. Passemard, V. Kilin, S. Gerber-Lemaire, M.A. Colle, L. Bonacina and K. Rouger, "Multi-harmonic Imaging in the Second Near-Infrared Window of Nanoparticle-Labeled Stem Cells as a Monitoring Tool in Tissue Depth," *ACS Nano*, vol. 11, no. 7, pp. 6672–6681, Jul. 2017.
- [Ehmke 15] T. Ehmke, A. Knebl, S. Reiss, I. R. Fischinger, T. G. Seiler, O. Stachs et A. Heisterkamp. *Spectral behavior of second harmonic signals from organic and nonorganic materials in multiphoton microscopy*. AIP Advances, 5, 084903, 2015.
- [Joulaud 13] C. Joulaud, Y. Mugnier, G. Djanta, M. Dubled, J. C. Marty, C. Galez, J. P. Wolf, L. Bonacina and R. Le Dantec, "Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by Hyper Rayleigh Scattering," *J. Nanobiotechnology*, vol. 11 Suppl 1, no. Suppl 1, p. S8, 2013.
- [Knabe 12] B. Knabe, K. Buse, W. Assenmacher, and W. Mader, "Spontaneous polarization in ultrasmall lithium niobate nanocrystals revealed by second harmonic generation," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 19, p. 195428, Nov. 2012.
- [Kumar 08] A. Kumar, R. C. Rai, N. J. Podraza, S. Denev, M. Ramirez, Y.-H. Chu, L. W. Martin, J. Ihlefeld, T. Heeg and J. Schubert, "Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 12, p. 121915, Mar. 2008.
- [Kuzyk 98] M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials*. Marcel Dekker, 1998.

[Riporto 18] J. Riporto, A. Demierre, V. Kilin, T. Balciunas, C. Schmidt, G. Campargue, M. Urbain, A. Baltuska, R. Le Dantec, J. P. Wolf, Y. Mugnier and L. Bonacina, "Bismuth ferrite dielectric nanoparticles excited at telecom wavelengths as multicolor sources by second, third, and fourth harmonic generation," *Nanoscale*, vol. 10, no. 17, pp. 8146–8152, May 2018.

[Rogov 15] A. Rogov, M. Irondelle, F. Ramos Gomes, J. Bode, D. Staedler, S. Passemard, S. Courvoisier, Y. Yamamoto, F. Waharte, D. Ciepielewski, P. Rideau, S. Gerber-Lemaire, F. Alves, J. Salamero, L. Bonacina and J. P. Wolf, "Simultaneous Multiharmonic Imaging of Nanoparticles in Tissues for Increased Selectivity," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 10, pp. 1416–1422, Oct. 2015.

[Schmidt 16] C. Schmidt, J. Riporto, A. Uldry, A. Rogov, Y. Mugnier, R. Le Dantec, J. P. Wolf and L. Bonacina, "Multi-Order Investigation of the Nonlinear Susceptibility Tensors of Individual Nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 25415, Jul. 2016.

[Schön 08] P. Schön, F. Munhoz, A. Gasecka, S. Brustlein, and S. Brasselet, "Polarization distortion effects in polarimetric two-photon microscopy," *Opt. Express*, vol. 16, no. 25, p. 20891, Dec. 2008.

[Wilson 11] T. Wilson, "Resolution and optical sectioning in the confocal microscope," *Journal of Microscopy*, vol. 244, no. 2. Wiley/Blackwell (10.1111), pp. 113–121, 01-Nov-2011.

[Zipfel 03] W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb, "Nonlinear magic: Multiphoton microscopy in the biosciences," *Nature Biotechnology*, vol. 21, no. 11. Nature Publishing Group, pp. 1369–1377, Nov-2003.

Chapitre 4 : Dépendance en longueur d'onde de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de nanoparticules harmoniques

Introduction

La caractérisation de la susceptibilité moyenne non linéaire d'ordre 2 et 3 de nanocristaux a été réalisée à 1064 nm à partir d'une technique de diffusion Hyper-Rayleigh et a été détaillée dans le chapitre 2. Toutefois, nous savons que l'amplitude des signaux harmoniques émis dépend de la présence d'éventuelles résonances propres au matériau. Nous proposons, dans ce chapitre 4, d'étudier la diffusion de second harmonique de suspensions de nanoparticules avec une excitation variable de 700 à 1300 nm permettant ainsi de mesurer la dispersion de la susceptibilité non linéaire sur cette plage de longueur d'onde. Ce type d'étude est un champ de recherche assez récent rendu possible par l'apparition de lasers accordables en longueur d'onde. A ce jour, peu de travaux ont été entrepris sur une large gamme spectrale et on peut citer des mesures HRS réalisées sur différents solvants [Campo 09] et sur des colorants [Campo 10]. Pour les matériaux inorganiques cristallins, les valeurs des coefficients optiques non linéaires n'ont été déterminées qu'à quelques longueurs d'onde discrètes [Alford 01 et Shoji 97]. C'est pourquoi nous proposons une mesure spectrale plus résolue de la dispersion du $\langle \chi^{(2)} \rangle$ de matériaux nanométriques, qui permettra de comparer les différents modèles théoriques développés, analytiques [Fontana 13 et Seres 01] ou par calculs ab initio [Luppi 10].

Dans un premier temps, nous présenterons le nouveau dispositif expérimental mis en place pour cette étude spectroscopique. Nous décrirons, dans un deuxième temps, la méthode utilisée pour mesurer la réponse spectroscopique d'un matériau de manière reproductible par l'utilisation de nanoparticules de Niobate de Lithium comme référence. Et enfin, dans un troisième temps, nous présenterons les résultats obtenus pour deux matériaux étudiés, le BFO et le ZnO.

I. Développement d'un nouveau banc HRS accordable en longueur d'onde

Un dispositif expérimental entièrement nouveau a été développé à la fin de ma deuxième année de thèse. Un financement Contrat de Plan Etat-Région (CPER) a permis l'achat d'un laser femtoseconde accordable en longueur d'onde ainsi qu'un nouveau monochromateur associé à une caméra CCD. Ce nouveau système a soulevé de nouvelles problématiques (aberrations chromatiques, filtrage des signaux parasites et du faisceau fondamental, automatisation...). L'ensemble du dispositif expérimental a été repensé en conséquence et nous allons présenter les différentes améliorations apportées.

I. 1. Mise en place du banc expérimental

Le nouveau dispositif est constitué d'un laser InSight X3 Spectra-Physics accordable en longueur d'onde sur la gamme 680-1300 nm avec une largeur d'impulsion inférieure à 120 fs et une fréquence de répétition de 80 MHz. L'intensité maximale de sortie du laser ainsi que la largeur d'impulsion varient en fonction de la longueur d'onde (Figure 4.1). La puissance moyenne minimale d'émission se trouve aux extrémités de la plage d'émission. Elle reste toutefois supérieure à 500 mW sur l'ensemble de la plage pouvant dépasser les 2,5 W autour de 900 nm. La largeur d'impulsion quant à elle évolue très peu avec la longueur d'onde. Le laser est polarisé horizontalement en sortie. Les caractéristiques spatiales du faisceau suivant la longueur d'onde ont été fournies par le constructeur (Annexe B.1). Le diamètre du laser est de l'ordre de 1 mm.

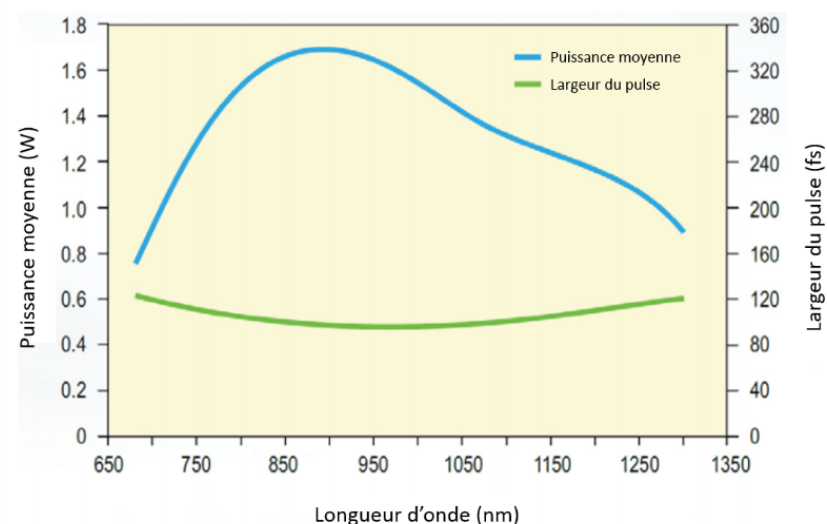


Figure 4.1 : Puissance moyenne et largeur d'impulsion en fonction de la longueur d'onde d'émission du laser Insight X3 de Spectra-Physics (données constructeur).

Un schéma général du dispositif est présenté à la Figure 4.2. Le faisceau est envoyé sur un périscope constitué de deux miroirs afin de le surélever pour correspondre à la hauteur de la fente d'entrée du spectromètre. Le laser est ensuite envoyé à travers une lame demi-onde achromatique Thorlabs 690-1200 nm et un cube polariseur Glan Laser Thorlabs de 10 mm pour contrôler la puissance. Ce contrôle est nécessaire pour assurer une puissance moyenne identique pour chaque longueur d'onde lors d'une mesure spectroscopique. Une lentille NIR Newport de focalisation achromatique ($f=10$ cm), montée sur une platine de translation motorisée, permet d'ajuster la position du point focal à l'intérieur de la cuvette en silice fondue contenant les suspensions. Un filtre passe-haut FELH0700 Thorlabs est également placé sur le trajet du faisceau afin d'éliminer les lumières parasites intrinsèques au laser ainsi que celles créées au passage des différentes optiques.

Les harmoniques générés sont ensuite collectés perpendiculairement à la direction du laser de façon à ne pas aveugler le détecteur. Deux lentilles Thorlabs en silice fondue de focale 5 cm permettent de focaliser le signal diffusé sur la fente d'entrée d'un spectromètre Andor Kymera 193i combiné à une caméra CCD Andor iDus 401. Le spectromètre est constitué de deux réseaux interchangeables comprenant 300 traits/mm soit une résolution de l'ordre du nm sur une largeur spectrale autour de ~ 450 nm. L'un des réseaux est plus efficace autour de 300 nm tandis que l'autre est plutôt centré autour de 500 nm. La caméra CCD est refroidie à une température de -80°C afin de réduire le bruit de fond. La zone active de la caméra est constituée de 1024×127 pixels dont les dimensions sont $26 \times 26 \mu\text{m}$. Un filtre passe-bas est placé devant la fente d'entrée du spectromètre afin de filtrer le faisceau fondamental. Nous verrons par la suite que le choix de ce filtre est important.

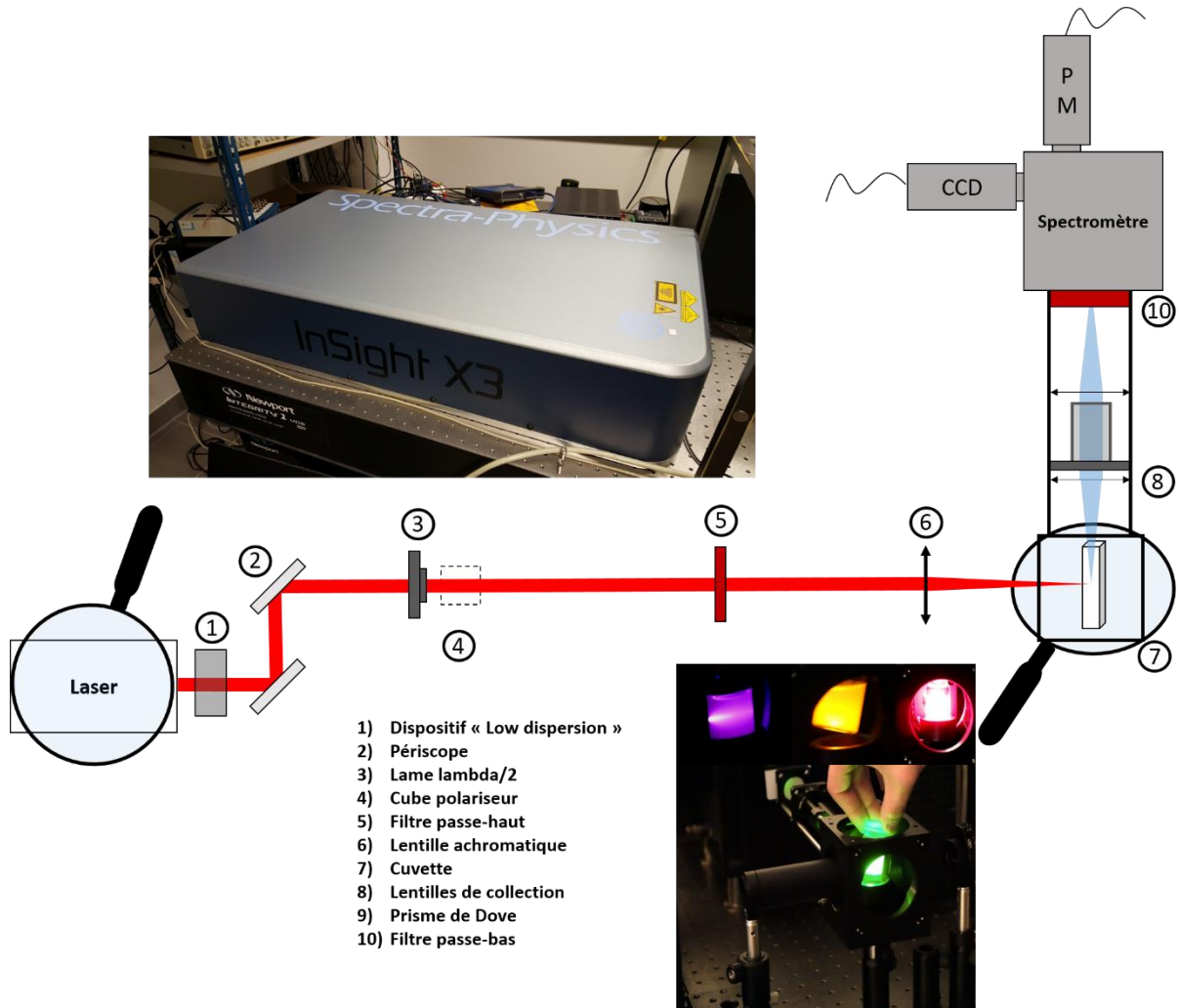


Figure 4.2 : Schéma du nouveau dispositif expérimental de diffusion Hyper-Rayleigh accordable en longueur d'onde constitué d'un laser accordable femtoseconde Insight X3 de Spectra-Physics pour l'excitation et d'un spectromètre Andora Kymera 193i combiné à une caméra CCD Andor iDus 401 pour la détection.

I. 2. Contrôle de la puissance incidente

Dans un premier temps, le laser ne possédant pas de contrôle de puissance, nous avons installé une lame demi-onde montée sur une platine de rotation motorisée suivie d'un cube polariseur (axe passant vertical). Nous avons mesuré à l'aide d'un puissance-mètre les puissances transmises pour différentes orientations de la lame à retard aux différentes longueurs d'onde comprises entre 680 et 1300 nm.

Nous avons vérifié que les courbes suivent bien une loi de Malus (Figure 4.3) du type :

$$I = I_0 \cos^2(\theta) \quad (4.1)$$

où I est l'intensité sortant du polariseur, I_0 l'intensité incidente et θ l'angle entre la polarisation horizontale du laser et l'axe du polariseur.

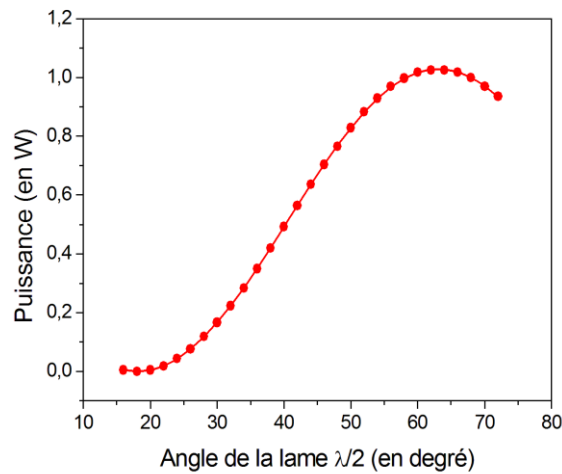


Figure 4.3 : Calibration en puissance du système à 1064 nm par mesures successives de la puissance transmise par le couple lame $\lambda/2$ – polariseur vertical en fonction de l'orientation de la lame demi-onde. La courbe est ajustée par la loi de Malus telle que $y = A.\cos^2(2.x - C) + D$. Le facteur 2 est introduit pour passer de l'angle de la lame demi-onde à l'angle de la polarisation du laser et le paramètre C est inséré afin de prendre en compte l'écart entre l'axe rapide de la lame demi-onde et l'axe 0 de la platine de rotation.

De ces mesures, il est possible d'associer une puissance transmise à un angle donné de la platine de rotation pour chaque longueur d'onde étudiée. Les associations puissance-angle platine pour les longueurs d'onde intermédiaires sont extrapolées à partir des données mesurées avec un pas de 100 nm. Le contrôle de la puissance du laser entre 0 et 1 W est alors automatisé par intégration de ces résultats dans une routine Labview.

I. 3. Dispersion temporelle et pré-compensation

Lorsque le faisceau laser passe à travers des optiques, la durée d'impulsion peut s'élargir et la puissance crête d'excitation être ainsi réduite, ce qui se traduit par une diminution du signal SHS détecté. Pour compenser ces effets, le laser est muni d'un pré-compensateur de dispersion dont la gamme varie également en fonction de la longueur d'onde (Figure 4.4). Pour configurer ce système, la compensation est réglée de façon à augmenter le plus possible le signal SHS détecté. Toutefois, ce système intégré est conçu pour de grandes épaisseurs d'optiques traversées comme un objectif de microscope par exemple et la pré-compensation ne peut être annulée (Figure 4.4).

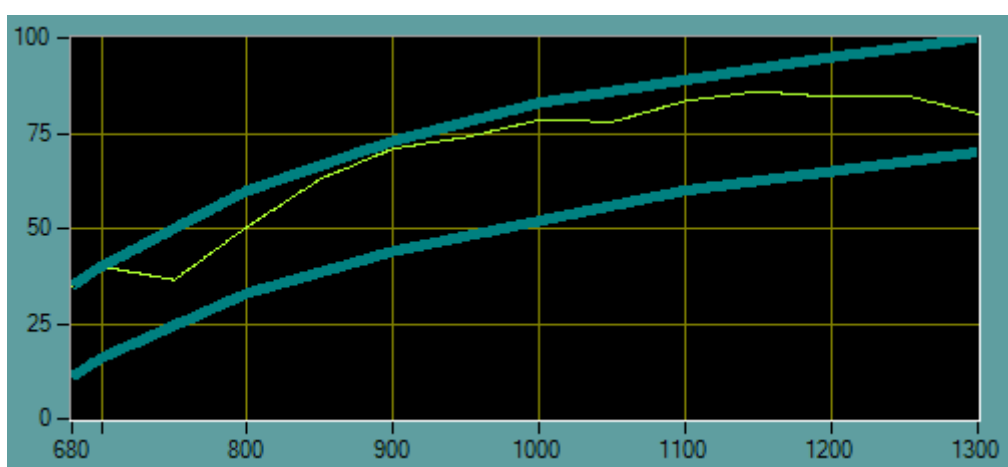


Figure 4.4 : Plage du système de pré-compensation intégré au laser en fonction de la longueur d'onde. L'interface est fournie par le constructeur et la gamme de compensation est prédéfinie et ne peut être ni modifiée ni annulée.

Le nombre d'optique étant limité ici, la pré-compensation induite par le système est trop importante sur une grande partie de la gamme de longueur d'onde réduisant l'amplitude du signal SHS détecté. Pour pallier à cette limite, nous avons utilisé un système « Low dispersion » fourni par Spectra-Physics en sortie de cavité. Ce système est basé sur un prisme de verre long de 10 cm permettant d'allonger la durée temporelle des impulsions. Associée à ce système, la pré-compensation devient efficace pour toutes les longueurs d'onde.

Nous avons pu observer qu'une mauvaise pré-compensation fait chuter le signal détecté d'un facteur 2 à 6 suivant la longueur d'onde (Figure 4.5) d'où l'importance de bien contrôler ce paramètre. La valeur de pré-compensation optimale a été déterminée pour chaque longueur d'onde et intégrée dans le programme de contrôle du dispositif expérimental.

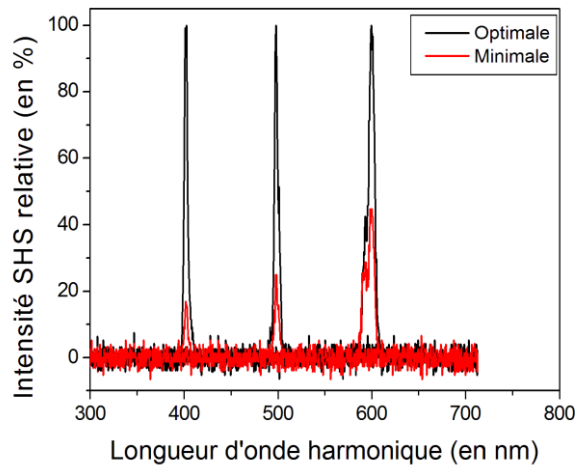


Figure 4.5 : Spectres SHS d'une suspension de nanoparticules de ZnO pour une pré-compensation optimale et minimale à différentes longueurs d'ondes d'excitation, 800 nm, 1000 nm et 1200 nm.

I. 4. Collection du signal

I. 4. 1. Prisme de Dove

Comme discuté dans le chapitre II, un prisme de Dove N-BK7 Thorlabs est placé entre les deux lentilles de collection pour tourner l'image détectée de 90° de façon à coïncider avec l'orientation de la fente d'entrée du spectromètre. Pour tester l'effet du prisme de Dove sur le signal SHS détecté, deux spectres ont été mesurés à différentes longueurs d'onde d'excitation, 800 et 1000nm (Figure 4.6). Le signal SHS diminue entre sa position optimale (45°) et sa position orthogonale (135°). Cette dernière correspond à un effet nul du prisme de Dove, soit une image du pinceau lumineux horizontale en partie coupée par la fente d'entrée verticale du monochromateur. Ainsi, on observe que le prisme de Dove en position optimale permet d'accroître d'un facteur 3 à 5 le signal SHS détecté entre 800 et 1000 nm.

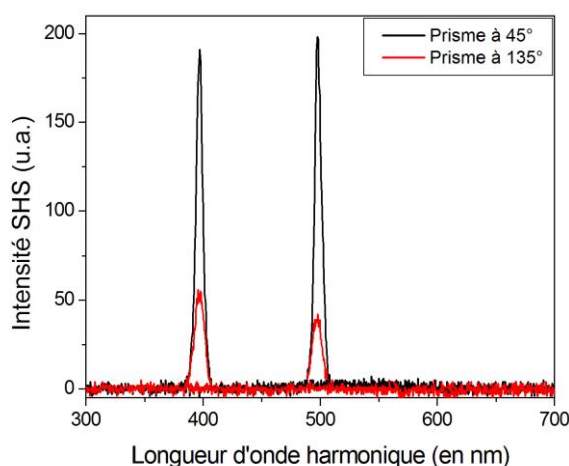


Figure 4.6 : Spectres du signal SHS détecté pour une configuration optimale du prisme de Dove et pour une configuration minimisant le signal SHS à 800 nm et 1000 nm.

I. 4. 2. Spectromètre et filtres

La plage de second harmonique générée à l'aide de ce nouveau laser s'étend de 340 nm à 650 nm. Il est important de s'assurer de la bonne efficacité de transmission des optiques et surtout du filtre passe-bas, indispensable pour éliminer le faisceau fondamental. Cependant, il est difficile de couvrir efficacement une bande aussi large s'étendant jusqu'à l'ultraviolet. En pratique, nous avons utilisé deux filtres en fonction de la gamme de longueur d'onde détectée :

- soit un filtre interférentiel haute performance FESH0700 fourni par Thorlabs utilisé pour sa forte transmission (>95%) entre 395 et 700 nm. Toutefois, sa transmittance chute rapidement en dessous de 395 nm pour atteindre 3% à 388 nm empêchant une détection dans l'UV.
- soit un (ou deux) filtre coloré passe-bande FGB37 du même fournisseur. Il transmet 60% du signal à 340 nm mais sa transmittance n'est que de 13% à 650 nm. La densité optique du filtre FGB37 étant faible autour de 700nm, il est difficile de filtrer le laser d'excitation pour cette plage de longueurs d'onde et on observe un fond continu qui empêche les mesures. La superposition de deux filtres FGB37 permet de s'affranchir de ce problème à moindre coût mais en réduisant l'efficacité de détection globale du dispositif. Le détecteur étant refroidi, on peut alors simplement augmenter le temps d'acquisition pour compenser la diminution du signal.

I. 4. 3. Réponse instrumentale

Nous avons cherché à estimer l'efficacité de collection du dispositif expérimental en fonction de la longueur d'onde. Cela comprend la transmission des optiques aux longueurs d'onde étudiées (lentilles, prisme de Dove, réseau, miroirs et filtres) ainsi que l'efficacité quantique de la caméra CCD. Cela nous permet de choisir les bons éléments en fonction de la plage de mesure envisagée. Plusieurs réponses instrumentales ont été déterminées à partir des valeurs théoriques fournies par les différents constructeurs, en fonction des deux filtres passe-bandes utilisés (FGB37 et FESH0700) en amont du spectromètre et du réseau utilisé (centré sur 300 ou 500 nm).

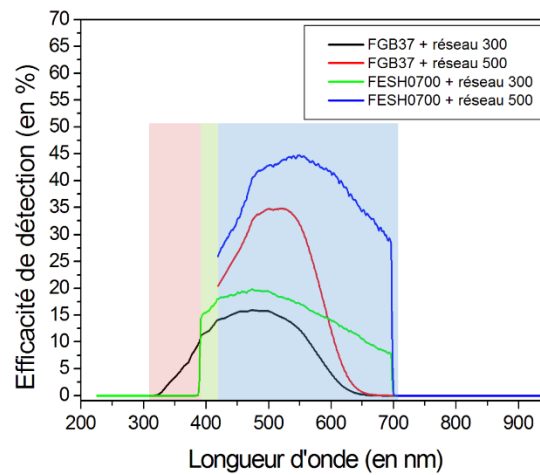


Figure 4.7 : Efficacité de détection selon les différentes configurations expérimentales possibles et mise en évidence des paramètres optimaux en fonction de la longueur d'onde étudiée. La réponse associée au filtre FGB37 a été obtenue en considérant deux filtres en série. La coupure observée à 420 nm avec le réseau à 500 nm provient du fait que les données ne sont pas fournies pour des longueurs d'onde plus basses.

Dans l'intervalle 420-700 nm, le filtre FESH0700 associé au réseau blazé à 500 nm fournit les meilleures conditions de détection. De même, l'association des deux filtres FGB37 et du réseau à 300 nm est optimale entre 310 et 400 nm. Entre 400 et 420 nm, le filtre FESH0700 couplé avec le réseau 300 nm peut être utilisé. Toutefois, l'efficacité sur cette intervalle de la configuration précédente étant proche, nous utiliserons dans l'intervalle 310-420 nm deux filtres FGB37 pour plus de simplicité. Ainsi, deux intervalles de mesures sont distingués, le premier entre 310 et 420 et le deuxième entre 420 et 700 nm.

I. 5. Automatisation du dispositif

Le dispositif expérimental a été automatisé à l'aide du logiciel Labview. Ainsi, nous pouvons contrôler :

- la puissance incidente via la lame demi-onde associée au cube polariseur comme déjà discuté
- la longueur d'onde du laser et le paramètre de pré-compensation
- le déplacement de la platine de translation de la lentille d'excitation
- le spectromètre avec le choix du réseau et les paramètres d'acquisition de la caméra (principalement le temps d'acquisition).

A partir de cela, il est possible de faire l'acquisition des spectres pour en déduire :

- l'intensité détectée en fonction de la puissance d'excitation pour vérifier par exemple que la SHS varie de manière quadratique avec P_{ω} .
- l'intensité détectée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Lors de ces mesures, la puissance est fixée à une valeur constante et le paramètre de pré-compensation est optimisé pour chaque longueur d'onde.
- l'intensité détectée en fonction de la position du point focal.

Typiquement, la caméra CCD capte des rayonnements cosmiques avec une probabilité suffisamment importante pour observer un ou plusieurs pics non reproductibles sur un spectre. Le nombre de pics apparaissant sur un spectre augmente avec un temps d'acquisition long. Pour éliminer ces pics, il est possible de réduire le temps d'acquisition à moins d'une minute. Pour des mesures plus longues, ce qui est majoritairement le cas, les pics dus aux rayons cosmiques sont éliminés par un traitement post-mesure automatique créé sous Matlab.

II. Calibration et protocole de mesures du $\langle \chi^{(2)} \rangle$

Jusqu'à présent, nos mesures HRS ont été réalisées à 1064 nm avec une solution de pNA comme référence. Cette méthode n'est plus adaptée à l'étude spectrale de la réponse d'ordre 2 du fait du manque d'information sur les propriétés du pNA à d'autres longueurs d'onde. La nouvelle problématique est donc : comment calibrer les mesures de $\langle \chi^{(2)} \rangle$? Dans la littérature, deux grandes méthodes sont proposées.

D'une part, il est possible d'utiliser la réponse instrumentale du dispositif pour corriger l'intensité mesurée en fonction de la longueur d'onde. C'est une méthode largement appliquée, notamment pour les mesures réalisées en microscopie [Zieliński 11]. Cependant, les réponses de chacun des composants du système sont difficiles à quantifier et les données fournies par les constructeurs, pas forcément

précises, sont souvent utilisées. Par ailleurs, s'il est possible de déterminer l'efficacité de collection de notre système expérimental, il est beaucoup plus difficile de caractériser les variations de l'intensité incidente I_0 avec la longueur d'onde. Nous verrons dans la suite que malgré toutes les précautions, ces variations existent.

L'autre méthode est d'utiliser un échantillon de référence connu sur toute la plage de longueurs d'onde étudiée. C'est ce que propose Campo et al [Campo 09] sur un dispositif HRS excité sur une plage de 600 à 1800nm. Le chloroforme est dans cette étude utilisé comme référence et l'hyperpolarisabilité de différents solvants est déterminé par comparaison. Avec cette démarche, la correction de la réponse spectrale de l'ensemble des paramètres expérimentaux est réalisée de manière beaucoup plus reproductible.

Dans cette partie, nous allons commencer par utiliser la première démarche et étudier ses limites. Puis, nous présenterons quelques problèmes potentiels comme les aberrations chromatiques, la nature des suspensions étudiées ainsi que les phénomènes d'auto-focalisation du faisceau. Enfin, nous présenterons le protocole de calibration proposé basé sur des échantillons de référence de LiNbO_3 .

II. 1. Utilisation de la réponse instrumentale

Nous avons réalisé une série de mesures en fonction de la longueur d'onde d'excitation sur une suspension de nanoparticules de LiNbO_3 (LN). Nous verrons par la suite que la valeur $\langle \chi_{LN}^{(2)} \rangle$ ne varie que très peu sur la plage de longueur d'onde considérée. Pour chaque longueur d'onde, la puissance incidente était constante, la pré-compensation optimisée et l'intensité de SHS a été déterminée. Le signal SHS est au premier ordre proportionnel à $I_{2\omega} \propto (\lambda_{2\omega}^{-4}) \langle (\chi_{LN}^{(2)})^2 \rangle$ (cf éq. 2.9). Nous avons ensuite tracé $(I_{2\omega})^{1/2}$, corrigée par la réponse instrumentale et par le terme de diffusion $\lambda_{2\omega}^{-4}$, qui est donc proportionnelle à $\langle \chi_{LN}^{(2)} \rangle$ (Figure 4.8). La réponse obtenue est relativement plate sur l'intervalle 750-1250 nm, comme attendu pour le LN. Ainsi, avec ces mesures, nous validons la réponse instrumentale calculée ce qui nous semblait important sur ce nouveau banc de mesure.

Nous observons cependant de légères fluctuations peut-être dues à certains effets difficilement quantifiables comme par exemple l'efficacité de la rotation de l'image induite par le prisme de Dove en fonction de la longueur d'onde. Le nombre de paramètres de ce dispositif est conséquent et il est difficile de tous les estimer voire de tous les identifier.

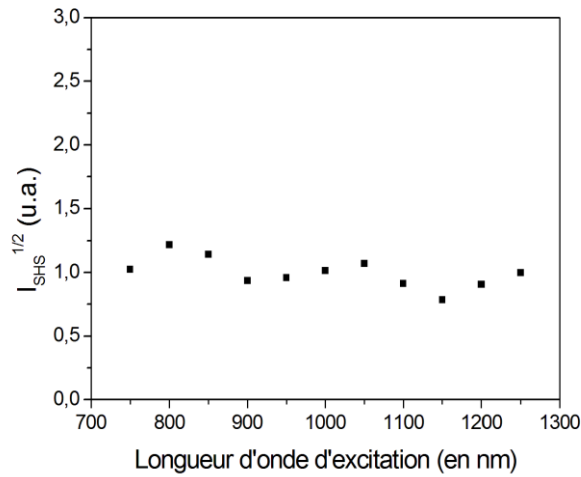


Figure 4.8 : Dépendance en longueur d'onde de la racine carrée de l'intensité SHS de nanoparticules de LN en suspension corrigée par les efficacités de transmission et de collection des différents éléments du dispositif expérimental HRS. La dépendance en λ^{-4} de la diffusion de la lumière par les particules est également corrigée.

II. 2. Aberrations chromatiques, nature de l'échantillon étudié et effets d'auto-focalisation

II. 2. 1. Effets chromatiques

Un point critique de notre dispositif est lié aux aberrations chromatiques du fait de la grande accordabilité en longueur d'onde du laser. La lentille d'excitation étant un paramètre clé du système, nous avons utilisé une lentille achromatique NIR Newport. Nous avons vérifié expérimentalement la validité de cette lentille. Ainsi, des mesures de la position optimale du point focal ont été réalisées en déplaçant la lentille (fixée sur une platine de translation motorisée) suivant la direction de propagation du laser notée Z. L'intensité SHS est ainsi collectée pour chaque position et pour plusieurs longueurs d'onde (Figure 4.9a). Les courbes ont été normalisées à 1 pour la position correspondant au maximum d'intensité collectée. La position optimale du point focal reste stable avec la longueur d'onde.

II.2.2. Effet de la nature de l'échantillon

Par la suite, nous avons étudié la stabilité de la position optimale du point focal avec la nature de l'échantillon étudié. Nous avons effectué cette mesure sur trois échantillons différents de nanoparticules à une longueur d'onde fixe. On observe que la position du point focal pour laquelle le maximum de SHG est détectée évolue très peu d'un échantillon à l'autre (Figure 4.9b). Cela nous permet d'être confiant quant à la possibilité de comparer les signaux SHS de deux échantillons différents dans les mêmes conditions de mesure. Il est toutefois à noter que les trois échantillons étudiés sont dispersés dans l'éthanol et que nous n'avons pas testé l'effet d'un autre solvant sur cette position optimale.

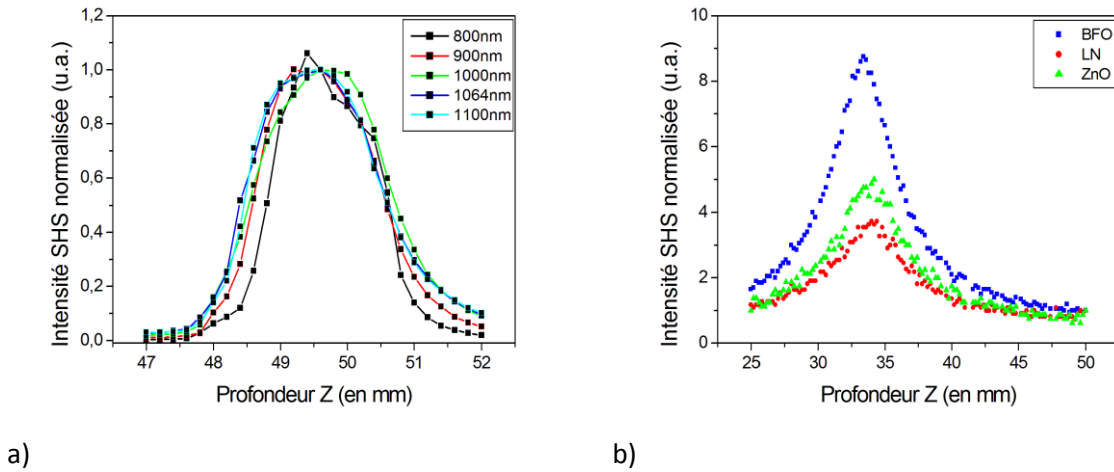


Figure 4.9 : (a) Intensité SHS mesurée en fonction de la position en Z du point focal du laser pour différentes longueurs d'onde dans le cas de suspensions de nanoparticules de BFO. (b) Intensité SHS mesurée en fonction de la position en Z du point focal du laser pour des suspensions de nanoparticules de BFO, LN et ZnO et une longueur d'onde fixée à 1064 nm.

II. 2. 3. Loi en puissance - Effet d'auto-défocalisation

Nous avons mesuré l'intensité des signaux SHS collectés en fonction de la puissance incidente. Après ajustement par une loi de la forme $y = A \cdot x^n + B$, le facteur n est théoriquement égal à 2 pour un processus non linéaire quadratique tel que la SHS. Pourtant, la dépendance du signal SHS en fonction de la puissance s'écarte de ce comportement quadratique. A la position optimale Z du point focal, on trouve $n = 1,51$ (Figure 4.10a).

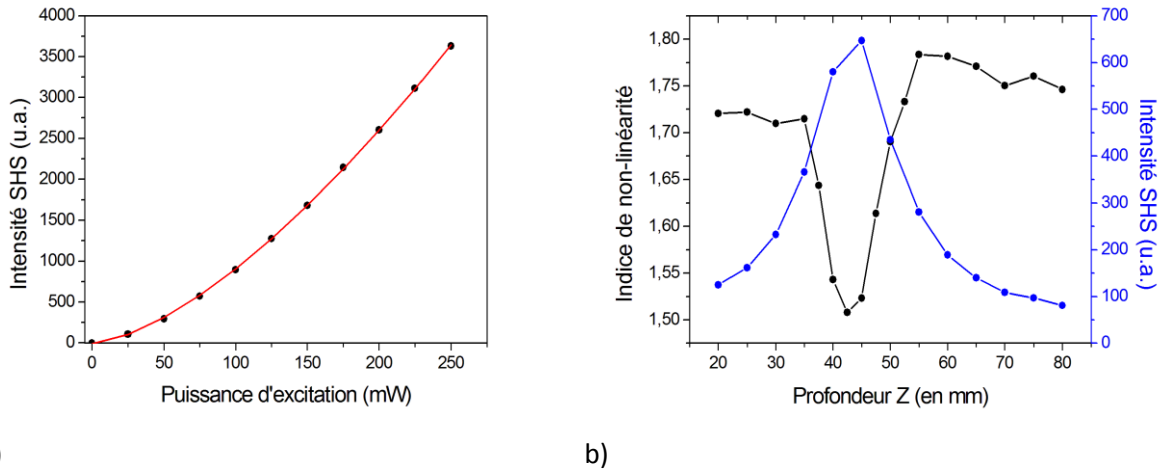


Figure 4.10 : (a) Dépendance de l'intensité SHS d'une suspension de BFO collectée en fonction de la puissance d'excitation du laser. L'indice de non linéarité n est ajusté à partir d'une loi en $A.x^n + B$. Nous obtenons $n=1,51$ au lieu de 2. Ici, la lentille est positionnée de manière à obtenir un signal maximum. (b) Indice de non linéarité en fonction de la position Z du point focal à $\lambda_{\omega} = 1000$ nm (noir) et intensité SHS dans les mêmes conditions (bleu) pour une suspension de nanoparticules de BFO.

Les spectres enregistrés ne présentent pourtant pas d'autres contributions parasites pouvant expliquer cet écart. Nous nous sommes alors posés la question de l'origine de cette déviation. Nous avons mesuré les lois en puissance pour différentes positions du point focal suivant Z . L'indice de non linéarité évolue avec cette position (Figure 4.10b). Autour de la position qui maximise le signal SHS détecté, l'indice n trouvé dévie fortement de la valeur théorique comme déjà discuté. En s'éloignant de cette position, l'indice se situe autour d'une valeur de 1,7 pour les faibles Z et de 1,8 pour les grands Z .

Pour expliquer cette déviation, nous faisons l'hypothèse d'une auto-défocalisation par effet Kerr lorsque la puissance devient importante. L'intensité au foyer n'est alors plus proportionnelle à la puissance incidente et cela a été souvent observée dans les expériences d'Hyper Rayleigh Scattering [Goovaerts 2001, Maurice 2016].

Pour limiter ces effets, le point focal est intentionnellement déplacé à un Z supérieur à la position optimale pour l'ensemble des mesures réalisées dans ce chapitre. L'intensité SHS détectée est par conséquent plus faible mais le temps d'intégration est augmenté dans des proportions raisonnables pour compenser.

Par ailleurs, ce phénomène d'auto-défocalisation est relié à la susceptibilité $\chi^{(3)}$ du milieu (ici principalement le solvant). Notre procédure de calibration fait intervenir une mesure par comparaison

avec une référence. Cet échantillon de référence doit donc être constitué du même solvant (typiquement l'éthanol) que l'échantillon à étudier pour garder des conditions reproductibles.

II. 3. Choix de la référence externe

La complexité du dispositif expérimental multi-longueurs d'onde nous a donc amené à utiliser une référence externe pour caractériser la valeur de $\langle \chi^{(2)} \rangle$ des nanoparticules. Nous avons d'abord voulu utiliser le chloroforme comme référence, suivant les travaux de Campo et al. [Campo 09]. Toutefois, les spectres d'émission sur ce solvant montrent des signaux SHS très faibles. Typiquement, leur détection nécessite des temps d'intégration supérieurs à 5 minutes. De plus, les spectres montrent la présence d'une luminescence importante compliquant l'analyse des données (Figure 4.11a&b).

Pour pallier à ces deux problèmes, nous proposons l'utilisation de nanoparticules de LN comme référence du fait de sa réponse SHS plus intense et de sa large gamme de transparence laissant supposer une réponse SHS sans résonance. Cependant, les valeurs de $\chi_{LN}^{(2)}$ du LN n'ont été mesurées que pour quelques longueurs d'onde [Shoji 97]. Nous avons donc réalisé une série de mesure sur les nanoparticules de LN en utilisant le chloroforme comme référence. Plus précisément, nous avons déterminé la variation relative du coefficient non linéaire du LN et comparé celle-ci avec les données de la littérature.

Les réponses SHS du LN et du chloroforme ont été mesurées afin de déterminer le rapport $I_{LN}/I_{\text{chloroforme}}$. Nous pouvons noter sur la Figure 4.11c&d que les spectres d'émission des suspensions de LN ne présentent pas d'émissions autres que la SHS.

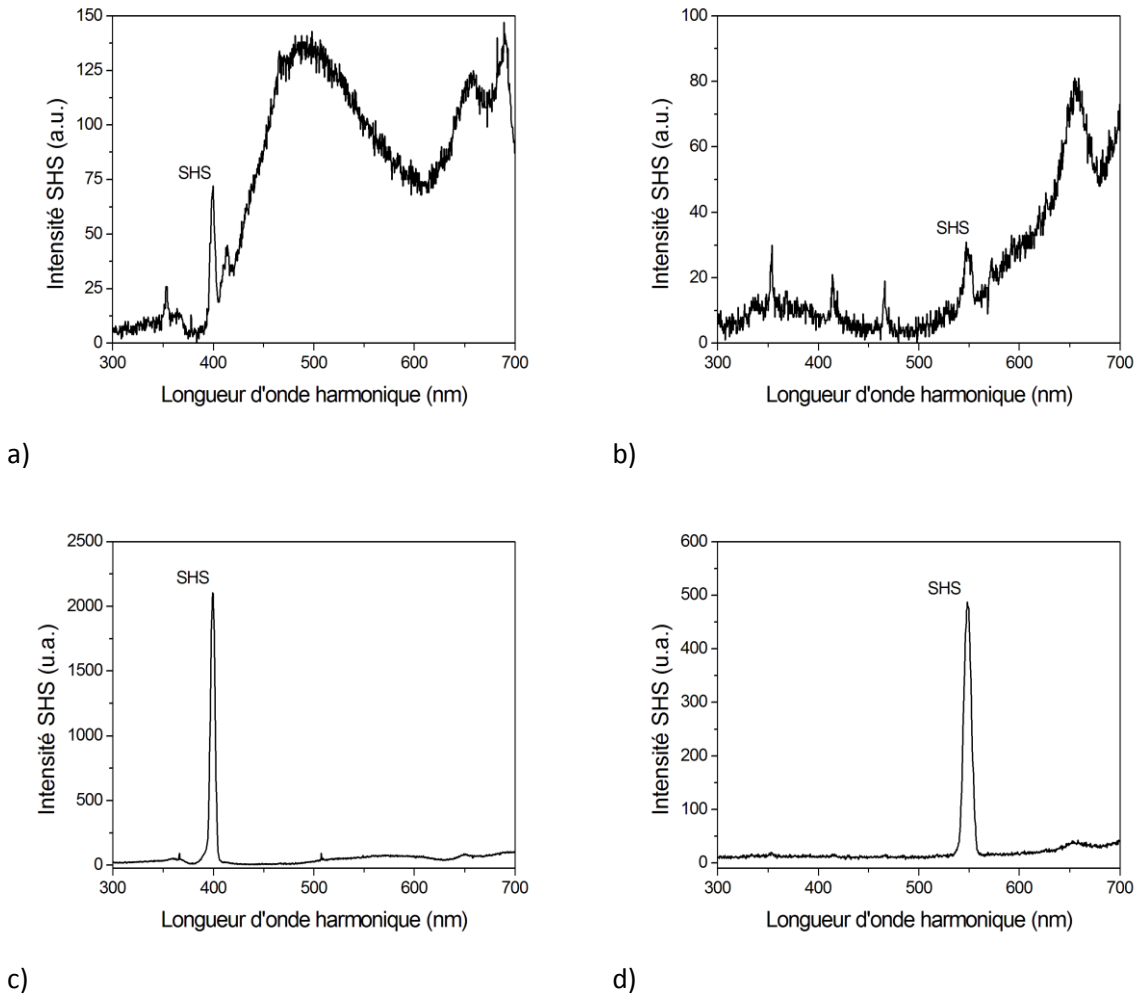


Figure 4.11 : Spectres de l'intensité SHS du chloroforme pour une excitation de 500 mW à (a) 800 nm et (b) 1100 nm et un temps d'intégration de 5 minutes. Les spectres présentent de forts signaux de luminescence parasite ainsi que des pics SHS de faibles amplitudes. Spectres de l'intensité SHS du LiNbO₃ pour une excitation de 500 mW à (c) 800 nm et (d) 1100 nm et un temps d'intégration de 1 minute.

La susceptibilité non linéaire relative du LN peut être calculée à partir de l'équation (2.8) en utilisant le rapport des intensités à la place du rapport des pentes SHS :

$$\langle \chi_{LN}^{(2)}(\lambda) \rangle_{Rel} \propto \langle \beta_{LN}(\lambda) \rangle_{Rel} \propto \sqrt{\frac{I_{LN}(\lambda)}{I_{chloro}(\lambda)} \frac{F_{chloro}(\lambda)}{T_{LN}(\lambda)}} \langle \beta_{chloro}(\lambda) \rangle \quad (4.2)$$

Les valeurs de $\langle \chi_{LN}^{(2)} \rangle_{Rel}$ obtenues ont été normalisées à 1 pour une longueur d'onde de 1200 nm (Figure 4.12). Ces valeurs relatives ont ensuite été comparées aux valeurs du coefficient d_{33} trouvées par [Shoji 97] sur des cristaux massifs de LN pour trois longueurs d'onde $\lambda_\omega = 852, 1064$ et 1313 nm. Cette comparaison est justifiée car $\langle \chi_{LN}^{(2)} \rangle^2 = \frac{6}{35} \chi_{33}^2 + \frac{8}{21} \chi_{22}^2 + \frac{92}{105} \chi_{31}^2 + \frac{32}{105} \chi_{31} \chi_{33}$ et de plus, l'élément χ_{33} du tenseur du LN est le plus important. On observe que les variations relatives de la susceptibilité non linéaire du LN sont proches de cette référence validant cette première approche. Nous constatons également que cette réponse est sans résonance comme attendu.

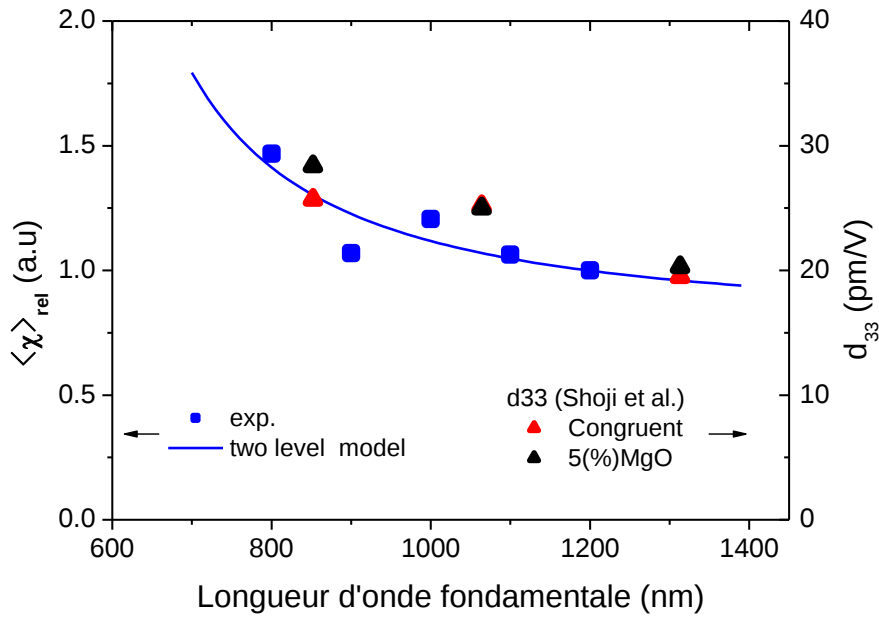


Figure 4.12 : $\langle \chi_{LN}^{(2)} \rangle_{Rel}$ en fonction de la longueur d'onde normalisé à 1200nm (carrés bleues, axe de gauche). Les valeurs sont ajustées à partir d'un modèle de susceptibilité « two-level » (courbe bleue). Ces valeurs relatives sont comparées aux valeurs trouvées sur des cristaux massifs de LN à trois longueurs d'onde $\lambda_\omega = 852, 1064$ et 1313 nm [Shoji 97] (triangle noir ou rouge, axe de droite). On peut noter que les échelles en ordonnées pour $\langle \chi_{LN}^{(2)} \rangle_{Rel}$ (à gauche) et d_{33} (à droite) sont proportionnelles.

Les mesures avec le chloroforme sont particulièrement délicates et nous n'avons pas pu les réaliser avec un pas en longueur d'onde plus faible. De plus, nous observons sur la Figure 4.12 des fluctuations de la valeur de $\langle \chi_{LN}^{(2)} \rangle_{Rel}$ qui sont à notre avis reliées à ces difficultés expérimentales. Nous avons alors décidé d'ajuster les données expérimentales avec un modèle de susceptibilité simple (« Two Level Model », [Oudar 77 & Campo 08] qui est valide hors résonance :

$$\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) = \chi_0^{(2)} \frac{\omega_{eg}^4}{(\omega_{eg}^2 - \omega^2)(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)} \quad (4.3)$$

Avec ω_{eg} , la fréquence de la transition entre l'état excité (e pour *excited*) et l'état fondamental (g pour *ground*).

Nous avons ajusté les valeurs en utilisant $\chi_0^{(2)}$ et ω_{eg} comme paramètres libres. Cette ajustement permet de « lisser » les fluctuations expérimentales et il représente bien la dispersion de la susceptibilité du LN sur cette plage de longueur d'onde (Figure 4.12). C'est pourquoi nous avons utilisé par la suite cette courbe de dispersion relative comme référence pour nos mesures SHS spectroscopiques.

II. 4. Protocole proposé

Nous venons de montrer qu'il était délicat d'utiliser le chloroforme comme référence pour des raisons purement expérimentales (longs temps d'intégration et spectres parasites). Nous avons alors proposé l'utilisation de nanoparticules de LN comme référence. La dispersion relative de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 des nanoparticules de LiNbO_3 a été déterminée à partir de la réponse du chloroforme [Campo 09] et ajustée par un modèle simple, comme détaillé dans le paragraphe précédent.

Par la suite, le protocole consiste à mesurer successivement l'intensité émise par la suspension de nanoparticules étudiée $I_{NPs}(\lambda)$ et l'intensité générée par la suspension de LN de référence $I_{LN}(\lambda)$. Le rapport des deux intensités obtenues permet d'obtenir la réponse spectrale relative des nanoparticules suivant :

$$\langle \chi_{NPs}^{(2)}(\lambda) \rangle_{Rel} \propto \langle \beta_{NPs}(\lambda) \rangle_{Rel} \propto \sqrt{\frac{I_{NPs}(\lambda)}{I_{LN}(\lambda)} \frac{T_{LN}(\lambda)}{T_{NPs}(\lambda)}} \langle \chi_{LN}^{(2)} \rangle_{Rel} \quad (4.4)$$

La réponse ainsi obtenue est ensuite normalisée par la valeur de $\langle \chi_{NPs}^{(2)} \rangle$ à 1064 nm déterminée expérimentalement en utilisant le pNA pour référence selon la démarche détaillée au chapitre 2 :

$$\langle \chi_{NPs}^{(2)}(\lambda) \rangle = \langle \chi_{NPs}^{(2)}(\lambda) \rangle_{Rel} \cdot \langle \chi_{NPs}^{(2)}(1064 \text{ nm}) \rangle \quad (4.5)$$

Ainsi, la réponse spectrale absolue des nanoparticules est obtenue. La Figure 4.13 résume la méthodologie présentée dans cette partie.

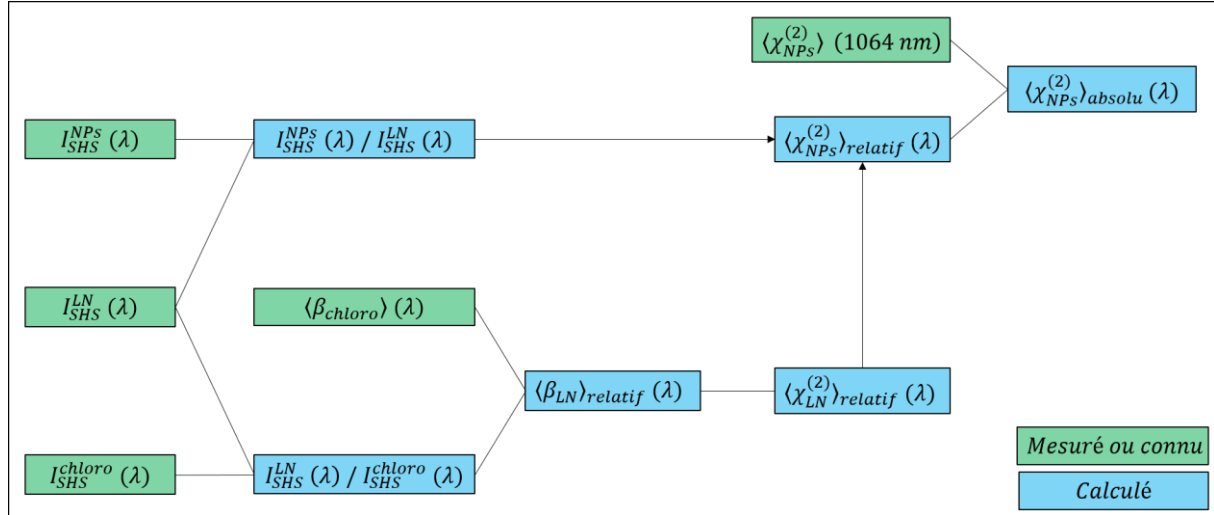


Figure 4.13 : Schéma récapitulatif de la méthode de caractérisation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 en fonction de la longueur d'onde.

III. Réponse des particules de ZnO et de BFO

Nous avons présenté dans la partie précédente le nouveau dispositif expérimental pour l'étude spectrale des signaux SHS de nanoparticules en suspension. Puis nous avons proposé un protocole de mesure que nous allons maintenant appliquer à l'étude des suspensions de ZnO et de BFO sur la plage d'excitation 700-1300 nm. Au préalable, nous allons présenter une étude de la reproductibilité du protocole sur des particules de ZnO et un point sur l'influence de la concentration.

III. 1. Reproductibilité et influence de la concentration

Des mesures de SHS ont été entreprises sur une suspension de ZnO avec balayage de la longueur d'onde de 750 à 1300 nm en disposant le filtre adéquat (cf partie précédente) devant l'entrée du monochromateur. Successivement, la réponse d'une suspension de LN est mesurée de façon à normaliser les réponses SHS obtenues par cette référence. Nous avons alors déterminé le rapport des intensité SHS mais en changeant certains paramètres expérimentaux comme la puissance d'excitation, la position du point focal et la focale de la lentille d'excitation.

On peut constater la bonne reproductibilité des mesures spectrales (Figure 4.14) alors que les conditions d'excitation sont assez différentes. En effet, en modifiant la puissance, la focale de la lentille ou la position du foyer, on modifie fortement l'intensité d'excitation. On peut ainsi faire apparaître pour les intensités plus fortes une auto-défocalisation par effet Kerr (cf II.2.3.). Cependant, les

variations des signaux SHS liées à l'auto-défocalisation sont similaires sur les deux échantillons (ZnO et LN), ce qui semble raisonnable car ils sont tous les deux dispersés dans l'éthanol. La procédure de calibration proposée est par conséquent assez robuste.

Par ailleurs, on peut constater des petites variations du rapport d'intensité sur deux mesures réalisées dans les mêmes conditions mais à plusieurs jours d'intervalle (Figure 4.14d). Nous pensons que ces fluctuations sont essentiellement dues à des modifications de l'échantillon, la stabilité étant toujours un paramètre critique. En pratique, la limite sur la précision des mesures est essentiellement fixée par la « qualité » de l'échantillon (dispersion, stabilité...) [Joulaud 13T].

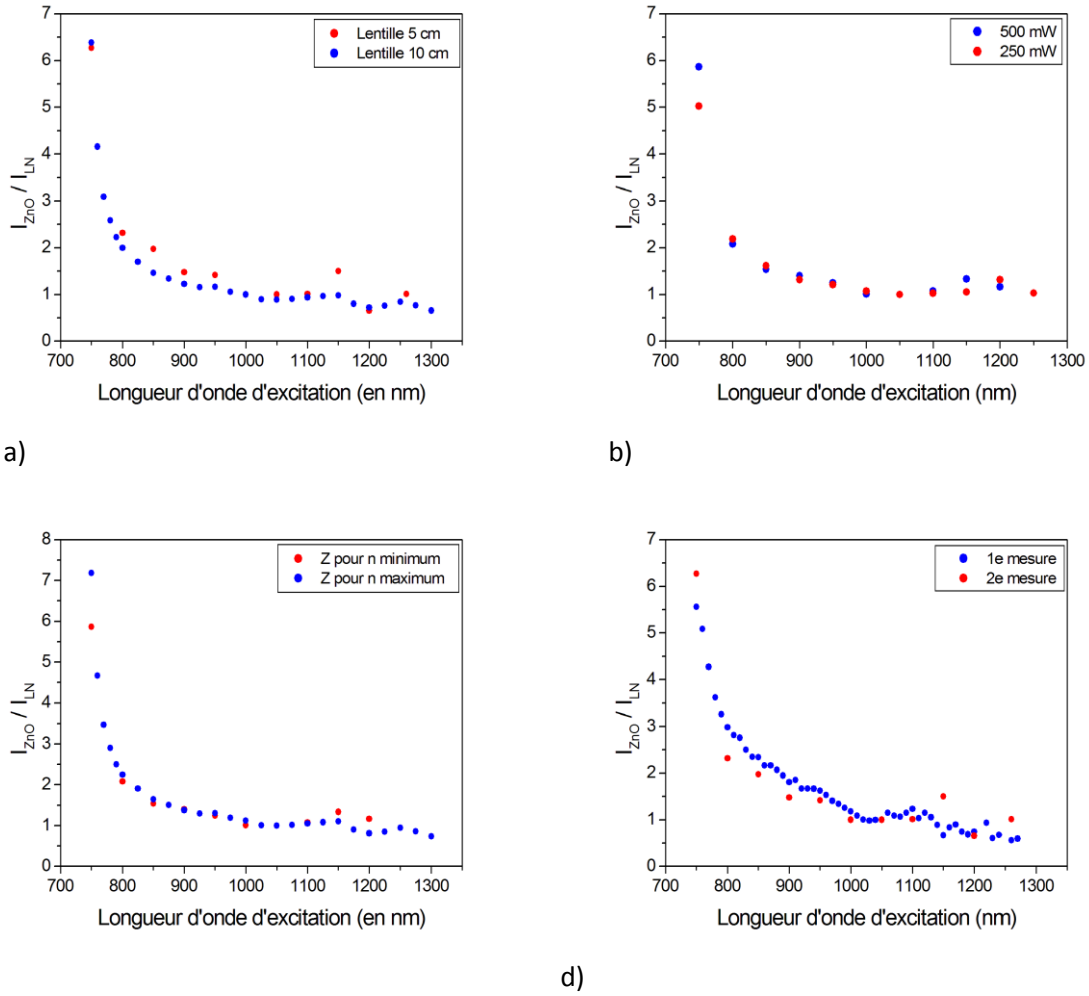


Figure 4.14 : (a) Dépendance en longueur d'onde du ratio d'intensité SHS ZnO/LN pour deux lentilles de focale à 5 et 10 cm, (b) pour deux puissances d'excitation à 250 et 500 mW, (c) pour deux positions de la lentille, une qui maximise l'indice de non linéarité et l'autre qui le minimise et (d) pour deux mesures faites avec les mêmes paramètres expérimentaux mais dans un intervalle de temps de plusieurs jours. Les courbes sont normalisées à 1 autour de $\lambda_w = 1100$ nm.

Nous avons également testé l'influence de la concentration des échantillons. Sur la Figure 4.15a, l'intensité SHS a été tracée en fonction de la concentration en nanoparticules de ZnO pour différentes longueurs d'onde d'excitation. On observe une déviation à la linéarité pour les concentrations les plus fortes qui résulte de la diffusion et/ou de l'absorption des particules comme déjà discuté dans le chapitre 2. Cet effet est plus visible pour les faibles longueurs d'onde. Cela se traduit également sur la Figure 4.15b où le rapport d'intensité $I_{\text{ZnO}}/I_{\text{LN}}$ a été tracé en fonction de la longueur d'onde. Pour la concentration la plus élevée, on observe une diminution du rapport à partir de la longueur d'onde harmonique de 450nm, qui est liée à l'absorption des photons harmoniques par les particules de ZnO. Pour éliminer ce problème, la concentration des suspensions doit être suffisamment faible pour rester dans la partie linéaire de la courbe $I_{\text{SHS}}=f(C)$. En particulier, si les rapports d'intensité se superposent après dilution d'un échantillon, c'est que la diffusion/absorption est négligeable (exemple sur la Figure 4.15b entre la concentration intermédiaire et faible). C'est le critère que nous avons retenu pour fixer la concentration des échantillons.

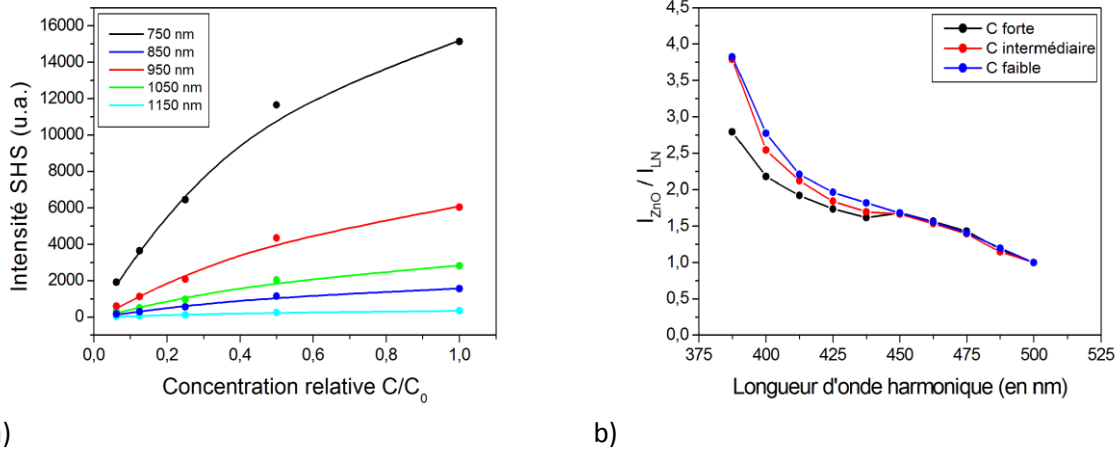


Figure 4.15 : (a) Intensité SHS en fonction de la concentration en nanoparticules de ZnO pour différentes longueurs d'onde d'excitation. (b) Dépendance en longueur d'onde du rapport d'intensité SHS ZnO/LN pour des concentrations croissantes de nanoparticules en suspensions (normalisé à 1 pour $\lambda_{2\omega}=500$ nm).

III. 2. Nanoparticules de ZnO

Nous avons préparé les échantillons en suivant la méthode détaillée dans le chapitre 2 à partir d'une poudre de ZnO fournie par la société NanoAmor Inc (échantillon nommé 'ZnO1' dont les caractéristiques sont aussi présentées dans le chapitre 2).

III.2.1 Réponse relative : $\langle \chi_{ZnO}^{(2)} \rangle_{Rel}$

Des mesures de SHS ont été réalisées sur les suspensions de ZnO et de LN avec balayage de la longueur d'onde de 700 à 1300 nm. La puissance d'excitation était de 500 mW, de façon à obtenir un rapport signal sur bruit conséquent. La position du point focal a été décalée de la position optimale afin d'obtenir une dépendance en puissance proche du comportement quadratique attendu (les lois en puissance du ZnO pour 3 longueurs d'onde sont présentées en Annexe B.2). La lentille utilisée ici possède une focale de 10 cm. Ces paramètres permettent des mesures avec un temps d'intégration d'une minute par spectre.

Une partie des spectres obtenus est présentée sur la Figure 4.16a. On observe un signal SHS « pur » pour des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 760 nm. En dessous de cette valeur, on observe très clairement l'apparition d'un pic de photoluminescence à 2 photons à $\lambda=376$ nm associée à la bande interdite du ZnO [Pedersen 08]. Pour extraire la contribution SHS, un ajustement avec une double gaussienne a été réalisé (pour des longueur d'onde d'excitation entre 700 et 760 nm).

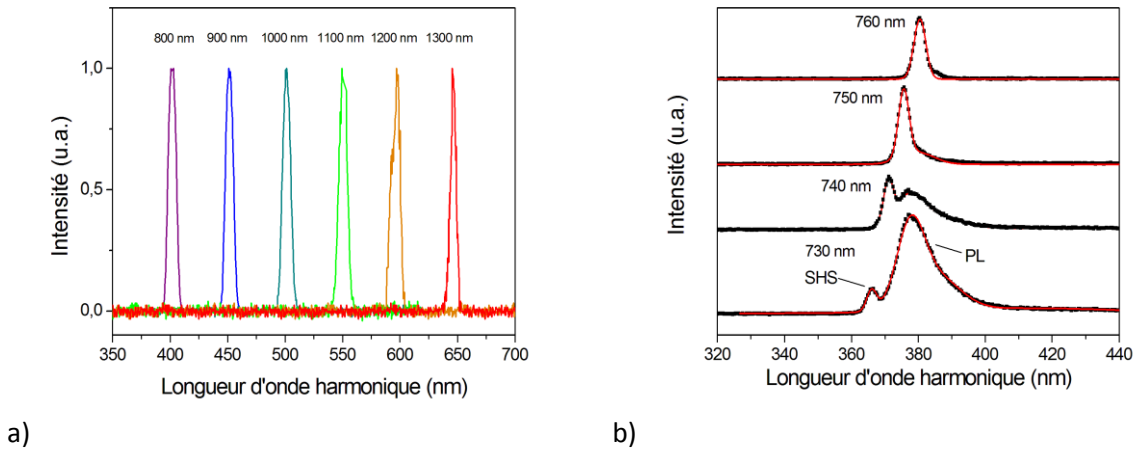


Figure 4.16 : (a) Spectres SHS normalisés obtenus à différentes longueurs d'onde d'excitation pour des nanoparticules de ZnO. (b) Mise en évidence de phénomène de photoluminescence en dessous de 800 nm d'excitation pour le ZnO et ajustement par deux lois gaussiennes des pics de photoluminescences et de SHS.

Les mesures ont ensuite été réalisées sur l'échantillon de LN de référence et le rapport d'intensité I_{ZnO}/I_{LN} obtenu a été normalisé pour $\lambda_{\omega} = 1300$ nm (Figure 4.17a). On observe très clairement une résonance pour une excitation à $\lambda_{\omega} = 750$ nm où le signal SHS des particules de ZnO est neuf fois plus

important que pour $\lambda_{\omega} = 1300$ nm. Cette résonance coïncide avec l'énergie de bande interdite du ZnO. A partir de l'équation 4.2, la valeur relative de la susceptibilité non linéaire du ZnO $\langle \chi_{ZnO}^{(2)} \rangle_{Rel}$ a été calculée et est présentée Figure 4.17b.

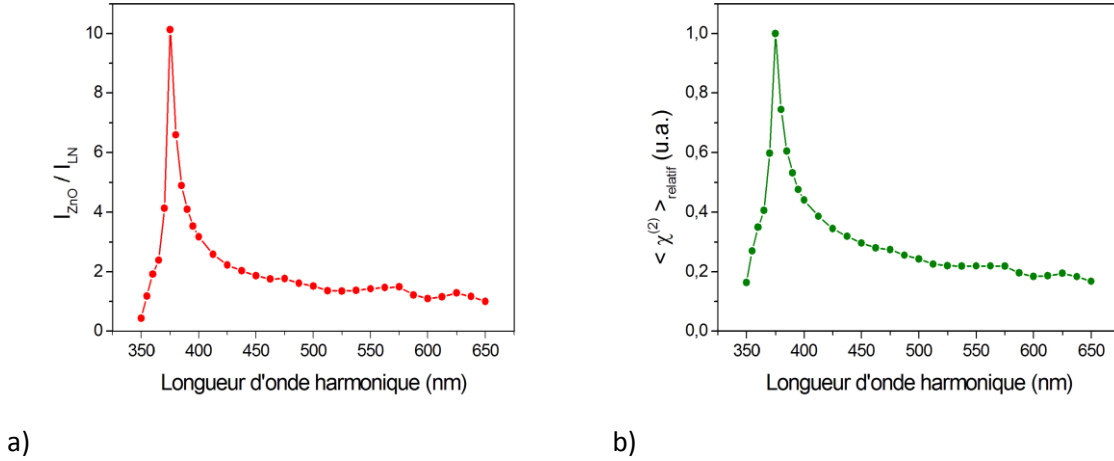
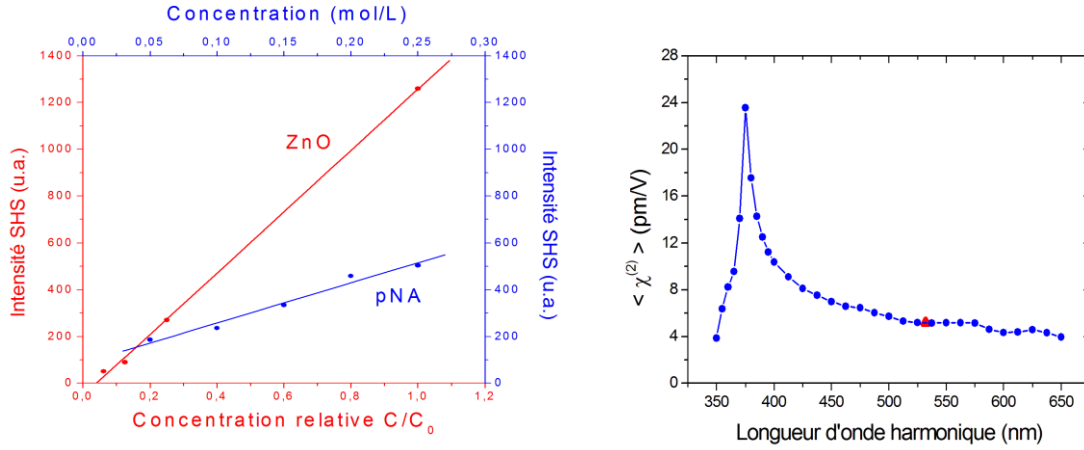


Figure 4.17 : (a) Rapport des intensités SHS I_{ZnO}/I_{LN} collectées en fonction de la longueur d'onde harmonique et (b) susceptibilité non linéaire d'ordre 2 relative de nanoparticules de ZnO en fonction de la longueur d'onde harmonique.

III.2.1 Calibration avec le pNA à 1064 nm

Suivant une démarche similaire à celle présentée dans le chapitre 2, nous avons déterminé la valeur de $\langle \chi_{ZnO}^{(2)} \rangle_{1064}$ à 1064 nm. Les réponses SHS en fonction de la concentration de nanoparticules de ZnO et de molécules de pNA sont données sur la Figure 4.18a. De manière intéressante, nous trouvons une valeur $\langle \chi_{ZnO}^{(2)} \rangle_{1064} = 5,2$ pm/V ce qui est assez proche de la valeur de 7 pm/V mesurée sur le même type de particules mais sur un dispositif expérimental assez différent (ancien dispositif avec le laser YAG). Enfin, la réponse relative et la mesure à 1064 nm sont combinées pour obtenir la valeur de $\langle \chi_{ZnO}^{(2)} \rangle$ en fonction de la longueur d'onde, qui est présentée sur la Figure 4.18b. Cette courbe sera discutée par la suite.



a)

b)

Figure 4.18 : (a) Intensité SHS mesurée en fonction de la concentration relative en nanoparticules de ZnO et de molécules de pNA avec une puissance d'excitation de 500 mW et une longueur d'onde de 1064 nm. (b) Réponse spectrale absolue de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 du ZnO. Le triangle rouge est la valeur de $\langle \chi_{ZnO}^{(2)} \rangle$ obtenue à 1064 nm.

III. 3. Nanoparticules de BFO

Le même protocole a été appliqué sur les nanoparticules de BiFeO_3 . Ces particules ont été synthétisées au laboratoire SYMME par une méthode de co-précipitation suivie par un recuit rapide à haute température [Tytus 18]. La Figure 4.19 présente une synthèse des mesures effectuées. Contrairement aux nanoparticules de ZnO, il n'y a pas de luminescence importante qui peut gêner la mesure de l'intensité SHS. D'autre part, la calibration par rapport au pNA donne une valeur de $\langle \chi_{BFO}^{(2)} \rangle_{1064} = 119 \text{ pm/V}$ en cohérence avec une valeur de 158 pm/V obtenue sur des particules de BFO synthétisées par une méthode de combustion [Schwung 2014]. Enfin, on observe une résonance autour de $\lambda_\omega = 875 \text{ nm}$, moins marquée que pour le ZnO. L'origine de cette résonance et une comparaison entre les réponses des différentes nanoparticules seront discutées dans la partie suivante.

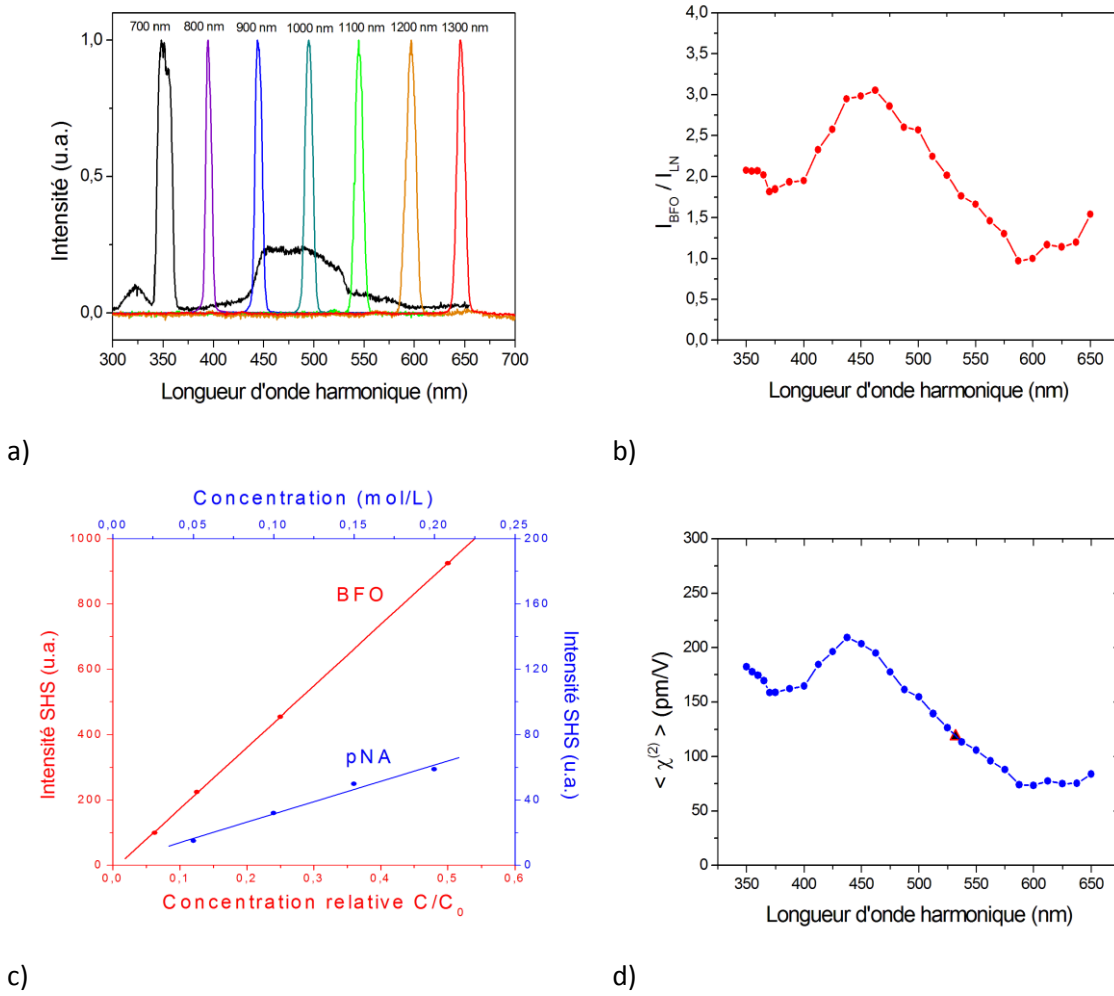


Figure 4.19 : (a) Spectres d'émission de second harmonique pour différentes longueurs d'onde d'excitation et (b) Rapport des intensités SHS I_{BFO}/I_{LN} collectées en fonction de la longueur d'onde harmonique. (c) Intensité SHS pour différentes concentrations de pNA et de nanoparticules de BFO pour une excitation à 1064 nm. (d) Réponse spectrale absolue de $\langle \chi_{BFO}^{(2)} \rangle$. Le triangle est la valeur de $\langle \chi_{BFO}^{(2)} \rangle$ obtenue à 1064 nm.

III. 4. Discussion

Afin de les comparer, les valeurs de susceptibilité non linéaire des deux échantillons étudiés sont rassemblées Figure 4.20. Pour les particules de ZnO, nous observons une résonance assez marquée située à $\lambda_{2\omega} = 375$ nm (facteur 6 par rapport au $\chi^{(2)}$ à $\lambda_{2\omega} = 650$ nm) et en bon accord avec l'énergie de bande interdite reportée dans la littérature [Srikant 98]. Cette courbe de dispersion est aussi assez

similaire avec les résultats obtenus sur un cristal massif et des nano-aiguilles de ZnO de manière indirecte [Pedersen 08].

La résonance est un peu moins importante pour les particules de BFO (facteur 2,5) mais se situe également à la longueur d'onde associé au gap du BFO, $\lambda_{2\omega} = 440$ nm [Clark 07]. Nous pouvons également observer que $\langle \chi_{BFO}^{(2)} \rangle \gg \langle \chi_{ZnO}^{(2)} \rangle$ sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde étudiée. Ainsi, le BFO est un matériau à fort potentiel non linéaire non seulement à 1064 nm comme étudié précédemment mais également entre 700 et 1300 nm.

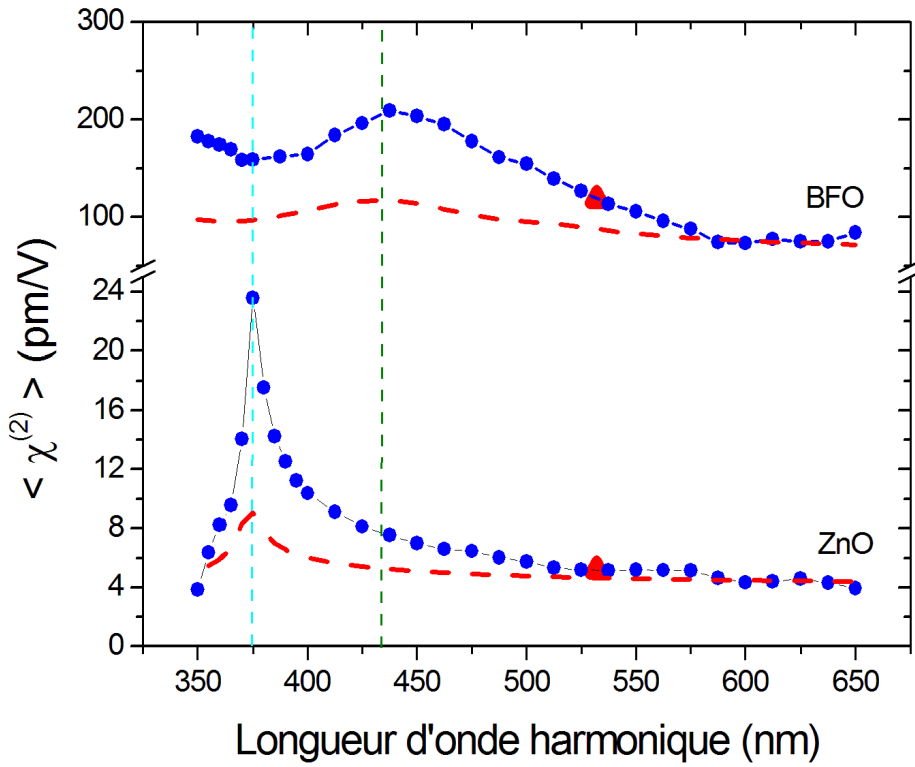


Figure 4.20 : Réponse spectrale absolue du $\langle \chi_{BFO}^{(2)} \rangle$ du BFO et du $\langle \chi_{ZnO}^{(2)} \rangle$ du ZnO. Les énergies de bande interdite du BFO (ligne discontinue verte) et du ZnO (ligne discontinue cyan) sont représentées à la longueur d'onde correspondante. Un modèle de Miller modifié (présenté dans le texte) est tracé pour les deux matériaux (pointillé rouge).

Nous avons alors ajusté les données avec un modèle basé sur la « règle de Miller » [Miller 64]. Cette règle empirique prédit que le rapport des susceptibilités linéaires et non linéaire à ω et 2ω

respectivement, est constant d'après l'équation (1.27) issue du modèle anharmonique présenté au chapitre 1 :

$$\frac{\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)}{\chi^{(1)}(2\omega)\chi^{(1)}(\omega)\chi^{(1)}(\omega)} = \frac{m\beta\epsilon_0^2}{e^3N^2} \quad (4.6)$$

On peut donc considérer que :

$$\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) \propto \chi^{(1)}(2\omega)\chi^{(1)}(\omega)\chi^{(1)}(\omega) \quad (4.7)$$

Généralement, cette équation n'est appliquée qu'en dehors des bandes d'absorption du matériau considéré. Seres a cependant montré que cette relation pouvait continuer à être utilisée dans le cas où l'absorption est négligeable pour le fondamental et résonante pour le second harmonique à 2ω . Dans ce cas, la relation proposée fait apparaître le module de la susceptibilité linéaire, incluant sa partie réelle et imaginaire [Serres 01] :

$$\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) \propto |\chi^{(1)}(2\omega)| \quad (4.8)$$

Dans l'équation précédente, le terme $\chi^{(1)}(\omega)\chi^{(1)}(\omega)$ est négligé car sa variation est supposée faible, ce qui constitue aussi une hypothèse proposée par Seres. Il faut bien noter que ce modèle ne permet pas de déterminer la valeur de $\chi^{(2)}$ directement mais simplement de déterminer sa dispersion. Nous avons appliqué ce modèle en partant de valeurs de susceptibilités linéaires complexes de la littérature pour les deux matériaux ZnO [Srikant 98] et BFO [Choi 11]. Le résultat de ces calculs est donné sur la figure 4.20 et on constate que ce modèle ne représente pas correctement l'amplitude de la résonance pour les deux matériaux considérés. Nos données montrent donc que cette règle de Miller est à utiliser avec précaution comme cela est également rapporté par Shoji [Shoji 97]. Cela démontre également l'intérêt de ces mesures dans le cadre des recherches portant sur le développement de modèles de susceptibilités non linéaires [Campo 10] ou de simulations ab initio [Ju 09, Luppi 10].

Pour résumer, nous venons de montrer la première estimation quantitative de la réponse SHS spectroscopique de nanoparticules harmoniques en suspensions. La reproductibilité et la robustesse de la méthode basée sur l'utilisation de nanoparticules de LiNbO_3 comme référence a été démontrée. Ces travaux ont ainsi permis d'étudier précisément le comportement de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 du ZnO et du BiFeO_3 pour une excitation comprise entre 700 et 1300 nm. Des résonances ont

été observées pour ces deux matériaux ouvrant la possibilité d'amplifier les signaux SHG émis grâce à une excitation dans cette bande d'intérêt.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental de spectroscopie SHS, les différents paramètres de ce système et le nouveau protocole expérimental de mesure. Ce protocole est basé en particulier sur une calibration de la réponse spectrale du dispositif optique par des nanoparticules de LN utilisées ici comme référence. Cette démarche a été validée et appliquée à des nanoparticules de BFO et ZnO en suspension. Nous avons mis en évidence deux réponses distinctes et caractéristiques de chacun des deux nanomatériaux. Ainsi, nous avons observé des résonances centrées sur $\lambda_{2\omega} = 440$ nm pour le BFO et $\lambda_{2\omega} = 375$ nm pour le ZnO, clairement associées à l'énergie de bande interdite de chaque matériau. Ce dispositif expérimental et le protocole développé permettent de déterminer des valeurs reproductibles de $\chi^{(2)}$ sur une large plage de longueurs d'onde, ce qui constitue son originalité. Il pourra servir d'un point de vue académique à valider différents modèles théoriques. Au niveau des applications en imagerie, ces mesures nous renseignent également sur la gamme de longueurs d'onde d'excitation permettant de générer le plus de signal. De nouveaux protocoles d'imagerie pourront peut-être exploiter ces nouvelles informations.

En perspective, cette méthode de caractérisation peut être étendue à l'étude d'autres nanomatériaux comme par exemple l'étude de structures en feuillet comme le graphène ou les dichalcogénures de métaux, développée dans le chapitre suivant. Par ailleurs, cette méthode peut plus généralement être utilisée pour caractériser les résonances associées à des nanostructures, résonances plasmoniques par exemple pour des structures cœur-coquille ou résonances de Mie sur des nanoparticules diélectriques [Timpu 17].

Bibliographie Chapitre 4

- [Alford 01] W. J. Alford and A. V Smith, "Wavelength variation of the second-order nonlinear coefficients of KNbO_3 , KTiOPO_4 , KTiOAsO_4 , LiNbO_3 , LiIO_3 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, KH_2PO_4 , and LiB_3O_5 crystals: a test of Miller wavelength scaling," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 18, no. 4, 2001.
- [Campo 08] J. Campo, W. Wenseleers, E. Goovaerts, M. Szablewski, and G. H. Cross, "Accurate determination and modeling of the dispersion of the first hyperpolarizability of an efficient zwitterionic nonlinear optical chromophore by tunable wavelength hyper-rayleigh scattering," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 1, pp. 287–296, 2008.
- [Campo 09] J. Campo, F. Desmet, W. Wenseleers, and E. Goovaerts, "Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering with parallel detection and calibration data for various solvents," *Opt. Express*, vol. 17, no. 6, p. 4587, 2009.
- [Campo 10] J. Campo, A. Painelli, F. Terenziani, T. Van Regemorter, D. Beljonne, E. Goovaerts and W. Wenseleers. "First hyperpolarizability dispersion of the octupolar molecule crystal violet: Multiple resonances and vibrational and solvation effects," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 46, pp. 16467–16478, 2010.
- [Choi 11] S. G. Choi, H. T. Yi, S. W. Cheong, J. N. Hilfiker, R. France, and A. G. Norman, "Optical anisotropy and charge-transfer transition energies in BiFeO_3 from 1.0 to 5.5 eV," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 10, p. 100101, Mar. 2011.
- [Clark 07] S. J. Clark and J. Robertson, "Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic BiFeO_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 13, p. 132903, Mar. 2007.
- [Fontana 13] M. D. Fontana, M. Abarkan, and J. P. Salvestrini, "Calculation of the dispersion of the electro-optical and second harmonic coefficients from the refractive index dispersion," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 36, no. 4, pp. 764–768, 2014.
- [Goovaerts 01] E. Goovaerts, W. E. Wenseleers, M. H. Garcia, and G. H. Cross, "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices," Elsevier, 2001, pp. 127–191.
- [Joulaud 13T] C. Joulaud, *Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale*. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [Ju 09] S. Ju and T.-Y. Cai, "Ab initio study of ferroelectric and nonlinear optical performance in BiFeO_3 ultrathin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 11, p. 112506, Sep. 2009.

- [Luppi 10] E. Luppi, H. Hübener, and V. Vénier, “Ab initio second-order nonlinear optics in solids: Second-harmonic generation spectroscopy from time-dependent density-functional theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 23, p. 235201, Dec. 2010.
- [Maurice 16] A. Maurice, “Diffusion de second harmonique en milieux liquides : approche comparée des réponses de volume et de surface. Optique [physics.optics],” Lyon, 2016.
- [Miller 64] R. C. Miller, “Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 17–19, Jul. 1964.
- [Oudar 77] J. L. Oudar and D. S. Chemla, “Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment,” *J. Chem. Phys.*, vol. 66, no. 6, pp. 2664–2668, Mar. 1977.
- [Pedersen 08] K. Pedersen, C. Fisker, and T. G. Pedersen, “Second-harmonic generation from ZnO nanowires,” *Phys. Status Solidi*, vol. 5, no. 8, pp. 2671–2674, 2008.
- [Sanchez-Dena 17] O. Sánchez-Dena, E. V. García-Ramírez, C. D. Fierro-Ruiz, E. Viguera-Santiago, R. Farías, and J. A. Reyes-Esqueda, “Effect of size and composition on the second harmonic generation from lithium niobate powders at different excitation wavelengths,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 3, p. 35022, 2017.
- [Schmidt 16] C. Schmidt, J. Riporto, A. Uldry, A. Rogov, Y. Mugnier, R. Le Dantec, J. P. Wolf and L. Bonacina, “Multi-Order Investigation of the Nonlinear Susceptibility Tensors of Individual Nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 25415, Jul. 2016.
- [Schwung 14] S. Schwung, A. Rogov, G. Clarke, C. Joulaud, T. Magouroux, D. Staedler, S. Passemar, T. Jüstel, L. Badie, C. Galez, J. P. Wolf, Y. Volkov, A. Prina-Mello, S. Gerber-Lemaire, D. Rytz, Y. Mugnier, L. Bonacina and R. Le Dantec, “Nonlinear optical and magnetic properties of BiFeO₃ harmonic nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 11, p. 114306, Sep. 2014.
- [Seres 01] J. Seres, “Dispersion of second-order nonlinear optical coefficient,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 73, no. 7, pp. 705–709, 2001.
- [Shoji 97] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, and R. Ito, “Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, no. 9, p. 2268, 1997.
- [Srikant 98] V. Srikant and D. R. Clarke, “On the optical band gap of zinc oxide,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 10, pp. 5447–5451, Apr. 1998.
- [Timpu 17] F. Timpu, A. Sergeyev, N. R. Hendricks, and R. Grange, “Second-harmonic enhancement with mie resonances in perovskite nanoparticles,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 1, pp. 76–84, 2017.

[Tytus 18] T. Tytus, O. Phelan, M. Urbain, G. Clarke, J. Riporto, R. Le Dantec, G. Djanta, S. Beauquis, V. Monnier, Y. Chevolot, C. Galez and Y. Mugnier, "Preparation and Preliminary Nonlinear Optical Properties of BiFeO₃ Nanocrystal Suspensions from a Simple, Chelating Agent-Free Precipitation Route," J. Nanomater., vol. 2018, pp. 1–9, Sep. 2018.

[Zelmon 97] D. E. Zelmon, D. L. Small, and D. Jundt, "Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol% magnesium oxide–doped lithium niobate," J. Opt. Soc. Am. B, vol. 14, no. 12, p. 3319, Dec. 1997.

[Zieliński 11] M. Zieliński, "Nanoscale engineering of semiconductor heterostructures for quadratic nonlinear optics and multiphoton imaging," École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2011.

Chapitre 5 : Susceptibilité non linéaire d'ordre 2 des monocouches de WS_2

Introduction

Le graphène est un matériau bidimensionnel composé d'une monocouche d'atomes de carbone, et est synthétisé pour la première fois en 2004 par Novoselov et Geim [Novoselov 04], ce qui leur a valu le prix Nobel en 2010. Ses différentes propriétés physiques telles que ses propriétés thermiques et électroniques [Neto 09] pour ne citer que celles-ci, ont fait de lui un matériau très prometteur pour différentes applications [Zhu 10, Katsnelson 07]. Avec l'avènement du graphène, les structures monocouches ont vu leur intérêt s'accroître. C'est dans ce contexte que les dichalcogénures de métaux de transition bidimensionnels (TMD pour *Transition Metal Dichalcogenides*) sont apparus. Ces structures en monocouche présentent des propriétés électroniques et optiques intéressantes [Mak 16] ainsi que de fortes propriétés optiques non linéaires [Dong 16, Zhou 14] convenant à de nombreuses applications optoélectroniques émergentes [Janish 14a, Seyler 15]. Les monocouches de TMD sont constituées d'un métal de transition (Mo, W, etc.) occupant des sites prismatiques trigonaux entre deux couches chalcogènes hexagonales (S, Se, etc.) [Mak 16].

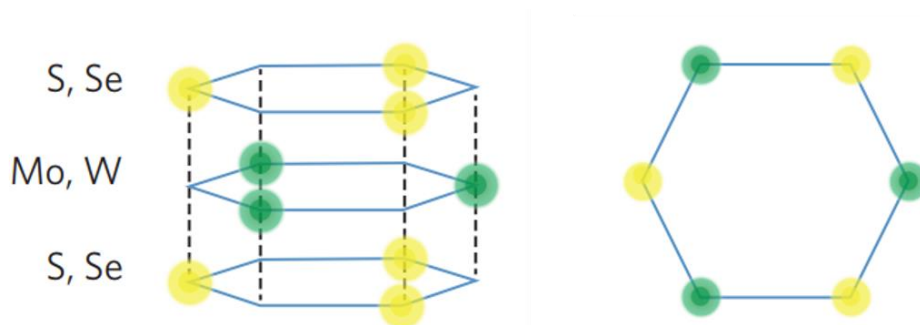


Figure 5.1 : Structure prismatique trigonale de monocouches de TMDs [Mak 16].

Les mesures de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, rapportées à ce jour [Kumar 13, Hsu 14] se sont appuyées sur des techniques de microscopie. Des valeurs élevées mais très dispersées ont été obtenues par les différents groupes impliqués dans ces études [Autere 18]. La mesure précise de la susceptibilité de ces composés reste donc toujours d'actualité. C'est pourquoi nous proposons

d'utiliser la diffusion Hyper Rayleigh pour déterminer la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de monocouches de WS₂. Les échantillons ont été fournis via une collaboration initiée par Gregory Forcherio, doctorant dans le groupe Nano Bio Photonics de Keith Roper à l'Université de l'Arkansas.

I. Propriétés optiques non linéaires des TMDs

Nous allons nous intéresser tout particulièrement aux propriétés optiques non linéaires d'ordre deux de ces matériaux. Pour la génération de second harmonique, de nombreux travaux ont été réalisés depuis la première série de publications en 2013. La majorité des mesures a été réalisée par microscopie multiphotonique du fait de la taille micrométrique des feuillets synthétisés.

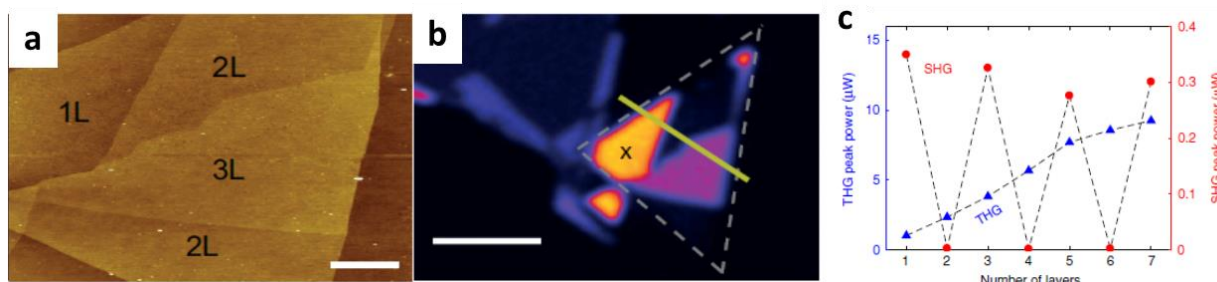


Figure 5.2 : (a) Image AFM de feuillets de MoS₂ avec indication du nombre de monocouches. (b) Image SHG de la même zone avec un laser de pompe à 800nm. Les zones constituées d'un nombre impair de monocouches (1 et 3) émettent un signal SHG [Malard 13]. (c) Dépendance du signal SHG avec le nombre de monocouches de MoS₂ pour un laser de pompe à 1560 nm [Säynätjoki 17].

Malard et al. [Malard 13] ont montré par une étude corrélée AFM et microscopie SHG l'impact du nombre de monocouches de TMDs sur le signal de second harmonique (Figure 5.2a&b). Un signal SHG n'est observé que pour un nombre impair de monocouches. En effet, une monocouche de MoS₂ a une structure non centrosymétrique alors qu'un arrangement pair de monocouches est centrosymétrique. Le signal SHG est par conséquent à peu près constant pour les arrangements impairs (Figure 5.2c) car seule la « dernière » monocouche émet un signal [Säynätjoki 17]. Différents TMD ont été sondés que ce soit le h-BN [Li 13], le WS₂ ou le WSe₂ [Zeng 13] et les mêmes propriétés sont observées.

De manière intéressante, des travaux portant sur un empilement pair artificiel de monocouches de TMDs ont montré un signal SHG contrairement aux attentes. En effet, du fait de la plus grande distance inter-feuillet, un phénomène d'interférence dépendant de l'angle de superposition de deux feuillets

apparaît ce qui se traduit par une SHG observable mais dont la réponse en polarisation est modifiée [Hsu 14]. Ainsi, la structuration des monocouches permet de moduler les réponses optiques des TMD. La réponse en polarisation a également été sondée pour déterminer expérimentalement l'orientation de monofeuillets déposés sur un substrat. Les monofeuillets TMD ont une symétrie de groupe ponctuel D_{3h} , ce qui donne un seul élément non nul du tenseur $\chi^{(2)}$ tel que $\chi_{xxx}^{(2)} = -\chi_{xyy}^{(2)} = -\chi_{yyx}^{(2)} = -\chi_{yxy}^{(2)}$. Dès lors, la réponse en polarisation prend la forme de 6 lobes que ce soit pour MoS₂ [Li 13, Malard 13] ou pour WS₂ [Zeng 13].

Enfin, différents groupes se sont intéressés à la mesure de $\chi^{(2)}$ en utilisant la microscopie SHG. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans des articles de revue récents [Lv 15, Autere 18]. On observe de fortes variations de la valeur de $\chi^{(2)}$ mesurée, par exemple plusieurs ordres de grandeur sur MoS₂, de 10² à 10⁷ pm/V ! Pour le WS₂, que nous avons étudié, une des seules mesures par Janisch et al. donne $\chi^{(2)} = 9000$ pm/V à la longueur d'onde de 832 nm [Janisch 14]. Cette dispersion des mesures est certainement liée à la difficulté de définir correctement la susceptibilité non linéaire associée à une monocouche. Dans la plupart des cas, une susceptibilité de surface est mesurée puis convertie en susceptibilité de volume en divisant par l'épaisseur de la monocouche. Les mesures se font par comparaison avec un matériau de référence comme le quartz, ou directement à partir d'une estimation de l'intensité du faisceau. Nous pensons également qu'une partie des problèmes rencontrés est liée à la difficulté de modéliser correctement le signal SHG au foyer de l'objectif à la fois pour le matériau de référence comme le quartz et également pour la monocouche étudiée.

Dans ce chapitre, nous proposons la première estimation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de monofeuillets de WS₂ à partir d'une mesure de diffusion Hyper Rayleigh. Aucune mesure HRS n'a été rapportée à ce jour à notre connaissance. Ces mesures sont rendues possibles par l'utilisation de suspensions de feuillets de faibles dimensions (obtenus par exfoliation en phase liquide), nous permettant d'utiliser les modèles de diffusion déjà présentés pour les particules harmoniques. Nous utiliserons une démarche similaire à celle présentée dans le chapitre 4, à savoir mesure absolue de la susceptibilité à 1064 nm par comparaison avec le pNA, étendue ensuite à la gamme 800-1300 nm.

II. Présentation des échantillons de WS₂

Cette étude est le fruit d'une collaboration initiée par Gregory Forcherio de l'Université de l'Arkansas avec le Département de Physique Appliquée de l'Université de Genève et le laboratoire SYMME de l'Université Savoie Mont Blanc. Les échantillons de WS₂ étudiés ont été fournis par nos partenaires américains en solution après synthèse et caractérisation dans leur laboratoire. Les informations portant sur la concentration, la taille et la proportion en monofeuillets des échantillons nous ont

également été fournies mais il est intéressant de présenter le procédé de synthèse utilisé ainsi que le protocole de caractérisation suivi pour les obtenir.

II. 1. Méthode de synthèse des échantillons de WS₂

Plusieurs méthodes de préparation de monocouches de TMD existent notamment l'exfoliation à partir d'un cristal massif [Coleman 11] ou la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) [Lee 12]. Les échantillons de WS₂ étudiés lors de cette thèse ont été produit par exfoliation en phase liquide à partir de poudres de WS₂ [Backes 16] fournies par Sigma Aldrich et dissoutes dans du cholate de sodium aqueux afin de minimiser l'agrégation des feuillets en suspension et augmenter leur stabilité en solution. L'exfoliation consiste en un détachement de feuillets à partir d'un matériau massif constitué d'empilements de ces feuillets. Elle démarre par une longue phase de sonification de l'échantillon (12h) afin de détacher des feuillets du bloc massif et créer des structures monofeuillets. La méthode d'exfoliation en phase liquide standard induit une importante dispersion en taille des feuillets ainsi qu'une grande dispersion du nombre de monocouches composant un feuillet.

Pour résoudre en partie ce problème, Backes et al. ont proposé une méthode de centrifugation en cascade appelée LCC (pour *Liquid Cascade Centrifugation*) [Backes 16]. Cette méthode repose sur une succession de centrifugation/collection du surnageant avec des vitesses de rotation croissantes. A chaque étape, la dispersion en taille est réduite. Pour les échantillons de WS₂ étudiés, seules deux centrifugations sont nécessaires : la première sur la solution fraîchement exfoliée pour éliminer les blocs de cristallites non exfoliés et la deuxième pour éliminer les feuillets les plus grands [Backes 16]. Cette méthode permet ainsi d'obtenir une suspension avec des feuillets de petites tailles et surtout une proportion conséquente de monocouches. Typiquement, les échantillons de WS₂ étudiés sont en majorité constitués d'une seule couche avec une dimension latérale en moyenne inférieure à 100 nm [Forcherio 17]. Nous détaillerons plus loin les caractéristiques propres à chaque échantillon étudié.

II. 2. Méthode de caractérisation des échantillons

La caractérisation des échantillons a été réalisée par nos partenaires américains. Nous allons présenter rapidement le protocole d'analyse suivi notamment pour la détermination de la taille et de l'épaisseur moyenne des feuillets contenus dans les échantillons de WS₂ fournis.

L'épaisseur ainsi que la taille moyenne des suspensions de nanofeuillets de TMDs peuvent être déterminées à partir de leur spectre d'extinction [Backes 14, Backes 16]. Ce protocole a été utilisé pour caractériser les échantillons de cette étude [Forcherio 17]. En pratique, un modèle empirique a été

développé en corrélant les spectres d'extinction et les images AFM et TEM sur un très grand nombre d'échantillons. Ainsi, le décalage en longueur d'onde du pic de l'exciton A est lié à l'épaisseur moyenne des feuillets. De plus, la longueur moyenne des feuillets est obtenue en mesurant le rapport des coefficients d'extinction aux longueurs d'onde de 235 et 290 nm [Backes 16]. Ces deux longueurs d'onde sont choisies judicieusement de façon à ce que l'extinction ne dépendent pas de l'épaisseur des TMDs étudiés. La concentration des échantillons peut être également déterminée précisément à partir du spectre d'extinction.

II. 3. Présentation des échantillons étudiés

L'étude du WS₂ a été réalisée en deux temps : nous avons tout d'abord étudié la réponse du WS₂ sur le premier banc expérimental avec une excitation à 1064 nm. Puis, nous avons à l'aide du nouveau montage déterminé la réponse en longueur d'onde. Ainsi, trois échantillons ont été analysés, un pour la première phase et deux pour la seconde. Nous numéroterons ces échantillons 1, 2 et 3.

Echantillon 1

La concentration du premier échantillon est de $1,05 \times 10^{-4}$ g/cm³. La taille moyenne des nanofeuillets, obtenue à partir de leur spectre d'absorption (Figure 5.3a), est estimée à 42 nm (longueur) x 21 nm (largeur) x 1,7 nm (épaisseur) soit un volume moyen de 1500 nm³. Cette taille est estimée en supposant les feuillets rectangulaires avec un rapport d'aspect longueur/largeur de 2. La fraction de monocouches estimée est supérieure à 50%. Une image en microscopie électronique à balayage par transmission, réalisée sur cet échantillon de WS₂, confirme ces valeurs moyennes (Figure 5.3b).

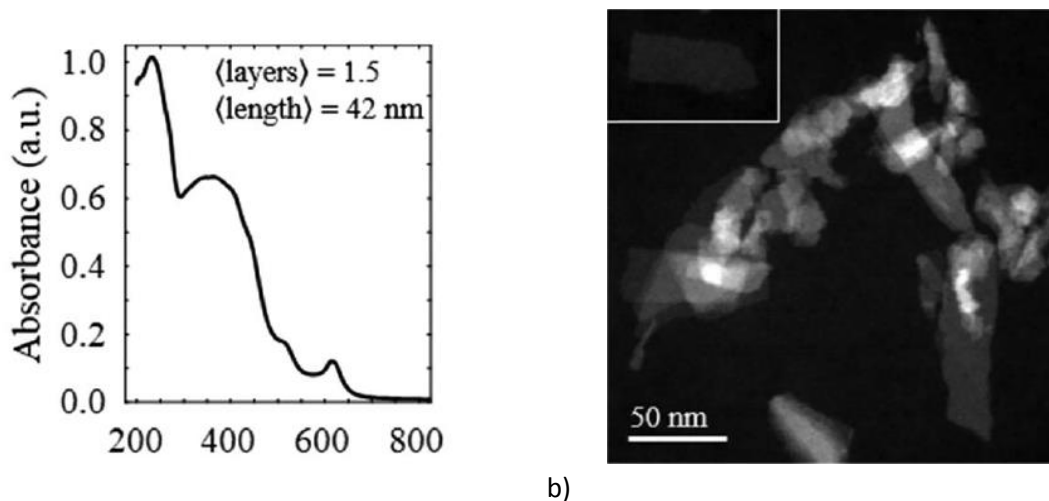


Figure 5.3 : (a) Spectre d'absorbance de la solution 1. (b) Image TEM de nanofeuillets de WS₂. L'insert montre un feuillet de monocouche unique avec un rapport d'aspect de l'ordre de 2 [Forcherio 17].

Echantillon 2

Le deuxième échantillon est constitué de feuillets de longueur moyenne 42 nm et de largeur 21 nm pour une épaisseur moyenne de 1,8 nm. La fraction de monocouches dans l'échantillon est de 42% et le volume moyen d'un feuillet est de 1600 nm³. La concentration massique est de $6,4 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$.

Echantillon 3

La troisième suspension est composée de feuillets de 25 nm de longueur, 12,5 nm de largeur pour une épaisseur moyenne de 1,4 nm, soit un volume moyen de 440 nm³. La fraction de monocouches est cette fois de 75%. La concentration en feuillets est de $7,8 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$.

Pour les trois échantillons, les feuillets sont dispersés dans une solution de cholate de sodium. Les échantillons sont stockés dans un réfrigérateur lorsque non utilisés pour éviter l'agrégation. Un passage des suspensions au bain à ultrasons est toutefois effectué avant toute mesure optique. Pour les mesures de $\chi^{(2)}$, plusieurs solutions sont préparées avec un facteur 2 de dilution entre chaque suspension.

III. Susceptibilité non linéaire d'ordre 2 de monocouches de WS₂ déterminée par Diffusion Hyper Rayleigh

III. 1. Susceptibilité non linéaire à 1064 nm

Comme déjà discuté, l'échantillon 1 a été étudié à l'aide du dispositif HRS présenté dans le chapitre 2 tandis que les échantillons 2 et 3 ont été sondés avec le dispositif détaillé dans le chapitre 4. Ici, nous allons présenter les mesures à 1064 nm par comparaison avec les molécules de pNA comme référence externe. En premier lieu, les spectres des signaux diffusés confirment dans chacun des cas un signal SHS « pur » à 532 nm sans signaux optiques parasites (Figure 5.4a&b). Par ailleurs, l'intensité SHS détectée en fonction de la puissance incidente du laser est bien ajustée par une loi quadratique pour les différents échantillons (Figure 5.4c&d).

Par la suite, nous avons mesuré l'intensité SHS en fonction de la concentration de chaque échantillon de WS₂ (Figure 5.4e&f). L'intensité SHS suit le comportement linéaire attendu pour les suspensions 2 et 3 tandis qu'une déviation est observée pour l'échantillon 1, le plus concentré. Comme déjà discuté, un facteur de correction de type Beer-Lambert peut être utilisé dans la modélisation et cela permet de déterminer la pente avec précision. Les valeurs de $\langle \beta_{TMD} \rangle$ ont ensuite été calculées à partir de la pente de la régression linéaire suivant l'équation (2.8) et des mesures sur le pNA.

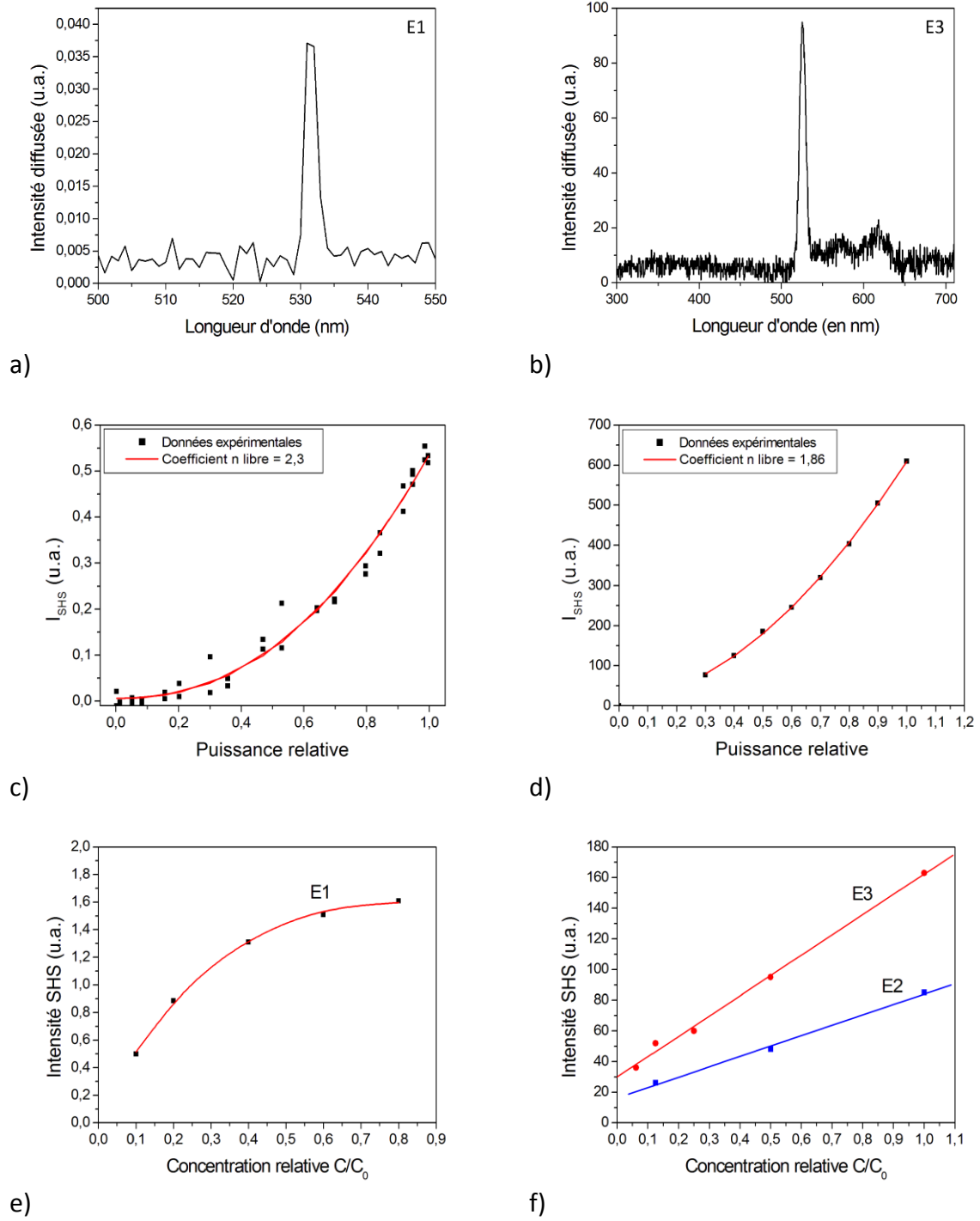


Figure 5.4 : Spectres de diffusion obtenus (a) sur l'échantillon E1 avec le laser YAG et (b) sur l'échantillon E3 avec le laser Insight à 1064 nm. Dépendance en puissance des émissions SHS à 532 nm avec (c) l'échantillon E1 et le laser YAG et (d) l'échantillon E3 et le laser Insight. Intensité SHS en fonction de la concentration pour les échantillons (e) 1, (f) 2 et 3.

Les valeurs de $\langle\beta\rangle$ calculées pour chaque échantillon sont données dans le Tableau 5.1. Dans le calcul de la susceptibilité moyenne $\langle\beta\rangle$ (équation 2.8), le facteur de champ T_{TMD} a été fixé à 1 en raison de la très faible épaisseur de la monocouche et parce qu'il n'existe pas de modèle de calcul du champ moléculaire pour un feuillet bidimensionnel.

Echantillon	WS2 n°1	WS2 n°2	WS2 n°3
Solvant	Sodium cholate	Sodium cholate	Sodium cholate
Nombre de particules par unité de Volume ($\times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)	960	53,3	236
Longueur moyenne des feuillets (nm)	42	42	25
Epaisseur moyenne des feuillets (nm)	1,7	1,8	1,4
Volume des particules (nm^3)	1500	1600	440
Proportion de monocouches (%)	≥ 50	42	75
$\langle\beta_{NP}\rangle$ ($\times 10^{-24} \text{ esu}$)	0,265	0,120	0,0714
$\langle d \rangle$ (pm/V)	75	31,5	68

Tableau 5.1 : Grandeurs physiques et coefficients non linéaires moyens $\langle d \rangle$ obtenus lors des mesures SHS à 1064 nm pour les trois échantillons de nano-feuillets de WS₂ en suspensions dans du cholate de sodium.

Les valeurs de coefficients $\langle d \rangle = \langle \chi^{(2)} \rangle / 2$ des échantillons 1 et 3 sont assez proches (75 pm/V et 68 pm/V) dans l'incertitude habituellement constatée pour les mesures SHS. Par contre, nous avons trouvé une valeur significativement plus faible pour l'échantillon 2, à savoir 31,5 pm/V.

Pour comprendre ces variations, une hypothèse est que les valeurs mesurées sont influencées par la proportion en monocouches (l'échantillon E2 a la proportion la plus faible). En effet, nous avons vu dans la première partie l'impact du nombre de couches dans un feuillet TMD sur le signal SHG :

- la contribution des feuillets multicouches est nulle pour un nombre de couches pair
- pour un nombre de couches impair, le signal SHG est équivalent à un feuillet monocouche.

Le modèle que nous utilisons suppose l'hyperpolarisabilité $\langle\beta\rangle$ proportionnelle au volume V et à $\langle d \rangle$ ce qui n'est pas vrai ici. La présence de feuillets multicouches induit une surestimation de la concentration en monofeuillets de l'échantillon ainsi qu'une surestimation du volume moyen des nanostructures étudiées. La valeur de $\langle d \rangle$ s'en trouve par conséquent sous-estimée.

Par conséquent, la plus faible valeur obtenue pour E2 est expliquée par la plus faible proportion en monocouches de WS₂ dans cet échantillon. De même, la proportion en monocouche n'étant pas de 100% pour les deux autres échantillons, la valeur de $\langle d \rangle$ trouvée est certainement sous-estimée.

Enfin, nous pouvons définir plus précisément la relation entre $\chi_{xxx}^{(2)}$ et $\langle \chi^{(2)} \rangle$ compte tenu du moyennage orientationnel à partir du tenseur correspondant au groupe ponctuel D_{3h} [Cyvin 65] :

$$\chi_{xxx}^{(2)} = (21/8)^{1/2} \langle \chi^{(2)} \rangle \quad (5.1)$$

Il en résulte $\chi_{xxx}^{(2)} = 243$ pm/V pour l'échantillon 1, $\chi_{xxx}^{(2)} = 102$ et 220 pm/V respectivement pour les échantillons 2 et 3. C'est cette valeur $\chi_{xxx}^{(2)}$ que nous pouvons comparer avec la valeur issue des mesures par microscopie [Janisch 14]. Nous trouvons donc une susceptibilité beaucoup plus faible que Janisch et al. (9000 pm/V à 832nm) même si notre mesure a été réalisée à 1064nm, hors résonance. Nous discuterons de ce point dans la partie suivante.

III. 2. Réponse en longueur d'onde de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2

Nous avons déterminé la dépendance en longueur d'onde de $\langle \chi^{(2)} \rangle$ de nanofeuillets de WS₂ en utilisant la méthode présentée dans le chapitre 4. Le signal SHS a été mesuré sur les solutions E2 et E3 de nanofeuillets en suspensions pour une excitation s'étendant de 800 à 1300 nm. Les spectres de diffusion sont présentés dans la Figure 5.5a. Il n'y a pas de signaux parasites entre 800 et 1100 nm d'excitation. Entre 1200 et 1300 nm, un léger fond continu apparait au-dessus de $\lambda_{2\omega} = 600$ nm. Ce fond parasite a été soustrait dans l'analyse des données.

Le rapport expérimental I_{WS2}/I_{LN} est tracé sur la Figure 5.5b. Ce rapport a été normalisé à 1 pour la longueur d'onde dont le signal SHS est le plus faible, c'est-à-dire, à $\lambda_{\omega} = 1300$ nm. Nous pouvons très clairement observer une résonnance pour les deux échantillons en dessous de $\lambda_{\omega} = 950$ nm. Le signal SHS de l'échantillon 2 augmente d'un facteur 20 tandis que cette exaltation atteint un facteur 30 pour l'échantillon 3.

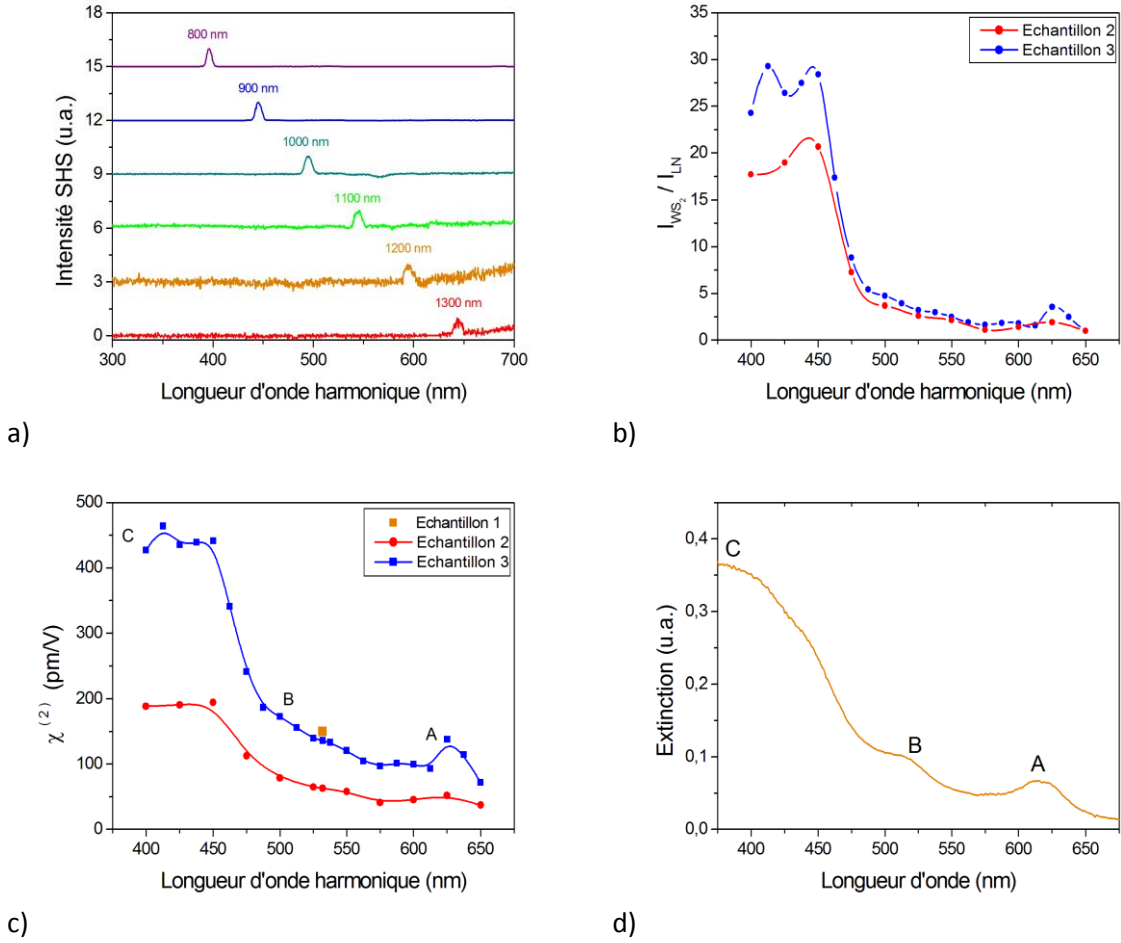


Figure 5.5 : (a) Spectres de diffusion entre 800 et 1300 nm d'une suspension de nanofeuillets de WS₂. L'amplitude des pics SHS a été normalisée à 1. (b) I_{WS_2}/I_{LN} pour les échantillons 2 et 3. (c) Réponses spectrales de $\langle\chi^{(2)}\rangle$ pour les échantillons 2 et 3. Le point orange correspond à la valeur $\langle\chi^{(2)}\rangle$ estimée à 1064 nm sur l'échantillon 1 [Forcherio 17]. Les lettres A, B et C correspondent aux pics excitoniques du WS₂ respectivement à $\lambda_{2\omega} = 608$ nm, 508 nm et 364 nm. (d) Spectre d'extinction de l'échantillon 3, faisant apparaître les pics excitoniques du WS₂ respectivement à $\lambda_{2\omega} = 608$ nm, 508 nm et 364 nm. Ils sont notés A, B et C et reportés sur la figure précédente.

La réponse SHS des deux échantillons a ensuite été traitée comme présenté dans le chapitre 4 afin d'obtenir la réponse spectrale de $\langle\chi^{(2)}\rangle$. On observe une forte résonance en dessous de $\lambda_{\omega} = 950$ nm, plus marquée pour l'échantillon 3 (Figure 5.5c). On peut également comparer les réponses à un spectre d'extinction, qui montre les pics excitoniques du WS₂ notés A, B et C sur la Figure 5.5d. On observe une bonne corrélation entre les réponses linéaire et non linéaire. On peut par exemple remarquer que la petite variation de $\langle\chi^{(2)}\rangle$ autour de $\lambda_{\omega} = 1250$ nm n'est pas un artéfact mais coïncide avec le pic excitonique A.

Enfin, nous pouvons revenir sur nos valeurs de $\langle \chi^{(2)} \rangle$ en comparaison avec la littérature. Autour de $\lambda_{\omega} = 832\text{nm}$, nous avons trouvé une valeur largement inférieure aux travaux de Janisch et al. mais qui semble plus raisonnable si l'on compare avec des simulations DFT avec ou sans correction [Wang 15] et [Janisch 14] (Figure 5.6). Ces modèles théoriques donnent des susceptibilités non linéaires assez similaires à nos mesures expérimentales même s'il y a un faible décalage sur la longueur d'onde de résonance.

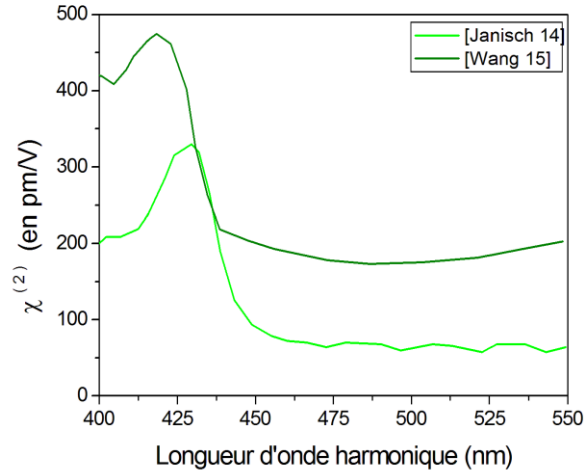


Figure 5.6 : Réponse théorique du WS₂ obtenue par calculs ab initio [Janisch 14 & Wang 15].

Conclusion

Nous reportons ici la première caractérisation par la technique HRS de dichalcogénures de métaux de transition bidimensionnels. Cela a été rendu possible grâce à des échantillons constitués de feuillets de faibles dimensions, adaptés à la HRS et bien caractérisés. Nous avons d'abord déterminé la valeur de $\langle \chi^{(2)} \rangle$ à 1064 nm par comparaison avec le pNA. Une des limites de la démarche est que les échantillons ne sont pas constitués de 100% de monocouches, ce qui amène à sous-estimer la valeur de $\langle \chi^{(2)} \rangle$. La réponse spectrale a également été étudiée mettant en évidence une forte résonance dans la gamme 800-900 nm avec une amplitude variable selon la proportion en monocouche en suspension. Ces résonances sont en accord avec les transitions excitoniques du WS₂. Cette étude est la première mesure directe de la réponse non linéaire d'ordre 2 de TMDs sur une plage de longueurs d'onde aussi large. En perspective, nous envisageons d'étendre ces mesures à d'autres TMDs tel que le MoS₂ et aux propriétés non linéaires d'ordre 3.

Bibliographie Chapitre 5

[Autere 18] A. Autere, H. Jussila, Y. Dai, Y. Wang, H. Lipsanen, and Z. Sun, "Nonlinear Optics with 2D Layered Materials," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 24. Wiley-Blackwell, p. 1705963, 01-Jun-2018.

[Backes 14] C. Backes, R. J. Smith, N. McEvoy, N. C. Berner, D. McCloskey, H. C. Nerl, A. O'Neill, P. J. King, T. Higgins, D. Hanlon, N. Scheuschner, J. Maultzsch, L. Houben, G. S. Duesberg, J. F. Donegan, V. Nicolosi and J. N. Coleman, "Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 4576, Dec. 2014.

[Backes 16] C. Backes, B. M. Szydłowska, A. Harvey, S. Yuan, V. Vega-Mayoral, B. R. Davies, P. Zhao, D. Hanlon, E. J. G. Santos, M. I. Katsnelson, W. J. Blau, C. Gadermaier, and J. N. Coleman, *Production of highly monolayer enriched dispersions of liquid-exfoliated nanosheets by liquid cascade centrifugation*, ACS Nano 10, 1589, 2016.

[Coleman 11] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist and V. Nicolosi, "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials," *Science (80-.)*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, Feb. 2011.

[Cyvin 65] S. J. Cyvin, J. E. Rauch, and J. C. Decius, "Theory of hyper-raman effects (Nonlinear Inelastic Light Scattering): Selection rules and depolarization ratios for the second-order polarizability," *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 11, pp. 4083–4095, 1965.

[Dong 16] N. Dong, Y. Li, S. Zhang, N. McEvoy, X. Zhang, Y. Cui, L. Zhang, G. S. Duesberg, and J. Wang, *Dispersion of nonlinear refractive index in layered WS₂ and WSe₂ semiconductor films induced by two-photon absorption*, Opt. Lett. 41, 3936, 2016.

[Forcherio 17] G. T. Forcherio, J. Riporto, J. R. Dunklin, Y. Mugnier, R. Le Dantec, L. Bonacina and D. K. Roper, "Nonlinear optical susceptibility of two-dimensional WS₂ measured by hyper Rayleigh scattering," *Opt. Lett.*, vol. 42, no. 23, pp. 5018–5021, Dec. 2017.

[Hsu 14] W. T. Hsu, Z. A. Zhao, L. J. Li, C. H. Chen, M. H. Chiu, P. S. Chang, Y. C. Chou and W. H. Chang, "Second harmonic generation from artificially stacked transition metal dichalcogenide twisted bilayers," *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 2951–2958, Mar. 2014.

- [Janisch 14] C. Janisch, Y. Wang, D. Ma, N. Mehta, A. L. Elías, N. Perea-López, M. Terrones, V. Crespi and Z. Liu, "Extraordinary second harmonic generation in Tungsten disulfide monolayers," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 5530, May 2014.
- [Katsnelson 07] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, *Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics*, Solid State Communications, Volume 143, Issues 1–2, Pages 3–13, ISSN 0038-1098, 2007.
- [Kumar 13] N. Kumar, S. Najmaei, Q. Cui, F. Ceballos, P. Ajayan, J. Lou, and H. Zhao, *Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂*, Phys. Rev. B 87, 161403, 2013.
- [Lee 12] Y.-H. Lee, X. Q. Zhang, W. Zhang, M. T. Chang, C. T. Lin, K. D. Chang, Y. C. Yu, J. T. W. Wang, C. S. Chang, L. J. Li and T. W. Lin, "Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 17, pp. 2320–2325, May 2012.
- [Li 13] Y. Li, Y. Rao, K. F. Mak, Y. You, S. Wang, C. R. Dean and T. F. Heinz, "Probing Symmetry Properties of Few-Layer MoS₂ and h-BN by Optical Second-Harmonic Generation," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3329–3333, Jul. 2013.
- [Lv 15] R. Lv, H. Terrones, A. L. Elías, N. Perea-López, H. R. Gutiérrez, E. Cruz-Silva, L. P. Rajukumar, M. S. Dresselhaus and M. Terrones, "Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Clusters, ribbons, sheets and more," *Nano Today*, vol. 10, no. 5, pp. 559–592, Oct. 2015.
- [Mak 16] K. F. Mak and J. Shan, *Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides*, Nat. Photonics 10, 216, 2016.
- [Malard 13] L. M. Malard, T. V. Alencar, A. P. M. Barboza, K. F. Mak, and A. M. De Paula, "Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 20, p. 201401, May 2013.
- [Neto 09] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. 81, 109, 2009.
- [Novoselov 04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science, Vol. 306, Issue 5696, pp. 666–669, 2004.
- [Säynätjoki 17] A. Säynätjoki, L. Karvonen, H. Rostami, A. Autere, S. Mehravar, A. Lombardo, R. A. Norwood, T. Hasan, N. Peyghambarian, H. Lipsanen, K. Kieu, A. C. Ferrari, M. Polini and Z. Sun, "Ultra-strong nonlinear optical processes and trigonal warping in MoS₂ layers," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p. 893, Dec. 2017.

- [Seyler 15] K. L. Seyler, J. R. Schaibley, P. Gong, P. Rivera, A. M. Jones, S. Wu, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, *Electrical control of second-harmonic generation in a WSe₂ monolayer transistor*, Nat. Nanotechnol. 10, 407, 2015.
- [Wang 15] C. Y. Wang and G. Y. Guo, *Nonlinear Optical Properties of Transition-Metal Dichalcogenide MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) Monolayers and Trilayers from First-Principles Calculations*, J. Phys. Chem. C 119, 13268, 2015.
- [Zeng 13] H. Zeng, G. B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao and X. Cui, "Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 1608, Dec. 2013.
- [Zhou 14] K. G. Zhou, M. Zhao, M. J. Chang, Q. Wang, X. Z. Wu, Y. Song and H. L. Zhang. *Size-Dependent Nonlinear Optical Properties of Atomically Thin Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets*, Small, Vol. 11, Issue 6, Pages 694-701, 2015.
- [Zhu 10] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff. *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications*. Advanced Materials, Vol. 22, Issue 35, Pages 3906-3924, 2010.

Conclusion

Depuis plusieurs années, certaines nanoparticules sont étudiées pour leurs propriétés optiques spécifiques et exploitées comme agents de contraste en imagerie biomédicale. Dans un premier temps, ce sont les propriétés de luminescence des nanoparticules qui ont été utilisées puis les recherches se sont étendues aux réponses plasmoniques ainsi qu'aux propriétés optiques non linéaires (ONL). Plusieurs preuves de principes ont ainsi démontré l'intérêt des nanoparticules harmoniques comme agents de contraste pour la microscopie multiphotonique. Parmi celles-ci, un protocole basé sur la co-localisation des signaux SHG et THG avait été proposé peu de temps avant le démarrage de ce travail. Les propriétés SHG de ces nanoparticules ayant déjà été explorées, un axe de travail pour cette thèse a donc consisté à étudier la génération d'harmoniques d'ordres supérieurs comme la THG ou la FHG.

Dans ce cadre, nous avons adapté la technique de diffusion Hyper-Rayleigh pour mesurer la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de nanoparticules en suspension. Pour cela, un nouveau protocole de mesure a été proposé basé sur la connaissance de $\chi^{(2)}$ des particules en question et la mesure du rapport des signaux harmoniques diffusés. La valeur moyennée de $\chi^{(3)}$ de différents nanomatériaux a ainsi été obtenue. Il en ressort que le BiFeO₃ est un bon candidat pour l'imagerie du fait de ses fortes propriétés ONL d'ordre 2 et 3.

Par ailleurs, la réponse multiharmonique des nanocristaux a pu également être explorée grâce au développement d'un dispositif de microscopie original basé sur une source laser Telecom à 1560 nm. L'intensité d'excitation très importante au foyer de l'objectif ainsi que la longueur d'onde élevée du laser a permis l'émission d'un signal FHG détectable dans le proche UV. Ce dispositif a donc permis la détection simultanée des trois premiers harmoniques sur une nanoparticule unique de BiFeO₃ ouvrant la voie à de nouvelles études fondamentales et de potentielles applications dans des domaines plus larges que l'imagerie biomédicale.

D'autre part, un second axe de travail a été développé au cours de cette thèse. Il porte sur l'étude de la dépendance en longueur d'onde des propriétés optiques non linéaires de ces nanoparticules harmoniques. Nous avons développé pour cela un nouveau dispositif HRS utilisant une source laser accordable entre 680 et 1300 nm. Un important travail a été mené afin de définir un protocole de mesure reproductible, basé sur l'utilisation de nanoparticules de LiNbO₃ comme référence. Dès lors, l'étude approfondie de la réponse spectroscopique de $\chi^{(2)}$ de nanoparticules de BiFeO₃ et de ZnO a pu être réalisée montrant pour chacun des deux nanomatériaux des réponses distinctes et des

résonances associées aux énergies de bande interdite. Cette approche expérimentale a également été utilisée pour caractériser des nanostructures 2D composées de nanofeuillets de WS_2 , permettant de mesurer pour la première fois la valeur de $\chi^{(2)}$ de ce matériau bidimensionnel sur une large plage spectrale.

Perspectives

Diffusion de troisième harmonique de nanocristaux

Afin d'améliorer la mesure de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 des nanocristaux en suspension, plusieurs directions peuvent être envisagées. Une première direction consiste à améliorer la mesure de l'intensité d'excitation (à l'origine d'une incertitude importante sur le résultat) mais nous pensons qu'il sera plus intéressant d'utiliser une méthode basée sur une référence externe comme récemment proposé par [Van Steerteghem 17]. D'un point de vue matériaux, la réduction de la polydispersité de forme et de taille des nanoparticules est aussi un paramètre à considérer afin de mieux déterminer le volume diffusant et ainsi améliorer la précision globale de la mesure.

Détection simultanée des générations de second, de troisième et de quatrième harmonique de nanoparticules uniques

A court terme, une étude plus poussée des réponses résolues en polarisation est envisagée notamment avec le remplacement du miroir dichroïque par un miroir métallique afin d'éliminer son influence sur les réponses expérimentales. Cela permettra de comparer les différentes réponses harmoniques et d'explorer les coefficients non linéaires des tenseurs d'ordre 3, 4 et 5 correspondant. Cette approche est en pratique bien plus simple à expérimenter avec des matériaux appartenant à des groupes de symétrie élevée et pourrait d'abord s'envisager avec le ZnO avant d'étudier d'autres matériaux comme LiNbO_3 et KNbO_3 .

Dépendance en longueur d'onde de la susceptibilité non linéaire

L'étude des résonances non linéaires d'ordre 2 démontrée pour des nanoparticules et des nanofeuillets peut évidemment être étendue à d'autres types de nanomatériaux. A court terme, nous envisageons de poursuivre les travaux sur les TDMs avec la caractérisation de feuillets de MoS_2 . Plus largement, il sera intéressant d'exploiter le dispositif expérimental pour étudier la réponse d'une large variété de nanostructures résonantes. Par exemple, des premières caractérisations sur des nanostructures de type cœur-coquille ont été effectuées dans le cadre d'un projet ANR. Par ailleurs,

l'étude des résonances non linéaires d'ordre 3 peut également être envisagée en optimisant la détection dans l'UV et en adaptant le protocole de calibration.

Annexe A

Annexe A. 1. Intensité SHS diffusée par des nanocristaux en suspension

Historiquement, l'hyperpolarisabilité mesurée par HRS est une grandeur moléculaire. Le même formalisme ne peut pas être directement appliqué au cas des nanoparticules. Ainsi, l'équation décrivant l'intensité de second harmonique diffusé par un ensemble de molécules est modifiée telle que :

$$I_{2\omega} = G N_{np} T_{np} \langle \beta_{eff}^2 \rangle I_{\omega}^2 = G N_{np} T_{np} \{F_m \cdot \langle \beta_m^2 \rangle \cdot m^2\} I_{\omega}^2 \quad (A.35)$$

G est un facteur expérimental, N_{nc} le nombre de nanocristaux par unité de volume, m le nombre de mailles cristallines élémentaires contenues dans un cristal de volume V_{nc} . T_{nc} et F_m sont des facteurs de champs tels que : $T_{np} = (t(\omega)^2 t(2\omega))^2$ et $F_m = (f(\omega)^2 f(2\omega))^2$, f et t sont calculés à partir de la correction de Lorentz-Lorenz (équation 1.41) [Hendricks 98]. Le signal du solvant est ici négligé. Nous allons décrire les modifications apportées au modèle moléculaire. Tout d'abord, l'interface entre la nanoparticule et son environnement induit un changement du champ électrique incident dû à la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux. Le champ électrique à l'intérieur de la particule est défini à partir du champ macroscopique incident modulé par un facteur de réduction de champ t suivant [Jackson 75] :

$$E_{int} = t(\omega) \cdot E = \frac{3n_s^2(\omega)}{2n_s^2(\omega) + n_{np}^2(\omega)} E \quad (A.2)$$

Avec n_s et n_{np} les indices respectifs du solvant et de la nanoparticule.

De plus, un nanocristal est constitué de plusieurs mailles cristallines élémentaires qui sous l'effet d'un champ électrique vont induire chacune un dipôle. Ces dipôles sont soumis à un champ électrique local modifié par les propriétés diélectriques du milieu environnant. Le facteur de champ interne f permet le passage d'un champ électrique macroscopique à l'intérieur de la particule à un champ électrique microscopique « vu » par le dipôle tel que :

$$e = f(\omega) \cdot E_{int} \quad (A.3)$$

Ce facteur est similaire à celui introduit pour l'étude de l'hyperpolarisabilité moléculaire au chapitre 1. Dès lors, un moment dipolaire induit apparaît, il est défini selon :

$$p_{2\omega} = \beta_m \cdot e^2 \quad (\text{A.4})$$

La réponse des m moments dipolaires contenus dans le volume du nanocristal est cohérente et donne une hyperpolarisabilité effective propre à la particule définie par :

$$\langle \beta_{eff}^2 \rangle = F_m^2 \cdot \langle \beta_m^2 \rangle \cdot m^2 \quad (\text{A.5})$$

Le nombre de maille dans une nanoparticule de volume V_{np} est déterminée à partir de la densité volumique en maille N_v du cristal suivant :

$$m = N_v \cdot V_{nc} \quad (\text{A.6})$$

Ainsi, cette hyperpolarisabilité effective dépend du volume du cristal considéré.

L'hyperpolarisabilité effective $\langle \beta_{eff} \rangle$ mesurée par HRS peut être convertie en un coefficient $\langle d \rangle$ macroscopique pour les nanoparticules dans le régime de Rayleigh, en supposant une émission SHG cohérente de tous les dipôles excités localement dans le volume cristallin non centrosymétrique des nanocristaux, ce qui se traduit par [Le Dantec 11] :

$$\langle d \rangle = \frac{\langle \beta_{eff} \rangle}{V_{np}} = \frac{\langle \beta_{np} \rangle}{V_{np}} \quad (\text{A.7})$$

La susceptibilité non linéaire d'ordre 2 est liée au coefficient macroscopique par l'équation :

$$\langle \chi^{(2)} \rangle = 2 \langle d \rangle \quad (\text{A.8})$$

Lors de mesures HRS, $\langle \beta_{np} \rangle$ est estimé.

Les mesures HRS ont été développées pour déterminer l'hyperpolarisabilité d'une solution de molécules. Nous venons de présenter l'analogie introduite pour définir l'hyperpolarisabilité effective d'un nanocristal proportionnelle aux nombres de dipôles constituant ce cristal.

[Hendrickx 98] E. Hendrickx, K. Clays, and A. Persoons, "Hyper-Rayleigh Scattering in Isotropic Solution," *Acc. Chem. Res.*, vol. 31, no. 10, pp. 675–683, 1998.

[Jackson 75] J.D. Jackson. Classical Electrodynamics. New york, wiley edition, 1975.

[Le Dantec 11] R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta, L. Bonacina, J. Extermann, L. Badie, C. Joulaud, M. Gerrmann, D. Rytz and J. P. Wolf, "Ensemble and Individual Characterization of the Nonlinear Optical Properties of ZnO and BaTiO₃ Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 31, pp. 15140–15146, 2011.

Annexe A. 2. Indices de réfraction des matériaux

Les indices de réfraction sont calculés à partir de l'indice ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e) du ZnO [Bass 09] et du BaTiO₃ [Wemple 68] suivant la formule :

$$n = \frac{2}{3}n_o + \frac{1}{3}n_e \quad (\text{A.10})$$

Les indices à ω et 3ω du BaTiO₃ sont extrapolés à partir de la formule de dispersion donnée par Wemple et al. [Wemple 68].

Longueur d'onde	Echantillon	Indice ordinaire	Indice extraordinaire	Indice moyen
ω	ZnO	1,9401	1,9549	1,9451
2ω		2,0296	2,0465	2,0352
3ω		2,4746	2,4758	2,4750

Tableau A.1 : Indices ordinaires et extraordinaires du ZnO à 1064 nm et 532 nm ainsi que les indices moyennés.

Longueur d'onde	Echantillon	Indice ordinaire	Indice extraordinaire	Indice moyen
ω	BaTiO ₃	2,3193	2,2870	2,3085
2ω		2,4657	2,4130	2,4481
3ω		2,8135	2,6989	2,7753

Tableau A.2 : Indices ordinaires et extraordinaires du BaTiO₃ à 1064 nm et 532 nm ainsi que les indices moyennés

Les indices du BFO sont donnés par [Kumar 08] et par [Umemura 99] pour le KN. En ce qui concerne les solvants, les indices sont tirés [Sani 16] pour l'éthanol et de [Daimon 07] pour l'eau à 20°C.

[Bass 09] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan and E. Van Stryland. *Handbook of Optics*, Third Edition, Volume IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics; Handbook of Optics; McGraw-Hill Education, 2009.

[Daimon 07] M. Daimon and A. Masumura, "Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region," *Appl. Opt.*, vol. 46, no. 18, p. 3811, 2007.

[Kumar 08] A. Kumar, R. C. Rai, N. J. Podraza, S. Denev, M. Ramirez, Y. H. Chu, L. W. Martin, J. Ihlefeld, T. Heeg, J. Schubert, D. G. Schlom, J. Orenstein, R. Ramesh, R. W. Collins, J. L. Musfeldt et V. Gopalan. *Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃*. Appl. Phys. Lett. 92, 121915 (2008).

[Sani 16] E. Sani and A. Dell’Oro, “Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared,” *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 60, pp. 137–141, 2016.

[Umemura 99] N. Umemura, K. Yoshida et K. Kato. *Phase-matching properties of KNbO₃ in the mid-infrared*. Appl Opt 38, 991–994, 1999.

[Wemple 68] S. H. Wemple, M. Didomenico Jr., I. Camlibel. Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO₃. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 29, Issue 10, Pages 1797-1803, 1968.

Annexe A. 3. Détermination du rayon du laser

Si l'on considère un faisceau de profil Gaussien se propageant suivant la direction z , l'intensité dans le plan (x,y) est décrite par :

$$I(x,y) = I_0 e^{-2x^2/w_x^2} e^{-2y^2/w_y^2} \quad (\text{A.11})$$

où w_x et w_y sont le $1/e^2$ des rayons du faisceau respectivement dans les directions x et y . I_0 est le pic d'intensité. La puissance totale est déduite par :

$$P_{TOT} = I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2x^2/w_x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2y^2/w_y^2} dy = \frac{\pi}{2} I_0 w_x w_y \quad (\text{A.12})$$

En considérant l'obstacle qui translate dans la direction x , la puissance transmise est alors décrite en un point x par :

$$P(x) = P_{TOT} - I_0 \int_{-\infty}^x e^{-2x^2/w_x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2y^2/w_y^2} dy \quad (\text{A.13})$$

La deuxième intégrale est trouvée égale à $\sqrt{\frac{\pi}{2}} w_y$. La première est simplifiée telle que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2x^2/w_x^2} dy = \int_{-\infty}^0 e^{-2x^2/w_x^2} dx + \int_0^x e^{-2x^2/w_x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{8}} w_x + \int_0^x e^{-2x^2/w_x^2} dx \quad (\text{A.14})$$

En appliquant toutes ces simplifications à l'équation (A.13), la puissance au point x est donnée par :

$$P(x) = \frac{P_{TOT}}{2} - \sqrt{\frac{\pi}{2}} I_0 w_y \int_0^x e^{-2x^2/w_x^2} dx \quad (\text{A.15})$$

Le changement de variable $u^2 = 2x^2/w_x^2$ de sorte que $dx = w_x du/\sqrt{2}$ est appliquée à l'intégrale, permettant de simplifier la formule telle que :

$$P(x) = \frac{P_{TOT}}{2} - \frac{\pi}{4} I_0 w_y w_x \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{2}x/w_x} e^{-u^2} du \quad (\text{A.16})$$

Or, la fonction erreur est décrite suivant :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \quad (\text{A.17})$$

En combinant les équations (A.16) et (A.17), la puissance moyenne mesurée au point x peut alors s'écrire :

$$P(x) = \frac{P_{TOT}}{2} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{\sqrt{2}x}{w_x} \right) \right] \quad (\text{A.18})$$

Le rayon du faisceau laser est déterminé par cette méthode. La puissance moyenne mesurée par le puissance-mètre en fonction de la translation de la platine est représentée dans figure A.2.

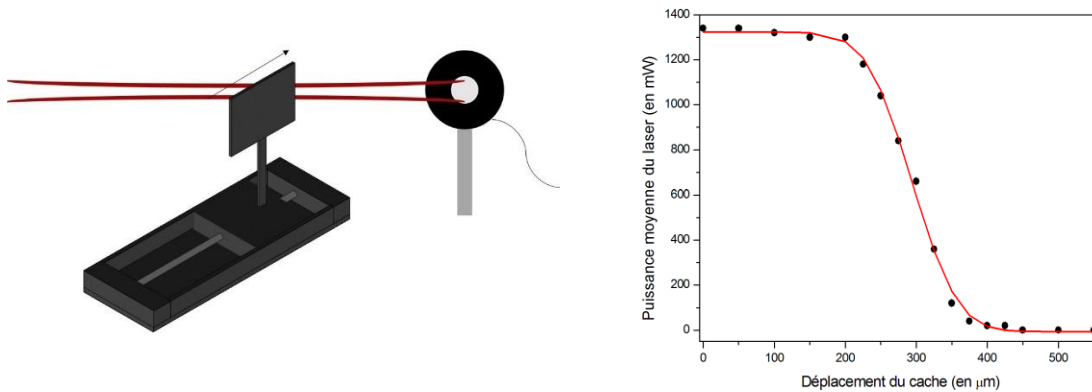


Figure A.1 : (a) Représentation du dispositif « knife-edge » utilisé. (b) Mesure "knife-edge" pour déterminer le diamètre du laser au point focal d'une lentille.

Les données ont été ajustée à partir de l'équation (A.18) selon :

$$y = \frac{P_1}{2} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{\sqrt{2}(x - P_2)}{P_3} \right) \right] + P_4 \quad (\text{A.19})$$

P1, P2, P3 et P4 sont des paramètres laissés libres et P3 donne le rayon du faisceau laser.

Annexe A. 4. Images TEM

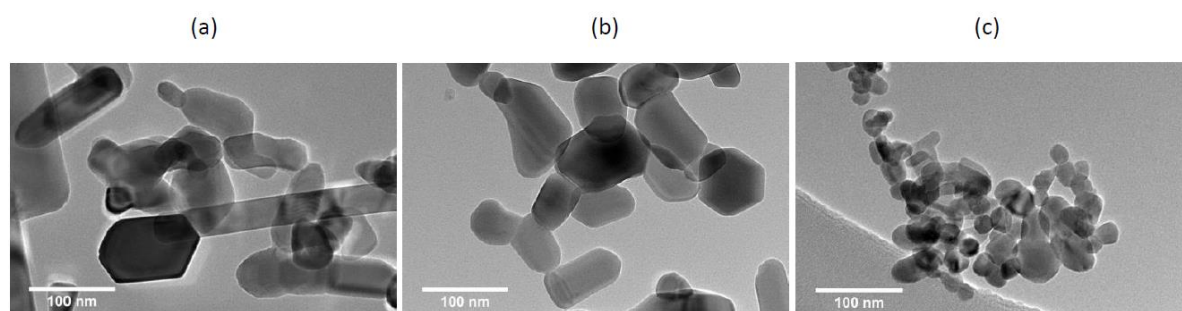


Figure A.2 : Images en microscopie électronique en transmission correspondant respectivement aux échantillons ZnO1 (a), ZnO2 (b) et ZnO3 (c) [Multian 18].

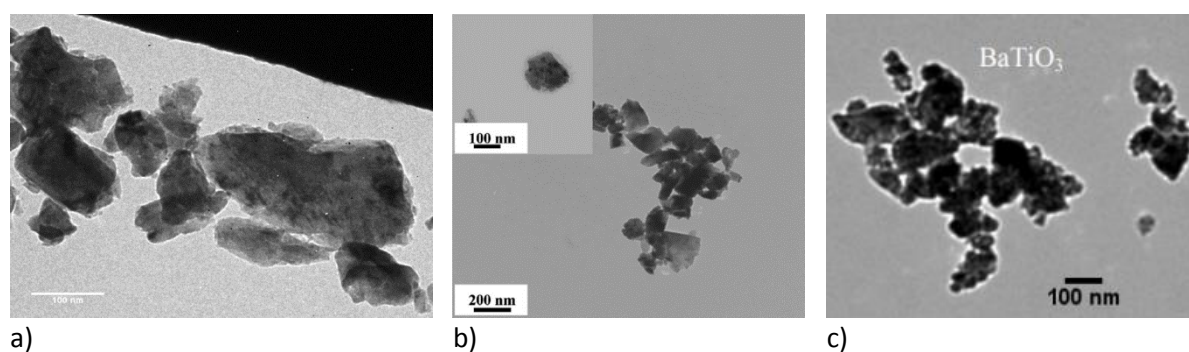


Figure A.3 : Images en microscopie électronique en transmission des échantillons (a) de BFO [Schwung 14], (b) de KNbO_3 [Ladj 13] et (c) de BaTiO_3 [Staedler 12].

[Multian 18] V. V. Multian, J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, G. Djanta, S. Beauquis, C. Galez, V. Ya. Gayvoronsky et R. Le Dantec, "Averaged third-order susceptibility of ZnO nanocrystals from Third Harmonic Generation and Third Harmonic Scattering," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 84, pp. 579–585, Oct. 2018.

[Schwung 14] S. Schwung, A. Rogov, G. Clarke, C. Joulaud, T. Magouroux, D. Staedler, S. Passemand, T. Justel, L. Badie et C. Galez. *Nonlinear Optical and Magnetic Properties of BiFeO₃ Harmonic Nanoparticles*. J. Appl. Phys. 116, 114306, 2014.

[Ladj 13] R. Ladj, T. Magouroux, M. Eissa, M. Dubled, Y. Mugnier, R. Le Dantec, C. Galez, J. P. Valour, H. Fessi et A. Elaissari. *Aminodextran-coated potassium niobate (KNbO₃) nanocrystals for second harmonic bio-imaging*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects (2013).

[Staedler 12] D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwung, S. Passemard, C. Kasparian, G. Clarke, M. Germann, R. Le Dantec, Y. Mugnier, D. Rytz, D. Ciepielewski, C. Galez, S. Gerber-Lemaire, L. Juillerat-Jeanneret, L. Bonacina, J. P. Wolf, "Harmonic nanocrystals for biolabeling: A survey of optical properties and biocompatibility," *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2542–2549, 2012.

Annexe A. 5. Spectre d'absorption du ZnO

Les spectres d'absorption des suspensions de ZnO ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Varian Cary 50.

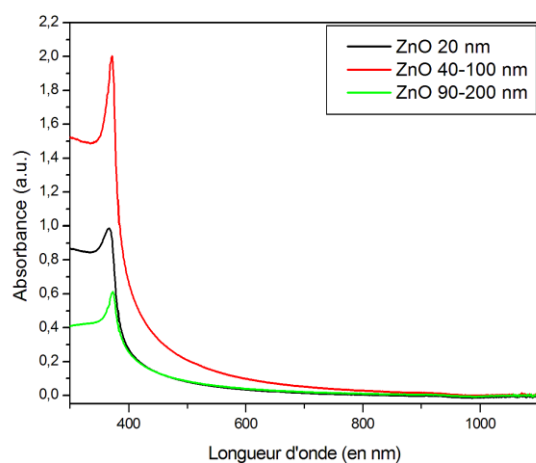


Figure A.4 : Spectres d'absorption des trois suspensions de ZnO. Un pic de résonance est observé autour de 375 nm.

Annexe B

Annexe B. 1. Caractéristiques spatiales du laser Insight X3 de Spectra-Physics

Les caractéristiques spatiales du faisceau suivant la longueur d'onde ont été fournies par le constructeur.

Longueur d'onde (nm)	Diamètre du waist en X (mm)	Diamètre du waist en Y (mm)	Divergence en X (degré)	Divergence en Y (degré)	Position du waist X (mm)	Position du waist Y (mm)
700	1,11	0,9	1,01	1,04	-81	89
800	0,98	1,01	1,07	1,05	60	11
900	1,02	1,13	1,11	1,08	47	78
1000	0,99	1,14	1,24	1,16	3	73
1100	1,04	1,19	1,32	1,22	8	47
1200	1,11	1,28	1,35	1,25	3	51
1300	1,14	1,30	1,46	1,25	12	7

Tableau B.1 : Caractéristiques du faisceau du laser Insight X3 en fonction de la longueur d'onde d'émission, données par le constructeur.

Annexe B. 2. Dépendance en puissance de NPs de ZnO en suspension

Les dépendances en puissance réalisées sur l'échantillon de ZnO avec un faisceau défocalisé et à trois longueurs d'onde d'excitation, 800 nm, 1000 nm et 1200 nm montrent le comportement quadratique de la diffusion de second harmonique avec la puissance d'excitation.

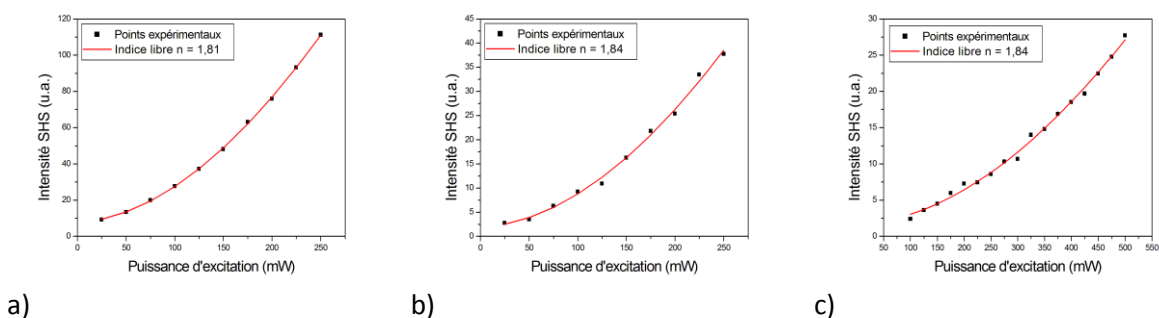


Figure B.1 : Dépendances en puissance réalisées sur une suspension de nanoparticules de ZnO à trois longueurs d'onde d'excitation (a) 800 nm, (b) 1000 nm et (c) 1200 nm.

Réponses multiharmoniques et résonances de nanocristaux par diffusion et microscopie multiphotonique

Résumé

Les nanocristaux harmoniques de structure cristalline non centrosymétrique possèdent des propriétés optiques non linéaires intéressantes notamment pour une utilisation comme marqueurs optiques en imagerie biomédicale.

La technique de diffusion Hyper-Rayleigh habituellement utilisée pour quantifier la réponse de deuxième harmonique de nanoparticules en suspension a été étendue dans ce travail pour déterminer la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de différents nanomatériaux (BiFeO_3 , ZnO , KNbO_3 et LiNbO_3). D'autre part, le développement d'un montage expérimental basé sur une source accordable en longueur d'onde a permis de sonder les résonances optiques non linéaires d'ordre 2 (pour une excitation comprise entre 700 nm et 1300 nm) de ces différents matériaux. La réponse spectrale de nanofeuillets de WS_2 a également été étudiée à l'aide du même système. Enfin, nous avons démontré la détection de signaux de quatrième harmonique d'une nanoparticule unique de BiFeO_3 à l'aide d'un dispositif de microscopie multiphotonique associé à une source laser Telecom pour une future intégration de ces nanoparticules comme éléments de conversion de fréquence pour la nanophotonique.

Mots-clés : Nanoparticules Harmoniques, Génération de Second, de Troisième et de Quatrième Harmonique, Diffusion Hyper-Rayleigh, Imagerie Multiphotonique

Abstract

Harmonic nanocrystals with a non-centrosymmetric crystalline structure have non-linear optical properties that are particularly interesting for use as optical markers in biomedical imaging.

The Hyper-Rayleigh scattering technique currently used to quantify the second harmonic response of nanoparticles in suspension has been extended in this work to determine the third order non-linear susceptibility of different nanomaterials (BiFeO_3 , ZnO , KNbO_3 and LiNbO_3). Furthermore, the development of an experimental set-up based on a wavelength-tunable source has allowed probing the non-linear optical resonances of the 2nd order (for excitation between 700 nm and 1300 nm) of these different materials. The spectral response of WS_2 nanosheets has also been studied using the same system. Finally, we have demonstrated the detection of fourth harmonic signals from a single BiFeO_3 nanoparticle using a multiphotonic microscopy device combined with a Telecom laser source for future integration of these nanoparticles as frequency conversion elements for nanophotonics.

Keywords: Harmonic Nanoparticles, Second, Third and Fourth Harmonic Generation, Hyper-Rayleigh Scattering, Multiphotonic Imaging

