

N° d'ordre : 474

50376  
1974  
82

50376  
1974  
82

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

*par*

VAN GROENENDAEL

\*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA  
GENERATION DE LA SECONDE HARMONIQUE  
PAR UN MILIEU ISOTROPE  
SOUMIS A UN CHAMP MAGNETIQUE



*Soutenue le 1<sup>er</sup> juillet 1974 devant la Commission d'examen*

*Membres du Jury*

M. SCHILTZ	Président
M. TILLIEU	Rapporteur
M. BILLARD	Examineur
M. LOCQUENEUX	Examineur

*A mes Parents.*

- R E M E R C I E M E N T S -

---

*C'est Monsieur le Professeur SMET qui m'a donné le sujet de ce travail de Recherche et qui m'a guidé tout au long de son élaboration. Ses conseils m'ont été très précieux, son amabilité constante et sa disponibilité jamais démentie en faisaient un guide précieux pour les chercheurs débutants. Un accident dramatique nous l'a enlevé mais son souvenir restera toujours dans ma mémoire.*

*Je remercie Monsieur le Professeur SCHILTZ de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury ainsi que Messieurs les Professeurs TILLIEU, BILLARD et LOCQUENEUX qui ont accepté d'en faire partie.*

---

## I N T R O D U C T I O N

---

Depuis l'expérience fondamentale de Franken, Hill, Peters et Weinreich en 1961 [3], l'effet de génération de la seconde harmonique a fait l'objet d'une multitude de travaux théoriques et expérimentaux. Dans l'expérience initiale, un faisceau laser de 6940 Å traversant un cristal de quartz ressort accompagné d'un faisceau ultra-violet de 3470 Å, donc à la fréquence double.

Cet effet peut être décrit en utilisant les relations suivantes:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4 \pi \vec{P}$$

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} + \vec{\chi} : (\vec{E} \otimes \vec{E})$$

Si l'on utilise une onde monochromatique décrite par le champ:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]$$

le moment dipolaire électrique prend la forme:

$$\vec{P} = 2 \vec{\alpha} \cdot \vec{E}_0 \cos \omega t + 2 \vec{\chi} : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) (1 + \cos 2\omega t)$$

c'est-à-dire qu'en plus du terme habituel en  $\omega$ , on a, d'une part un terme statique, d'autre part un terme de pulsation  $2\omega$  qui est mis en évidence expérimentalement.

Toutefois, dans un fluide, l'isotropie du milieu entraîne le caractère complètement antisymétrique du tenseur  $\vec{\chi}$ , par conséquent:

$$\vec{\chi} : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) = 0$$

et dans ce cas le phénomène de génération de la seconde harmonique n'existe pas.

La génération de la seconde harmonique a donc été étudiée sur les cristaux. Dans ce cas, il est possible, en choisissant la direction de propagation de l'onde incidente, de rendre égaux l'indice de réfraction pour la seconde harmonique et celui pour la fréquence fondamentale; les deux ondes transmises restent alors en phase à l'intérieur du cristal et l'intensité de la seconde harmonique est proportionnelle à l'épaisseur traversée. Par ce procédé, on peut obtenir une seconde harmonique d'une intensité appréciable.

Pour pouvoir observer la seconde harmonique dans un fluide, on peut "briser" son isotropie à l'aide d'un champ électrique. L'expérience a été faite en 1962 [14]. L'inconvénient de cette méthode est l'impossibilité de limiter avec précision le domaine où agit le champ électrique. Un autre inconvénient réside dans l'impossibilité pratique de réaliser le cas où l'onde se propage suivant la direction du champ électrique.

Une autre façon de "briser" l'isotropie, consiste à utiliser un champ magnétique. Nous nous proposons dans ce travail d'étudier plus à fond ce procédé qui permet d'éviter les inconvénients du précédent.

En effet des considérations de symétrie montrent que l'effet ne peut exister que dans des milieux dénués de centre ou de plans de symétrie, c'est-à-dire optiquement actifs; il s'ensuit qu'il suffit de confiner le fluide doué de pouvoir rotatoire dans la partie homogène du champ magnétique, le milieu extérieur n'ayant pas d'influence. Il est même possible de mélanger le fluide actif à un autre inactif de façon à choisir l'indice de réfraction de la manière la plus favorable. D'autre part, il est également possible de choisir n'importe quel angle entre l'onde incidente et le champ magnétique statique; on peut par exemple les prendre parallèles, c'est le cas qui s'est révélé le plus intéressant au terme de cette étude.

Dans une première partie nous calculons la polarisation du milieu soumis à une onde plane monochromatique. Nous obtenons des expressions microscopiques puis macroscopiques décrivant le phénomène de seconde harmonique et, par l'usage d'éventuelles symétries nous déterminons les conditions d'observation de la génération du phénomène de seconde harmonique.

Dans la deuxième partie nous étudions la propagation, dans le milieu, de l'onde de seconde harmonique afin de déterminer les possibilités d'observer cette onde et de mesurer les coefficients liés à la génération de la seconde harmonique.

CHAPITRE - I -

- DESCRIPTION DE LA MOLECULE PERTURBEE -

Nous considérons une molécule diamagnétique à N électrons, décrite dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette molécule est soumise à un champ magnétique statique  $\vec{B}$  et à une onde plane de pulsation  $\omega$ , et de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , suffisamment intense pour que des phénomènes non-linéaires puissent se produire.

En utilisant la jauge "multipolaire" de Göppert-Mayer M. [4] et de Fiutak [2], on obtient le hamiltonien de la molécule ainsi perturbée:

$$\begin{aligned}
 H = & H^{(0)} - \vec{P} \cdot \vec{E}_\omega - \vec{M}^{(0)} \cdot (\vec{B} + \vec{B}_\omega) \\
 & - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_{j=1}^N [(\vec{B}_\omega \cdot \vec{r}_j) \wedge \vec{r}_j] \cdot \vec{B}_\omega \\
 & + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{j=1}^N [(\vec{r}_j)^2 (\vec{B})^2 - (\vec{r}_j \cdot \vec{B})^2] \quad (1) \\
 & + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{j=1}^N [(\vec{r}_j)^2 (\vec{B}_\omega)^2 - (\vec{r}_j \cdot \vec{B}_\omega)^2]
 \end{aligned}$$

$H^{(0)}$  désigne le hamiltonien de la molécule non perturbée ;  $\vec{P}$  est le moment dipolaire électrique ;  $\vec{M}^{(0)}$  le moment dipolaire magnétique non perturbé ;  $\vec{E}_\omega$  et  $\vec{B}_\omega$  les champs électrique et magnétique de l'onde électromagnétique.

Les termes contenant le champ magnétique périodique sont faibles et on peut donc se limiter au couplage dipolaire électrique entre l'onde électromagnétique et la molécule.

Le hamiltonien (1) peut donc être simplifié et écrit:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} \quad (2)$$

où l'on a posé

$$H^{(1)} = - \vec{P} \cdot \vec{E}_\omega - \vec{M}^{(0)} \cdot \vec{B} \quad (3)$$

Le champ électrique de l'onde incidente est écrit sous la forme:

$$\vec{E}_\omega = \vec{E}_0 e^{i\omega t} + \vec{E}_0^* e^{-i\omega t}$$

où  $\vec{E}_0$  peut être considéré comme uniforme dans la molécule, qui a des dimensions faibles devant la longueur d'onde.

Le développement en fonction des champs  $\vec{E}_0$  et  $\vec{B}$ , de la fonction d'onde  $\Psi(R,t)$ , utilisé dans la méthode de variation-perturbation peut être exprimé [6], [11], [12], [13], [14], [16], la forme:

$$\Psi(\vec{R},t) = \Psi^{(0)}(\vec{R},t) + \Psi^{(1)}(\vec{R},t) + \Psi^{(2)}(\vec{R},t) + \Psi^{(3)}(\vec{R},t) \quad (4)$$

$$\text{avec } \vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$$

où nous n'avons retenu que les termes en  $\vec{B}$  et  $\vec{E}_0$  utiles à l'expression du phénomène étudié.

$$\Psi^{(0)} = \psi_0^{(0)}(\vec{R}) \exp[-i\omega_0 t] \quad \text{avec } \hbar \omega_0 \psi_0^{(0)} = H^{(0)} \psi_0^{(0)} \quad (5)$$

$$\Psi^{(1)} = \vec{F} \cdot \vec{E}_0 \exp[i(\omega - \omega_0)t] + \vec{F} \cdot \vec{E}_0^* \exp[-i(\omega + \omega_0)t] + \vec{G} \cdot \vec{B} \exp[-i\omega_0 t] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)} = & \vec{S}^+ : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp[i(2\omega - \omega_0)t] + \vec{S}^- : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(2\omega + \omega_0)t] \\ & + \vec{S}^0 : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i\omega_0 t] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Psi^{(3)} = & \vec{Y}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp[i(2\omega - \omega_0)t] + \vec{Y}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(2\omega + \omega_0)t] \\ & + \vec{Y}^0 : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i\omega_0 t] \\ & + \vec{V}^+ : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp[i(\omega - \omega_0)t] + \vec{V}^- : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0) \exp[-i(\omega + \omega_0)t] \end{aligned} \quad (8)$$

L'équation d'évolution peut être écrite:

$$(H^{(0)} + H^{(1)}) (\Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \Psi^{(3)}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \Psi^{(3)})$$

En séparant les différents ordres de perturbation, on obtient:

$$H^{(0)} \psi^{(0)} = i\mathcal{H} \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t}$$

$$H^{(0)} \psi^{(1)} + H^{(1)} \psi^{(0)} = i\mathcal{H} \frac{\partial \psi^{(1)}}{\partial t}$$

$$H^{(0)} \psi^{(2)} + H^{(1)} \psi^{(1)} = i\mathcal{H} \frac{\partial \psi^{(2)}}{\partial t}$$

$$H^{(0)} \psi^{(3)} + H^{(1)} \psi^{(2)} = i\mathcal{H} \frac{\partial \psi^{(3)}}{\partial t}$$

Ces expressions sont rendues utilisables explicitant  $H^{(1)}$  à l'aide de la relation (3) et les  $\psi^{(i)}$  à l'aide des relations (5) à (8), on obtient alors:

$$H^{(0)} \psi_0^{(0)} = \mathcal{H} \omega_0 \psi_0^{(0)} \quad (9)$$

$$H^{(0)} \vec{F}^+ \cdot \vec{E}_0 \exp[i(\omega - \omega_0)t] + H^{(0)} \vec{F}^- \cdot \vec{E}_0^* \exp[-i(\omega + \omega_0)t] + H^{(0)} \vec{G} \cdot \vec{B} \exp(-i\omega_0 t)$$

$$- \vec{P} \cdot [\vec{E}_0 \exp(i\omega t) + \vec{E}_0^* \exp(-i\omega t)] \psi_0^{(0)} e^{-i\omega_0 t} - \vec{M}^{(0)} \cdot \vec{B} \psi_0^{(0)} e^{-i\omega_0 t} \quad (10)$$

$$= - \mathcal{H}(\omega - \omega_0) \vec{F}^+ \cdot \vec{E}_0 \exp[i(\omega - \omega_0)t] + \mathcal{H}(\omega + \omega_0) \vec{F}^- \cdot \vec{E}_0^* \exp[-i(\omega + \omega_0)t] + \mathcal{H}\omega_0 \vec{G} \cdot \vec{B} \exp(-i\omega_0 t)$$

$$H^{(0)} \vec{S}^+ : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp[i(2\omega - \omega_0)t] + H^{(0)} \vec{S}^- : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(2\omega + \omega_0)t] + H^{(0)} \vec{S}^0 : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp(-i\omega_0 t)$$

$$+ H^{(0)} \vec{T}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0) \exp[i(\omega - \omega_0)t] + H^{(0)} \vec{T}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(\omega + \omega_0)t]$$

$$- \{ \vec{P} [\vec{E}_0 \exp(i\omega t) + \vec{E}_0^* \exp(-i\omega t)] + \vec{M}^{(0)} \cdot \vec{B} \} \{ \vec{F}^+ \cdot \vec{E}_0 \exp[i(\omega - \omega_0)t] + \vec{F}^- \cdot \vec{E}_0^* \exp[-i(\omega + \omega_0)t] + \vec{G} \cdot \vec{B} \exp(-i\omega_0 t) \}$$



$$\begin{aligned}
 &= -\mathcal{H}(2\omega - \omega_0) \vec{S}^+ : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp[i(2\omega - \omega_0)t] + \mathcal{H}(2\omega + \omega_0) \vec{S}^- : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(2\omega + \omega_0)t] \\
 &+ \mathcal{H}\omega_0 \vec{S}^0 : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp(-i\omega_0 t) - \mathcal{H}(\omega - \omega_0) \vec{T}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0) \exp[i(\omega - \omega_0)t] + \mathcal{H}(\omega + \omega_0) \vec{T}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(\omega + \omega_0)t]
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 &H^{(0)} \vec{Y}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp[i(2\omega - \omega_0)t] + H^{(0)} \vec{Y}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(2\omega + \omega_0)t] + H^{(0)} \vec{Y}^0 : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \\
 &\exp(-i\omega_0 t) + H^{(0)} \vec{V}^+ : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp[i(\omega - \omega_0)t] + H^{(0)} \vec{V}^- : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0) \exp[-i(\omega + \omega_0)t] \\
 &- \{ \vec{P} \cdot [\vec{E}_0 \exp(i\omega t) + \vec{E}_0^* \exp(-i\omega t)] + \vec{M}^{(0)} \cdot \vec{B}' \} \cdot \{ \vec{S}^+ (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp[i(2\omega - \omega_0)t] + \vec{S}^- : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \\
 &\exp[-i(2\omega + \omega_0)t] + \vec{S}^0 : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp(-i\omega_0 t) + \vec{T}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0) \exp[i(\omega - \omega_0)t] + \vec{T}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(\omega + \omega_0)t] \} \\
 &= -\mathcal{H}(2\omega - \omega_0) \vec{Y}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp[i(2\omega - \omega_0)t] + \mathcal{H}(2\omega + \omega_0) \vec{Y}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i(2\omega + \omega_0)t] \\
 &+ \mathcal{H}\omega_0 \vec{Y}^0 : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp[-i\omega_0 t] \\
 &- \mathcal{H}(\omega - \omega_0) \vec{V}^+ : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp[i(\omega - \omega_0)t] + \mathcal{H}(\omega + \omega_0) \vec{V}^- : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0) \exp[-i(\omega + \omega_0)t]
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Ces équations doivent être vérifiées quel que soit t, ce qui permet d'y séparer les exponentielles correspondant à des fréquences différentes. Il vient alors, en posant :

$$\varepsilon = \pm$$

$$\mathcal{H}(\varepsilon\omega - \omega_0) \vec{F}^\varepsilon + H^{(0)} \vec{F}^\varepsilon = \vec{P}\psi_0^{(0)} \tag{13}$$

$$-\mathcal{H}\omega_0 \vec{G} + H^{(0)} \vec{G} = \vec{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} \tag{14}$$

$$\mathbb{H}(2\varepsilon\omega - \omega_0) \vec{S}^{\varepsilon} + H^{(0)} \vec{S}^{\varepsilon} = \vec{P} \otimes \vec{F}^{\varepsilon} \quad (15)$$

$$- \mathbb{H}\omega_0 \vec{S}^0 + H^{(0)} \vec{S}^0 = \vec{F} \otimes \vec{P} + \vec{P} \otimes \vec{F}^+ \quad (16)$$

$$\mathbb{H}(\varepsilon\omega - \omega_0) \vec{T}^{\varepsilon} + H^{(0)} \vec{T}^{\varepsilon} = \vec{P} \otimes \vec{G} + \vec{F}^{\varepsilon} \otimes \vec{M}^{(0)} \quad (17)$$

$$\mathbb{H}(2\varepsilon\omega - \omega_0) \vec{Y}^{\varepsilon} + H^{(0)} \vec{Y}^{\varepsilon} = \vec{S}^{\varepsilon} \otimes \vec{M}^{(0)} + \vec{P} \otimes \vec{T}^{\varepsilon} \quad (18)$$

$$- \mathbb{H}\omega_0 Y_{ijk}^0 + H^{(0)} Y_{ijk}^0 = S_{ij}^0 M_k^{(0)} + P_i T_{jk}^+ + P_j T_{ik}^- \quad (19)$$

$$\mathbb{H}(\omega - \omega_0) \vec{V}^+ + H^{(0)} \vec{V}^+ = \vec{P} \otimes \vec{S}^+ + \vec{S}^0 \otimes \vec{P} \quad (20)$$

$$- \mathbb{H}(\omega + \omega_0) \vec{V}^- + H^{(0)} \vec{V}^- = \vec{S}^- \otimes \vec{P} + \vec{P} \otimes \vec{S}^0 \quad (21)$$

Ces équations permettent, du moins en théorie de déterminer les expressions de la fonction d'onde de la molécule perturbée.

CHAPITRE - II -

- CALCUL DE LA MOYENNE QUANTIQUE DE LA POLARISATION

La réponse du milieu à l'excitation est caractérisée par le vecteur moment dipolaire  $\vec{P}$  (nous négligeons le moment quadripolaire comme nous l'avons déjà fait dans l'expression du hamiltonien). Il faut maintenant calculer la moyenne quantique de cet opérateur, puis obtenir la moyenne statistique qui correspondra à la polarisation macroscopique.

La moyenne quantique peut être écrite sous la forme:

$$\langle \vec{P} \rangle = \langle \vec{P} \rangle^{(0)} + \langle \vec{P} \rangle^{(1)} + \langle \vec{P} \rangle^{(2)} + \langle \vec{P} \rangle^{(3)}$$

en posant

$$\langle \vec{P} \rangle^{(0)} = \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \psi_0^{(0)} \rangle = \vec{P}_0$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \{ \vec{F}^+ \cdot \vec{E}_0 \exp(i\omega t) + \vec{F}^- \cdot \vec{E}_0^* \exp(-i\omega t) + \vec{G} \cdot \vec{B} \} \rangle + C.C.$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{P} \rangle^{(2)} = & \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \{ \vec{S}^+ : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp(2i\omega t) + \vec{S}^- : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp(-2i\omega t) \\ & + \vec{S}^0 : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \\ & + \vec{T}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0) \exp(i\omega t) + \vec{T}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^*) \exp(-i\omega t) \} \rangle + C.C. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} + & \langle \{ (\vec{F}^+ \cdot \vec{E}_0)^* \exp(-i\omega t) + (\vec{F}^- \cdot \vec{E}_0^*)^* \exp(i\omega t) + \vec{G}^* \cdot \vec{B} \} \vec{P} \\ & \{ \vec{F}^+ \cdot \vec{E}_0 \exp(i\omega t) + \vec{F}^- \cdot \vec{E}_0^* \exp(-i\omega t) + \vec{G} \cdot \vec{B} \} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{P} \rangle^{(3)} = & \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \{ \vec{Y}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp(2i\omega t) + \vec{Y}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp(-2i\omega t) \\ & + \vec{Y}^0 : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \\ & + \vec{V}^* : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*) \exp(i\omega t) + \vec{V} : (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0) \exp(-i\omega t) \} \rangle + C.C. \end{aligned}$$

$$+\{(\vec{F}^* \cdot \vec{E}_0)^* \exp(-i\omega t) + (\vec{F}^- \cdot \vec{E}_0^*)^* \exp(i\omega t) + \vec{G}^* \cdot \vec{B}\} \vec{P}$$

$$\{\vec{S}^+ : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0) \exp(2i\omega t) + \vec{S}^- (\vec{E}_0^* \otimes \vec{E}_0^*) \exp(-2i\omega t) + \vec{S}^0 : (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0^*)$$

$$\vec{T}^+ : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0) \exp(i\omega t) + \vec{T}^- : (\vec{B} \otimes \vec{E}_0^*) \exp(-i\omega t)\} + \text{C.C.}$$

Pour les molécules diamagnétiques, la fonction d'onde est réelle. On en déduit, en utilisant les équations (13) à (21) que les fonctions  $\vec{F}^E$ ,  $\vec{S}^E$ ,  $\vec{S}^0$ ,  $\vec{V}^E$  sont réelles; tandis que les fonctions  $\vec{G}$ ,  $\vec{T}^E$ ,  $\vec{Y}^E$ ,  $\vec{Y}^0$  sont imaginaires pures

Cette remarque, jointe au fait que l'on doit conserver seulement les termes en  $\exp[\pm 2i\omega t]$  pour décrire la seconde harmonique, conduit aux expressions plus simples:

$$\langle \vec{P} \rangle^{(2)} = 2\{ \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} \otimes (\vec{S}^+ + \vec{S}^-) \rangle + \langle \vec{P} \otimes \vec{F}^+ \otimes \vec{F}^- \rangle \} : \text{Re} [ \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \exp(2i\omega t) ] \quad (22)$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(3)} = 2i\{ \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} \otimes (\vec{Y}^+ - \vec{Y}^-) \rangle + \langle \vec{P} \otimes (\vec{F}^- \otimes \vec{T}^+ - \vec{F}^+ \otimes \vec{T}^-) \rangle - \langle \vec{P} \otimes (\vec{S}^+ - \vec{S}^-) \otimes \vec{G} \rangle \}$$

$$: \{ \vec{B} \otimes \text{Im} [ \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \exp(2i\omega t) ] \} \quad (23)$$

Il est possible en utilisant les équations d'évolution (13) et (18), d'exprimer les termes contenant  $\vec{Y}^E$  à l'aide des fonctions  $\vec{F}^E$ ,  $\vec{S}^E$  et  $\vec{T}^E$ . Cette méthode est maintenant d'usage courant [8], [9], [10], [12]. On obtient ainsi, à partir de l'équation adjointe de (13) écrite pour la fréquence  $2\omega$  et de l'équation (18) écrite pour la fréquence  $\omega$ , les deux expressions

$$\langle \vec{F}^E(2\omega) \otimes \vec{Y}^E(\omega) \rangle \mathcal{H}(\epsilon 2\omega - \omega) + \langle \vec{F}^E(2\omega) | H^{(0)} \otimes \vec{Y}^E(\omega) \rangle = \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} \otimes \vec{Y}^E(2\omega) \rangle \quad (24)$$

$$\langle \vec{F}^E(2\omega) \otimes \vec{Y}^E(\omega) \rangle \mathcal{H}(2\epsilon\omega - \omega) + \langle \vec{F}^E(2\omega) | H^{(0)} \otimes \vec{Y}^E(\omega) \rangle = \langle \vec{F}^E(2\omega) \otimes \vec{S}^E(\omega) \otimes \vec{M}^{(0)} \rangle + \langle \vec{F}^E(2\omega) \otimes \vec{P} \otimes \vec{T}^E(\omega) \rangle \quad (25)$$

Les premiers membres de ces équations sont identiques, ce qui permet d'écrire:

$$\langle \psi_0^{(0)} \vec{P} \otimes \vec{Y}^E(\omega) \rangle = \langle \vec{F}^E(2\omega) \otimes \vec{S}^E(\omega) \otimes \vec{M}^{(0)} \rangle + \langle \vec{F}^E(2\omega) \otimes \vec{P} \otimes \vec{T}^E(\omega) \rangle \quad (26)$$

La partie de la polarisation d'ordre trois, liée à la génération de la seconde harmonique peut donc être écrite.

$$\begin{aligned} \langle \vec{P} \rangle^{(3)} = & 2i \{ \langle \vec{F}^+(2\omega) \otimes (\vec{S}^+ \otimes \vec{M}^{(0)} + \vec{P} \otimes \vec{T}^+) \rangle - \langle \vec{F}^-(2\omega) \otimes (\vec{S}^- \otimes \vec{M}^{(0)} + \vec{P} \otimes \vec{T}^-) \rangle \\ & + \langle \vec{P} \otimes (\vec{F} \otimes \vec{T}^+ - \vec{F}^+ \otimes \vec{T}) \rangle - \langle \vec{P} \otimes (\vec{S}^+ - \vec{S}^-) \otimes \vec{G} \rangle \} \\ & : \{ \vec{B} \otimes \text{Im} (\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 e^{2i\omega t}) \} \end{aligned}$$

pour simplifier, on notera dans la suite

$$\vec{K}_1 = 2 \{ \langle \psi_0^{(0)} \vec{P} \otimes (\vec{S}^+ + \vec{S}^-) \rangle + \langle \vec{P} \otimes \vec{F}^+ \otimes \vec{F}^- \rangle \} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \vec{K}_2 = & 2i \{ \langle \vec{F}^+(2\omega) \otimes (\vec{S}^+ \otimes \vec{M}^{(0)} + \vec{P} \otimes \vec{T}^+) \rangle - \langle \vec{F}^-(2\omega) \otimes (\vec{S}^- \otimes \vec{M}^{(0)} + \vec{P} \otimes \vec{T}^-) \rangle \\ & + \langle \vec{P} \otimes (\vec{F} \otimes \vec{T}^+ - \vec{F}^+ \otimes \vec{T}) \rangle - \langle \vec{P} \otimes (\vec{S}^+ - \vec{S}^-) \otimes \vec{G} \rangle \} \quad (28) \end{aligned}$$

Nous pouvons donc écrire les deux termes de la polarisation de seconde harmonique sous la forme

$$\langle \vec{P} \rangle^{(2)} = \vec{K}_1 : \text{Re} [\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \exp(2i\omega t)] \quad (29)$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(3)} = \vec{K}_2 : \text{Im} [\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \exp(2i\omega t)] \quad (30)$$

CHAPITRE -III -

- CALCUL STATISTIQUE DE LA POLARISATION MACROSCOPIQUE -

Dans un champ magnétique constant  $\vec{B}$  chaque molécule acquiert une polarisation électrique dont la partie en  $2\omega$  a été calculée au chapitre précédent:

$$\langle \vec{P} \rangle = \overset{\vec{\uparrow}}{\overset{\vec{\uparrow}}{\overset{\vec{\uparrow}}{K_1}}} : \text{Re} [\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \exp(2i\omega t)] + \overset{\vec{\uparrow}}{\overset{\vec{\uparrow}}{\overset{\vec{\uparrow}}{K_2}}} : \{ \vec{B} \otimes \text{Re} [\vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \exp(2i\omega t) - i\frac{\pi}{2}] \} \quad (31)$$

Les tenseurs  $\overset{\vec{\uparrow}}{\overset{\vec{\uparrow}}{\overset{\vec{\uparrow}}{K_1}}}$  et  $\overset{\vec{\uparrow}}{\overset{\vec{\uparrow}}{\overset{\vec{\uparrow}}{K_2}}}$  sont liés à la molécule. Les molécules diamagnétiques ne sont pas orientées par un champ magnétique. Toutes les orientations de la molécule ont donc la même probabilité. La polarisation moyenne sera donnée, en utilisant les angles d'Euler  $\varphi, \theta, \varphi'$ , par:

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle} = \frac{1}{8\pi^2} \iiint \langle \vec{P} \rangle \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\varphi' \quad (32)$$

Le calcul a déjà été effectué par R. Locqueneux [10] qui donne les résultats suivants:

$$\frac{1}{8\pi^2} \iiint (\vec{\alpha} \otimes \vec{\beta} \otimes \vec{\gamma}) : (\vec{A}_1 \otimes \vec{A}_2) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\varphi' = \frac{1}{6} [\vec{\alpha} \cdot (\vec{\beta} \wedge \vec{\gamma})] (\vec{A}_2 \wedge \vec{A}_1)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{8\pi^2} \iiint (\vec{\alpha} \otimes \vec{\beta} \otimes \vec{\gamma} \otimes \vec{\delta}) : (\vec{A}_2 \otimes \vec{A}_1 \otimes \vec{A}_1) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\varphi' = \\ & = \frac{1}{15} \{ 2 (\vec{\alpha} \cdot \vec{\delta}) (\vec{\beta} \cdot \vec{\gamma}) - \frac{1}{2} [(\vec{\alpha} \cdot \vec{\gamma}) (\vec{\beta} \cdot \vec{\delta}) + (\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta}) (\vec{\gamma} \cdot \vec{\delta})] \} \vec{A}_1^2 \vec{A}_2 \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{15} \{ \frac{3}{2} [(\vec{\alpha} \cdot \vec{\gamma}) (\vec{\beta} \cdot \vec{\delta}) + (\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta}) (\vec{\gamma} \cdot \vec{\delta})] - (\vec{\alpha} \cdot \vec{\delta}) (\vec{\beta} \cdot \vec{\gamma}) \} (\vec{A}_1 \wedge \vec{A}_2) \vec{A}_1$$

avec :

$\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{\gamma}, \vec{\delta}$ , vecteurs liés à la molécule

$\vec{A}_1, \vec{A}_2$  vecteurs fixes dans l'espace

En utilisant ces formules pour calculer les moyennes statistiques de  $\langle \vec{P} \rangle^{(2)}$  et  $\langle \vec{P} \rangle^{(3)}$ , on obtient les résultats suivants:

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle^{(2)}} = \frac{1}{6} \epsilon_{ijk} K_1^{ijk} \operatorname{Re} [\vec{E}_0 \wedge \vec{E}_0 \exp(2i\omega t)] = 0 \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle^{(3)}} &= \frac{1}{15} \{ 2 K_2^{jkkj} - \frac{1}{2} K_2^{jkjk} - \frac{1}{2} K_2^{jjkk} \} \operatorname{Im} [\vec{E}_0 \cdot \vec{E}_0 \exp(2i\omega t)] \vec{B} \\ &+ \frac{1}{15} \{ \frac{3}{2} K_2^{jkjk} + \frac{3}{2} K_2^{jjkk} - K_2^{jkkj} \} \operatorname{Im} [(\vec{E}_0 \cdot \vec{B}) \exp(2i\omega t) \vec{E}_0] \end{aligned} \quad (34)$$

CHAPITRE - IV -

---

- RESTRICTIONS APPORTEES PAR LES CONDITIONS DE SYMETRIE -

---

- A - CAS OU EXISTE UN CENTRE DE SYMETRIE -

---

Considérons l'expression (30)

$$\langle \vec{P} \rangle (3) = K_2 : \text{Im} [\vec{B} \otimes \vec{E}_0 \otimes \vec{E}_0 \exp(2i\omega t)]$$

Par application de l'opération d'inversion, on a les transformations suivantes:

$$\langle \vec{P} \rangle (3) \rightarrow -\langle \vec{P} \rangle (3)$$

$$\vec{B} \rightarrow \vec{B}$$

$$\vec{E}_0 \rightarrow -\vec{E}_0$$

Si la molécule possède un centre de symétrie on doit avoir d'autre part

$$\vec{K}_2 \rightarrow \vec{K}_2$$

Il s'ensuit que le premier membre de (30) change de signe alors que le second ne change pas. La seule possibilité est donc

$$\vec{K}_2 = 0$$

Par conséquent, dans le cas où il existe un centre de symétrie, il n'y a pas de seconde harmonique induite.

- B - CAS OU EXISTE UN PLAN DE SYMETRIE -

---

Si la molécule possède un plan de symétrie que l'on choisit comme plan xoy, l'application de l'opérateur de symétrie par rapport à ce plan conduit aux transformations suivantes:

$$\begin{array}{ll} \langle P \rangle (3)_i \rightarrow \langle P \rangle (3)_i & \langle P \rangle (3)_z \rightarrow -\langle P \rangle (3)_z \\ B^i \rightarrow -B^i & B^z \rightarrow B^z \\ E_0^i \rightarrow E_0^i & E_0^z \rightarrow -E_0^z \end{array}$$



où  $i, j, h, \ell = x, y$

et l'expression microscopique (30) devient

$$\begin{aligned} \langle P \rangle (3) i &= (K_2^{izk\ell} + K_2^{ikz\ell}) \operatorname{Im} [B^\ell E_0^k E_0^k \exp(2i\omega t)] \\ &- K_2^{izz\ell} \operatorname{Im} [B^\ell E_0^z E_0^z \exp(2i\omega t)] \\ &- K_2^{ijk\ell} \operatorname{Im} [B^\ell E_0^k E_0^j \exp(2i\omega t)] \\ &+ K_2^{ijkz} \operatorname{Im} [B^z E_0^k E_0^j \exp(2i\omega t)] \\ &- (K_2^{ijzz} + K_2^{izjz}) \operatorname{Im} [B^z E_0^z E_0^j \exp(2i\omega t)] \\ &+ K_2^{izzz} \operatorname{Im} [B^z E_0^z E_0^z \exp(2i\omega t)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\langle P \rangle (3) z &= -K_2^{zjkk} \operatorname{Im} [B^\ell E_0^k E_0^j \exp(2i\omega t)] \\ &+ (K_2^{zjz\ell} + K_2^{zzz\ell}) \operatorname{Im} [B^\ell E_0^z E_0^j \exp(2i\omega t)] \\ &- K_2^{zzz\ell} \operatorname{Im} [B^\ell E_0^z E_0^z \exp(2i\omega t)] \\ &+ K_2^{zjkk} \operatorname{Im} [B^z E_0^k E_0^j \exp(2i\omega t)] \\ &- (K_2^{zjzz} + K_2^{zzjz}) \operatorname{Im} [B^z E_0^z E_0^j \exp(2i\omega t)] \\ &+ K_2^{zzzz} \operatorname{Im} [B^z E_0^z E_0^z \exp(2i\omega t)] \end{aligned}$$

En comparant ces équations à (30), on déduit que les composantes non nulles

sont :

$$K_2^{izk\ell} = K_2^{ikz\ell}$$

$$K_2^{ijkz}$$

$$K_2^{izzz}$$

$$K_2^{zjkk}$$

$$K_2^{zzz\ell}$$

$$K_2^{zjzz} = K_2^{zzjz}$$

Pour trouver les expressions macroscopiques il faut calculer:

$$K_2^{\alpha\beta\beta\alpha}$$

et

$$K_2^{\alpha\beta\alpha\beta} + K_2^{\alpha\alpha\beta\beta} \quad \alpha, \beta, \gamma = x, y, z$$

On constate que les seuls termes non nuls en  $K_2^{\alpha\beta\beta\gamma}$  sont

$$K_2^{izki}, K_2^{ikzi}, K_2^{zjzz}, K_2^{zzjz}$$

mais puisque k et j sont différents de z

$$K_2^{\alpha\beta\beta\alpha} = 0$$

de même les termes non nuls en  $K_2^{\alpha\beta\alpha\gamma}$  sont

$$K_2^{izil}, K_2^{ijiz}, K_2^{zzzl}, K_2^{zjzz}$$

le deuxième et le quatrième indice de ces termes ne sont jamais égaux donc

$$K_2^{\alpha\beta\alpha\beta} = 0$$

D'autre part on sait que  $\overset{\uparrow}{\uparrow}{\uparrow}{\uparrow} K_2$  est symétrique par rapport au deuxième et au quatrième indice, ce qui entraîne :

$$K_2^{\alpha\beta\alpha\beta} + K_2^{\alpha\alpha\beta\beta} = 0$$

et

$$\overline{\langle \overset{\uparrow}{\uparrow}{\uparrow}{\uparrow} P \rangle} (3) = 0$$

S'il y a un plan de symétrie, il n'y a pas de seconde harmonique induite.

- C - CONCLUSIONS -

Dans ce qui précède, on vient de voir que seules les molécules ne possédant ni centre ni plan de symétrie, c'est-à-dire les molécules optiquement actives peuvent engendrer la seconde harmonique en présence d'un champ magnétique.

Pour N molécules par unité de volume, la polarisation en un point est  $\vec{P} = N \langle \vec{P} \rangle$ . L'équation (34) montre que, pour un fluide isotrope, optiquement actif, soumis à un champ magnétique  $\vec{B}$  et à une onde électromagnétique exprimée localement par  $2 E_0 \text{Re exp}(2i\omega t)$ , la polarisation en un point peut être écrite :

$$\vec{P} = 2\beta \text{Im} [\vec{E}_0 \cdot \vec{E}_0 \exp(2i\omega t)] \vec{B} + 2\gamma \text{Im} [\vec{E}_0 \cdot \vec{B} \exp(2i\omega t)] \vec{E}_0$$

ou encore sous forme complexe:

$$\vec{P} = -i\beta (\vec{E}_0 \cdot \vec{E}_0) \vec{B} \exp(2i\omega t) - i\gamma (\vec{E}_0 \cdot \vec{B}) \vec{E}_0 \exp(2i\omega t) \quad (35)$$

Dans ces expressions nous avons posé:

$$\begin{aligned} \beta = \frac{2iN}{15} \{ & \langle (2F^{+k}(2\omega)S^{+jj} - \frac{1}{2}F^{+j}(2\omega)S^{+jk} - \frac{1}{2}F^{+j}(2\omega)S^{+kj})M_0^k \rangle \\ & - \langle (2F^{-k}(2\omega)S^{-jj} - \frac{1}{2}F^{-j}(2\omega)S^{-jk} - \frac{1}{2}F^{-j}S^{-kj})M_0^k \rangle \\ & + \langle (2F^{+j}(2\omega)T^{+kj} - \frac{1}{2}F^{+j}(2\omega)T^{+jk} - \frac{1}{2}F^{+k}T^{+jj})P^k \rangle \\ & - \langle (2F^{-j}(2\omega)T^{-kj} - \frac{1}{2}F^{-j}(2\omega)T^{-jk} - \frac{1}{2}F^{-k}(2\omega)T^{-jj})P^k \rangle \\ & + \langle (2F^{-j}T^{+jk} - \frac{1}{2}F^{-j}T^{+kj} - \frac{1}{2}F^{-k}T^{+jj})P^k \rangle \\ & - \langle (2F^{+j}T^{-jk} - \frac{1}{2}F^{+j}T^{-kj} - \frac{1}{2}F^{+k}T^{-jj})P^k \rangle \\ & - \langle (2S^{+jj}G^k - \frac{1}{2}S^{+jk}G^j - \frac{1}{2}S^{+kj}G^j)P^k \rangle \\ & + \langle (2S^{-jj}G^k - \frac{1}{2}S^{-jk}G^j - \frac{1}{2}S^{-kj}G^j)P^k \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{2iN}{15} \{ & - \langle (F^{+k}(2\omega)S^{+jj} - \frac{3}{2}F^{+j}(2\omega)S^{+jk} - \frac{3}{2}F^{+j}(2\omega)S^{+kj})M_0^k \rangle \\ & + \langle (F^{-k}(2\omega)S^{-jj} - \frac{3}{2}F^{-j}(2\omega)S^{-jk} - \frac{3}{2}F^{-j}S^{-kj})M_0^k \rangle \\ & - \langle (F^{+j}(2\omega)T^{+kj} - \frac{3}{2}F^{+j}(2\omega)T^{+jk} - \frac{3}{2}F^{+k}(2\omega)T^{+jj})P^k \rangle \\ & + \langle (F^{-j}(2\omega)T^{-kj} - \frac{3}{2}F^{-j}(2\omega)T^{-jk} - \frac{3}{2}F^{-k}(2\omega)T^{-jj})P^k \rangle \\ & - \langle (F^{-j}T^{+jk} - \frac{3}{2}F^{-j}T^{+kj} - \frac{3}{2}F^{-k}T^{+jj})P^k \rangle \\ & + \langle (F^{+j}T^{-jk} - \frac{3}{2}F^{+j}T^{-kj} - \frac{3}{2}F^{+k}T^{-jj})P^k \rangle \\ & + \langle (S^{+jj}G^k - \frac{3}{2}S^{+jk}G^j - \frac{3}{2}S^{+kj}G^j)P^k \rangle \\ & - \langle (S^{-jj}G^k - \frac{3}{2}S^{-jk}G^j - \frac{3}{2}S^{-kj}G^j)P^k \rangle \end{aligned}$$

II ème P A R T I E :

---

- ETUDE DE LA PROPAGATION DES ONDES DE SECONDE HARMONIQUE -

---

Nous avons vu, dans la première partie, qu'un milieu fluide, optiquement actif et soumis à un champ magnétostatique  $\vec{B}$ , acquiert une polarisation électrique macroscopique lorsqu'il est traversé par une onde électromagnétique

$$\vec{E}_\omega = \vec{E}_0 \exp(i\omega t) + \vec{E}_0^* \exp(-i\omega t)$$

Cette polarisation contient des termes correspondant à une pulsation  $2\omega$ , une onde électromagnétique de seconde harmonique est donc induite dans le milieu.

La seconde partie de notre travail concerne l'étude de la propagation de cette onde pour déterminer les conditions de son observation éventuelle.

De la relation linéaire entre la polarisation  $\vec{D}$  et le champ magnétique  $\vec{B}$ , découle qu'il suffit d'étudier les deux cas du champ magnétique parallèle et du champ magnétique normal à la direction de propagation de l'onde incidente.

C H A P I T R E - I -

- CAS D'UN CHAMP MAGNETIQUE TRANSVERSAL -

A - EQUATIONS DE BASE -

Nous avons vu au chapitre précédent que dans l'expression de la polarisation les termes rendant compte du phénomène de seconde harmonique induite peuvent être écrits sous la forme:

$$\vec{\mathcal{P}} = \{-i\beta E_0^2 \vec{B} - i\gamma(\vec{E}_0 \cdot \vec{B}) \vec{E}_0\} \exp(2i\omega t) \quad (35')$$

L'étude de la propagation est effectuée en résolvant les équations de Maxwell compte tenu de la forme des équations de constitution, propre à la description de la génération de la seconde harmonique par un milieu diamagnétique doué de pouvoir rotatoire naturel, soit:

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \vec{H} \\ \vec{D} &= \epsilon \vec{E} + 2f \vec{\nabla} \wedge \vec{E} + 4\pi \vec{\mathcal{P}} \end{aligned}$$

où  $f$  est une grandeur caractéristique du pouvoir rotatoire naturel.

Nous ne considérons que les termes de pulsation  $2\omega$  dans les équations de Maxwell, termes liés au champ électrique que nous appelons  $\vec{E}_2 \exp(2i\omega t)$ . On exprime en outre la polarisation de la façon suivante  $\vec{\mathcal{P}} = \vec{P}_2 \exp(2i\omega t)$ .

L'équation de propagation intéressante est obtenue en éliminant les champs  $\vec{D}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{H}$  dans les équations de Maxwell et en conservant les termes de pulsation  $2\omega$ . On obtient ainsi:

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}_2) - \frac{8\omega^2}{c^2} f \vec{\nabla} \wedge \vec{E}_2 - \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon \vec{E}_2 = \frac{16\omega^2}{c^2} \vec{P}_2 \quad (36)$$

Nous choisissons l'axe  $oz$  suivant la direction de l'onde incidente et l'axe  $ox$  suivant le champ magnétostatique  $\vec{B}$ . Il convient de remarquer que les équations du problème et la propagation de l'onde incidente suivant l'axe  $oz$  amènent à faire l'hypothèse que l'onde de seconde harmonique se propage également dans la direction  $oz$ . La résolution de l'équation de propagation (36) apportera une justification à posteriori à cette hypothèse en vertu de l'unicité de la solution des équations de Maxwell.

L'équation (35') montre que  $\vec{\mathcal{D}}$  est dans le plan xoy et, compte tenu de la remarque ci-dessus, le système d'équation (36) conduit aux trois équations:

$$-\frac{d^2}{dz^2} E_{2x} - \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon E_{2x} + \frac{8\omega^2}{c^2} f \frac{d}{dz} E_{2y} = \frac{16\pi\omega^2}{c^2} P_{2x} \quad (37)$$

$$-\frac{d^2}{dz^2} E_{2y} - \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon E_{2y} - \frac{8\omega^2}{c^2} f \frac{d}{dz} E_{2x} = \frac{16\pi\omega^2}{c^2} P_{2y} \quad (38)$$

$$E_{2z} = 0 \quad (39)$$

On remarquera que  $\vec{E}_2$  est lui aussi dans le plan xoy, il est alors intéressant de poser

$$E_{\pm} = E_{2x} \pm i E_{2y} \quad (40)$$

$$P_{\pm} = P_{2x} \pm i P_{2y} \quad (41)$$

$$P_{\pm} = -i \{ \beta ( E_{ox}^2 + E_{oy}^2 ) + \gamma ( E_{ox}^2 \pm i E_{ox} E_{oy} ) \} B \quad (41')$$

Les équations (37) et (38) deviennent:

$$\frac{d^2}{dz^2} E_{+} + \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon E_{+} + \frac{8i\omega^2}{c^2} f \frac{d}{dz} E_{+} = - \frac{16\pi\omega^2}{c^2} P_{+} \quad (37')$$

$$\frac{d^2}{dz^2} E_{-} + \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon E_{-} - \frac{8i\omega^2}{c^2} f \frac{d}{dz} E_{-} = - \frac{16\pi\omega^2}{c^2} P_{-} \quad (38')$$

En posant désormais

$$\frac{2\omega}{c} f = g \quad (42)$$

et en se bornant à utiliser un indice de réfraction limité au premier ordre en g, on obtient les expressions suivantes des solutions des équations (37') et (38') sans second membre :

$$E_+ = K_1^+ \exp \left[ \frac{2i\omega}{c} (n_0 - g)z \right] + K_2^+ \exp \left[ - \frac{2i\omega}{c} (n_0 + g)z \right] \quad (43)$$

$$E_- = K_1^- \exp \left[ \frac{2i\omega}{c} (n_0 + g)z \right] + K_2^- \exp \left[ - \frac{2i\omega}{c} (n_0 - g)z \right] \quad (44)$$

où  $K_1^+$ ,  $K_2^+$ ,  $K_1^-$  et  $K_2^-$  désignent les constantes d'intégration.

Nous allons maintenant intégrer les équations (37') et (38') avec second membre dans des cas particuliers de polarisation de l'onde incidente.

- B - ONDE INCIDENTE POLARISEE CIRCULAIREMENT

a) Choisissons une onde incidente circulaire droite, décrite, dans le système d'axes précisé ci-dessus par le champ électrique

$$\vec{E}_0 = E_0 \exp(-ik'z) \vec{u}_1 \quad (45)$$

où  $\vec{u}_1 = \vec{i} - i\vec{j}$  avec  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$ ,  $\vec{k}$  les vecteurs unitaires du repère et  $k'$  est le module du vecteur d'onde.

L'expression (41') de la polarisation devient:

$$P_+ = -2i\gamma B E_0^2 \exp(-2ik'z) \quad (46)$$

$$P_- = 0 \quad (47)$$

Ces valeurs sont ensuite reportées dans les équations de propagation (37') et (38'), en posant pour simplifier l'écriture:

$$P_+ = \frac{32\pi i \omega^2}{c^2} \gamma B E_0^2 \quad (48)$$

ce qui conduit aux équations:

$$\frac{d^2 E_+}{dz^2} + \frac{4i\omega}{e} g \frac{dE_+}{dz} + \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon E_+ = P_+ \exp(-2ik'z) \quad (49)$$

$$\frac{d^2 E_-}{dz^2} - \frac{4i\omega}{c} y \frac{dE_-}{dz} + \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon E_- = 0 \quad (50)$$

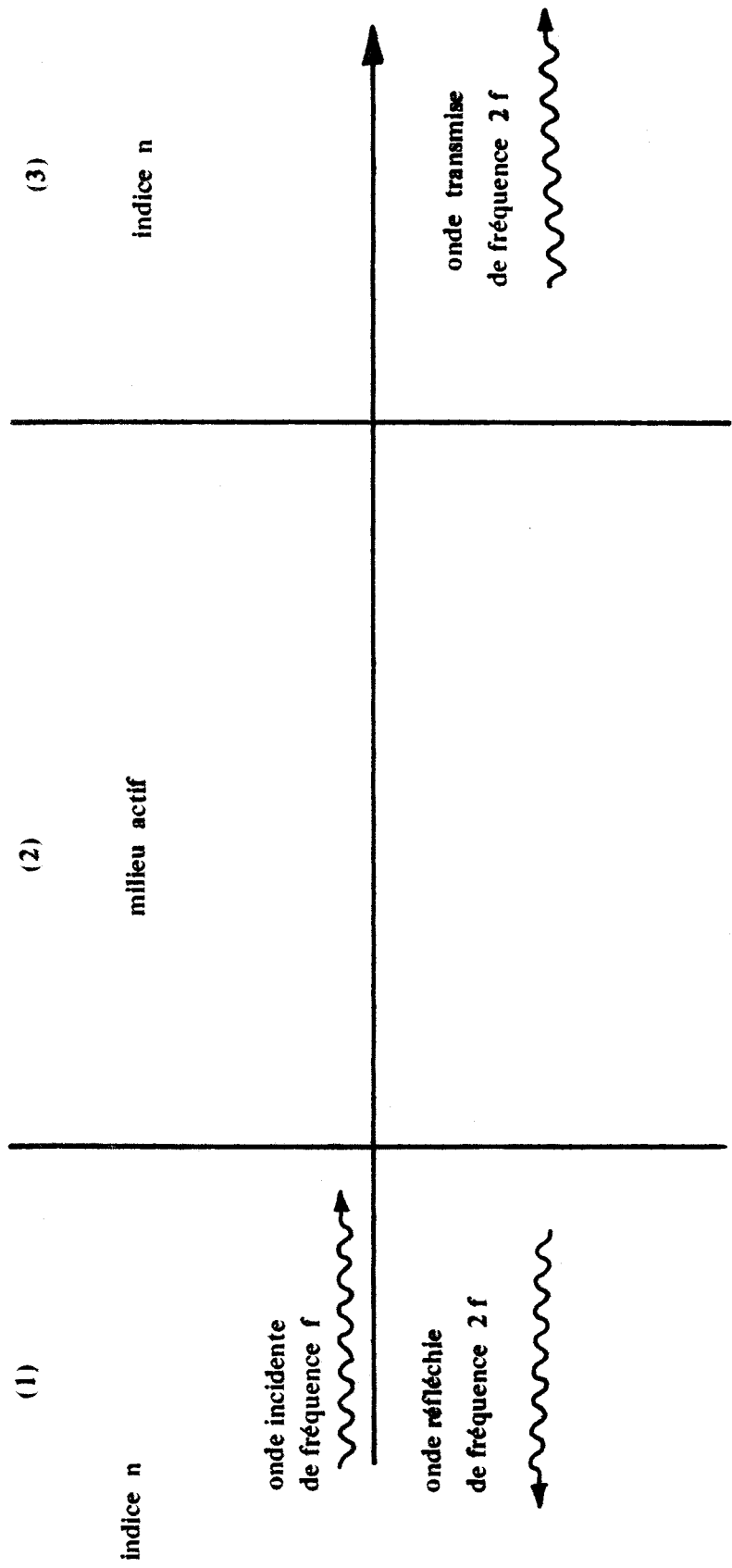


Figure - 1 -





L'équation (50) est sans second membre; par suite, l'expression (44) en reste solution. L'équation (49) est résolue par la méthode de variation des constantes en considérant les coefficients  $K_1^+$  et  $K_2^+$ , dans (43), comme des fonctions de  $z$ . La solution particulière, choisie de telle sorte que le vecteur d'onde soit le double de celui de l'onde incidente, est appelée " onde forcée " [8]; elle vaut :

$$E_+^F = \frac{c^2 P_+}{4\omega^2 (n_0^2 - n'^2 + 2n'g)} \exp(-2ik'z) \quad (51)$$

(avec la relation habituelle  $k' = \frac{\omega}{c} n'$ )

A cette " onde forcée " il convient d'ajouter les ondes libres (43) et (44); les coefficients sont alors fixés par les conditions aux limites

b) Pour approcher des conditions expérimentales réalisables, nous limitons maintenant le milieu par deux surfaces planes séparées par la distance  $l$  et perpendiculaire à l'axe  $oz$ . Nous notons  $n$  l'indice du milieu extérieur à la cellule, par exemple du verre. L'origine des coordonnées est prise sur le dioptre d'entrée ( fig. 1).

Pour la pulsation  $2\omega$ , les conditions de passage habituelles, à savoir la continuité des composantes tangentielles des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ , entraînent l'existence des ondes suivantes : une onde  $\vec{E}_{1R}$  se dirigeant vers les  $z$  négatifs dans le milieu (1), l'onde forcée et les ondes libres associées dans le milieu actif (2), et enfin une onde  $\vec{E}_{3t}$  se dirigeant vers les  $z$  croissants dans le milieu (3). On peut donc poser :

$$\vec{E}_{1R} = F^+ \exp(2i\frac{\omega}{c}nz) \vec{u}_1 + F^- \exp(2i\frac{\omega}{c}nz) \vec{u}_2 \quad (52)$$

$$\vec{E}_2 = F_+^F \vec{u}_1 + E_+ \vec{u}_1 + E_- \vec{u}_2 \quad (53)$$

$$\vec{E}_3 = G^+ \exp(-2i\frac{\omega}{c}nz) \vec{u}_1 + G^- \exp(-2i\frac{\omega}{c}nz) \vec{u}_2 \quad (54)$$

avec  $\vec{u}_1 = \vec{i} - i\vec{j}$  et  $\vec{u}_2 = \vec{i} + i\vec{j}$

Pour résoudre les équations de passage nous tenons compte de la petitesse de  $g$  devant  $n$  ( par exemple [5]  $g = -342.10^{-8}$  pour la longueur d'onde  $4860\text{\AA}$  dans la nicotine) et nous pouvons négliger  $g$  lorsqu'il intervient en dehors d'une exponentielle. On trouve ainsi les résultats:

$$F^- = G^- = E_- = 0 \quad (55)$$

$$F^+ = \{ (n-n_0)(n'+n_0) \exp(-\frac{2i\omega}{c} n_0 \ell) - (n+n_0)(n'-n_0) \exp(2i\frac{\omega}{c} n_0 \ell) - 2n_0(n-n') \exp[-2i\frac{\omega}{c} (n'-g)\ell] \} D^{-1} \frac{c^2 P_+}{4\omega^2 (n_0^2 - n'^2)} \quad (56)$$

$$G^+ = - \{ (n+n_0)(n'+n_0) \exp[2i\frac{\omega}{c} (n+n_0-n')\ell] + (n_0-n') (n-n_0) \exp [2i\frac{\omega}{c} (n-n_0-n')\ell] - 2n_0(n+n') \exp[2i\frac{\omega}{c} (n-g)\ell] \} D^{-1} \frac{c^2 P_+}{4\omega^2 (n_0^2 - n'^2)} \quad (57)$$

où l'on a posé

$$D = (n+n_0)^2 \exp(2i\frac{\omega}{c} n_0 \ell) - (n-n_0)^2 \exp(-2i\frac{\omega}{c} n_0 \ell)$$

Il est possible de réaliser des conditions expérimentales pour lesquelles  $n_0 = n'$ ; il suffit de mélanger, en proportions convenables, un fluide actif et un fluide inactif. Dans ce cas, on obtient un " accord de phase " pour lequel les expressions de  $F^+$  et  $G^+$  (56) et (57) deviennent infinies, celà provient de ce que l'approximation de l'onde d'amplitude constante  $n$  est plus valable. En fait les ondes incidente et induite restent constamment en phase, cette dernière augmente proportionnellement au trajet parcouru. On peut alors observer plus facilement une onde de seconde harmonique dans les régions (1) et (3) de la figure (1).

Pour une onde incidente circulaire gauche il suffit de permuter  $P_+$  et  $P_-$ ; et les ondes produites sont obtenues à partir des formules (55), (56), (57) en changeant  $g$  en  $-g$  et les indices  $+$  en  $-$ .

Nous voyons donc que toutes les ondes sont polarisées circulairement et tournent dans le même sens. Par exemple, pour une onde incidente circulaire droite, toutes les ondes se propageant dans le même sens que l'onde incidente sont circulaires droites et toutes les ondes se propageant en sens contraire sont circulaires gauches.

- C - ONDE INCIDENTE POLARISEE RECTILIGNEMENT -

---

a) Pour une onde polarisée linéairement, dans un milieu actif, on peut écrire, en utilisant toujours le même système d'axes de coordonnées:

$$\vec{E}_0 = E_0 \exp\left(-i\frac{\omega}{c} n'z\right) \vec{v} \quad (58)$$

où 
$$\vec{v} = \cos\alpha z \vec{i} + \sin\alpha z \vec{j}$$

En reportant cette expression dans (41') nous pouvons écrire la polarisation sous la forme:

$$P_{\pm} = -i\{\beta + \gamma \cos\alpha z \exp(\pm i\alpha z)\} B E_0^2 \exp\left(-2i\frac{\omega}{c} n'z\right) \quad (59)$$

Les équations de propagation deviennent alors:

$$\frac{d^2 E_+}{dz^2} + \frac{4i\omega}{c} g \frac{dE_+}{dz} + \frac{4\omega^2}{c^2} E_+ = \frac{16\pi i \omega^2}{c^2} \{\beta + \gamma \cos\alpha z \exp(i\alpha z)\} B E_0^2 \exp\left(-\frac{2i\omega}{c} n'z\right) \quad (60)$$

$$\frac{d^2 E_-}{dz^2} - \frac{4i\omega}{c} g \frac{dE_-}{dz} + \frac{4\omega^2}{c^2} E_- = \frac{16\pi i \omega^2}{c^2} \{\beta + \gamma \cos\alpha z \exp(-i\alpha z)\} B E_0^2 \exp\left(\frac{2i\omega}{c} n'z\right) \quad (61)$$

Chacun des seconds membres est formé de deux termes. Le terme en  $\beta$  est analogue au second membre de l'équation (49), sa contribution à l'onde forcée peut être écrite immédiatement en négligeant  $g$  comme précédemment:

$$E_1^+ = \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} \beta B E_0^2 \exp\left(-2i\frac{\omega}{c} n'z\right) \quad (62)$$

$$E_1^- = \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} \beta B E_0^2 \exp\left(-2i\frac{\omega}{c} n'z\right) \quad (63)$$

La solution liée à  $\gamma$  est calculée par la méthode de variation des constantes et fournit une deuxième partie de l'onde forcée:

$$E_2^+ = - \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} \gamma B E_0^2 \cos az \exp(iaz) \exp(-2i\frac{\omega}{c} n'z) \quad (64)$$

$$E_2^- = - \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} \gamma B E_0^2 \cos az \exp(-iaz) \exp(-2i\frac{\omega}{c} n'z) \quad (65)$$

L'onde forcée totale est donc :

$$E_+^F = \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} [\beta - \gamma \cos az \exp(iaz)] B E_0^2 \exp(-2i\frac{\omega}{c} n'z) \quad (66)$$

$$E_-^F = \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} [\beta - \gamma \cos az \exp(-iaz)] B E_0^2 \exp(-2i\frac{\omega}{c} n'z) \quad (67)$$

b) Il est utile de connaître les ondes qui sortent du milieu. Dans ce but, il faut choisir des conditions aux limites appropriées, qui sont réalisées par le même dispositif que celui utilisé pour l'étude de la polarisation circulaire (fig.1).

Les composantes de l'onde sortante dans le milieu (1) sont :

$$F_+ \exp(2i\frac{\omega}{c} nz)$$

et

$$F_- \exp(2i\frac{\omega}{c} nz)$$

tandis que les composantes de l'onde sortante dans le milieu (2) sont

$$G_+ \exp(-2i\frac{\omega}{c} nz)$$

et

$$G_- \exp(-2i\frac{\omega}{c} nz)$$

L'usage des conditions de passage conduit aux solutions suivantes :

$$F_{\pm} = \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} B E_0^2 \{ (n_0^2 - nn' - n_0 n') (\beta - \gamma) \sin(2\frac{\omega}{c} n_0 \ell) + in_0 (\beta - \gamma) [n' \exp(2i\frac{\omega}{c} n_0 \ell) - n \exp(-2i\frac{\omega}{c} n_0 \ell)] + in_0 (n - n') [\beta - \gamma \cos a \ell \exp(\pm ia \ell)] \exp(\pm 2i\frac{\omega}{c} g \ell) \} D'^{-1} \quad (68)$$

$$G_{\pm} = \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} B E_0^2 \{ (n_0^2 + nn' + n_0 n' - n_0 n) (\beta - \gamma \cos \alpha \ell \exp \pm i \alpha \ell) \sin(2 \frac{\omega}{c} n_0 \ell) \exp(-2i \frac{\omega}{c} n' \ell) \\ + i n_0 (n + n') (\beta - \gamma) \exp(\pm 2i \frac{\omega}{c} g \ell) \\ - i n_0 [n \exp(2i \frac{\omega}{c} n_0 \ell) + n' \exp(-2i \frac{\omega}{c} n_0 \ell)] [ \beta - \gamma \cos \alpha \ell \exp(\pm i \alpha \ell) ] \\ \exp(- \frac{2i \omega}{c} n' \ell) \} D'^{-1} \quad (69)$$

avec

$$D' = (n_0^2 + n'^2) \sin 2 \frac{\omega}{c} n_0 \ell - 2i n_0 n' \cos 2 \frac{\omega}{c} n_0 \ell$$

Comme dans le cas précédent, on obtient un accord de phase en réalisant l'égalité des indices  $n_0 = n'$  ( c'est-à-dire lorsque les indices du fluide sont égaux pour les pulsations  $\omega$  et  $2\omega$ ). D'autre part si on fait  $n = n'$  (l'indice des milieux (1) et (3) pour la pulsation  $2\omega$  égal à l'indice des milieux (2) pour la pulsation  $\omega$ ), ce qui est plus facilement réalisable puisqu'il s'agit de deux milieux différents et que l'on peut choisir la concentration du milieu actif, alors l'onde dans le milieu (1) est définie par:

$$F_+ = \frac{4\pi i}{n_0^2 - n'^2} B' E_0^2 \frac{(n_0^2 - n'^2 2 n_0 n') \sin 2 \frac{\omega}{c} n_0 \ell}{(n_0^2 + n'^2) \sin 2 \frac{\omega}{c} n_0 \ell - 2i n_0 n' \cos 2 \frac{\omega}{c} n_0 \ell} (\beta - \gamma) \quad (70)$$

$$F_- = F_+ \quad (71)$$

On montre à partir de la relation (71) que l'onde de seconde harmonique réfléchie est alors polarisée linéairement suivant ox. On obtient ainsi le résultat remarquable que la seconde harmonique réfléchie est polarisée suivant la direction du champ magnétique, quelle que soit la polarisation linéaire de l'onde incidente. La seconde harmonique transmise reste polarisée elliptiquement.

C H A P I T R E - I I -

---

- C A S D'UN CHAMP MAGNETIQUE LONGITUDINAL -

A) EQUATIONS DU PROBLEME

---

Nous partons à nouveau de la relation (35) qui définit la polarisation du milieu. Puisque maintenant l'onde se propage parallèlement au champ magnétique son vecteur champ électrique est orthogonal au champ magnétique statique. Le second terme de (35) est donc nul.

Dans ce chapitre, nous avons seulement à considérer une polarisation

$$\vec{D} = -i \beta E_0^2 \vec{B} \exp(2i\omega t) \quad (72)$$

La symétrie cylindrique du système en présence du champ magnétostatique  $\vec{B}$  suggère d'abord de prendre une onde incidente polarisée circulairement. Le champ électrique qui peut alors être écrit sous forme d'un vecteur complexe est tel que  $E_0^2$  est nul, le milieu n'est pas polarisé et il n'y a pas génération de la seconde harmonique.

Nous sommes alors amenés à étudier la propagation d'une onde plane polarisée linéairement. La symétrie cylindrique entraîne que la direction, dans le plan xoy, du champ électrique de l'onde incidente est sans importance. Puisque le milieu est optiquement actif, il faut tenir compte de la rotation de  $E_0$  autour du champ statique  $\vec{B}$ . Nous prenons l'axe oz suivant  $\vec{B}$  et l'axe ox suivant la direction de  $E_0^+$  à l'origine.

Dans ces conditions, l'onde électromagnétique incidente peut être écrite:

$$\vec{E}_0 = E_0 \exp\left(i \frac{\omega}{c} n' z\right) \vec{v} \quad (73)$$

pour la pulsation  $\omega$ , et  $\alpha$  est l'angle de rotation par unité de longueur du milieu traversé.

En reportant cette expression dans (67) la polarisation devient:

$$\vec{D} = -i \beta E_0^2 B \exp\left(2i\omega \frac{n'}{c} z\right) \exp(2i\omega t) \vec{k} \quad (74)$$

Nous pouvons remarquer que  $\vec{\mathcal{G}}$  est toujours dirigé suivant oz, c'est-à-dire que la symétrie du milieu, pour la seconde harmonique, n'a pas été changée par le choix arbitraire du plan de l'onde incidente.

Il faut maintenant résoudre les équations de propagation. L'expression de  $\vec{D}$  et  $\vec{H}$  dans un milieu actif a déjà été calculée [12]; il suffit de compléter  $\vec{D}$  par le terme non linéaire  $4\pi\vec{\mathcal{G}}$  pour obtenir :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + ig \vec{B}_{2\omega} + if_1 \vec{E} \wedge \vec{B} + j \vec{B}_{2\omega} \wedge \vec{B} + 4\pi \vec{\mathcal{G}} \quad (75)$$

$$\vec{H} = \vec{B} + ig \vec{E} + j \vec{E} \wedge \vec{B} \quad (76)$$

La seconde harmonique se propage suivant oz, ce qui permet de poser

$$\vec{E} = \vec{E} \exp \left[ 2i\omega \left( t - \frac{n_1}{c} z \right) \right] \quad (77)$$

$n_1$  est à déterminer.

Les équations de Maxwell conduisent à une équation de propagation de la forme:

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) - \frac{4\omega^2}{c^2} \vec{\epsilon} \cdot \vec{E} = \frac{16\pi\omega^2}{c^2} \vec{\mathcal{G}} \quad (78)$$

où l'on a posé :

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon + 2jn_1 B & i(f_1 B - 2gn_1) & 0 \\ -i(f_1 B - 2gn_1) & \epsilon + 2jn_1 B & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (79)$$

Compte tenu de (77) on peut mettre (78) sous la forme:

$$\vec{\alpha} \cdot \vec{E} \exp \left( -2i\frac{\omega}{c} n_1 z \right) = -4\pi i \beta \epsilon_0^2 B \exp \left( -2i\frac{\omega}{c} n_1 z \right) \vec{k} \quad (80)$$

avec

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} n_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_1^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \hat{\epsilon} \quad (81)$$

La recherche des solutions de (80) est effectuée selon la méthode introduite par Kleinman [7], ( appendice I). Nous pouvons ainsi obtenir une solution particulière sous forme d'une " onde forcée" dont le champ électrique est longitudinal

$$\vec{E}_F = \frac{4\pi i \beta E_0^2 B}{\epsilon} \exp\left[2i\omega\left(t - \frac{n_1}{c} z\right)\right] \vec{k} \quad (82)$$

Il faut aussi considérer une solution de l'équation (80) sans second membre qui donne une onde transversale. Cette onde est la superposition linéaire de deux ondes libres correspondant aux deux valeurs de  $n_1$  :

$$n_{1\pm} = n_0 \pm g, \quad (83)$$

et peut donc être écrite

$$\vec{E}_L = E_+ \exp\left[2i\left(t - \frac{n_{1+}}{c} z\right)\right] \vec{u}_2 + E_- \exp\left[2i\left(t - \frac{n_{1-}}{c} z\right)\right] \vec{u}_1 \quad (84)$$

pour la partie se dirigeant vers les z croissants, et

$$\vec{E}'_L = E'_+ \exp\left[2i\omega\left(t + \frac{n_{1+}}{c} z\right)\right] \vec{u}_1 + E'_- \exp\left[2i\omega\left(t + \frac{n_{1-}}{c} z\right)\right] \vec{u}_2 \quad (85)$$

pour la partie se dirigeant vers les z décroissants.

Dans le milieu actif, l'onde de pulsation  $2\omega$  est formée par la superposition de l'onde forcée se propageant à la vitesse de l'onde fondamentale, et des deux ondes libres se propageant en sens inverse l'une de l'autre.

Les amplitudes  $E_{\pm}$  et  $E'_{\pm}$  sont déterminées par les conditions aux limites, c'est-à-dire par la conservation des composantes tangentielles de  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sur les diop- tres d'entrée et de sortie.

Avant de calculer ces amplitudes, dans des cas particuliers, étudions plus précisément les caractéristiques de l'onde forcée.

La relation entre les champs est exprimée, grâce aux équations de Maxwell, sous la forme suivante:

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E}_F = -2i \frac{\omega}{c} \vec{B}_F$$



nous avons donc ici

$$\vec{B}_F = 0$$

D'autre part l'équation de constitution

$$\vec{D}_F = \epsilon \cdot \vec{E} + 4\pi \vec{\mathcal{S}}$$

entraîne ici

$$\vec{D}_F = 0$$

L'équation (76) peut donc être exprimée sous la forme

$$\vec{H}_F = ig \vec{E}_F$$

En résumé, l'onde forcée peut être définie par les relations

$$\vec{B}_F = \vec{D}_F = 0 \quad (86)$$

$$E_F = -i \frac{H_F}{g} = \frac{4\pi i \beta E_o^2 B}{\epsilon} \exp\left[2i\omega\left(t - \frac{n'}{c} z\right)\right] \vec{k} \quad (87)$$

On voit facilement qu'une telle onde longitudinale vérifie les équations de Maxwell. On peut remarquer que cette onde se comporte très différemment des ondes transversales. En effet elle ne transporte pas d'énergie, car  $\vec{E}_F$  et  $\vec{H}_F$  sont parallèles, et le vecteur de Poynting est nul.

Puisque l'onde forcée est solution des équations de Maxwell, on peut choisir des conditions aux limites telles que l'on puisse avoir

$$E_+ = E_- = 0$$

$$E'_+ = E'_- = 0$$

c'est-à-dire telles que l'on ait, dans le milieu actif, l'onde forcée (longitudinale), en l'absence des deux ondes libres. Pour cela, il suffit de prendre comme dioptries d'entrée et de sortie, des plans perpendiculaires à la direction de propagation. En effet, les composantes tangentielles de  $\vec{E}_F$  et  $\vec{H}_F$  sont alors nulles et on obtient une solution en prenant des amplitudes nulles pour les ondes, de pulsation  $2\omega$ , présentes dans le milieu extérieur et pour  $\vec{E}_L$  et  $\vec{E}'_L$ .

B - ETUDE D'UN CAS PARTICULIER -

Le dispositif précédent permet d'isoler de façon théorique une onde longitudinale mais ne présente guère d'intérêt pratique.

Considérons maintenant un dioptré plan dont la normale  $\vec{N}$  fait un angle  $\theta$  avec la direction oz ( fig. 2). L'axe oz n'est plus un axe de symétrie et les faisceaux réfléchis et transmis ne sont plus sur l'axe oz, leurs vecteurs d'onde sont respectivement  $\frac{n_0}{c} \vec{s}'$  et  $\frac{n}{c} \vec{s}$ . Pour que les phases relatives de ces ondes soient les mêmes en tout point de la surface du dioptré, il faut que soient vérifiées les équations suivantes

$$n \vec{N} \Lambda \vec{s} = n_0 \vec{N} \Lambda \vec{s}' = n' \vec{N} \Lambda \vec{s}_z \quad (88)$$

avec  $\vec{N} = \sin\theta \vec{j} + \cos\theta \vec{k}$  et  $\vec{s}_z = \vec{k}$

on en déduit que  $\vec{s}$  et  $\vec{s}'$  sont dans le plan yoz ( fig. 2b); c'est-à-dire que l'on peut écrire

$$\vec{s} = \sin(\theta+\varphi) \vec{j} + \cos(\theta+\varphi) \vec{k} \quad (89)$$

$$\vec{s}' = -\sin(\theta+\varphi') \vec{j} - \cos(\theta+\varphi') \vec{k}$$

Les directions de propagation  $\varphi$  et  $\varphi'$  sont définies par

$$-n \sin\varphi = n_0 \sin\varphi' = n' \sin\theta \quad (90)$$

est

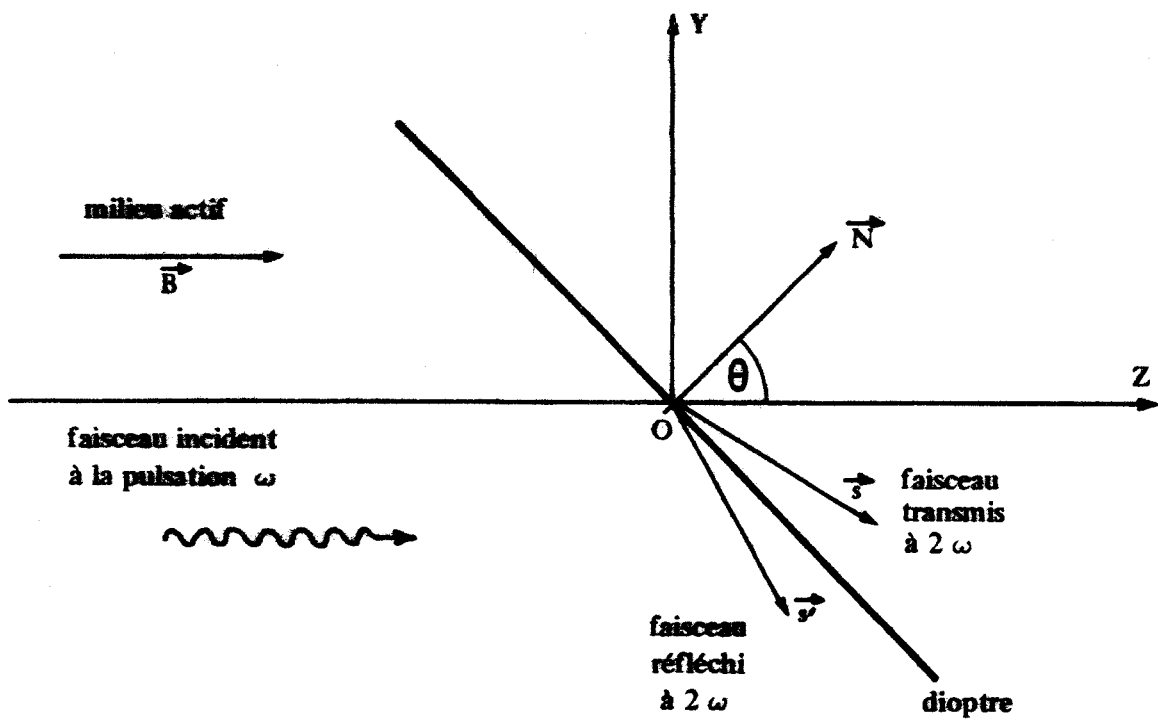
Si la face d'entrée de la cellule est parallèle à celle de sortie, le rayon réfléchi  $\vec{s}'$  subit une réfraction sur ce dioptré et sort en faisant avec la normale un angle  $\varphi_2$  tel que

$$n \sin\varphi_2 = n_0 \sin\varphi'$$

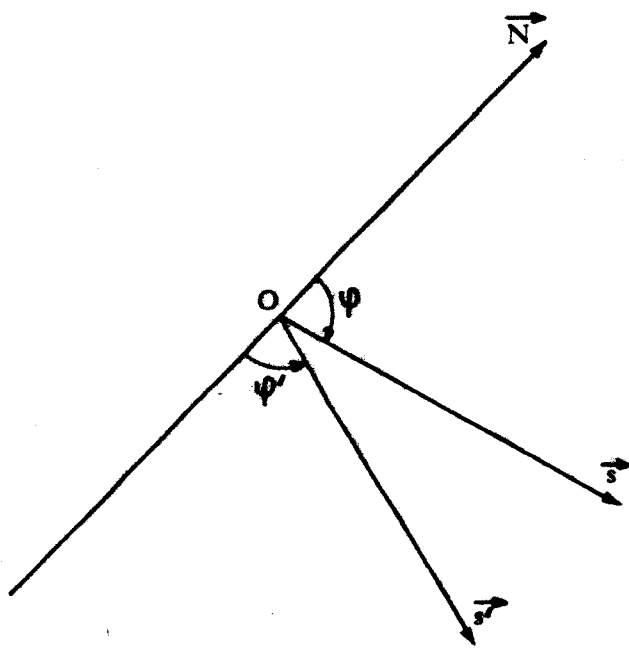
donc

$$\varphi_2 = -\varphi$$

On obtient ainsi un rayon sortant de chaque face du dioptré et faisant un angle  $\varphi$  avec la normale extérieure correspondante.



(a)



(b)

Figure - 2 -



La face d'entrée se comporte de la même manière et donne naissance à deux ondes sortantes parallèles aux précédentes ( Fig. 3).

Cherchons maintenant à déterminer l'amplitude des quatre ondes précédentes d'après les relations (88). Si les composantes tangentielles sont conservées lors du passage du dioptre en un point, elles sont conservées en tout point. Il suffit donc d'écrire ces conditions en un point du dioptre. Considérons d'abord  $O_2$ .

L'onde forcée est donnée par

$$\vec{E}_F = E_{o2} \vec{k} \quad \text{et} \quad \vec{H}_F = ig E_{o2} \vec{k} \quad (91),$$

et l'onde transmise dans le milieu extérieur suivant  $\vec{s}_2$  est décrite par les vecteurs  $\vec{E}_{2t}$  et

$$\vec{H}_{2t} = \vec{B}_{2t} = \frac{ic}{2\omega} \vec{v} \wedge \vec{E}_{2t} = n \vec{s}_2 \wedge \vec{E}_{2t}$$

tandis que celle suivant  $\vec{s}'_2$  est décrite par  $\vec{E}'_2$

$$H'_2 = n_o \vec{s}'_2 \wedge \vec{E}'_2$$

nous obtenons les composantes tangentielles par les conditions

$$\vec{N} \wedge \vec{E}_F + \vec{N} \wedge \vec{E}'_2 = \vec{N} \wedge \vec{E}_{2t}$$

$$\vec{N} \wedge \vec{H}_F + \vec{N} \wedge \vec{H}'_2 = \vec{N} \wedge \vec{H}_{2t}$$

Ces équations doivent être complétées par celles qui définissent  $\vec{E}_2$  et  $\vec{E}'_2$

En supposant l'anisotropie du fluide suffisamment faible, on peut considérer l'onde réfléchie  $\vec{s}'_2$  comme transversale. Les équations supplémentaires sont alors:

$$\vec{s}_2 \cdot \vec{E}_2 = \vec{s}'_2 \cdot \vec{E}'_2 = 0$$

et la solution pour l'onde réfléchie vers l'intérieur du milieu actif est

$$E'_2 = E_{o2} \sin\theta \exp\left[2i\omega\left(t - \frac{n_o}{c} \vec{s}'_2 \cdot \vec{r}\right)\right] \left\{ -\frac{ig}{n \cos\varphi + n_o \cos\varphi'} \vec{i} \right. \\ \left. + \frac{n \cos(\theta + \varphi')}{n_o \cos\varphi + n \cos\varphi'} \vec{j} - \frac{n \sin(\theta + \varphi')}{n_o \cos\varphi + n \cos\varphi'} \vec{k} \right\}$$

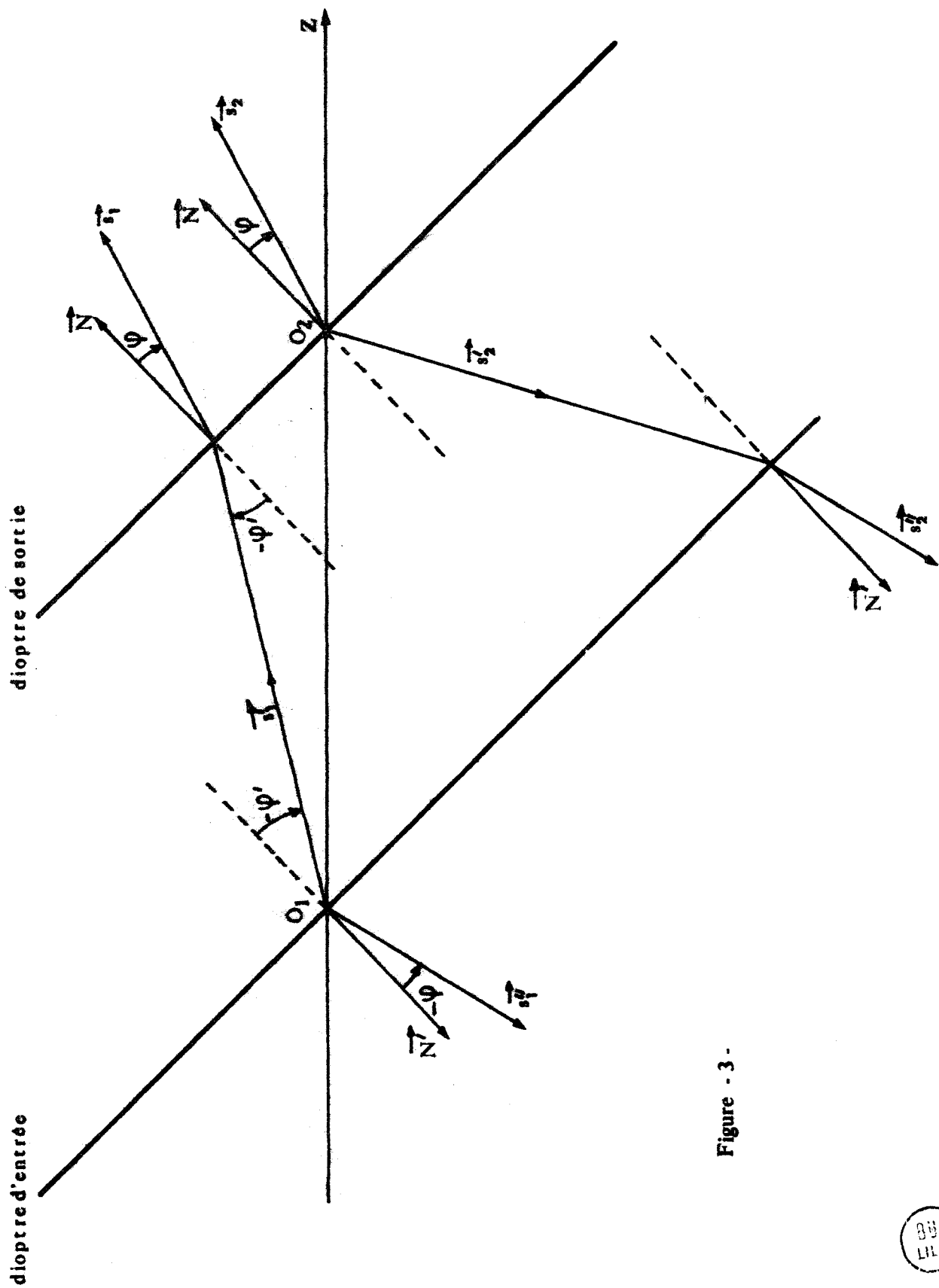


Figure - 3 -



et pour l'onde transmise vers l'extérieur

$$\vec{E}_{2t} = E_{o2} \sin\theta \exp \left[ 2i\omega \left( t - \frac{n}{c} \vec{s}_2 \cdot \vec{r} \right) \right] \left\{ - \frac{ig}{n \cos\varphi + n_o \cos\varphi'} \vec{i} \right. \\ \left. - \frac{-n_o [\cos(\theta+\varphi) \vec{j} + \sin(\theta+\varphi) \vec{k}]}{n_o \cos\varphi + n \cos\varphi'} \right\}$$

Les mêmes considérations peuvent être répétées pour le point  $O_1$ . L'onde forcée peut alors être exprimée sous la forme:

$$\vec{E}_F = E_{o1} \vec{k}$$

$$\vec{H}_F = ig E_{o1} \vec{k}$$

l'onde transmise à l'intérieur du milieu est

$$E'_{1t} = E_{o1} \sin\theta \exp \left[ 2i\omega \left( t - \frac{n_o}{c} \vec{s}'_1 \cdot \vec{r} \right) \right] \left\{ \frac{ig}{n \cos\varphi + n_o \cos\varphi'} \vec{i} \right. \\ \left. + \frac{n [\cos(\theta-\varphi') \vec{j} - \sin(\theta-\varphi') \vec{k}]}{n \cos\varphi' + n_o \cos\varphi} \right\}$$

tandis que l'onde réfléchie vers l'extérieur est

$$\vec{E}_{1R} = E_{o1} \sin\theta \exp \left[ 2i\omega \left( t - \frac{n}{c} \vec{s}''_1 \cdot \vec{r} \right) \right] \left\{ \frac{ig}{n \cos\varphi + n_o \cos\varphi'} \vec{i} \right. \\ \left. + \frac{n_o [-\cos(\theta-\varphi) \vec{j} + \sin(\theta-\varphi) \vec{k}]}{n \cos\varphi' + n_o \cos\varphi} \right\}$$

Dans ces équations,  $2\omega \frac{n}{c} \vec{s}_2$ ,  $2\omega \frac{n_o}{c} \vec{s}'_2$ ,  $2\omega \frac{n_o}{c} \vec{s}'_1$ ,  $2\omega \frac{n}{c} \vec{s}''_1$  sont les vecteurs d'ondes des quatre ondes qui prennent naissance sur les dioptries. Suivant la figure 3, ils sont définis par:

$$\vec{s}_2 = \sin(\theta + \varphi) \vec{j} + \cos(\theta + \varphi) \vec{k}$$

$$\vec{s}'_2 = -\sin(\theta + \varphi') \vec{j} - \cos(\theta + \varphi') \vec{k}$$

$$s'_1 = \sin(\theta - \varphi') \vec{j} + \cos(\theta - \varphi') \vec{k}$$

$$s''_1 = -\sin(\theta - \varphi) \vec{j} - \cos(\theta - \varphi) \vec{k}$$

D'autre part les vecteurs  $\vec{r}$  sont définis, à partir de  $O_2$  comme origine dans  $\vec{E}'_2$  et  $\vec{E}'_{2t}$ , et  $O_1$  comme origine dans  $\vec{E}'_1$  et  $\vec{E}'_{1R}$ .

Puisque  $g$  est un nombre petit les composantes suivant  $ox$  sont pratiquement nulles. Par conséquent, on obtient quatre ondes polarisées dans le plan défini par le champ magnétique et la normale aux faces de la cellule.

Des méthodes interférentielles utilisant ces ondes peuvent alors, en principe, permettre de mesurer des indices de réfraction sur les milieux actifs pris en faible épaisseur.

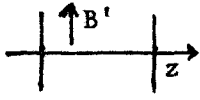
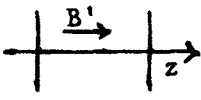
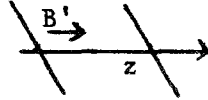
Prenons, par exemple, les ondes transmises dans la directions  $\vec{s}_1$  et  $\vec{s}_2$ . Elles sont parallèles et l'on peut calculer la différence de phase, entre les deux faisceaux dans un plan normal à leur direction de propagation ; on obtient :

$$\Delta = \pi + \frac{2\omega}{c} E (n' \cos \theta - n_0 \cos \varphi'),$$

en appelant  $E$  l'épaisseur du milieu; la mesure de  $\Delta \varphi$ ,  $l$  et  $n_0$  fournit alors un moyen d'atteindre  $n'$ .

- III - TABLEAU RECAPITULATIF -

Le tableau ci-dessous réunit les principaux résultats relatifs aux divers cas que nous avons étudiés.

Polarisation de l'onde incidente	Système			
Circulaire	1 onde réfléchie à $2\omega$ 1 onde transmise à $2\omega$ page 22	Rien	Page 26	Rien  Page 26
Rectiligne	1 onde réfléchie à $2\omega$ 1 onde transmise à $2\omega$ page 24	1 onde longitudinale dans le milieu actif	Page 29	2 ondes réfléchies à $2\omega$ 2 ondes transmises à $2\omega$ Page 32



- C O N C L U S I O N -

---

En effectuant une moyenne quantique, puis une moyenne statistique, nous avons établi des expressions pour les tenseurs exprimant la génération de la seconde harmonique en présence d'un champ magnétostatique. Ces expressions permettent d'une part de déterminer les conditions d'existence de ce phénomène, d'autre part de simplifier son étude phénoménologique en n'y laissant figurer que les deux coefficients pseudo-scalaires  $\beta$  et  $\gamma$ .

Nous procédons ensuite à l'étude des divers cas de propagation d'une onde plane monochromatique dans un milieu possédant la propriété étudiée, en précisant les conditions d'une mise en évidence expérimentale. En particulier, nous montrons que, pour un champ magnétique parallèle au vecteur d'onde incident, une onde de seconde harmonique sortante ne peut être produite que sur un dioptre.

Il est possible d'envisager une poursuite de l'étude quantique en calculant effectivement les tenseurs d'hyperpolarisabilité pour un milieu matériel défini. Toutefois, cela est prématuré, car il n'est pas sur que les procédés expérimentaux soient assez précis pour effectuer une mesure précise de grandeurs physiques permettant de caractériser ces tenseurs, c'est-à-dire, aller au-delà de la simple constatation de la génération de seconde harmonique induite. D'autre part, le calcul théorique nécessiterait l'usage d'un modèle possédant " l'asymétrie " adéquate pour sauvegarder l'existence du phénomène, c'est-à-dire d'un modèle nécessairement plus compliqué que le modèle par liaison couramment utilisé dans l'étude variationnelle d'autres effets.

- A P P E N D I C E A -

METHODE DE KLEINMAN

Dans un milieu où l'on peut négliger le moment magnétique induit par l'onde électromagnétique, les champs  $\vec{B}$  et  $\vec{H}$  peuvent être éliminés des équations de Maxwell. Nous obtenons alors l'équation de propagation

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (A-1)$$

On sait que le moment dipolaire électrique  $\vec{P}$  peut être décomposé en une partie linéaire en  $\vec{E}$  et une partie non-linéaire  $P_{N.L.}$ ; puisque nous nous intéressons uniquement aux termes de pulsation  $2\omega$ , nous pouvons écrire l'excitation électrique correspondante sous la forme:

$$\vec{D}_{2\omega} = \vec{\epsilon} \cdot \vec{E}_{2\omega} + 4\pi \vec{P}_{N.L.} \quad (A-2)$$

En utilisant (A-2), l'équation de propagation (A-1) devient :

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}_{2\omega}) - \frac{4\omega^2}{c^2} \vec{\epsilon} \cdot \vec{E}_{2\omega} = \frac{16\pi\omega^2}{c^2} \vec{P}_{N.L.} \quad (A-3)$$

Kleinman cherche des solutions de cette équation sous la forme:

$$\vec{E}_{2\omega}(\vec{r}) = \vec{E} \exp \left( 2i \frac{\omega}{c} \vec{n} \cdot \vec{r} \right) \quad (A-4)$$

avec  $s^2 = 1$

Il introduit le tenseur

$$\vec{\alpha}_s = n^2 (\vec{I} - \vec{s} \otimes \vec{s}) - \vec{\epsilon} \quad (A-5)$$

qui obéit à l'équation suivante, déduite de (A-3)

$$\vec{\alpha}_s \cdot \vec{E} = 4\pi \vec{P}_{NL} \quad (A-6)$$

L'obtention de vecteurs propres non nuls à partir de la résolution de l'équation (A-6) sans second membre impose la condition

$$\text{Det } \vec{\alpha}_s = 0$$

on obtient ainsi une équation du second degré en  $n^2$ . Les deux ondes correspondantes sont appelées ondes libres.

Dans la description du phénomène de génération de la seconde harmonique la polarisation non linéaire est écrite sous la forme

$$\vec{P}_{N.L} = \vec{P} \exp (2i \frac{\omega}{c} n' \vec{s}_k \cdot \vec{r}) \quad (A-8)$$

où  $n'$  désigne l'indice déjà connu pour l'onde incidente.

Kleinman cherche aussi une solution particulière de l'équation complète (A-6) de la forme:

$$\vec{E} = \vec{E} \exp (2i \frac{\omega}{c} n' \vec{s}_k \cdot \vec{r}) \quad (A-9)$$

L'équation avec second membre est alors

$$\vec{\alpha}_{s_k} \cdot \vec{E} = 4\pi \vec{P}_{N.L} \quad (A-10)$$

Dans le tenseur

$$\vec{\alpha}_{s_k} = n'^2 (\vec{I} - \vec{s}_k \otimes \vec{s}_k) - \vec{\epsilon} \quad (A-11)$$

l'indice  $n'$  et le vecteur  $\vec{s}_k$  sont maintenant bien défini. Tandis que pour le tenseur (A-5),  $n^2$  est à calculer pour un vecteur  $\vec{s}$  fixé, lui-même déterminé par les conditions aux limites.

En dehors de l'accord de phase,  $\vec{\alpha}_{s_k}$  ne possède pas de valeur propre nulle, la solution, appelée "onde forcée", est donc donnée par

$$\vec{E} = 4\pi \vec{\alpha}_{s_k}^{-1} \cdot \vec{P}_{N.L} \quad (A-12)$$

En conclusion, la solution complète de (A-6) est obtenue en ajoutant à l'onde forcée (A-12), des ondes libres de la forme (A-4), dont les amplitudes et les directions sont déterminées par les conditions de passage.

- A P P E N D I C E B -

---

NOTATIONS PRINCIPALES

$\vec{\rho}$	polarisabilité
$\chi$	hyperpolarisabilité de seconde harmonique
$\vec{E}_\omega$	champ électrique de l'onde incidente
$\vec{E}_0$	amplitude indépendante du temps, de l'onde incidente
$\vec{B}_\omega$	champ magnétique de l'onde incidente
$\vec{B}$	champ magnétique statique
$\vec{S}$	polarisation électrique
$\vec{P}_2$	amplitude, indépendante du temps, du moment dipolaire électrique
$n_0$	indice du milieu à la pulsation $2\omega$
$n'$	indice du milieu, à la pulsation $\omega$
$n$	indice du milieu extérieur, à la pulsation $2\omega$
$\alpha$	activité optique à la pulsation $\omega$
$\frac{2\omega}{c} g$	activité optique à la pulsation $2\omega$

convention de sommation:

$$(\vec{\alpha} \otimes \vec{\beta} \otimes \vec{\gamma}) : (\vec{A}_1 \otimes \vec{A}_2) = \vec{\alpha} \cdot (\vec{\beta} \cdot \vec{A}_2) (\vec{\gamma} \cdot \vec{A}_1)$$

$$(\vec{\alpha} \otimes \vec{\beta})^{ij} = \alpha^i \beta^j$$

$$\langle f^* A g \rangle = \int f^* A g \, dv$$

- BIBLIOGRAPHIE -

- { 1 } COHAN N.V., HAMEKA H.F.  
Physica 38 (1967) 320 - 328
- { 2 } FINTAK J.  
Con. J. Phys. 41 (1963) 12
- { 3 } FRANKEN P.A., HILL A.E., PETERS C.W., WEINREICH G.  
Phys. Rev. Letters 7 (1961) 118
- { 4 } GÖPPERT-MAYER M.  
Annalen der Phys. 9 (1931) 273
- { 5 } "HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS"  
The chemical Rubber Co. (1966)
- { 6 } KARPLUS M., KOLMER H.J.  
J..Chem. Phys. 39 (1963) 1493
- { 7 } KIELICH S, ZAMODNY R.  
Optics Communications 4 (1971) 132
- { 8 } KLEINMAN D.A.  
Phys. Rev. 128 (1962) 1761
- { 9 } KLINGBEIL A., KANEESHWAR V.G., HURST R.P.,  
Phys. Rev. 4 (1971) 1760
- {10} LEBON F.  
Phys. Stat. Sol. 41 (1970) 297
- {11} LOCQUENEUX R., SMET P., TILLIEU J.  
. Journal Phys. 29 (1968) 631
- {12} MAVROYANIS G. STEPHEN M.J.  
Mol. Phys. 5 (1962)637
- {13} SMET P.  
Int. of of. quant. Chem. 3 (1969) 417 - 593

- {14} TERHUNE R.W. MAKER P.D., SAVAGE C.M.  
Phys. Rev. Letters 8 (1962) 404
- {15} TILLIEU J., GUY J.  
C.R. Acad. Sc. 239 (1954) 1203
- {16} TILLIEU J.  
Annales de Physique 2 (1957) 631

- S O M M A I R E -

---

	pages
- INTRODUCTION -	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
- CHAPITRE I - DESCRIPTION DE LA MOLECULE PERTURBEE	3
II - CALCUL DE LA MOYENNE QUANTIQUE DE LA POLARISATION	8
III - CALCUL STATISTIQUE DE LA POLARISATION MACROSCOPIQUE	11
IV - RESTRICTIONS APPORTEES PAR LES CONDITIONS DE SYMETRIE	13
A - Cas où existe un centre de symétrie	13
B - Cas où existe un plan de symétrie	13
C - Conclusions	15
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	
- CHAPITRE I - CAS D'UN CHAMP MAGNETIQUE TRANSVERSAL	18
A - Equations de Base	18
B - Onde incidente polarisée circulairement	20
C - Onde incidente polarisée rectilignement	23
II - CAS D'UN CHAMP MAGNETIQUE LONGITUDINAL	26
A - Equations du problème	26
B - Etude d'un cas particulier	30
III - TABLEAU RECAPITULATIF	
- CONCLUSION -	35
- APPENDICE A - METHODE DE KLEINMAN	36
- APPENDICE B - NOTATIONS	38
- BIBLIOGRAPHIE -	39
- SOMMAIRE -	41

