



SYMME

Projet de thèse

Caractérisation du mélange d'ondes non dégénéré sur des nanoparticules harmoniques Non-degenerate wave mixing on harmonic nanoparticles

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est le développement d'un banc expérimental permettant la détection et la quantification de différents processus optiques non linéaires générés par des nanoparticules harmoniques. Les nanoparticules harmoniques sont des nanocristaux de structure cristalline non centrosymétrique, qui ont des propriétés optiques très riches et des applications comme agent de contraste pour l'imagerie biomédicale. Jusqu'à présent, les études se sont focalisées principalement sur les signaux les plus facilement accessibles, comme la génération de second ou de troisième harmonique. Nous proposons d'élargir ces recherches aux processus de mélange d'ondes non dégénérés, observés lorsque deux faisceaux lasers de longueur d'onde différentes sont superposés et synchronisés temporellement dans le milieu non linéaire. Ces différents processus peuvent être observés simultanément sur les nanoparticules harmoniques (contrairement aux cristaux massifs) et la quantification /comparaison de leurs efficacités est encore très peu explorée dans la littérature.

This PhD work aims at designing an experimental setup for the detection and quantification of various nonlinear optical processes generated by harmonic nanoparticles. Harmonic nanoparticles are noncentrosymmetric nanocrystals which have very rich optical properties and applications as nanoproboscopes for bio-imaging. So far, works have mainly focused on the most easily accessible nonlinear signals, such as second or third harmonic generation. We extend here this research to non-degenerate wave mixing processes detected when two laser beams with different wavelengths are temporally and spatially overlapped in a non-linear medium. These different processes can be observed simultaneously within harmonic nanoparticles (contrary to bulk crystals) and the quantification/comparison of their efficiencies is still poorly described in the literature.

Description détaillée

Les *nanoparticules harmoniques* sont des nanocristaux de structure cristalline non centrosymétrique qui présentent des propriétés optiques non linéaires (ONL) extrêmement riches [1]. Ces cristaux de taille nanométrique (figure 1.b) sont étudiés pour leur application dans le domaine de l'imagerie biomédicale. En effet, les particules émettent sous excitation laser des signaux très spécifiques qui peuvent être utilisés comme agent de contraste pour la microscopie multiphotonique. Une image de cellules cancéreuses du poumon marquées par des *nanoparticules harmoniques* est présentée à titre d'exemple sur la figure 1.a. Les *nanoparticules harmoniques* présentent plusieurs avantages par rapport aux marqueurs fluorescents classiques, liés au caractère non résonant des processus ONL utilisés. En particulier, cela permet de réaliser des observations biologiques sur un très long terme et d'augmenter la profondeur de pénétration, c'est à dire de réaliser des images à l'intérieur de tissus biologiques complexes avec une très bonne sensibilité/résolution.

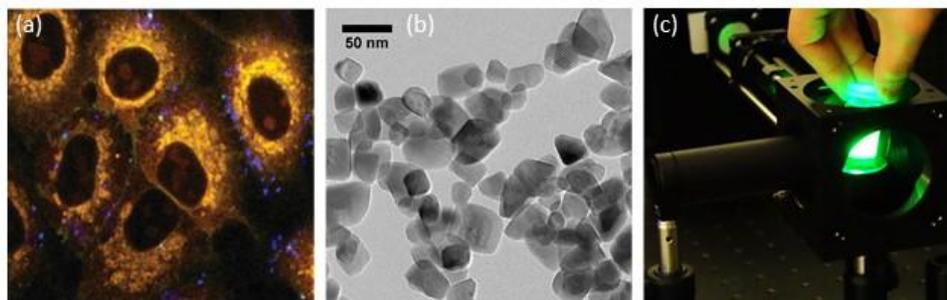


Figure 1 : (a) image de cellules cancéreuses du poumon marquées de manière spécifique par des nanocristaux de BiFeO_3 dont le signal de second harmonique apparaît en bleu. (b) image TEM de nanoparticules de LiNbO_3 . (c) photo du dispositif expérimental montrant une émission de génération de second harmonique sur une suspension de ZnO pour une excitation IR

Depuis une dizaine années, le laboratoire SYMME est activement impliqué dans le développement de ces *nanoparticules harmoniques* en collaboration notamment avec l'Université de Genève et l'EPFL [2]. Une partie de nos travaux portent sur la synthèse des nanocristaux [3], l'autre volet porte sur la caractérisation de leurs propriétés optiques non linéaires, qui constitue un **verrou scientifique identifié**. En effet, si les méthodes de caractérisation sont bien connues pour les matériaux massifs, peu de travaux portent spécifiquement sur les nanocristaux et les nanostructures. Nous avons pour cela développé une approche originale basée sur une **technique de diffusion d'harmoniques** pour des mesures dites d'ensemble [4] [5] (figure 1.c). Nos travaux ont porté jusqu'à présent sur la caractérisation de l'efficacité de génération de second harmonique et de troisième harmonique (combinaison de 2 ou 3 photons donnant naissance à un photon de fréquence double ou triple). Ces processus sont appelés « dégénérés » car ils font intervenir 2 ou 3 photons incidents de même énergie et sont les plus facilement observés car un seul faisceau laser est utilisé pour l'excitation.

Dans ce cadre, l'objectif de la thèse est d'étudier des signaux ONL encore **très peu explorés à cette échelle**, issus de mélanges d'onde « non dégénérés ». Ces processus sont observés lorsque deux faisceaux lasers sont superposés et synchronisés temporellement dans le milieu non linéaire, donnant naissance à différentes combinaisons de fréquence comme décrit dans la figure 2. Une première démonstration expérimentale a été réalisée très récemment (2020) à l'université de Genève par excitation de nanoparticules individuelles avec un microscope, les particules émettant simultanément jusqu'à dix signaux non linéaires [6]. Les applications envisagées sont très intéressantes puisque certains des signaux sont émis dans le proche infrarouge qui constitue une fenêtre de transparence des tissus.

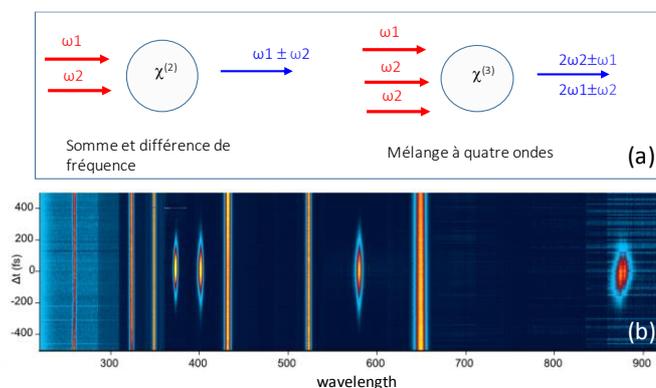


Figure 2 : (a) Processus de mélange d'ondes d'ordre 2 et d'ordre 3 dont l'étude est envisagée (b) Spectres d'émission détectés sur une nanoparticule harmonique en fonction du délai entre les deux excitations laser à 1045 nm et 1300 nm [6]. Lorsque les deux faisceaux sont synchronisés, des signaux de somme et différence de fréquence (processus d'ordre 2), et de mélange à quatre ondes (processus d'ordre 3) sont observés.



Note objectif est de caractériser très précisément ces différents processus non dégénérés en utilisant le banc expérimental de diffusion du laboratoire. Ce banc est bien adapté car il permet une mesure d'ensemble (sur des suspensions de nanoparticules) beaucoup plus fiable qu'une mesure individuelle par microscopie. Cette étude permettra de comparer quantitativement les différents processus ONL en jeu et peut s'avérer très riche **du point de vue fondamental**. En effet, cette comparaison est pratiquement impossible à l'échelle macroscopique (sur des cristaux massifs) car les différentes combinaisons de fréquence ne peuvent être observées simultanément du fait de la contrainte d'accord de phase liée à la propagation des différents champs optiques.

Le travail de thèse proposé comporte **une composante expérimentale importante**. Le banc de diffusion actuel est basé sur une source femtoseconde de dernière génération possédant deux sorties (l'une fixe à 1045 nm et l'autre accordable entre 700 à 1300 nm), parfaitement adaptée à l'objectif visé. Il s'agira dans un premier temps de mettre en place le système de synchronisation (ligne à retard) et d'étudier les différentes configurations permettant une détection efficace des signaux ONL. L'analyse de ces signaux, obtenus sur différents types de nanoparticules harmoniques, sera alors réalisée avec une attention particulière portée sur les résonances observées, la fiabilité des mesures et la quantification des différents processus.

1. A. Rogov, Y. Mugnier, and L. Bonacina, "Harmonic nanoparticles: noncentrosymmetric metal oxides for nonlinear optics," *Journal of Optics* **17**(3), 033001 (2015).
2. D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwung, S. Passemard, C. Kasparian, G. Clarke, M. Gerrmann, and others, "Harmonic nanocrystals for biolabeling: a survey of optical properties and biocompatibility," *ACS Nano* **6**(3), 2542–2549 (2012).
3. M. Urbain, F. Riporto, S. Beauquis, V. Monnier, J.-C. Marty, C. Galez, C. Durand, Y. Chevolut, R. L. Dantec, and Y. Mugnier, "On the Reaction Pathways and Growth Mechanisms of LiNbO₃ Nanocrystals from the Non-Aqueous Solvothermal Alkoxide Route," *Nanomaterials* **11**(1), 154 (2021).
4. R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta, L. Bonacina, J. Extermann, L. Badie, C. Joulaud, M. Gerrmann, D. Rytz, J. P. Wolf, and C. Galez, "Ensemble and Individual Characterization of the Nonlinear Optical Properties of ZnO and BaTiO₃ Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C* **115**(31), 15140–15146 (2011).
5. J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, V. Multian, F. Riporto, K. Bredillet, S. Beauquis, C. Galez, V. Monnier, Y. Chevolut, V. Gayvoronsky, L. Bonacina, and R. Le Dantec, "Second harmonic spectroscopy of ZnO, BiFeO₃ and LiNbO₃ nanocrystals," *Optical Materials Express* **9**(4), 1955 (2019).
6. G. Campargue, L. La Volpe, G. Giardina, G. Gaulier, F. Lucarini, I. Gautschi, R. Le Dantec, D. Staedler, D. Diviani, Y. Mugnier, J.-P. Wolf, and L. Bonacina, "Multiorder Nonlinear Mixing in Metal Oxide Nanoparticles," *Nano Lett.* **20**(12), 8725–8732 (2020).

Financement de la thèse :

Le contrat doctoral fixe une rémunération principale, indexée sur l'évolution des rémunérations de la fonction publique : depuis le 1er février 2017, elle s'élève à 1768,55 euros bruts mensuels pour une activité de recherche seule. Des heures d'enseignements peuvent être effectuées dans la limite de 64 heures équivalent TD par année universitaire après autorisation du président de l'université et rémunérées au taux fixé pour les travaux dirigés en vigueur. D'autres activités complémentaires au contrat doctoral sont prévues par l'article 5 du décret n° 2009-464 du 23 avril 2009 modifié. La durée totale des activités complémentaires aux activités de recherche confiées au doctorant dans le cadre du contrat doctoral ne peut excéder un sixième du temps de travail annuel.

Durée : octobre 2021 -> septembre 2024.

Lieu : Laboratoire SYMME – Annecy

Encadrement et contacts :

Ronan Le Dantec (ronan.le-dantec@univ-smb.fr), Yannick Mugnier

Candidature :

Niveau Master avec une solide formation en **optique**. Veuillez envoyer votre candidature (CV, LM et notes et rang de Master) à Ronan Le Dantec.