HAL
open science

Diffusion de second harmonique en milieux liquides : approche comparée des réponses de volume et de surface

Anthony Maurice

▶ To cite this version:

Anthony Maurice. Diffusion de second harmonique en milieux liquides : approche comparée des réponses de volume et de surface. Optique [physics.optics]. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1337 . tel-01493673

HAL Id: tel-01493673
https://theses.hal.science/tel-01493673

Submitted on 21 Mar 2017

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.

N°d'ordre NNT : 2016LYSE1337

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 52

(Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon)

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 15/12/2016, par :

Anthony MAURICE

Diffusion de second harmonique en milieux liquides : approche comparée des réponses de volume et de surface

Devant le jury composé de :

Mme GAIGEOT Marie-Pierre, Professeur des universités, Université d'Evry Val d'Essonne	Rapporteur
Mr MOSER Jacques-Edouard, Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne	Rapporteur
Mme LEDOUX-RAK Isabelle, Professeur des universités, Ecole Normale Supérieure de Cachan	Examinatrice
Mr MAURY Olivier, Directeur de Recherches, Ecole Normale Supérieure de Lyon	Examinateur
Mr ANTOINE Rodolphe, Directeur de Recherches, CNRS-UCB Lyon 1	Examinateur
Mr BREVET Pierre-François Professeur des universités, UCB Lyon 1	Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Trois ans déjà que cette formidable aventure a débuté. Alors qu'il est temps de clôturer ce chapitre, je tenais à remercier les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à cette aventure.

Je commencerai par remercier Pierre-François pour m'avoir fait confiance et accueilli au sein de l'équipe ONLI. Je le remercie également pour avoir été un super directeur de thèse. Pas toujours disponible quand on le souhaiterait, mais toujours disponible quand on en a besoin. Merci pour ces trois super années de manip, de développement, de conférences inoubliables et de tableaux blancs noircis (parfois avec des idées un peu farfelues). Merci pour tous ces moments passés à discuter science et autres, n'importe où et n'importe quand.

J'aimerais également remercier Emmanuel pour tous ses conseils, notamment expérimentaux, ainsi que pour sa gentillesse au quotidien. Je remercie également Oriane, toujours souriante et de bonne humeur, et toujours prête à relire nos « productions » et à poser des questions qu'elle qualifierait de« banales » mais qui sont loin de l'être. Cédric pour ses nombreux conseils avisés sur Word (et également ses gros coups de main), mais également pour ses nombreux comparatifs sur tout et n'importe quoi. Je remercie aussi Guillaume, pour cette année de manip passée ensemble. Je remercie également Franck, tant pour ses conseils de chimiste, que ses préparations, mais également pour son soutien « particulier » lors de la rédaction et de la soutenance. Je souhaite remercier également Isabelle qui a partagé avec moi la salle de manip du 3ème , et on sait tous les deux que ça n'a pas été tous les jours facile . Je remercie également Christian (et ses pâtisseries), que j'attends de voir dans le concours du meilleur pâtissier, et Estelle pour ces longues discussions qui arrivaient parfois à diverger.

Je souhaite également remercier ceux qui ont fait de notre « bureau » un endroit si agréable pendant ces trois ans. Je remercie Aurélie co-bureau et compagnon de galère durant ces trois années. Merci de m'avoir supporté pendant trois ans (même si j'étais sûrement le plus facile à vivre de notre bureau) et d'avoir toujours été prête pour un petit blind test ou un café amélioré (ou thé froid). Je remercie Emeric pour les deux années de thèse pendant lesquelles il a été notre co-bureau, ou d'une question simple on se retrouvait à discuter de sujets bien trop complexes. Merci également pour ces petites péripéties que tu nous as offertes. Enfin je remercie notre bébé thésard Lucile qui a tenu à merveille son rôle de bizut, en payant les cafés à coup de pièces de 1 et 2 cts, en nous jouer des airs de violon pendant la rédaction, mais également pour ses discussions diverses et variées.

Je voudrais remercier également l'ensemble des personnes qui n'ont fait qu'un court séjour dans l'équipe, mais dont le passage a marqué ma thèse. Je pense notamment à Naïma, Jérémy, Emilie, Youcef et Guillaume

Je remercie également Christophe Moulin pour nous avoir supportés pendant ces trois années, si proche de son bureau.

Je souhaiterais également remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, les membres de l'ANR ILLA, Olivier et Qianli, ainsi que le personnel technique de l'ILM. Je remercie tous les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour leurs remarques très constructives.

Merci à mes amis et collègues de m'avoir permis, de temps en temps, de déconnecter de la thèse pour ensuite pouvoir repartir de plus belle. Merci pour ces saisons de hand, soirées et weekends.

Pour terminer, je tiens à remercier toute ma famille pour son soutien. Merci à mes parents et mes sœurs, à mes beaux-frères, neveu et nièces qui ont rendu ces trois années encore plus formidables.

Un dernier mot pour remercier Mélany, qui bien que ça n'ait pas été tous les jours facile, a su me soutenir pendant cette aventure.

Merci à tous !

Sommaire

Remerciements **5**

Sommaire **7**

Introduction **9**

Chapitre I : Diffusion Hyper Rayleigh **13**

I) Introduction *13*
II) Dispositif expérimental *15*
III) Principe de la mesure *16*

A) Spectre HRS 16
B) Polarisation 19
C) Statistique de comptage 20
D) Développements du montage expérimental 25
E) Mesures d'absorption UV-Visible 26

IV) Théorie *27*

A) Diffusion Hyper Rayleigh 27
B) Diffusion Hyper Rayleigh résolue en polarisation 33
C) Passage du référentiel du laboratoire au référentiel microscopique 35

V) Conclusion *40*
VI) Bibliographie *41*

Chapitre II : Diffusion Hyper Rayleigh et autres effets non linéaires **43**

I) Introduction *43*
II) Référence absolue *43*

A) Hyperpolarisabilité de l'eau 43
B) Hyperpolarisabilité de solvants usuels 53

III) Effets Kerr *60*

A) Absorption et réfraction non linéaire 60
B) Théorie 66

IV) Conclusion *73*
V) Bibliographie *74*

Chapitre III : Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques. **77**

I) Introduction *77*
II) Génération de second harmonique de nanoparticules d'or *77*

A) Montage expérimental 77
B) Expérience et résultats 78

III) Configuration à plusieurs angles d'incidence *80*

A) Théorie 80
B) Application expérimentale 84

IV) Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques en milieux diffusant 92

A) Introduction 92
B) Méthode expérimentale 94
C) SHG résolue en polarisation 100
D) Conclusions 102

V) Conclusion 103
VI) Bibliographie 104

Chapitre IV : Profilométrie SHG de solutions aqueuses 107

I) Introduction 107
II) Montage expérimental de profilométrie 107
III) Théorie 111

A) Génération de second harmonique et faisceau gaussien 111
B) Application au montage de profilométrie 114
C) Application aux données expérimentales 117
D) Étude de l'interface air/eau 118

IV) Expériences de profilométrie 120
V) SHG de surface 123

A) Système expérimental de SHG de surface 124
B) Résultats expérimentaux 124

VI) Diffusion hyper Rayleigh 130
VII) Conclusion 134
VIII) Bibliographie 136

Chapitre V : Simulation et dynamique 139

I) Introduction 139
II) Montage expérimental 139
III) Principe 141

A) Mesures temporelles de l'intensité 141
B) Mesures spectrales de l'intensité 145

IV) Conclusion 151
V) Bibliographie 152

Conclusion 153

Introduction

Dès lors que la matière est réduite à des tailles nanométriques, les propriétés physiques s'en trouvent modifiées. Le domaine de recherche associé à l'étude de ces matériaux à l'échelle nanométrique, et plus particulièrement ces propriétés, est la nanophysique. L'étude de métaux et des excitations collectives des électrons à ces échelles forment en particulier un domaine de recherche appelé plasmonique. On retrouve ainsi sous ce vocable l'étude des propriétés optiques des matériaux aux échelles nanométriques, propriétés très différentes de celle des métaux massifs. Ces différences sont très largement liées au phénomène d'oscillation collective des électrons de conduction confinés dans un volume restreint de l'espace. Ces excitations collectives sont connues sous le nom de résonance de plasmon de surface. Ces résonances, à travers les exaltations des champs électromagnétiques, induisent non seulement des sections efficaces de diffusion et d'absorption importantes, mais également une forte localisation du champ électromagnétique au voisinage des nanoparticules. La localisation de ces champs électromagnétiques, notamment dans le cas des résonances, facilite l'observation des processus optiques non linéaires puisqu'ils requièrent un champ électromagnétique incident intense. Ce travail porte sur la génération de second harmonique dans ces milieux confinés.

Mais ce travail de thèse porte aussi sur l'étude de la génération de second harmonique en milieux liquides. Deux types de milieux sont étudiés : les liquides purs (tels que les solvants usuels) et les solutions aqueuses, de nanoparticules métalliques ou de sels. Parmi les processus optiques non linéaires existants, seule la génération de second harmonique, processus où deux photons à la fréquence fondamentale sont annihilés pour créer un photon à la fréquence harmonique, est étudiée dans ce manuscrit. Plus particulièrement, nous avons utilisé la technique de diffusion Hyper Rayleigh (acronyme anglais HRS pour Hyper Rayleigh Scattering) ou encore diffusion harmonique de lumière (DHL). Cette méthode est bien connue pour caractériser les systèmes moléculaires et plus récemment les nanoparticules métalliques ou les biomolécules.

Les deux aspects de ce travail semblent a priori très différents, voire sans lien. Cependant, ils partagent les méthodes utilisées et les propriétés intrinsèques qu'apporte la diffusion hyper Rayleigh. En effet, ce processus non linéaire est très sensible aux brisures de la centrosymétrie telles que les fluctuations d'orientation ou les corrélations à courte portée. Ainsi, cette extrême sensibilité à ces brisures devient un outil très bien adapté aux études de ces deux systèmes. Dans le cas des nanoparticules métalliques, nous nous sommes attachés ainsi à des nano-objets dont la taille est bien inférieure à la longueur d'onde. La microscopie usuelle, limitée par le critère

de Rayleigh, est inadaptée pour ces études. Nous avons ainsi un outil permettant de finement rapporter des informations à la fois géométriques et optiques sur ces objets qui présentent des sections efficaces pour le processus HRS très élevées, comme nous le verrons ultérieurement. Dans le cas des milieux liquides, nous nous sommes intéressés aux possibilités offertes pour aller sonder les corrélations à très courte échelle qui brisent la centrosymétrie locale des liquides. Nous avons mis en évidence des effets fins dans les solutions salées. Il nous reste à donner une signification à ces résultats.

Le Chapitre I pose les bases théoriques de la diffusion Hyper Rayleigh qui est la technique choisie pour étudier les systèmes nanométriques dans ce manuscrit. Le montage expérimental est décrit en détail, ainsi que les différents types de mesures pouvant être effectuées avec un tel montage. Parmi ces mesures, on retrouve les mesures de spectres HRS, les mesures d'intensités résolues en polarisation et des statistiques de comptage. Sont également introduits les développements effectués sur ce montage expérimental, à savoir un contrôle en puissance automatisé, permettant d'effectuer les mesures précédemment citées tout en effectuant des variations de puissance et la possibilité d'utiliser une double impulsion avec un retard temporel variable entre les deux sous-impulsions. Ces améliorations sont traitées plus en détail dans les Chapitres II et IV. Dans le Chapitre II, une large étude autour des solvants usuels est effectuée. Le but est dans un premier temps de déterminer des valeurs absolues d'hyperpolarisabilité. Nous avons par la suite développé le montage expérimental afin d'observer l'arrivée d'effets non linéaires d'ordre supérieur. Le chapitre III est focalisé sur la réponse non linéaire de nanoparticules métalliques. Dans une première partie, nous avons étudié à nouveau des résultats antérieurs sur les dépendances en taille. Ces mesures sont introductives à la poursuite de la détermination de l'origine de la réponse quadratique non linéaire de ces nanoparticules. En effet, les développements apportés ensuite nous permettent d'envisager de déterminer d'autres éléments de leur tenseur d'hyperpolarisabilité. Ces travaux nous ont permis par ailleurs de nous placer dans une situation assez différente des configurations usuelles. Nous avons en effet introduit ces nanoparticules dans un milieu diffusant. Les premiers résultats sont très surprenants et mériteront une poursuite. Le chapitre IV porte sur une nouvelle technique que nous avons développée : la profilométrie SHG qui couple les techniques de SHG de surface et HRS. Cette méthode permet une détermination comparée des effets orientationnels. Nous avons mené ces expériences sur des solutions aqueuses de sels. Les résultats sont très prometteurs et appellent à des développements théoriques et des simulations. Enfin, le chapitre V se propose d'aborder des effets dynamiques par le façonnage temporel simple d'impulsions laser. Les premiers résultats très préliminaires laissent aussi espérer de réelles avancées sur la dynamique

des nanosystèmes, en particulier les nanoparticules métalliques, et abordent des questions aussi fondamentales que l'origine du signal HRS : SHG incohérent ou SHG cohérent de systèmes non corrélés.

Chapitre I : Diffusion Hyper Rayleigh

I) Introduction

La génération de second harmonique (acronyme anglais SHG pour Second Harmonic Generation) est un processus optique non linéaire de doublage de fréquence au cours duquel deux photons à la fréquence fondamentale ω sont annihilés et un photon à la fréquence harmonique 2ω est créé. Du point de vue des longueurs d'onde, au cours du processus de SHG, deux photons à la longueur d'onde λ sont annihilés pour créer un photon à la longueur d'onde $\lambda/2$. Nous passerons d'une description en fréquence à une description en longueur d'onde de manière équivalente.

Afin de réaliser une telle conversion, au-delà des problèmes d'optimisation requérant par exemple de s'intéresser à l'accord de phase, il est nécessaire de focaliser dans le temps et dans l'espace les photons. Par conséquent, la source de lumière la plus adaptée est un laser pulsé. Si les premières descriptions théoriques ont ainsi eu lieu dès les années 30 [1], la première expérience de génération de second harmonique n'a pu être effectuée qu'en 1961 par P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters et G. Weinreich à l'Université du Michigan après l'avènement du laser en 1960 [2]. Depuis, le domaine de l'optique non linéaire n'a cessé de se développer, tant du point de vue fondamental et théorique que du point de vue des applications.

En lien avec les travaux rapportés dans ce manuscrit, il est nécessaire de distinguer deux aspects du processus SHG : le processus cohérent et le processus incohérent. Cette distinction permet en effet de développer deux approches différentes de l'interaction lumière-matière et par suite, de s'intéresser à des effets physiques très différents. Au cours du processus SHG cohérent, pour lequel nous conserverons l'appellation usuelle de SHG, il existe une relation de phase bien définie entre les ondes harmoniques émises par les différentes sources non linéaires ponctuelles constituant le milieu non linéaire. Ces sources, de manière assez formelle, peuvent être associées aux molécules d'un cristal organique ou bien à la maille cristalline, voire à un groupement d'atomes plus réduit d'un cristal inorganique. Ainsi, si les conditions de l'accord de phase sont remplies, alors il existe au moins une direction de propagation pour laquelle les ondes interfèrent constructivement et conduisent à une onde résultante dont l'intensité est grande. Dans ce cas, le taux de conversion entre l'onde fondamentale et l'onde harmonique approche l'unité. Dans le second cas, le processus de conversion est incohérent. Il n'existe plus de direction privilégiée par l'accord de phase et on considère plutôt qu'il s'agit d'un processus de diffusion non linéaire. Dans la littérature, ce processus est appelé diffusion harmonique de

lumière (DHL) ou diffusion Hyper Rayleigh (acronyme anglais HRS pour Hyper Rayleigh Scattering) voire diffusion de second harmonique (acronyme anglais SHS pour Second Harmonic Scattering). Ce processus HRS souligne sa proximité avec le processus linéaire de la diffusion Rayleigh. Dans le cas de ce processus HRS incohérent, les sources ponctuelles non linéaires produisent des ondes harmoniques qui ne possèdent pas de relation de phase définie entre elles. La phase associée à l'onde harmonique émise par chacune des sources ponctuelles fluctue au cours du temps de sorte que l'intensité harmonique produite est la somme incohérente des intensités émises par chacune des sources. L'intensité harmonique reste donc très faible. L'origine de cette fluctuation de la phase au cours du temps pour chacune des ondes harmoniques se rencontre notamment dans les liquides. Dans une telle phase, si les sources ponctuelles sont associées aux molécules constituant le liquide, alors les fluctuations aux cours du temps de la phase résultent de l'orientation aléatoire de chacune des sources. Cette propriété est utilisée dans la formalisation théorique du problème à travers le principe d'ergodicité. Ce dernier autorise le remplacement de la moyenne sur toutes les molécules dont l'orientation est fixe mais aléatoire par celle d'une molécule explorant toutes ces orientations. Les deux aspects de ce même processus SHG, le processus cohérent et le processus incohérent, diffèrent ainsi dans le comportement de l'intensité résultante. Celle-ci croit de manière linéaire dans le cas de la diffusion HRS avec le nombre de sources non linéaires impliquées dans le processus car seules les intensités sont additionnées. Dans le cas cohérent, en raison de la superposition des amplitudes, l'intensité résultante varie de manière quadratique en fonction du nombre des sources ponctuelles présentes dans le volume d'excitation. Ces concepts seront revisités ultérieurement dans ce travail.

Le processus SHG implique ainsi trois photons simultanément et répond donc à des règles de sélection strictes. En effet, le processus SHG est un processus d'ordre pair et est donc interdit dans les systèmes centrosymétriques, c'est-à-dire des systèmes présentant un centre d'inversion. Les gaz ou les liquides sont des exemples classiques de tels milieux mais les matériaux solides cristallins de symétrie cubique, par exemple cubique centrée ou cubique à faces centrées sont aussi centrosymétriques. Dans la description ci-dessus construite à partir de sources ponctuelles, la relation de phase entre les différentes ondes harmoniques produites par les sources ponctuelles dans un tel milieu conduit à une onde totale d'amplitude nulle. De même, selon cette description, la règle de centrosymétrie s'applique à la source ponctuelle elle-même, celle-ci ne pouvant agir comme un dipôle non linéaire si elle est centrosymétrique. Cette propriété a été très largement utilisée au cours des années passées pour caractériser les interfaces entre deux milieux matériels centrosymétriques comme les interfaces air-liquide, liquide-

liquide ou solide-liquide. En effet, à l'interface entre deux milieux, la centrosymétrie est brisée. Le processus de conversion est donc possible aux interfaces, quand bien même il est interdit dans les volumes pris distinctement. De même pour le processus incohérent HRS, les corrélations à courte portée qui brisent la centrosymétrie dans un milieu liquide peuvent agir d'une manière identique. La centrosymétrie est donc à considérer de manière dynamique, pendant la durée de l'interaction de l'impulsion lumineuse excitatrice.

De nombreuses études ont déjà été effectuées en HRS, telles que l'étude spectrale des raies hyper Rayleigh qui a fourni des informations sur les modes de réorientation moléculaire de basse fréquence par diffusion quasi élastique [3], où des mesures résolues en polarisation qui ont apporté des informations sur la géométrie de molécules [4] ainsi que la géométrie d'assemblages moléculaires [5]. Ces dernières années, les expériences de Diffusion Hyper Rayleigh ont porté sur divers objets, des protéines [6], [7], des liposomes [8]–[10] et des micelles [11], [12], ainsi que des nano objets métalliques tels que des particules d'or et d'argent [13]–[17], ou des alliages métalliques [18]. La configuration standard d'HRS à 90° permet d'accéder à un nombre réduit de paramètres, alors qu'il a été démontré que six invariants sont en fait accessibles. Seule une expérience plus complète où différentes géométries sont explorées peut permettre d'accéder à tous ces invariants [19].

II) Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé pour les expériences HRS est un montage classique de diffusion à angle droit (voir Figure 1). La source lumineuse utilisée dans ce dispositif expérimental est un laser femtoseconde Titane-Saphir (Coherent, Chameleon Ultra I) délivrant des impulsions d'une durée de 180 fs avec un taux de répétition de 80 MHz. À la sortie de cette cavité laser, nous avons placé un système optique composé d'une lame demi-onde, d'un cube polariseur permettant le contrôle de la puissance du laser délivrée en aval au niveau de la cellule. De plus, un isolateur de Faraday fonctionnant autour de 800 nm est introduit sur le chemin optique pour empêcher tout retour susceptible de déstabiliser la cavité laser. Le faisceau laser contrôlé en puissance est ensuite dirigé vers une seconde lame demi-onde permettant son contrôle en polarisation. Un filtre passe-bas placé immédiatement après cette seconde lame permet de supprimer la lumière générée à la fréquence harmonique avant la cellule. Il s'agit en effet de s'assurer que le signal parasite à la fréquence harmonique généré en amont de la cellule par cette lame demi-onde n'est pas collecté. Le faisceau laser à la fréquence fondamentale est ensuite focalisé dans la cellule dont les parois sont en quartz fondu afin d'obtenir une excellente transmission à la fréquence harmonique autour de 400 nm par un objectif de microscope X10

d'ouverture numérique NA=0.25 (Thorlabs, LMH-10X-1064). L'intensité SHG diffusée est alors collectée à angle droit à l'aide d'une lentille d'une distance focale de 50 mm et séparée de l'intensité fondamentale diffusée par un filtre passe-haut. Un système d'analyse en polarisation, composé d'une lame demi-onde et d'un cube polarisateur adaptés à la longueur d'onde de 400 nm, est placé sur la ligne de détection afin de sélectionner un état de polarisation défini de l'onde harmonique diffusée. L'intensité à la fréquence harmonique est alors détectée à l'aide d'un tube photomultiplicateur (Perkin Elmer, MP 993 CL) placé à la sortie d'un spectromètre (Horiba Jobin-Yvon, iHR320).

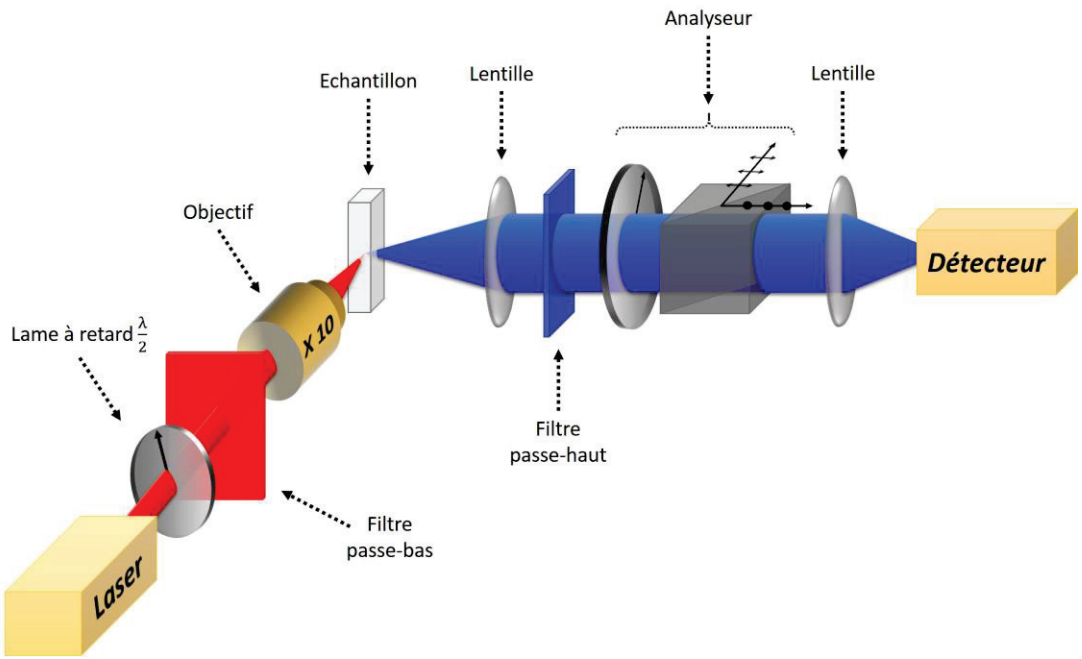


Figure 1 : Schéma général de principe du montage HRS à angle droit utilisé dans les expériences présentées dans ce manuscrit.

III) Principe de la mesure

A) Spectre HRS

Pour obtenir des informations sur l'intensité lumineuse détectée à la fréquence double, certaines précautions sont nécessaires afin de s'assurer que la réponse mesurée n'est pas polluée par des signaux parasites. Ainsi, une acquisition spectrale consistant à effectuer un spectre en longueur d'onde autour de la longueur d'onde harmonique de la lumière diffusée par l'échantillon étudié est toujours réalisée. Pour cette mesure, la polarisation de l'onde fondamentale incidente d'entrée sur l'échantillon ainsi que celle de l'onde diffusée analysée sont fixées. Usuellement, la configuration vV, c'est-à-dire que les polarisations incidente et émergente rectilignes verticales sont choisies (v en lettre minuscule pour la polarisation à la fréquence fondamentale

et V en lettre majuscule pour la polarisation à la longueur d'onde harmonique), car cette configuration est bien souvent celle qui conduit au maximum d'intensité HRS. La fréquence fondamentale étant maintenue fixe, autour de 800 nm, des spectres autour de la fréquence harmonique sont enregistrés en prenant soin de choisir une gamme assez grande pour bien observer les différents phénomènes mis en jeu, en particulier le processus SHG ainsi que les processus de photoluminescence excités à plusieurs photons. Ces derniers processus conduisent en général à un spectre large bande. Un des gros avantages de cette méthode est donc de s'assurer que le signal observé est bien lié uniquement au processus de doublage de fréquence. Dans le cas contraire, les processus à rejeter comme la photoluminescence multiphotonique peuvent aisément être soustraits. En effet, deux processus incohérents n'interfèrent pas. La Figure 2 montre trois spectres HRS enregistrés entre 390 et 410 nm sans bruit de fond ou avec un bruit de fond dont la variation d'intensité avec la longueur d'onde présente différents comportements qui ont été observés expérimentalement.

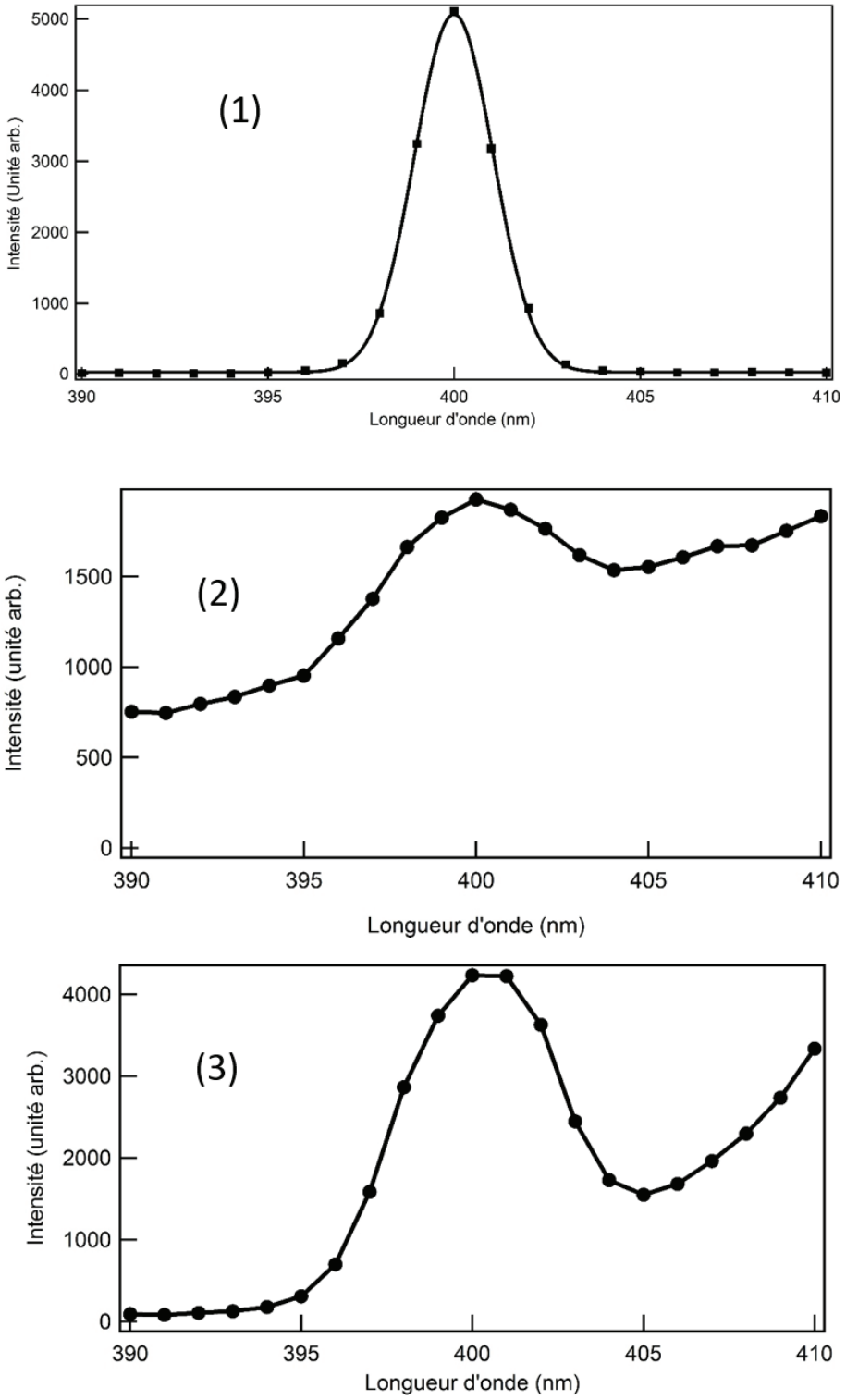


Figure 2 : Spectres HRS présentant la bande HRS à 400 nm en présence de différents signaux parasites : (1) un fond négligeable, (2) un fond au comportement linéaire en fonction de la longueur d'onde et (3) un fond au comportement polynomial ou gaussien en fonction de la longueur d'onde.

Bien que souvent les spectres HRS soient suffisants pour déterminer l'hyperpolarisabilité d'un composé, il arrive parfois que l'hyperpolarisabilité soit trop faible pour que la différence entre la valeur HRS du solvant pur et celle du mélange solvant + composé soit observée. Dans ce cas,

pour pouvoir déterminer la valeur de l'hyperpolarisabilité, on utilise une méthode de statistique de comptage (voir paragraphe C)).

B) Polarisation

Afin d'obtenir des informations structurales sur l'échantillon, des mesures de l'intensité HRS en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente ou diffusée sont nécessaires. Dans ces mesures, la longueur d'onde de l'onde fondamentale incidente est fixée ainsi que la longueur d'onde harmonique, voir Figue 3.

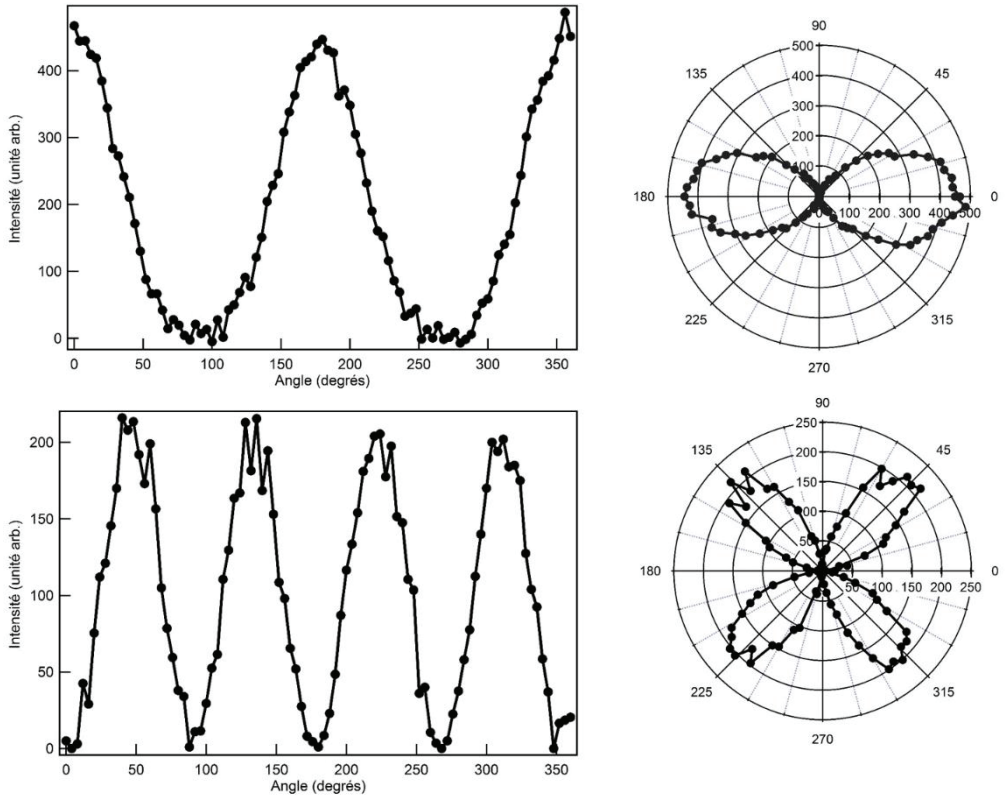


Figure 3 : Intensité HRS résolue en polarisation présentée sous forme de graphes conventionnels (à gauche) ou polaires (à droite) pour un composé moléculaire (DiA, voir ultérieurement) ou des nanoparticules d'or de 80 nm de diamètre.

Le polariseur de sortie est alors fixé soit en polarisation verticale, soit horizontale, ou alors simplement retiré pour avoir la superposition des deux états de polarisation de l'onde harmonique. L'intensité harmonique diffusée est ensuite enregistrée en fonction de l'angle de la polarisation incidente rectiligne de l'onde fondamentale.

C) Statistique de comptage

1) Principe de la mesure

Dans le cas où l'intensité HRS mesurée est très faible, une analyse fine de l'intensité harmonique détectée doit être réalisée. Usuellement, il s'agit simplement d'enregistrer pendant un temps défini l'intensité harmonique. Cette opération est répétée après modification d'un paramètre choisi, longueur d'onde de détection ou angle de polarisation incidente par exemple. Pour les intensités très faibles, il est nécessaire de prolonger la mesure sur un intervalle de temps beaucoup plus long. Dans ce cas, tous les paramètres de la configuration, comme l'état de polarisation d'entrée et de sortie ou la longueur d'onde d'excitation, sont définis.

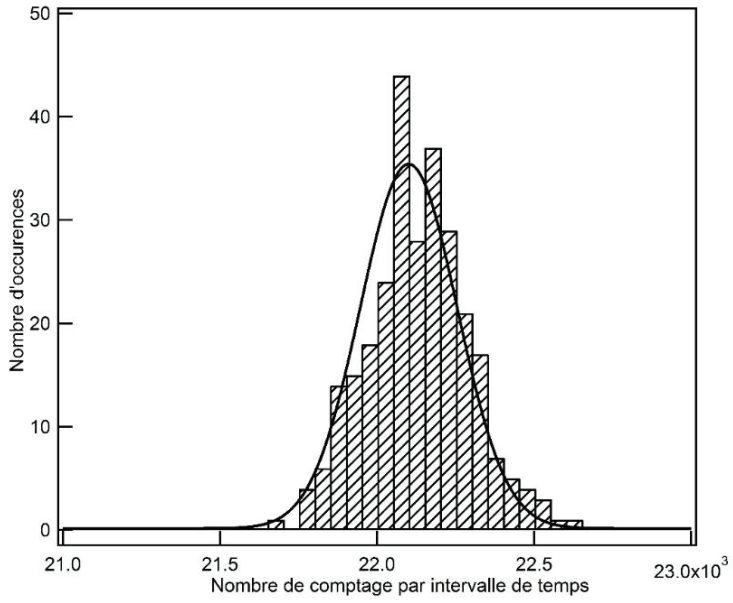


Figure 4 : Histogramme de comptage de l'intensité HRS pour un grand nombre d'intervalles de temps de durée égale. La courbe continue est un ajustement par un profil gaussien.

Néanmoins, il n'est pas adéquat de réaliser cette mesure pour seulement un intervalle de temps. Il est en effet préférable de répéter cette opération sur plusieurs intervalles dont la durée cumulée égale la durée attendue pour un seul intervalle. La statistique du comptage, sous forme d'histogramme, peut alors être obtenue, voir Figure 4.

Cette mesure permet d'obtenir de manière très précise une valeur de l'intensité à une longueur d'onde choisie. De plus, comme on peut le voir sur la Figure 4, on remarque que la statistique de comptage suit une loi gaussienne. On peut alors déterminer les propriétés de cette statistique telles que la valeur moyenne et l'écart type. Ce dernier paramètre permet de bien préciser les caractéristiques et réaliser des comparaisons plus fines que lors de mesures simples sur des temps plus courts.

2) Application

Afin de réétudier les bases de l'ADN [20], nous avons effectué des spectres HRS sur la thymine, l'adénine, la cytosine et la guanine.

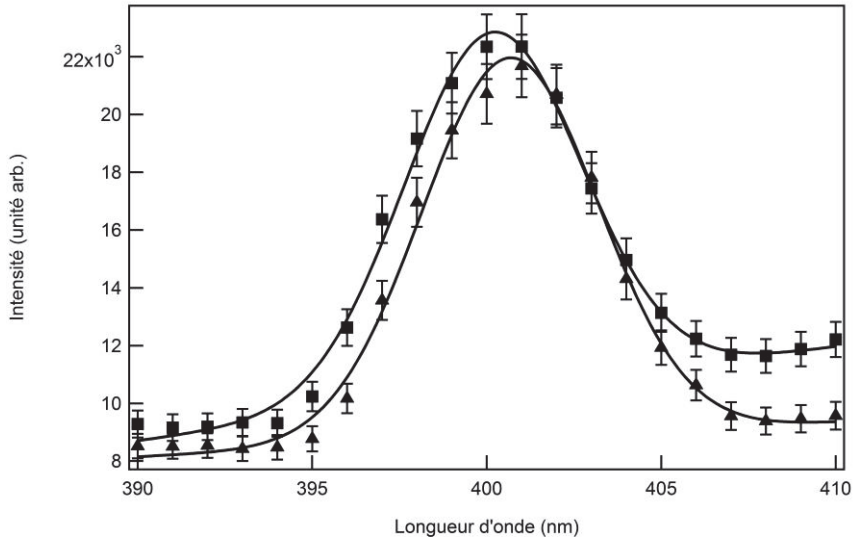


Figure 5 : Spectre HRS de l'eau pure (triangles) et d'une solution aqueuse de 10 mM de Thymine (carrés) pour une acquisition de 300 s par point et en trait plein, un ajustement gaussien.

Nous nous sommes vite heurtés à un problème de sensibilité. En effet, de par la faible solubilité des bases de l'ADN dans l'eau, les concentrations mises en jeu sont assez faibles en regard de l'hyperpolarisabilité attendue. L'intensité HRS mesurée est en effet peu différente de celle de l'eau pure (voir Figure 5). Cette différence entre le solvant pur et les solutions étudiées n'est pas suffisante pour pouvoir séparer sans ambiguïté la contribution du solvant pur de celle du composé étudié. Plutôt que de réaliser un tel spectre autour de la fréquence harmonique, nous avons intégré sur un temps plus long, en fixant les fréquences fondamentale et harmonique. Ainsi, nous avons pu augmenter considérablement le temps total de mesure à la longueur d'onde d'intérêt. Nous avons donc utilisé une approche statistique afin d'augmenter la sensibilité de la mesure et proposer une hyperpolarisabilité. La méthode est basée sur la répétition d'acquisitions longues pour augmenter le rapport signal/bruit. Dans notre cas, nous avons effectué 48 acquisitions de 300 secondes pour le solvant pur et la solution de Thymine. Nous avons construit alors les histogrammes correspondant pour chacune des solutions (voir Figure 6).

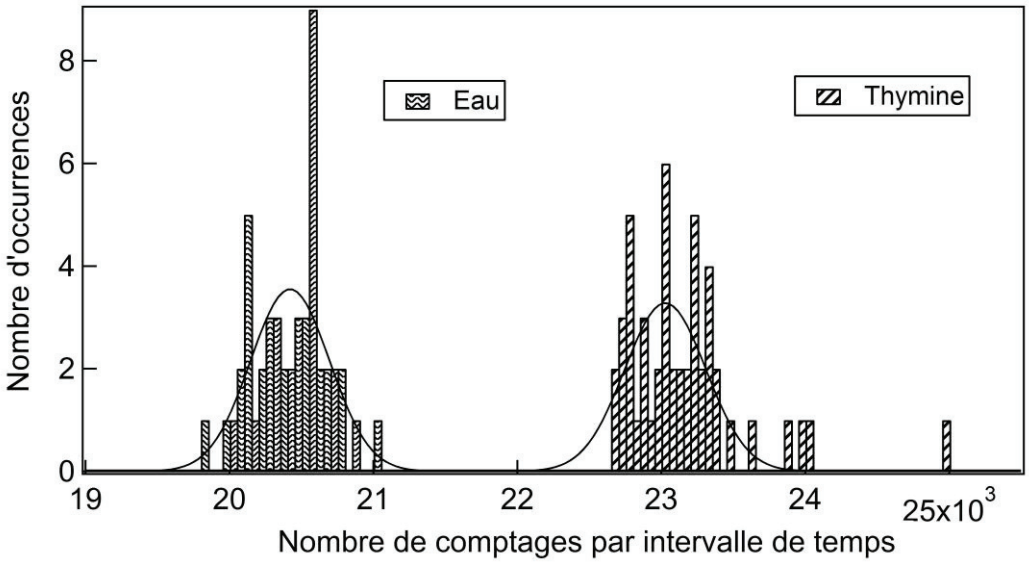


Figure 6 : Histogrammes des comptages pour l'eau pure (à gauche) et la solution de 10 mM de Thymine (à droite)

Ces histogrammes sont construits seulement pour la fréquence harmonique, soit à 400 nm. L'intensité mesurée pour l'eau pure correspond alors à la valeur du bruit de fond à laquelle s'ajoute la valeur de l'intensité HRS de l'eau pure. Pour la solution de Thymine, l'intensité enregistrée correspond au bruit de fond, sur lequel vient s'ajouter la contribution de l'eau et la contribution de 10 mM de Thymine. En utilisant les spectres HRS enregistrés précédemment (voir Figure 5), il est même possible de déterminer le bruit de fond et de le soustraire des histogrammes. À l'aide des ajustements gaussiens effectués sur la Figure 6, on peut obtenir l'amplitude de chacune des gaussiennes, mais surtout la valeur moyenne et la largeur. Dans le cas de l'eau, la valeur moyenne 20421 coups/intervalle de 300 secondes pour une largeur de 388.8, soit 68.07 ± 1.30 coups/seconde. Dans le cas de la thymine, on obtient une valeur moyenne de 23028 coups/intervalle de 300 secondes, et une largeur de 398.62, soit 76.76 ± 1.33 coups/seconde.

En utilisant la relation liant l'intensité HRS à l'hyperpolarisabilité

$$I_{HRS} = G\ N\ \langle\beta^2\rangle I^2 \qquad \text{(I-1)}$$

et la méthode de la référence interne, on obtient finalement :

$$\langle {\beta_{Thymine}}^2 \rangle = \frac{N_{eau}}{N_{Thymine}} \langle {\beta_{Eau}}^2 \rangle \frac{I_{Thymine} - I_{Eau}}{I_{Eau}} \qquad \text{(I-2)}$$

En utilisant la valeur $\beta_{Eau} = 0.087 \times 10^{-30}$ esu [21] pour l'hyperpolarisabilité de l'eau pure, on obtient la valeur de l'hyperpolarisabilité de la Thymine $\beta_{Thymine} = 2.32 \times 10^{-30}$ esu.

Cette valeur est assez faible, mais proche de celle attendue pour une molécule telle que la Thymine (Figure 7). Cette hyperpolarisabilité peut être comparée à la valeur de l'hyperpolarisabilité d'amino-acides aromatiques et non aromatiques. Une valeur de 4.7×10^{-30} esu a été rapportée pour le Tryptophane et 4.1×10^{-30} esu pour la Tyrosine [21]. Une valeur de seulement 0.3×10^{-30} esu a été rapportée pour la Glycine [22].

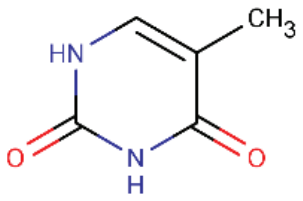


Figure 7 : Formule développée plane de la molécule de Thymine

Le même processus expérimental a été effectué sur les autres bases de l'ADN, à savoir l'Adénine, la Cytosine et la Guanine. La Guanine n'étant pas soluble dans l'eau, nous ne sommes pas en mesure de vous présenter de résultats pour le moment.

Dans le cas de la Cytosine, des mesures similaires à celles de la Thymine ont été effectuées, et ce pour deux concentrations différentes (voir Figure 8).

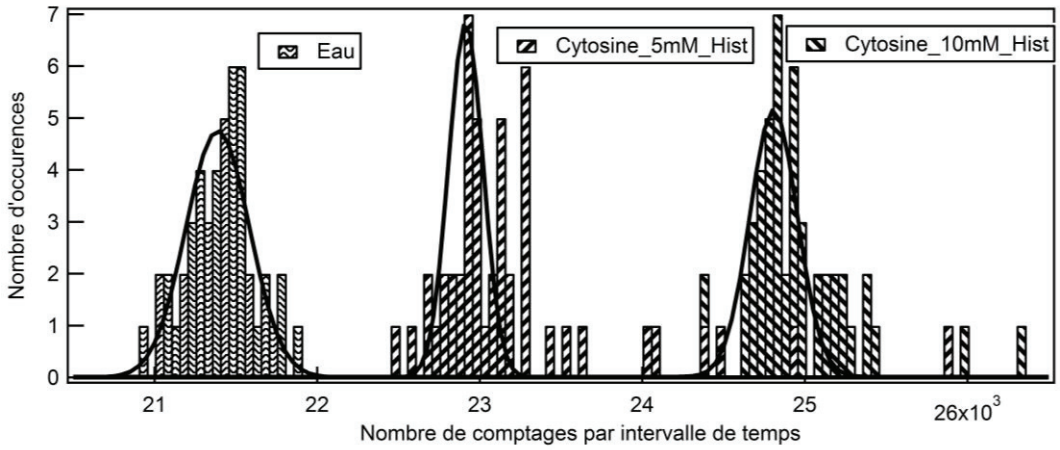


Figure 8 : Histogramme des comptages pour l'eau pure (à gauche) la solution de 5 mM de Cytosine (au milieu) et la solution de 10 mM de Cytosine (à droite).

Les ajustements gaussiens permettent de trouver des valeurs moyennes à 71.30 ± 0.93 coups/seconde pour l'eau pure, 76.38 ± 0.26 coups/seconde pour la solution aqueuse de 5 mM de Cytosine et 82.69 ± 0.69 coups/seconde pour la solution de 10 mM de Cytosine. Ces valeurs permettent de déterminer, en utilisant la valeur $\beta_{Eau} = 0.087 \times 10^{-30}$ esu [21] pour l'hyperpolarisabilité de l'eau pure, deux valeurs de l'hyperpolarisabilité de la Cytosine en fonction de la concentration choisie $\beta_{Cytosine} = 2.45 \times 10^{-30}$ esu ou $\beta_{Cytosine} = 2.59 \times 10^{-30}$ esu soit la valeur moyenne de $\beta_{Cytosine} = 2.52 \times 10^{-30}$ esu. La différence entre ces deux valeurs très proches peut être expliquée par un nombre d'échantillons insuffisant pour avoir une bonne statistique. Un plus grand nombre de comptages permettrait de diminuer les erreurs potentielles. Néanmoins, ces deux valeurs sont en accord avec ce que l'on attend de ce genre de molécules.

Le cas de l'adénine est un peu plus complexe. En effet, contrairement aux deux bases précédentes, un fond de fluorescence vient s'ajouter au signal HRS (voir Figure 9).

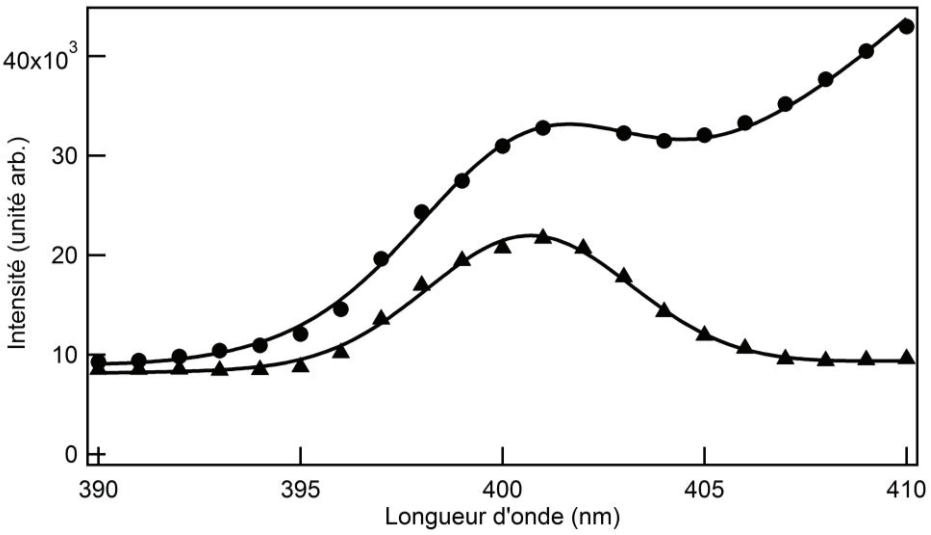


Figure 9 : Spectre de l'eau pure (en triangles) et d'une solution aqueuse de 5mM d'adénine (en cercles).

Ici, la méthode de statistiques de comptages ne nous permet pas d'évaluer la valeur de l'hyperpolarisabilité du fait de la fluorescence. Néanmoins, en couplant cette méthode à une estimation de la valeur de la fluorescence, on peut donner une valeur haute de l'hyperpolarisabilité. On peut estimer que $\beta_{Adenine} < 4.2 \times 10^{-30}$ esu.

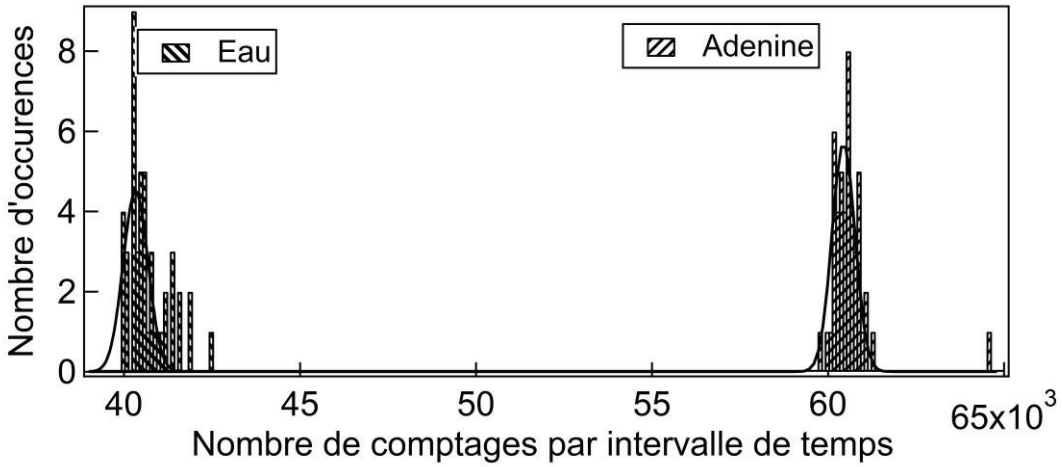


Figure 10 : Histogramme des comptages pour l'eau pure (à gauche) et la solution de 5 mM d'Adénine (à droite)

D) Développements du montage expérimental

Le montage expérimental standard utilisé au début des travaux entrepris a subi trois améliorations majeures afin de pouvoir réaliser de nouvelles expériences : le contrôle en puissance automatisé, une configuration géométrique comportant trois angles possibles au lieu du seul angle droit et le passage à une excitation par double impulsion à la fréquence fondamentale. Pour le contrôle de la puissance incidente, la lame demi-onde placée en sortie du laser a été montée sur un platine de rotation automatisée. Ainsi, la rotation de la lame, et donc

le contrôle de la puissance délivrée par le laser au niveau de la cellule, est intégrée dans le logiciel LabView du pilotage de l'expérience. Cette amélioration nous a permis de réaliser des mesures de variation de l'intensité HRS en fonction de la puissance du laser à la fréquence fondamentale incidente.

Afin d'accéder à de nouveaux éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité, deux nouveaux angles de détection ont été mis en place. En effet, précédemment, seule la détection à 90° était disponible. Une configuration avec un angle de 180° (configuration en transmission) déjà présente a été utilisée et une nouvelle configuration à 135° a été développée.

Enfin, une excitation à la fréquence fondamentale par double impulsion a été réalisée. La séparation puis la recombinaison du faisceau initial incident avec un contrôle du délai temporel lors de la recombinaison ont donc été mises en place. Le faisceau principal est ainsi d'abord divisé en deux à l'aide d'un cube séparateur 50/50. Les deux faisceaux ainsi créés sont ensuite recombinés à l'aide d'un second cube. Sur le premier chemin, la longueur géométrique parcourue est fixe et connue. Le second chemin optique est quant à lui doté d'une platine de translation motorisée qui permet, par déplacement, de modifier la longueur géométrique du chemin parcouru par le faisceau. Ainsi, après recombinaison, les deux impulsions sont spatialement superposées. D'un point de vue temporel, les deux impulsions peuvent être synchronisées, c'est-à-dire recombinées en une seule, ou bien un décalage temporel peut être introduit.

E) Mesures d'absorption UV-Visible

Tous les échantillons étudiés lors de nos différentes expériences ont été caractérisés au préalable par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Cette étape est importante pour déterminer le caractère résonant des processus HRS observés et contrôler l'opacité des échantillons aux fréquences fondamentale et harmonique de travail. Nous avons utilisé un système commercial (Ocean Optics, SD 2000) pour ces mesures. La source lumineuse est une lampe blanche au Deutérium-Tungstène et Halogène (Ocean Optics, DT-MINI) couvrant une large bande spectrale de 250 à 800 nm. Le faisceau est amené jusqu'à la cellule par une fibre optique large bande (Ocean Optics, CUV-UV), se propage à travers la cellule en quartz, cellule ensuite utilisée pour les expériences optiques non linéaires, puis est transmis vers le détecteur par une seconde fibre identique à la première. L'analyse spectrale est réalisée par un spectromètre à barrettes de diodes (Ocean Optics USB 2000). Pour obtenir le spectre de l'absorbance du composé moléculaire, l'intensité I_{blanc} transmise par le solvant pur ainsi que l'intensité I_{noir}

mesurée lorsque la lampe est éteinte sont aussi enregistrées. Les spectres de l'absorbance sont ensuite obtenus en utilisant la relation bien connue de Beer-Lambert. Ainsi, on a :

$$A_\omega = \log\left(\frac{I_{mesuré} - I_{noir}}{I_{blanc} - I_{noir}}\right) \qquad \text{(I-3)}$$

et le coefficient d'extinction molaire de la solution est enfin extrait par la loi :

$$A_\omega = \sigma_\omega C\, l \qquad \text{(I-4)}$$

où σ_ω est la section efficace d'extinction de la solution à la fréquence ω, C est la concentration de la solution et l est la longueur du chemin optique dans la solution traversée. Usuellement, nous avons travaillé avec des cellules dont le chemin optique est 0.5 cm. De cette manière, l'intensité HRS peut être corrigée de l'absorption aux longueurs d'onde fondamentale et harmonique et le caractère résonant de la mesure HRS peut être confirmé.

IV) Théorie

A) Diffusion Hyper Rayleigh

En réponse à l'excitation d'un champ électromagnétique, un milieu matériel se polarise. Dans le cas d'une source lumineuse de faible intensité, cette réponse du milieu est proportionnelle à l'amplitude de l'onde incidente. C'est le domaine de l'optique linéaire. Dans le cas où l'intensité de la perturbation lumineuse n'est plus faible, la réponse du milieu n'est plus linéaire avec l'amplitude du champ électromagnétique. C'est le domaine de l'optique non linéaire.

La polarisation totale induite, dans l'approximation dipolaire électrique, s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \overrightarrow{P_L} + \overrightarrow{P_{NL}} = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(1)}\vec{E} + \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots \qquad \text{(I-5)}$$

avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide, $\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}$ le tenseur de susceptibilité linéaire, tenseur de rang 2 à 9 composantes, $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ le tenseur de susceptibilité quadratique, tenseur de rang 3 à 27 composantes et $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ le tenseur de susceptibilité cubique, tenseur de rang 4 à 81 composantes. L'équation (I-5) arrêtée ici au tenseur de rang 4 peut être portée aux ordres supérieurs si

nécessaire. Nous n'aurons pas besoin d'aller au-delà de l'ordre cubique dans les travaux présentés ici.

Les tenseurs de susceptibilité électrique décrivent la réponse d'un milieu matériel à l'excitation par le champ électrique d'une onde électromagnétique. Ils possèdent les mêmes propriétés de symétrie que le milieu qu'ils décrivent. Compte tenu du nombre accru de possibilités des configurations géométriques des champs et du milieu à mesure que l'ordre de la non linéarité augmente, les tenseurs de susceptibilité contiennent de plus en plus d'éléments et donc plus d'information sur le milieu. Dans un milieu centrosymétrique, milieu possédant un centre d'inversion, les tenseurs de susceptibilité d'ordre pair sont tous nuls.

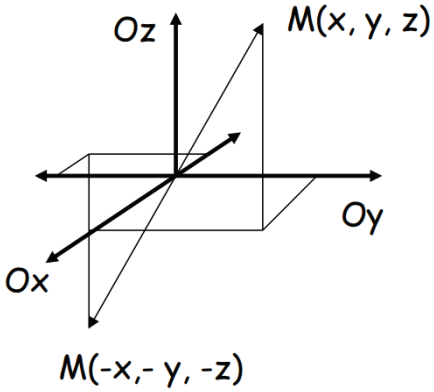


Figure 11 : Description géométrique d'une symétrie d'inversion par un point, ici pris comme étant l'origine.

Dans l'exemple d'une symétrie centrale, voir Figure 11, le point M de coordonnées (x, y, z) est transformé en un point M' de coordonnées (-x,-y,-z). Nous obtenons donc pour la polarisation non linéaire :

$$-\vec{P} = -\overrightarrow{P_L} - \overrightarrow{P_{NL}} = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(1)}(-\vec{E}) + \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\vec{E}) * (-\vec{E}) + \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(3)}(-\vec{E}) * (-\vec{E}) * (-\vec{E}) + \cdots \quad \text{(I-6)}$$

le milieu restant invariant par la transformation. Si on s'intéresse en particulier au premier ordre de la non linéarité, c'est-à-dire au terme quadratique avec le champ électrique, on obtient :

$$-\overrightarrow{P_{NL}} = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\vec{E}) * (-\vec{E}) = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} \vec{E}\vec{E} = \overrightarrow{P_{NL}} \quad \text{(I-7)}$$

La seule solution pour cette équation est la condition $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)} = 0$. Cette règle est aisément généralisable à tous les tenseurs $\chi^{(n)}$ d'ordre n pair. Ainsi, nous retrouvons l'impossibilité de

réaliser un processus SHG dans un milieu centrosymétrique. La relation (I-7) interdisant l'existence du processus SHG dans un milieu centrosymétrique est aussi transposable dans un volume élémentaire microscopique. Une molécule centrosymétrique ne peut donc pas non plus donner lieu à un processus SHG. Dans un milieu liquide, a priori centrosymétrique, la propriété de centrosymétrie est cependant brisée de manière instantanée par les fluctuations d'orientation des molécules. Dans l'approximation dipolaire électrique, si les molécules de la phase liquide sont non centrosymétriques, alors chacune d'elles constitue une source ponctuelle non linéaire. La centrosymétrie du milieu est brisée par l'occurrence de ces fluctuations d'orientation et une approche microscopique devient donc nécessaire pour décrire le doublage de fréquence dans un tel milieu liquide.

Le système expérimental utilisé au cours de ces expériences est un montage classique avec un angle droit entre la direction incidente de l'excitation et celle de la collection, voir Figure 12.

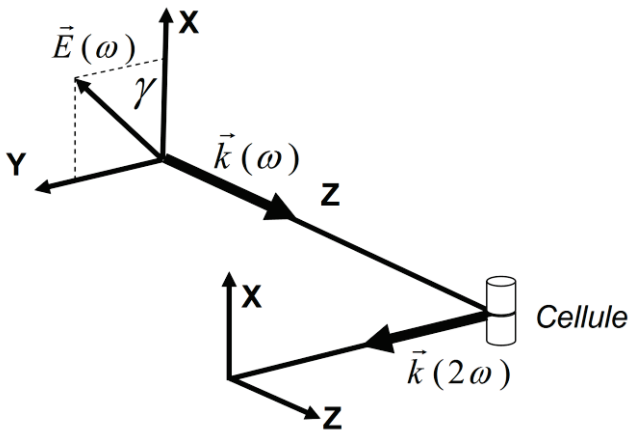


Figure 12 : Schéma simplifié de la géométrie à angle droit utilisée pour les mesures HRS

Le champ électromagnétique incident dans la cellule à la position $\vec{r}$ dans le milieu non linéaire s'écrit donc sous la forme d'une onde plane harmonique monochromatique de fréquence ω, selon :

$$\vec{E}(\vec{r},\omega) = E_\omega\left(\hat{X}\cos\gamma + \hat{Y}\sin\gamma\ e^{i\delta}\right)e^{i(\vec{k}r-\omega t)} \qquad \text{(I-8)}$$

avec γ l'angle de polarisation, δ la phase relative entre les composantes X et Y du champ incident et ω la longueur d'onde. La propagation est donc effectuée selon l'axe OZ du laboratoire et la collection selon l'axe OY. L'état de polarisation rectiligne incident à la fréquence fondamentale est donc contenu dans le plan OXY. À l'échelle microscopique, cette

onde induit dans le milieu un dipôle non linéaire, constitué matériellement par une molécule, dont l'expression est donnée par :

$$\vec{P}(\vec{r}) = \overrightarrow{\mu_0} + \alpha.\vec{E} + \overleftrightarrow{\beta}:\vec{E}\vec{E} + \overleftrightarrow{\gamma}:\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots \qquad \text{(I-9)}$$

avec μ_0 le moment dipolaire permanent de la molécule, α la polarisabilité linéaire et β et γ les hyperpolarisabilités quadratique et cubique. Le développement est limité ici au terme cubique. En combinant les relations (I-8) et (I-9), le dipôle rayonnant à la fréquence harmonique se met sous la forme :

$$\vec{P}(\vec{r}, 2\omega) = E_\omega{}^2\overleftrightarrow{\beta_L}(\widehat{X}\widehat{X}\cos^2\gamma + (\widehat{X}\widehat{Y} + \widehat{Y}\widehat{X})e^{i\delta}\sin\gamma\cos\gamma + \widehat{Y}\widehat{Y}\sin^2\gamma\, e^{2i\delta})e^{2i(\vec{k}r-\omega t)} \qquad \text{(I-10)}$$

Le champ électrique de l'onde rayonnée à la fréquence 2ω par ce dipôle est enfin donné par :

$$\vec{E}(\vec{r}, \vec{r'}, 2\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\underbrace{\left(k^2\,[\hat{n}\times\vec{p}]\times\hat{n}\,\frac{e^{ikr}}{r}\right)}_{\text{Champ lointain } \alpha\frac{1}{r}} + \underbrace{\left([3\hat{n}(\hat{n}.\vec{p})]\left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}e^{ikr}\right)\right)}_{\text{Champ proche } \alpha\frac{1}{r^2};\frac{1}{r^3}}\right] \qquad \text{(I-11)}$$

L'expression (I-11) est une expression générale. En considérant les distances expérimentales mises en œuvre, notamment la distance entre la cellule et le détecteur, le terme de champ proche est négligé et l'expression se limite au seul terme de champ lointain. Le champ électrique radié à la fréquence harmonique par une source ponctuelle à la position $\overrightarrow{r'}$ observé au point $\vec{r}$ est donc :

$$\vec{E}(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{2\omega\, n^{(2\omega)}}{c}\right)^2 \frac{e^{iK|r-r'|}}{|r-r'|}\,[\hat{n}\times\vec{p}]\times\hat{n} \qquad \text{(I-12)}$$

avec

$$k = \frac{n\omega}{c} = \frac{2\pi\, n}{\lambda} \qquad \text{(I-13)}$$

Le produit vectoriel $[\hat{n} \times \vec{p}] \times \hat{n}$ s'écrit encore :

$$[\hat{n} \times \vec{p}] \times \hat{n} = \overrightarrow{P'}\, {E_\omega}^2\, e^{2i(kr-\omega t)} \qquad \text{(I-14)}$$

avec, pour une détection à 90°, $\hat{n} = \hat{Y}$. Ainsi, il vient pour le moment dipolaire induit à la fréquence harmonique :

$$\overrightarrow{P'} = \begin{pmatrix} {P'}_X \\ {P'}_Y \\ {P'}_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{L,XXX} \cos^2\gamma + 2e^{i\delta}\, \beta_{L,XXY} \sin\gamma \cos\gamma + e^{2i\delta}\beta_{L,XYY} \sin^2\gamma \\ 0 \\ \beta_{L,ZXX} \cos^2\gamma + 2e^{i\delta}\, \beta_{L,ZXY} \sin\gamma \cos\gamma + e^{2i\delta}\beta_{L,ZYY} \sin^2\gamma \end{pmatrix} \qquad \text{(I-15)}$$

Le tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique β_L est donné dans le référentiel du laboratoire. Les différents indices correspondent donc aux directions de polarisation des champs électriques fondamental et harmonique. Le premier indice indique la direction de polarisation du champ électrique émis à la fréquence harmonique alors que les deux suivants correspondent à la direction de polarisation du champ électrique incident à la fréquence fondamentale. Les deux champs à l'excitation sont indiscernables de sorte que la permutation des deux derniers indices est permise. Par exemple, on a $\beta_{XYX} = \beta_{XXY}$. Finalement, le champ électrique émis est donné par :

$$\vec{E}(\vec{r}, 2\omega) = \frac{{E_\omega}^2}{4\pi\varepsilon_0} \vec{P'} \left(\frac{2\omega\, n^{(2\omega)}}{c}\right)^2 \frac{e^{iK|r-r'|}}{|r-r'|}\, e^{2i(kr-\omega t)} \qquad \text{(I-16)}$$

et avec l'hypothèse r' << r, c'est-à-dire pour une taille de cellule bien inférieure à la distance entre la cellule et le détecteur, on obtient :

$$\vec{E}(\vec{r}, 2\omega) = \frac{{E_\omega}^2}{4\pi\varepsilon_0} \vec{P'} \left(\frac{2\omega\, n^{(2\omega)}}{c}\right)^2 e^{i(2k-K)r}\, \frac{e^{iK|r|}}{|r|}\, e^{-2i\omega t} \qquad \text{(I-17)}$$

en utilisant le développement limité $e^{i(2k-K)r} \approx 1 + i(2k-K)r + \cdots$. Ainsi :

$$\vec{E}(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega) = \frac{{E_\omega}^2}{4\pi\varepsilon_0} \vec{P'} \left(\frac{2\omega\, n^{(2\omega)}}{c}\right)^2 \frac{e^{iK|r|}}{|r|}\, e^{i(2k-K)r} e^{-i\omega t} \qquad \text{(I-18)}$$

Or, $2\omega\, n^{(2\omega)}/c = 4\,\pi\, n^{(2\omega)}/\lambda$ d'où encore :

$$\vec{E}(\vec{r},\vec{r'},2\omega) = \frac{{E_\omega}^2}{4\pi\varepsilon_0}\vec{P'}\left(\frac{4\pi\, n^{(2\omega)}}{\lambda}\right)^2 \frac{e^{iK|r|}}{|r|}\, e^{i(2k-K)r} e^{-i\omega t} \qquad \text{(I-19)}$$

Enfin, en passant à l'intensité harmonique radiée issue du dipôle induit à la fréquence harmonique :

$$I(\vec{r},\vec{r'},2\omega) = 2\varepsilon_0 c n^{(2\omega)}\, \vec{E}(\vec{r},\vec{r'},2\omega)\overrightarrow{E^*}(\vec{r},\vec{r'},2\omega) \qquad \text{(I-20)}$$

Dans le cas d'un processus incohérent dans lequel la source explore toutes les orientations possibles, il est nécessaire de réaliser une moyenne sur les différentes orientations prises par celle-ci au cours du temps de l'interaction avec l'onde incidente. L'intensité est donc donnée par :

$$I_{HRS} = 2\varepsilon_0 c n^{(2\omega)}\, \left\langle \vec{E}(\vec{r},\vec{r'},2\omega)\overrightarrow{E^*}(\vec{r},\vec{r'},2\omega)\right\rangle_T \qquad \text{(I-21)}$$

où $\langle\ \ \rangle_T$ représente la moyenne sur les orientations. Néanmoins, pour N objets sans interaction, ce qui est le cas pour les solutions de liquides non associatifs, nous pouvons appliquer le principe d'ergodicité. Ce principe établit une équivalence entre la moyenne sur les orientations prises par un seul dipôle non linéaire au cours du temps de l'interaction avec l'onde incidente et la moyenne sur tous les dipôles dont l'orientation est donnée à un instant t donné. Ce principe n'est en principe applicable qu'aux milieux centrosymétriques dans lequel un très grand nombre de dipôles élémentaires participent au processus. L'intensité de diffusion HRS résulte alors de la somme incohérente des champs élémentaires émis par les sources élémentaires, ou d'après le principe d'ergodicité, de la moyenne sur le temps de la réponse d'un seul dipôle multipliée par le nombre de dipôles induits. Nous exprimons cette intensité par la relation suivante où le symbole $\langle\ \ \rangle$ représente maintenant la moyenne sur toutes les orientations prises par un dipôle élémentaire :

$$I_{HRS} = 2\varepsilon_0 c n^{(2\omega)}\, N\left\langle \vec{E}(\vec{r},\vec{r'},2\omega)\overrightarrow{E^*}(\vec{r},\vec{r'},2\omega)\right\rangle \qquad \text{(I-22)}$$

soit :

$$I_{HRS} = 2\varepsilon_0 c n^{(2\omega)}\, N \frac{{E_\omega}^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{4\pi\, n^{2\omega}}{\lambda}\right)^2 \frac{{E_\omega}^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{4\pi\, n^{2\omega}}{\lambda}\right)^2 \frac{1}{r^2}\left\langle {\beta_L}^2\right\rangle \qquad \text{(I-23)}$$

Finalement, nous obtenons, en considérant $n^{(2\omega)} \sim n^{(\omega)}$:

$$I_{HRS} = \frac{1}{2\varepsilon_0 c n} N \frac{{E_\omega}^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{4\pi\, n^{2\omega}}{\lambda}\right)^2 \frac{{E_\omega}^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{4\pi\, n^{2\omega}}{\lambda}\right)^2 \frac{1}{r^2}\left\langle {\beta_L}^2\right\rangle \qquad \text{(I-24)}$$

et en introduisant l'intensité fondamentale :

$$I_{HRS} = \frac{1}{2\varepsilon_0 cn} k^4 \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} N\langle {\beta_L}^2 \rangle I^2 \frac{1}{r^2} \quad \text{(I-25)}$$

ou formellement :

$$I_{HRS} = G\, N\langle {\beta_L}^2 \rangle I^2 \quad \text{(I-26)}$$

avec pour la constante :

$$G = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \times \frac{1}{2\varepsilon_0 cn} \times k^4 \times \frac{1}{r^2} \quad \text{(I-27)}$$

Cette expression de l'intensité n'est pas exactement celle mesurée lors d'une mesure HRS. En effet, en raison de l'angle solide fini de la détection, seule une partie de cette intensité harmonique est détectée. De plus, il faut tenir compte de l'absorption et de la diffusion, aux longueurs d'onde fondamentale et harmonique, de la solution étudiée. En effet, il n'est pas impossible pour les photons incidents et générés d'être absorbés ou diffusés lors de leur propagation dans la solution. L'intensité HRS mesurée doit donc être corrigée par un facteur correspondant à la perte des photons absorbés ou diffusés pour le processus de conversion. Ce facteur peut être déduit de la loi de Beer-Lambert suivante :

$$I_{HRS} = I_{HRS}^{Mesurée} e^{(2\,A_\omega + A_{2\omega})} \quad \text{(I-28)}$$

avec A_ω et $A_{2\omega}$ les absorbances de la solution à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique. Ces valeurs sont mesurables par une expérience préalable d'absorption UV-visible linéaire.

B) Diffusion Hyper Rayleigh résolue en polarisation

La diffusion HRS résolue en polarisation permet de déterminer certains éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité. Cette mesure apporte ainsi une information sur la symétrie des composés moléculaires étudiés [23], [24]. À partir des équations (I-16) et (I-21), il est possible d'obtenir de nouvelles équations décrivant la dépendance de l'intensité HRS en fonction de la polarisation γ de l'onde incidente, et ce, pour les composantes verticales et horizontales de la polarisation de l'onde harmonique générée. Ces relations se mettent sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} I_{HRS}^{V} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\big(&\langle\beta_{L,XXX}\beta_{L,XXX}^{*}\rangle\cos^{4}\gamma \\ &+\langle 4\,\beta_{L,XXY}\beta_{L,XXY}^{*}+2\,\beta_{L,XXX}\beta_{L,XYY}^{*}\,\cos 2\delta\rangle\cos^{2}\gamma\,\sin^{2}\gamma \\ &+\langle\beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle\sin^{4}\gamma\,\big) \end{aligned} \qquad \text{(I-29)}$$

$$\begin{aligned} I_{HRS}^{H} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\big(&\langle\beta_{L,ZXX}\beta_{L,ZXX}^{*}\rangle\cos^{4}\gamma \\ &+\langle 4\,\beta_{L,ZXY}\beta_{L,ZXY}^{*}+2\,\beta_{L,ZXX}\beta_{L,ZYY}^{*}\,\cos 2\delta\rangle\cos^{2}\gamma\,\sin^{2}\gamma \\ &+\langle\beta_{L,ZYY}\beta_{L,ZYY}^{*}\rangle\sin^{4}\gamma\,\big) \end{aligned} \qquad \text{(I-30)}$$

Dans la configuration expérimentale décrite ci-dessus, l'onde incidente étant polarisée linéairement, le terme $\cos 2\delta$ est égal à 1. L'intensité HRS s'écrit alors de manière générale sous la forme simple suivante :

$$I_{HRS}^{\Gamma} = a^{\Gamma}\cos^{4}\gamma + b^{\Gamma}\cos^{2}\gamma\,\sin^{2}\gamma + c^{\Gamma}\sin^{4}\gamma \qquad \text{(I-31)}$$

où Γ est l'angle de polarisation de la détection. Pour Γ=0°, l'onde harmonique est mesurée suivant la polarisation verticale selon l'axe OX et pour Γ=90°, la détection est effectuée selon la direction horizontale suivant l'axe OZ. Par identification avec les équations (I-29) et (I-30), les coefficients sont les suivants :

$$a^{V} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\langle\beta_{L,XXX}\beta_{L,XXX}^{*}\rangle \qquad \text{(I-32)}$$

$$b^{V} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\langle 4\,\beta_{L,XXY}\beta_{L,XXY}^{*}+2\,\beta_{L,XXX}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle \qquad \text{(I-33)}$$

$$c^{V} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\langle\beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle \qquad \text{(I-34)}$$

$$a^{H} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\langle\beta_{L,ZXX}\beta_{L,ZXX}^{*}\rangle \qquad \text{(I-35)}$$

$$b^{H} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\langle 4\,\beta_{L,ZXY}\beta_{L,ZXY}^{*}+2\,\beta_{L,ZXX}\beta_{L,ZYY}^{*}\rangle \qquad \text{(I-36)}$$

$$c^{H} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\langle\beta_{L,ZYY}\beta_{L,ZYY}^{*}\rangle \qquad \text{(I-37)}$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique et pour une émission incohérente, il existe des relations liant les différents paramètres *a*, *b* et *c*. En raison de la symétrie du système expérimental, on peut notamment montrer que :

$$a^{V} + c^{V} = b^{V} \qquad \text{(I-38)}$$

$$2a^{\mathrm{H}} = 2c^{\mathrm{H}} = b^{\mathrm{H}} \qquad \text{(I-39)}$$

On peut également montrer que l'intensité HRS s'écrit, toujours dans l'approximation dipolaire, sous la forme :

$$I_{HRS}^{V} = a^{V} cos^{2}\gamma + c^{V} sin^{2}\gamma \qquad \text{(I-40)}$$

$$I_{HRS}^{H} = c^{V} \qquad \text{(I-41)}$$

L'intensité HRS polarisée verticalement possède donc une expression dipolaire alors que l'intensité HRS polarisée horizontalement est constante en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente. On peut donc introduire un paramètre *D*, appelé rapport de dépolarisation :

$$D = \frac{c^{\mathrm{V}}}{a^{\mathrm{V}}} = \frac{\langle \beta_{\mathrm{L,XYY}} \beta_{\mathrm{L,XYY}}^{*} \rangle}{\langle \beta_{\mathrm{L,XXX}} \beta_{\mathrm{L,XXX}}^{*} \rangle} \qquad \text{(I-42)}$$

Ce rapport est un paramètre adimensionnel ne dépendant que des valeurs du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique dans le référentiel du laboratoire. Ces valeurs des éléments du tenseur sont la somme des éléments du tenseur dans le référentiel microscopique. Le paramètre D renseigne en particulier sur la symétrie du composé étudié à l'échelle microscopique.

C) Passage du référentiel du laboratoire au référentiel microscopique

1) La matrice d'Euler

Les valeurs des différentes composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique mesurées dépendent des valeurs des composantes du tenseur intrinsèque au composé étudié. Afin de déterminer ces valeurs propres au composé, il faut effectuer un changement de référentiel. Pour passer du référentiel microscopique à celui du laboratoire, il faut prendre en compte l'ensemble des orientations possibles du composé. Pour définir une orientation, il est habituel d'utiliser les angles d'Euler. Nous avons choisi d'utiliser les angles d'Euler suivant la convention z-x-z, et ainsi déterminé une matrice de transfert permettant le passage du référentiel microscopique au référentiel du laboratoire (ou référentiel macroscopique).

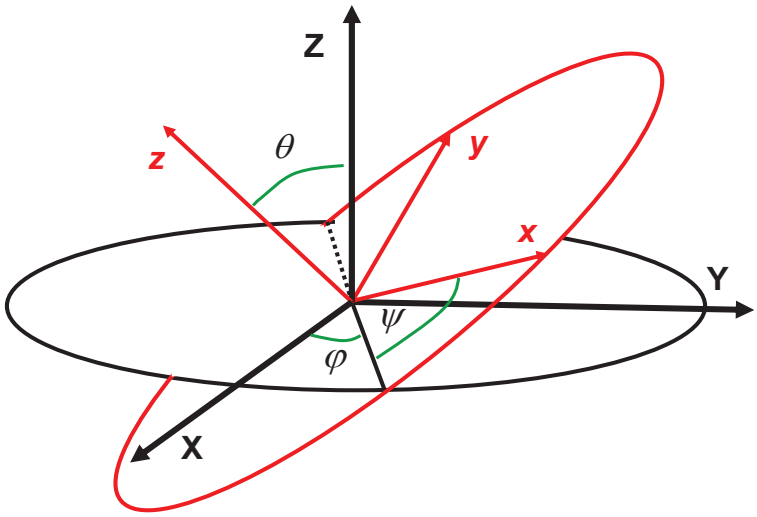


Figure 13 : Angles d'Euler dans la convention z-x-z, en noir le référentiel macroscopique et en rouge le référentiel microscopique

Les trois matrices de rotation sont alors :

$$R_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad \text{(I-43)}$$

$$R_y(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & \sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \quad \text{(I-44)}$$

$$R_z(\psi) = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{(I-45)}$$

alors que la matrice produit s'écrit :

$$T(\theta,\phi,\psi) = R_z(\theta)R_x(\varphi)R_z(\psi) \quad \text{(I-46)}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\psi - \sin\theta\cos\varphi\sin\psi & -\cos\theta\sin\psi - \sin\theta\cos\varphi\cos\psi & \sin\theta\sin\varphi \\ \sin\theta\cos\psi + \cos\theta\cos\varphi\sin\psi & \cos\theta\cos\varphi\cos\psi - \sin\theta\sin\psi & -\cos\theta\sin\varphi \\ \sin\varphi\sin\psi & \sin\varphi\sin\psi & \cos\varphi \end{pmatrix}$$

Le passage des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité du référentiel microscopique vers les éléments dans le référentiel macroscopique est réalisé suivant la transformation suivante :

$$\beta_{L,IJK} = \sum_{i,j,k} T_I^i(\theta,\varphi,\psi)T_J^j(\theta,\varphi,\psi)T_K^k(\theta,\varphi,\psi)\beta_{mic,ijk} \quad \text{(I-47)}$$

En utilisant la relation (I-43), on peut réécrire l'ensemble des équations (I-32) à (I-37) dans le référentiel du composé. On peut, par conséquent, exprimer le rapport de dépolarisation D en

fonction des différentes composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel microscopique.

2) Application aux molécules planes

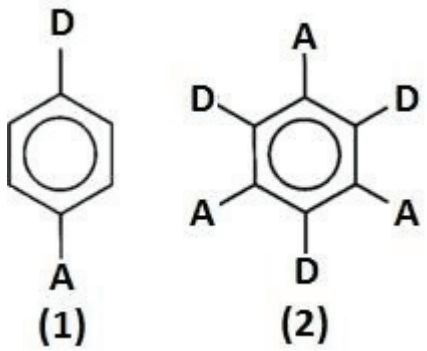


Figure 14 : Molécules planes possédant une symétrie C_{2v} dipolaire (1) et octupolaire (2)

En première approximation, l'ensemble des molécules étudiées dans ce manuscrit peut être assimilé à des molécules de géométrie plane. De plus, en raison des effets de résonance, le tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique est dominé par deux composantes microscopiques indépendantes et non nulles. Ces deux éléments sont β_{zzz} et β_{zxx} [25]. Dans le cas résonant au second harmonique, une molécule plane dipolaire possédant une symétrie C_{2v} (voir Figure 14 (1)) comme l'iodure de 4-(4-dihexadecylaminostyryl)-N-methylpyridinium appelé communément DiA et rencontrée dans ce manuscrit, on peut considérer que seule la composante β_{zzz} du tenseur d'hyperpolarisabilité microscopique est non nulle. Dans ce cas on peut réécrire les équations (I-32) et (I-34) sous la forme :

$$a^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XXX}}^{*}\rangle$$
$$= \frac{\mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}}{8\pi^{2}} \iiint_{\substack{\theta=0\\ \varphi=0\\ \psi=0}}^{\substack{\theta=\pi\\ \varphi=2\pi\\ \psi=2\pi}} T_X^Z T_X^Z T_X^Z\, \beta_{m,zzz} T_X^Z T_X^Z T_X^Z \beta_{m,zzz}^{*} \sin\theta\, d\theta d\varphi d\psi \qquad \text{(I-48)}$$
$$= \frac{\mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}}{7} \left|\beta_{m,zzz}\right|^{2}$$

$$c^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{\mathrm{L,XYY}}\beta_{\mathrm{L,XYY}}^{*}\rangle$$
$$= \frac{\mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}}{8\pi^{2}} \iiint_{\substack{\theta=0\\ \varphi=0\\ \psi=0}}^{\substack{\theta=\pi\\ \varphi=2\pi\\ \psi=2\pi}} T_X^Z T_Y^Z T_Y^Z\, \beta_{m,zzz} T_X^Z T_Y^Z T_Y^Z \beta_{m,zzz}^{*} \sin\theta\, d\theta d\varphi d\psi \qquad \text{(I-49)}$$
$$= \frac{\mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}}{35} \left|\beta_{m,zzz}\right|^{2}$$

Le coefficient de dépolarisation (I-42) vaut alors :

$$D = \frac{c^{\mathrm{V}}}{a^{\mathrm{V}}} = \frac{7}{35} = 0.2 \qquad \text{(I-50)}$$

Cette valeur du rapport de dépolarisation est associée à une molécule plane allongée dont une seule composante du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique microscopique est dominante. Dans le cas du DiA, molécule citée ci-dessus plane et dipolaire possédant une symétrie C_{2v} (voir Figure 15), on peut extraire les valeurs des coefficients des intensités HRS résolues en polarisation (voir Figure 16) en utilisant la formule (I-31).

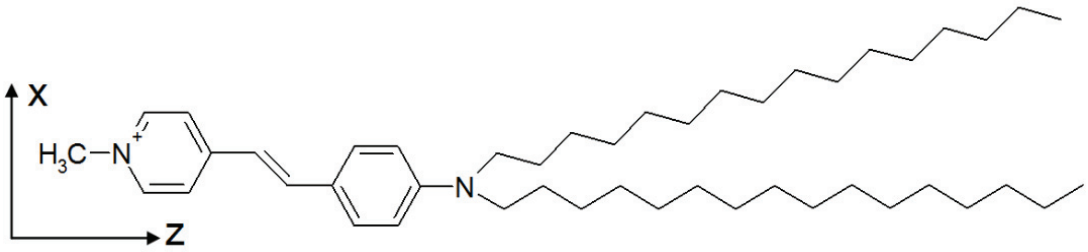


Figure 15 : Formule chimique du DiA

Les valeurs, normalisées par la valeur de c^H ainsi extraites sont a^V=4.99, b^V=5.60, c^V=1.09, a^H=1.08, b^H=2.03, c^H=1.

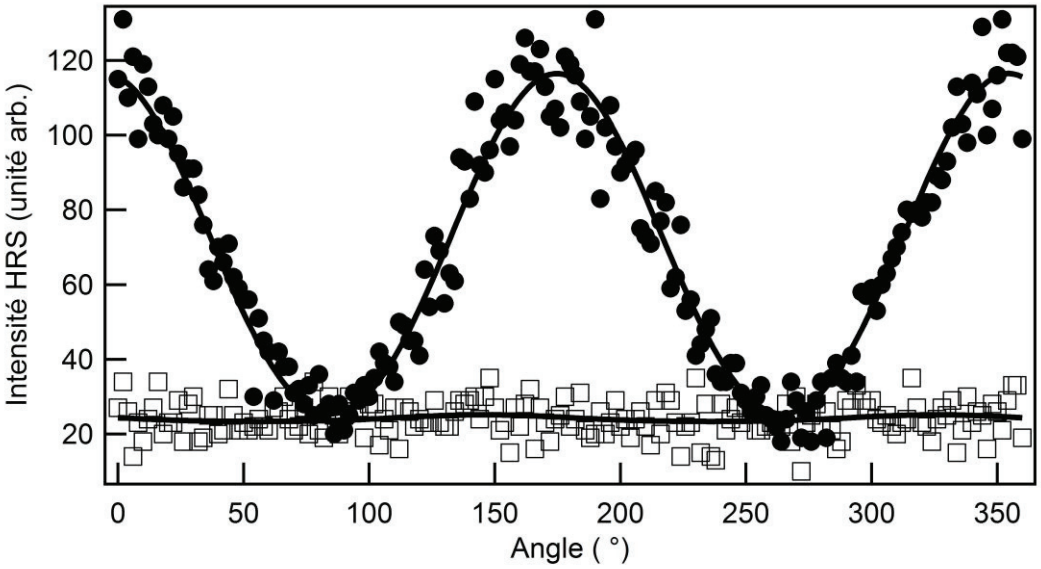


Figure 16 : Polarisation V (cercles) et H (carrés) du DiA

Le rapport de dépolarisation est alors $D = c^{\mathrm{V}}/a^{\mathrm{V}} = 1.09/4.99 \sim 0.22$ soit une valeur proche de 0.2, valeur attendue pour une molécule ayant cette géométrie.

Dans le cas d'une molécule où la composante β_{zxx} n'est plus nulle, on peut réécrire les équations (I-32) et (I-34). Le cas extrême est obtenu pour une molécule octupolaire (Figure 14 (2)) pour laquelle les composantes β_{zxx} et β_{zzz} sont égales. On a alors :

$$a^{V} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{L,XXX}\beta_{L,XXX}^{*}\rangle \qquad \text{(I-51)}$$

$$= \frac{G\,N\,I_{\omega}^{2}}{8\pi^{2}} \iiint_{\substack{\theta=0\\ \varphi=0\\ \psi=0}}^{\substack{\theta=\pi\\ \varphi=2\pi\\ \psi=2\pi}} (T_X^z T_X^z T_X^z\,\beta_{m,zzz} + T_X^z T_X^x T_X^x \beta_{m,zzz})(T_X^z T_X^z T_X^z \beta_{m,zzz}^{*} + T_X^z T_X^x T_X^x \beta_{m,zzz}^{*})\sin\theta\, d\theta d\varphi d\psi$$

$$= \frac{4G\,N\,I_{\omega}^{2}}{35}\left|\beta_{m,zzz}\right|^{2}$$

$$c^{V} = G\,N\,I_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle \qquad \text{(I-52)}$$

$$= \frac{G\,N\,I_{\omega}^{2}}{8\pi^{2}} \iiint_{\substack{\theta=0\\ \varphi=0\\ \psi=0}}^{\substack{\theta=\pi\\ \varphi=2\pi\\ \psi=2\pi}} (T_X^z T_Y^z T_Y^z\,\beta_{m,zzz} + T_X^z T_Y^x T_Y^x \beta_{m,zxx})(T_X^z T_Y^z T_Y^z \beta_{m,zzz}^{*} + T_X^z T_Y^x T_Y^x \beta_{m,zxx}^{*})\sin\theta\, d\theta d\varphi d\psi$$

$$= \frac{8G\,N\,I_{\omega}^{2}}{105}\left|\beta_{m,zzz}\right|^{2}$$

Le coefficient de dépolarisation (I-42) vaut alors :

$$D = \frac{c^{V}}{a^{V}} = \frac{2}{3} \sim 0.66 \qquad \text{(I-53)}$$

Les deux valeurs 0.2 et 0.66 sont des valeurs extrêmes que peut atteindre ce rapport de dépolarisation pour une molécule plane en admettant un nombre très réduit d'éléments pour l'hyperpolarisabilité. Ces deux valeurs, et les valeurs intermédiaires, permettent d'en déduire des informations structurales et de géométrie sur la molécule étudiée. Une molécule dipolaire aura un rapport de dépolarisation proche de 0.2, alors qu'une molécule octupolaire aura un rapport de dépolarisation proche de 0.66.

Ainsi, la mesure du rapport de dépolarisation permet par la mesure de deux intensités harmoniques l'obtention des paramètres a^{V} et c^{V} et ainsi, pour des molécules simples, du rapport entre les éléments β_{zxx} et β_{zxx} du tenseur d'hyperpolarisabilité microscopique. Dans le cas où la molécule ne possède pas de symétrie prépondérante, ce rapport de dépolarisation s'écrit en

fonction de l'ensemble des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité microscopique et sera difficilement réduit. Ce rapport s'écrit sous la forme [25] :

$$D = \frac{\frac{1}{35}\sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105}\sum_{i\neq j} \beta_{iii}\beta_{ijj} + \frac{11}{105}\sum_{i\neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105}\sum_{i\neq j\neq k} \beta_{ijj}\beta_{ikk} + \frac{8}{35}\sum_{i\neq j\neq k} \beta_{ijk}^2}{\frac{1}{7}\sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35}\sum_{i\neq j} \beta_{iii}\beta_{ijj} + \frac{9}{35}\sum_{i\neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35}\sum_{i\neq j\neq k} \beta_{ijj}\beta_{ikk} + \frac{12}{35}\sum_{i\neq j\neq k} \beta_{ijk}^2} \quad \text{(I-54)}$$

V) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons posé les bases de la diffusion Hyper Rayleigh, ou diffusion SHG ou encore SHG incohérent. Ce processus optique non linéaire est traité de manières différentes au cours de ce manuscrit. Ici, le montage expérimental classique a été décrit ainsi que les utilisations usuelles de ce dernier. Nous avons aussi discuté dans ce contexte de la sensibilité du montage en déterminant la valeur de l'hyperpolarisabilité de composés ayant une relevance biologique, les bases de l'ADN. Cette étape marque le début de travaux qui seront poursuivis dans cette direction. Nous avons enfin fini avec une approche théorique de l'HRS à 90°. Celle-ci permettra de mettre en valeur les développements que nous introduirons ultérieurement au cours de ce travail.

VI) Bibliographie

[1] M. Goeppert, “Uber die Wahrscheinlichkeit des Zusammenwirkens zweier Lichtquanten in einem Elementarakt,” *Naturwissenschaften*, vol. 17, no. 48, pp. 932–932, Nov. 1929.

[2] 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.

[3] D. Shelton and P. Kaatz, “Librons Observed in Liquid Acetonitrile by Hyper-Rayleigh Scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 1224–1227, 2000.

[4] K. Clays and A. Persoons, “Hyper-Rayleigh scattering in solution,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, pp. 2980–2983, Jun. 1991.

[5] G. Revillod, J. Duboisset, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Multipolar contributions to the second harmonic response from mixed DiA-SDS molecular aggregates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 7, pp. 2716–2723, 2008.

[6] K. Clays, E. Hendrickx, M. Triest, T. Verbiest, A. Persoons, C. Dehu, and J.-L. Bredas, “Nonlinear Optical Properties of Proteins Measured by Hyper-Rayleigh Scattering in Solution,” *Science (80-.).*, vol. 262, no. 5138, pp. 1419–1422, Nov. 1993.

[7] J. S. Salafsky, “Detection of protein conformational change by optical second-harmonic generation.,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 7, p. 74701, 2006.

[8] A. Srivastava and K. B. Eisenthal, “Kinetics of Molecular Transport Across a Liposome Bilayer,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 292, no. 9, pp. 345–351, 1998.

[9] E. C. Y. Yan, Y. Liu, and K. B. Eisenthal, “New Method for Determination of Surface Potential of Microscopic Particles by Second Harmonic Generation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 5647, no. 98, pp. 6331–6336, 1998.

[10] E. C. Y. Yan and K. B. Eisenthal, “Effect of Cholesterol on Molecular Transport of Organic Cations across Liposome Bilayers Probed by Second Harmonic Generation,” *Biophys. J.*, vol. 79, no. 2, pp. 898–903, Aug. 2000.

[11] S. Ghosh, A. Krishnan, P. K. Das, and S. Ramakrishnan, “Determination of critical micelle concentration by hyper-Rayleigh scattering,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 6, pp. 1602–1606, 2003.

[12] G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Investigating the interaction of crystal violet probe molecules on sodium dodecyl sulfate micelles with hyper-rayleigh scattering,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 11, pp. 5383–5387, 2005.

[13] E. C. Hao, G. C. Schatz, R. C. Johnson, and J. T. Hupp, “Hyper-Rayleigh scattering from silver nanoparticles,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 13, pp. 5963–5966, 2002.

[14] I. Russier-Antoine, C. Jonin, J. Nappa, E. Bénichou, and P. F. Brevet, “Wavelength

dependence of the hyper Rayleigh scattering response from gold nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 22, pp. 10748–10752, 2004.

[15] 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*, vol. 71, no. 16, p. 165407, Apr. 2005.

[16] J. Nappa, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, "Second harmonic generation from small gold metallic particles: From the dipolar to the quadrupolar response," *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 18, p. 184712, 2006.

[17] J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal, and T. F. Heinz, "Second-Harmonic Rayleigh Scattering from a Sphere of Centrosymmetric Material," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 20, pp. 4045–4048, Nov. 1999.

[18] I. Russier-Antoine, G. Bachelier, V. Sablonière, J. Duboisset, E. Benichou, C. Jonin, F. Bertorelle, and P.-F. Brevet, "Surface heterogeneity in Au-Ag nanoparticles probed by hyper-Rayleigh scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 3, p. 35436, Jul. 2008.

[19] V. Ostroverkhov, R. G. Petschek, K. D. Singer, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, S.-X. Wang, and L. C. Chien, "Measurements of the hyperpolarizability tensor by means of hyper-Rayleigh scattering," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 17, no. 9, p. 1531, 2000.

[20] A. G. Condie, F. M. Geiger, and F. C. Boman, "DNA Probed by Second Harmonic Generation," *Nanoscale*, vol. 4, no. 1, pp. 11–17, 2007.

[21] J. Duboisset, G. Matar, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, D. Ficheux, F. Besson, and P. F. Brevet, "First hyperpolarizability of the natural aromatic amino acids tryptophan, tyrosine, and phenylalanine and the tripeptide lysine-tryptophan-lysine determined by hyper-Rayleigh scattering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 43, pp. 13861–13865, 2010.

[22] J. Duboisset, A. Deniset-Besseau, E. Benichou, I. Russier-Antoine, N. Lascoux, C. Jonin, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, and P. F. Brevet, "A Bottom-Up Approach to Build the Hyperpolarizability of Peptides and Proteins from their Amino Acids," *J Phys Chem B*, vol. 117, no. 34, pp. 9877–9881, 2013.

[23] J. Zyss and J. L. Oudar, "Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one- or two-dimensional units," *Phys. Rev. A*, vol. 26, no. 4, pp. 2028–2048, Oct. 1982.

[24] J. L. Oudar, "Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 2, p. 446, 1977.

[25] S. Brasselet and J. Zyss, "Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, no. 1, p. 257, Jan. 1998.

Chapitre II : Diffusion Hyper Rayleigh et autres effets non linéaires

I) Introduction

Lors du chapitre précèdent, nous avons introduit les bases de la diffusion Hyper Rayleigh. Nous allons maintenant nous intéresser à la réponse de volume de solutions liquides, et plus particulièrement à la détermination de l'hyperpolarisabilité quadratique de solvants usuels. Pour cela, nous allons en particulier observer les effets Kerr et la fluorescence excitée à deux photons, et voir comment bénéficier de leur présence.

II) Référence absolue

A) Hyperpolarisabilité de l'eau

1) Introduction

L'eau est présente naturellement en grande quantité et utilisée dans de nombreux domaines et à diverses fins. Bien que connue de tous, l'eau renferme encore des secrets. C'est pourquoi elle est encore très largement étudiée de nos jours. Une issue spéciale de la revue « Chemical Reviews » lui est même dédiée [1]. Nous avons décidé de réévaluer la valeur de l'hyperpolarisabilité de cette dernière. La valeur de l'hyperpolarisabilité de l'eau pure à d'abord été établie à 0.56×10^{-30} esu [2] puis réévaluée à 0.087×10^{-30} esu [3] à 800 nm. Cette valeur a été déterminée en utilisant un montage HRS classique à 90°. D'autres valeurs peuvent être trouvées dans la littérature [4]. Afin de réévaluer cette valeur, nous proposons aussi une méthode de normalisation alternative [5]–[7] aux méthodes classiques [8].

Des mesures similaires à celles effectuées pour déterminer la valeur de l'hyperpolarisabilité de l'eau ont été effectuées. La même configuration géométrique à 90° a été utilisée. Néanmoins, ces mesures ont non seulement été effectuées sur de l'eau pure, mais également sur des solutions d'eau avec ajout de 0.1 nM de fluorescéine et d'eau à pH 13 avec 0.1 nM de fluorescéine. Le but de ces mesures a été de comparer la valeur de l'hyperpolarisabilité de l'eau à la valeur de la section efficace de la fluorescence à deux photons de la fluorescéine. Ces mesures impliquent la réalisation de spectres larges. En effet, nous cherchons à observer, lors de la même mesure, à la fois la diffusion hyper Rayleigh à 400 nm et la fluorescence de la fluorescéine comprise entre 470 et 600 nm environ. Le système expérimental a connu des améliorations visant à augmenter la sensibilité globale de ce dernier avec par exemple un changement de

monochromateur et une protection du système aux lumières parasites. Ces améliorations ont permis, sur la gamme de longueurs d'onde sondée pour cette étude, de rendre possible l'observation de nouvelles transitions sur l'eau pure que nous avons associées avec des bandes Hyper Raman de l'eau.

2) Théorie

(a) Méthodes de normalisation classiques

Historiquement, deux méthodes ont été utilisées pour déterminer l'hyperpolarisabilité [8]. Une méthode dite de référence externe, et une méthode dite de référence interne. La méthode de référence externe consiste à normaliser la mesure effectuée par une mesure de référence à l'aide d'un composé dont l'hyperpolarisabilité et la concentration sont bien connues. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\frac{I_{HRS}^{Composé}}{I_{HRS}^{Référence}} = \frac{\langle N_{Solvant}\beta_{Solvant}{}^{2} + N_{Comp}\beta_{Comp}{}^{2}\rangle e^{-(A_{2\omega}^{C}+2A_{\omega}^{C})}}{\langle N_{SolvantRef}\beta_{SovlantRef}{}^{2} + N_{Ref}\beta_{Ref}{}^{2}\rangle e^{-(A_{2\omega}^{R}+2A_{\omega}^{R})}} \qquad \text{(II-1)}$$

Dans cette relation, l'indice Comp désigne le composé étudié et Ref le composé de référence. Le signal HRS ainsi mesuré dans les deux cas comprend une contribution du solvant (Solvant et SolvantRef) et une contribution due au composé présent dans la solution (Comp et Ref). Il faut alors corriger les intensités par les absorbances à la fréquence fondamentale et harmonique. On peut alors réécrire l'équation (II-1) sous la forme d'une fonction affine :

$$\frac{I_{HRS}^{Composé}}{I_{HRS}^{Référence}} = a + b\, N_{Comp}\langle\beta_{Comp}{}^{2}\rangle \qquad \text{(II-2)}$$

Avec

$$a = \frac{\langle N_{Scomp}\beta_{Scomp}{}^{2}\rangle}{\langle N_{Sref}\beta_{Sref}{}^{2}+N_{Ref}\beta_{Ref}{}^{2}\rangle} \qquad \text{(II-3)}$$

et

$$b = \frac{1}{\langle N_{Sref}\beta_{Sref}{}^2 + N_{Ref}\beta_{Ref}{}^2\rangle} \qquad \text{(II-4)}$$

Les absorbances et les valeurs des composés de référence étant connues, seule la détermination de $b\,\langle\beta_{Comp}{}^2\rangle$ est nécessaire. Pour ce faire, il suffit de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue par dilution successive du composé étudié. Historiquement, la référence utilisée pour cette méthode de référence externe est la para-nitroaniline (pNA) dispersée dans le méthanol [9].

Cette méthode présente néanmoins certains problèmes tels que la prise en compte des indices des milieux étudiés ou les résonances. Par exemple, la pNA dispersée dans le méthanol n'est pas adaptée pour une longueur d'onde d'excitation à 800 nm à cause de la proximité d'une résonnance à la fréquence harmonique. De ce fait, une autre référence doit être utilisée à cette longueur d'onde ou une autre méthode de référence. La méthode de la référence interne permet de s'affranchir des problèmes d'indices et de longueur d'onde. En effet, cette méthode consiste à utiliser le solvant pur comme référence connue. On peut alors écrire :

$$\frac{I_{HRS}^{Composé}}{I_{HRS}^{Solvant}} = \frac{\langle N_S\beta_S{}^2 + N_C\beta_C{}^2\rangle e^{-(A_{2\omega}^{C}+2A_{\omega}^{C})}}{\langle N_S\beta_S{}^2\rangle} \qquad \text{(II-5)}$$

Dans ce cas, la plus grande difficulté est d'obtenir une intensité HRS suffisamment forte pour le solvant pur servant de référence, ainsi qu'un contraste entre le solvant pur et la solution solvant + composé. Comme pour la méthode de référence externe on corrige par les absorptions, on peut alors réécrire l'équation (II-5)

$$\frac{I_{HRS}^{Composé}}{I_{HRS}^{Référence}} = a' + b'\,N_C\langle\beta_C{}^2\rangle \qquad \text{(II-6)}$$

avec

$$a' = 1 \qquad \text{(II-7)}$$

et

$$b' = \frac{1}{\langle N_S {\beta_S}^2 \rangle} \qquad \text{(II-8)}$$

Connaissant parfaitement le solvant, il suffit de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue par dilution successive du composé étudié pour obtenir une valeur fiable de l'hyperpolarisabilité du composé dans ce solvant. Cette méthode possède l'avantage de s'affranchir des erreurs expérimentales dues au changement de solvant entre le composé étudié et celui de référence, des problèmes de focalisation différente dans la cellule à cause de l'indice optique des liquides, des problèmes d'alignement dus aux différents indices optiques ainsi que les problèmes dus aux multiples manipulations de cellule. Ces deux méthodes sont les plus utilisées pour déterminer l'hyperpolarisabilité d'un composé. Il existe néanmoins une méthode utilisant comme référence un autre processus non linéaire. En effet, nous allons nous intéresser à une normalisation par la fluorescence à deux photons.

(b) Normalisation par la fluorescence à deux photons

On peut définir la section efficace de la fluorescence à deux photons par :

$$\sigma_{TPEF} = \sigma_{TPA}\, \eta \qquad \text{(II-9)}$$

avec σ_{TPEF} la section efficace de la fluorescence, σ_{TPA} la section efficace d'absorption à deux photons et η l'efficacité quantique du fluorophore. On peut alors déterminer le nombre de photons de fluorescence collectés par unité de temps $F(t)$ selon :

$$\mathrm{F(t)} = \frac{1}{2}\phi\eta\mathrm{N(t)} \qquad \text{(II-10)}$$

avec ϕ l'efficacité de collection de fluorescence du montage et $N(t)$ le nombre de photons absorbés par unité de temps. On peut alors écrire cette quantité sous la forme :

$$< F(t) > \cong \frac{1}{2}\phi\, \eta\, \sigma\, C\, \frac{g_p}{f\tau} \frac{8 < P(t) >^2}{\frac{\pi\lambda}{n}} \qquad \text{(II-11)}$$

avec C la concentration du fluorophore, n l'indice de réfraction de l'échantillon,$< P(t) >$ la moyenne temporelle de la puissance du laser, λ la longueur d'onde d'excitation en cm, g_p un

paramètre dépendant de la forme de l'impulsion d'excitation (ce paramètre est de l'ordre de l'unité), τ la largeur à mi-hauteur (acronyme anglais FWHM pour « full width at half maximum ») et f le taux de répétition du laser. On peut simplifier cette expression pour la donner sous la forme :

$$I_{TPEF} = K_{TPEF} \times \sigma_{TPEF} \times I^2_{(\omega)} \times N_{TPEF} \qquad \text{(II-12)}$$

Pour rappel, on peut écrire, pour la diffusion Hyper Rayleigh :

$$I_{HRS} = K_{HRS} \times < \beta^2 > \times I^2_{(\omega)} \times N_{HRS} \qquad \text{(II-13)}$$

Les équations (II-12) et (II-13) traduisent donc les intensités collectées pour la fluorescence à deux photons d'une part et la diffusion hyper Rayleigh d'autre part. Étant donné qu'on va comparer deux expériences faites quasi simultanément, et sur le même montage, on peut s'affranchir de certaines données relatives notamment liées au laser. Ainsi :

$$\frac{I_{TPEF}}{I_{HRS}} = \frac{K_{TPEF} \times \sigma_{TPEF} \times N_{TPEF}}{K_{HRS} \times < \beta^2 > \times N_{HRS}} \qquad \text{(II-14)}$$

La relation (II-14) permet d'avoir une valeur de l'hyperpolarisabilité du composé étudié en la normalisant par rapport à la valeur de la section efficace de fluorescence excitée à deux photons de la fluorescéine. Pour ce faire, deux problèmes sont à élucider. Dans un premier temps, il est important de définir ce qui est contenu dans les constantes K, dans le cas de la TPEF et de l'HRS. Enfin, un problème d'unité se pose. En effet, la section efficace de fluorescences excitée à deux photons est donnée en Goeppert-Mayer ou GM ($1\ GM = 10^{-50}(cm^4.s)/photon$). La section efficace de diffusion hyper Rayleigh ainsi déterminée sera alors également en Goeppert-Mayer. Or usuellement, la valeur de l'hyperpolarisabilité d'un composé est plutôt donnée en esu (pour unité électrostatique, electrostatic unit en anglais). Pour s'affranchir de ces problèmes, on peut réécrire les relations (II-12) et (II-13) sous la forme :

$$S_{TPEF} = \frac{1}{2}\sigma_{TPEF} C_{TPEF} \eta \phi_{TPEF} \int_{Volume} dV \int_{-\infty}^{\infty} I^2(t,x)dt \qquad \text{(II-15)}$$

$$S_{HRS} = \frac{1}{2}\sigma_{HRS}C_{HRS}\phi_{HRS}\int_{Volume} dV \int_{-\infty}^{\infty} I^2(t,x)dt \qquad \text{(II-16)}$$

où σ est la section efficace du processus, C la concentration, η l'efficacité quantique du fluorophore, ϕ l'efficacité de détection du processus étudié et $I(x,t)$ la densité de photon incident en fonction de l'espace et du temps. Le facteur $1/2$ reflète le fait qu'il faille deux photons incidents pour avoir un photon émis, et ce pour les deux processus de TPEF et HRS. Dans ce cas, le rapport entre les deux signaux détectés est :

$$\frac{S_{TPEF}}{S_{HRS}} = \frac{\sigma_{TPEF}C_{TPEF}\eta}{\sigma_{HRS}C_{HRS}} \qquad \text{(II-17)}$$

d'où le rapport entre les sections efficaces :

$$\frac{\sigma_{HRS}}{\sigma_{TPEF}} = \frac{C_{TPEF}\eta}{C_{HRS}} \times \frac{S_{\mathrm{HRS}}}{S_{TPEF}} \qquad \text{(II-18)}$$

Et plus particulièrement :

$$\sigma_{HRS} = \frac{C_{TPEF}\eta}{C_{HRS}} \times \frac{S_{\mathrm{HRS}}}{S_{TPEF}} \times \sigma_{TPEF} \qquad \text{(II-19)}$$

La valeur de la section efficace σ_{TPEF} pour la fluorescéine est bien connue et vaut $0.9 \times 36 = 32.4\ GM = 3.24 \times 10^{-49}\ cm^4.s\ /\ photon$ pour une excitation à 800 nm [7].

Néanmoins, la relation (II-19) donne une valeur de la section efficace de diffusion Hyper Rayleigh en Goeppert-Mayer. Comme mentionné précédemment, il est usuel de donner cette valeur en esu. En repartant de l'équation fondamentale de la diffusion hyper Rayleigh :

$$I_{HRS} = G\ N\ \langle\beta^2\rangle I^2 \qquad \text{(II-20)}$$

et avec :

$$G = \frac{1}{2\,\varepsilon_0{}^3 c\,n}\left(\frac{2\,\omega\,n^{2\omega}}{c}\right)^4 \frac{1}{r^2} \qquad \text{(II-21)}$$

On peut réécrire l'équation (II-20) sous la forme :

$$I_{HRS} = N\,\sigma_{HRS}\,I^2 \qquad \text{(II-22)}$$

avec :

$$\sigma_{HRS} = G\,\langle\beta^2\rangle = \frac{1}{2\,\varepsilon_0{}^3 c\,n}\left(\frac{2\,\omega\,n^{2\omega}}{c}\right)^4 \frac{1}{r^2}\langle\beta^2\rangle \qquad \text{(II-23)}$$

On peut également relier la valeur de σ_{HRS} dans les différentes unités par les relations :

$$\sigma_{HRS}(SI) = \left(\frac{\lambda}{2\,\pi\,w_0{}^2}\right)^2 \sigma_{HRS}(GM) \qquad \text{(II-24)}$$

$$\sigma_{HRS}(esu) = 2.6944 \times 10^{20}\sigma_{HRS}(SI) \qquad \text{(II-25)}$$

La section efficace σ_{HRS} ainsi déterminée ne nous permet pas de remonter immédiatement à une hyperpolarisabilité de l'eau en esu. En effet, il faut pour cela déterminer de manière précise la constante G. Ce travail reste à effectuer.

(c) Normalisation de l'Hyper Raman

La diffusion Hyper Raman est un processus non linéaire de diffusion inélastique de la lumière. Deux photons à la fréquence ω sont annihilés pour créer un photon à la fréquence 2ω ± δω, ou δω correspond à la fréquence d'une transition de vibration du matériau. La diffusion Hyper Raman (appelé ici HRR pour éviter la confusion avec la diffusion Hyper Rayleigh HRS) a été mentionnée pour la première fois par Tehrune et al. en 1965 [10]. Une approche théorique a été donnée la même année par Cyvin et al. [11]. Des spectres hyper Raman du méthane, de l'éthane et de l'éthylène en phase gazeuse ont été effectués en 1970 [12]. Par la suite, de nombreuses

études ont été effectuées sur des liquides comme le tétrachlorure de carbone [13], le C_2Cl_4 [14] et le benzène liquide [15]. Des études plus récentes ont été effectuées par Xu et al. à la fin des années 1990 [5]–[7]. Dans ces travaux, la diffusion hyper Raman sur l'eau est étudiée.

Dans le cas de l'eau, avec une excitation à 800 nm, trois bandes hyper Raman peuvent être observées. Ces trois bandes ainsi que leur origine sont décrites sur la Figure 17.

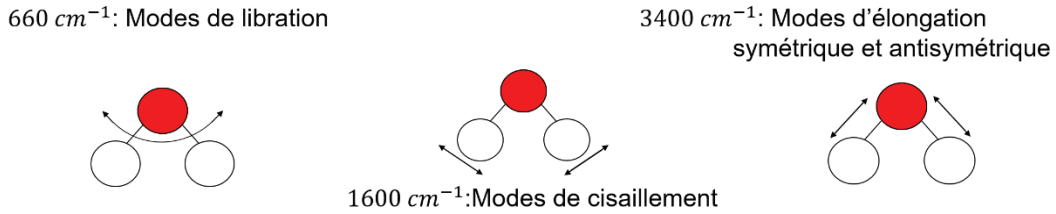


Figure 17 : Description des modes des bandes Hyper Raman de l'eau observées dans ce travail.

On peut réécrire l'équation (II-19) pour la diffusion Hyper Raman :

$$\sigma_{HRR} = \frac{S_{\mathrm{HRR}}}{S_{HRS}} \times \sigma_{HRS} \qquad \text{(II-26)}$$

3) Résultats expérimentaux

Afin d'obtenir des spectres exploitables, nous avons utilisé le dispositif expérimental de diffusion Hyper Rayleigh à 90° avec une polarisation verticale en entrée et sans analyseur en sortie afin de maximiser le signal produit et collecté. Des temps de pause de 100 secondes par point et répétés deux fois ont été effectués afin de mesurer un signal suffisant et éviter les erreurs dues à de mauvais comptages. La puissance incidente du laser a été fixée afin de générer suffisamment de photons de fluorescence et HRS sans produire de processus d'ordre supérieur.

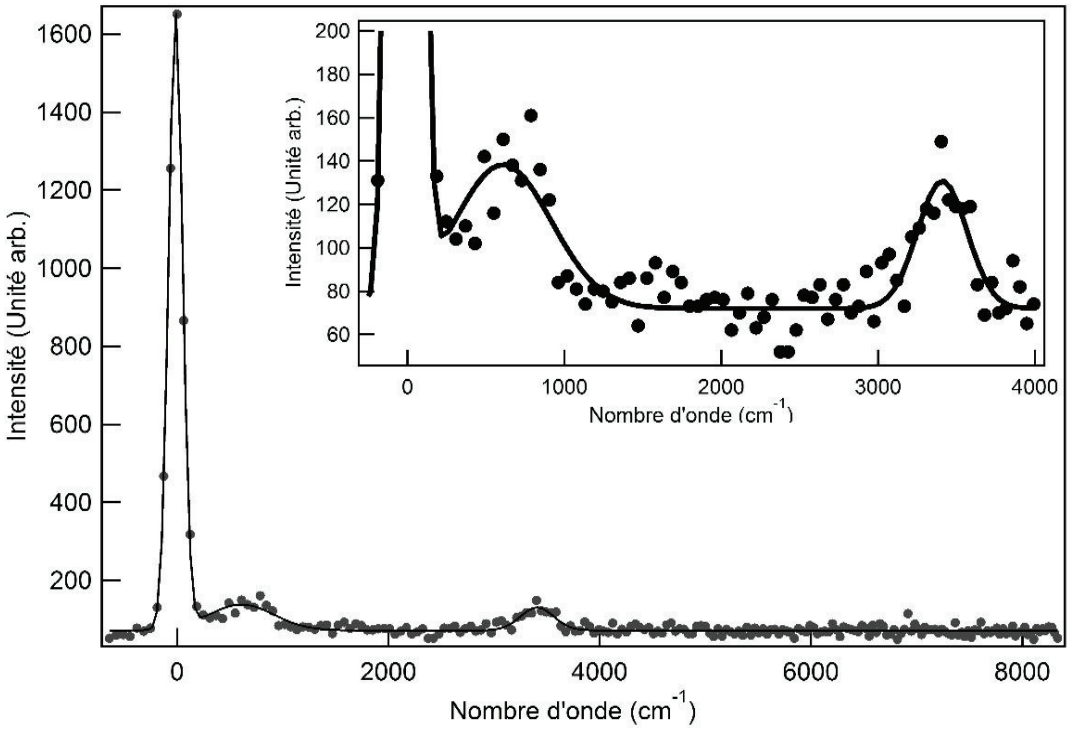


Figure 18 : Spectre de l'eau pure sur une bande spectrale allant de 390 à 600 nm. On observe clairement la bande HRS ainsi que deux bandes HRR à 600 et 3400 cm^{-1}. La courbe est un ajustement multigaussien. En insert, un zoom sur les pics Hyper Raman.

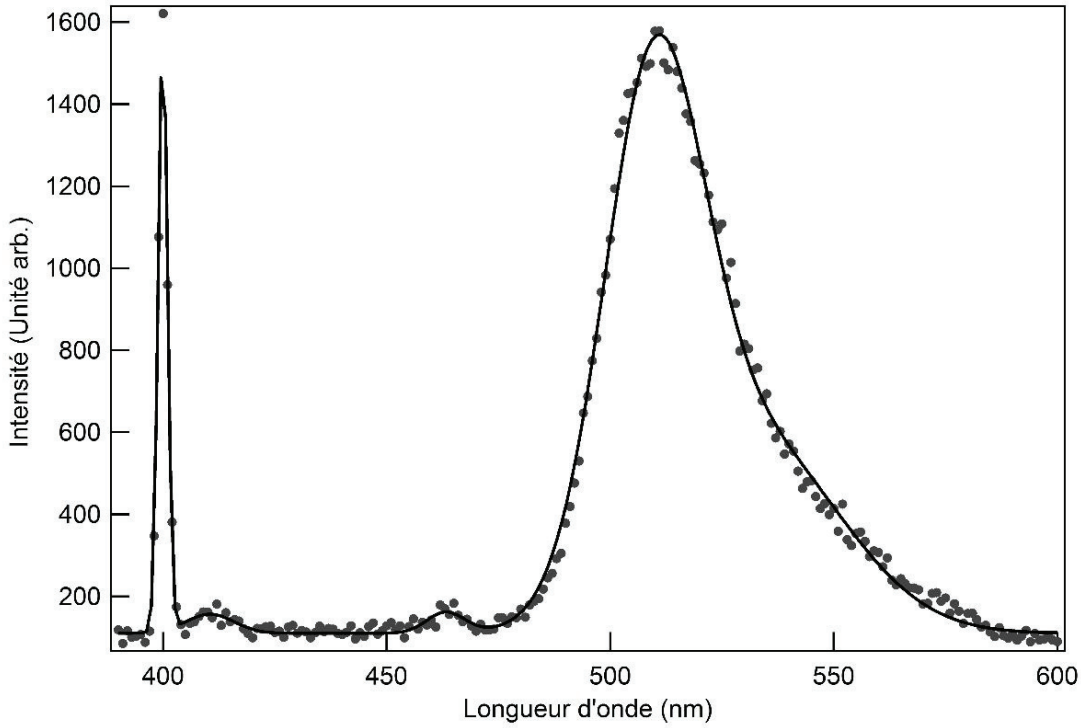


Figure 19 : Spectre de l'eau en présence de 0.1 nM de fluorescéine sur une bande spectrale allant de 390 à 600 nm. On observe clairement la bande HRS ainsi que deux bandes HRR en plus de la bande de fluorescence. La courbe est un ajustement multigaussien.

La Figure 18 présente l'intensité obtenue pour une solution d'eau pure sur la gamme de longueurs d'onde 390-600 nm. Un ajustement multigaussien a été effectué afin d'ajuster au mieux le pic HRS ainsi que les deux pics HRR visibles à 600 et 3400 cm^{-1}. Sur la Figure 19, on retrouve le pic HRS ainsi que les deux pics HRR en plus de la bande de fluorescence due à l'ajout de 0.1 nM de fluorescéine dans la solution d'eau. La fluorescence peut également, en première approximation, être ajustée par deux gaussiennes traduisant les deux bandes autour de 510 et 560 nm. De par le fait de la largeur spectrale du phénomène de fluorescence (plusieurs dizaines de nanomètres), on prendra dans nos calculs, pour l'intensité du processus, l'aire de la gaussienne plutôt que l'amplitude afin de traduire au mieux les processus de TPEF et d'HRS. En utilisant la relation (II-19), c'est-à-dire :

$$\sigma_{HRS} = \frac{C_{TPEF}\eta}{C_{HRS}} \times \frac{S_{\mathrm{HRS}}}{S_{TPEF}} \times \sigma_{TPEF} \qquad \text{(II-27)}$$

et en rappelant la valeur obtenue dans [7] pour le processus HRS,

$$\sigma_{HRS}{}^{WWWebb}(\mathrm{H2O}) = 8 * 10^{-12}\mathrm{GM} = 8 * 10^{-62}\ cm^4.s/photon \qquad \text{(II-28)}$$

on obtient dans le cas de nos expériences en normalisant le pic HRS par la fluorescence de la fluorescéine :

$$\sigma_{HRS}\ (\mathrm{H2O}) = 7.31 * 10^{-12}\mathrm{GM} = 7.31 * 10^{-62}\ cm^4.s/photon \qquad \text{(II-29)}$$

Cette valeur est comparable à celle obtenue en (II-28).

La différence entre ces deux valeurs est négligeable. De plus, dans les gammes de concentrations mises en jeu, une erreur expérimentale n'est pas à exclure et peut faire varier la section efficace. Pour les bandes HRR, seules les bandes des modes de libration (660 cm^{-1}) et d'élongation (3400 cm^{-1}) sont observables sur les spectres précédents.

$$\sigma_{HRR}(660\ \mathrm{cm}^{-1}) = 1.53 * 10^{-13}\mathrm{GM} = 1.53 * 10^{-63}\ cm^4.s/photon \qquad \text{(II-30)}$$

$$\sigma_{HRR}(3400\ \mathrm{cm}^{-1}) = 8.80 * 10^{-13}\mathrm{GM} = 8.80 * 10^{-63}\ cm^4.s/photon \qquad \text{(II-31)}$$

B) Hyperpolarisabilité de solvants usuels

Les expériences présentées jusqu'à présent ont été effectuées à une puissance fixée. Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution du signal HRS en fonction de la puissance laser en entrée. En rappelant l'équation de base de la diffusion Hyper Rayleigh, c'est-à-dire $I_{HRS} = G\ N\ \beta\ I_{laser}^2$, on remarque immédiatement la dépendance quadratique de l'intensité HRS en fonction de la puissance laser incidente. Afin de bien vérifier ce comportement, le montage expérimental présenté dans le chapitre I a connu une amélioration permettant d'effectuer des mesures HRS en faisant varier la puissance incidente de manière automatisée. Cette amélioration a nécessité le remplacement de la monture de la lame demi-onde du bloc de contrôle en puissance par une monture motorisée pilotable. Une calibration sur une plage d'angle à l'aide d'un mesureur de puissance permet de faire correspondre à chaque angle de la platine une valeur de puissance laser incidente.

Une fois la valeur de l'hyperpolarisabilité de l'eau bien connue, nous avons étendu les expériences de diffusion hyper Rayleigh à des solvants couramment utilisés. Nous avons étudié l'éthanol, le méthanol, le chloroforme, l'acétone, le DMF (diméthylformamide) et le DMSO (diméthylsulfoxyde). Nous avons pour cela utilisé une méthode dite de référence externe, qui consiste à normaliser la mesure relative par la mesure d'une référence dont l'hyperpolarisabilité quadratique est bien connue.

$$\frac{I_{HRS}^{composé}}{I_{HRS}^{référence}} = \frac{\langle N_c {\beta_c}^2 \rangle \, e^{-(A_{2\omega}^c + 2A_{\omega)}^c}}{\langle N_r {\beta_r}^2 \rangle \, e^{-(A_{2\omega}^r + 2A_{\omega)}^r}} \qquad \text{(II-32)}$$

L'absorption des solvants étant négligeable, même sous excitation multiphotonique, on peut écrire :

$$\frac{I_{HRS}^{composé}}{I_{HRS}^{référence}} = \frac{\langle N_c {\beta_c}^2 \rangle}{\langle N_r {\beta_r}^2 \rangle} \qquad \text{(II-33)}$$

$$\langle {\beta_c}^2 \rangle = \langle {\beta_r}^2 \rangle \frac{I_{HRS}^{composé}}{I_{HRS}^{référence}} \frac{N_r}{N_c} \qquad \text{(II-34)}$$

Afin de s'assurer que seul le phénomène de diffusion hyper Rayleigh est présent lors de nos expériences, nous avons effectué des spectres HRS pour l'ensemble des solvants ainsi que de l'eau en faisant varier pour chacun de ces spectres la puissance laser de 50 mW à 1500 mW (voir Figure 20 et Figure 21).

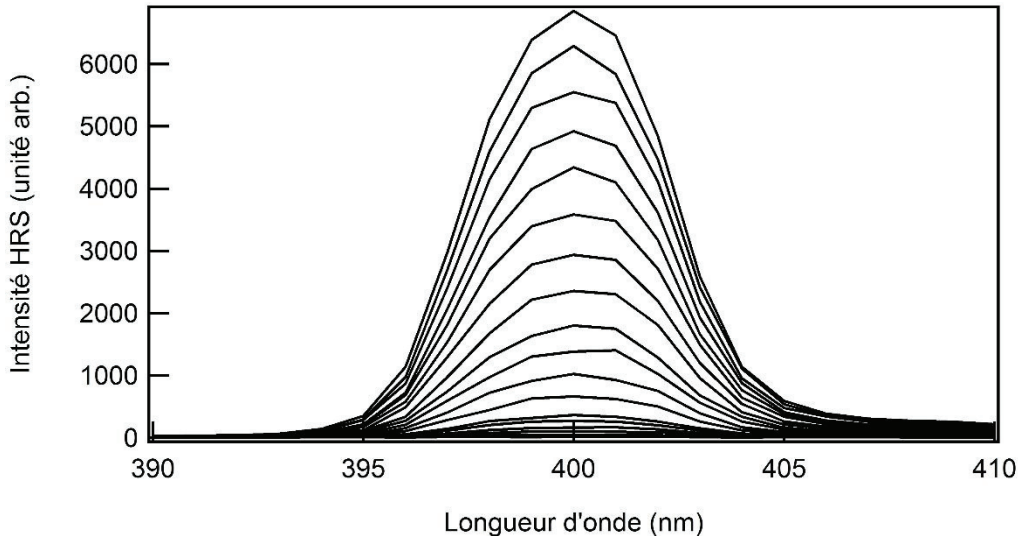


Figure 20 : Spectre HRS du DMF entre 390 et 410 pour des puissances allant de 50 mW à 1500 mW.

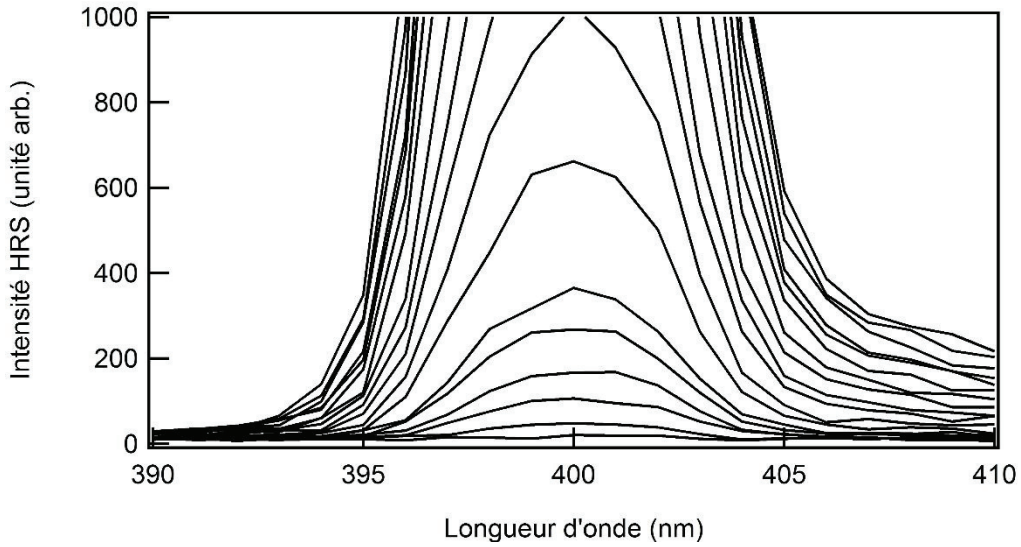


Figure 21 : Spectre HRS DMF entre 390 et 410 pour des puissances allant de 50 mW à 1500 mW. L'échelle de gauche a été réajustée afin de voir les faibles puissances

Les spectres HRS pour chaque puissance et chaque solvant ont alors été traités et la valeur de l'intensité est reportée sur les Figures suivantes. On peut alors tracer l'évolution de l'intensité HRS en fonction de la puissance incidente et vérifier que la loi quadratique définie par (II-20) est bien suivie.

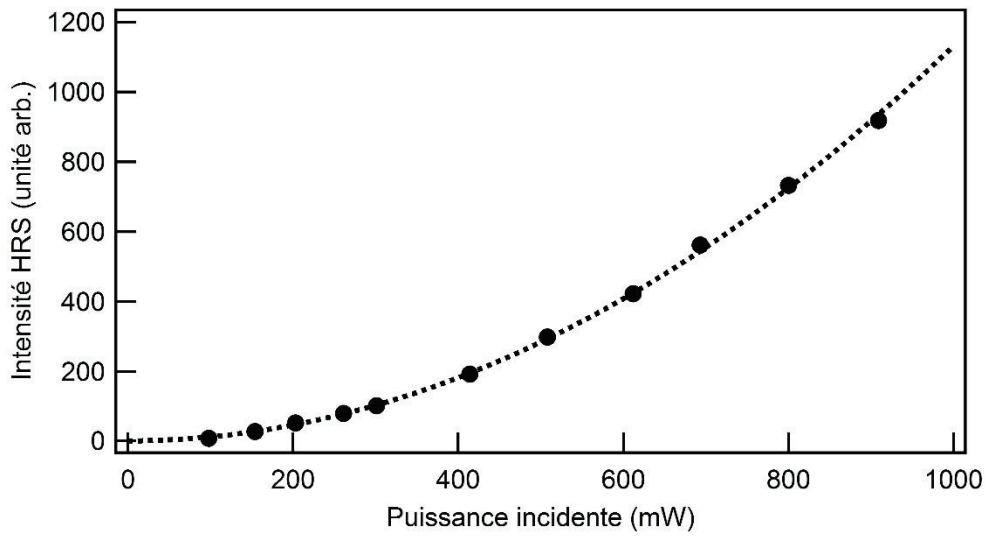


Figure 22 : Intensité HRS de l'eau pure en fonction de la puissance incidente du laser variant de 50 à 1000 mW. Les cercles représentants les points expérimentaux et en pointillés, l'ajustement quadratique.

La Figure 22 montre la variation de l'intensité du signal de diffusion hyper Rayleigh de l'eau en fonction de la puissance laser incidente sur la cellule. En cercles pleins sont reportées les valeurs expérimentales. En pointillés, nous avons réalisé un ajustement quadratique. On remarque que sur l'ensemble de la gamme de puissance présentée, l'évolution quadratique est bien suivie. Ces expériences sont alors effectuées pour chacun des solvants étudiés. On peut alors, à l'aide du terme quadratique de l'ajustement, définir une valeur de l'hyperpolarisabilité quadratique pour les solvants usuels étudiés. Ces valeurs peuvent être données en esu en utilisant la valeur 0.087×10^{-30} esu [3]. On peut également donner une section efficace en GM en utilisant la valeur $4.12 * 10^{-11}$GM obtenue précédemment.

Solvant	β x10^{-30} (esu)	σ_{HRS} x10^{-10} (GM)
Eau	0.087	0.073
DMF	0.323	0.271
DMSO	0.068	0.057
Éthanol	0.040	0.033
Méthanol	0.072	0.061
Chloroforme	0.240	0.202
Acétone	0.039	0.033

Table 1 : Sections efficaces HRS en esu et GM pour différents solvants à 800 nm.

On s'intéresse alors aux effets pouvant intervenir à plus haute puissance laser, plus particulièrement la possibilité d'observer des effets $\chi^{(4)}$. En effet, au-dessus d'une certaine puissance (variable selon les solvants), l'évolution quadratique en fonction de l'intensité n'est plus respectée.

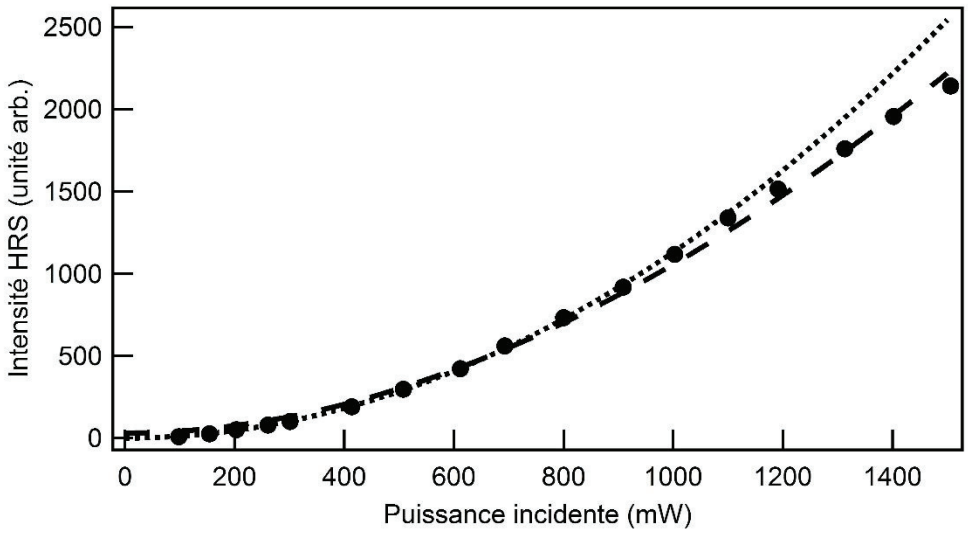
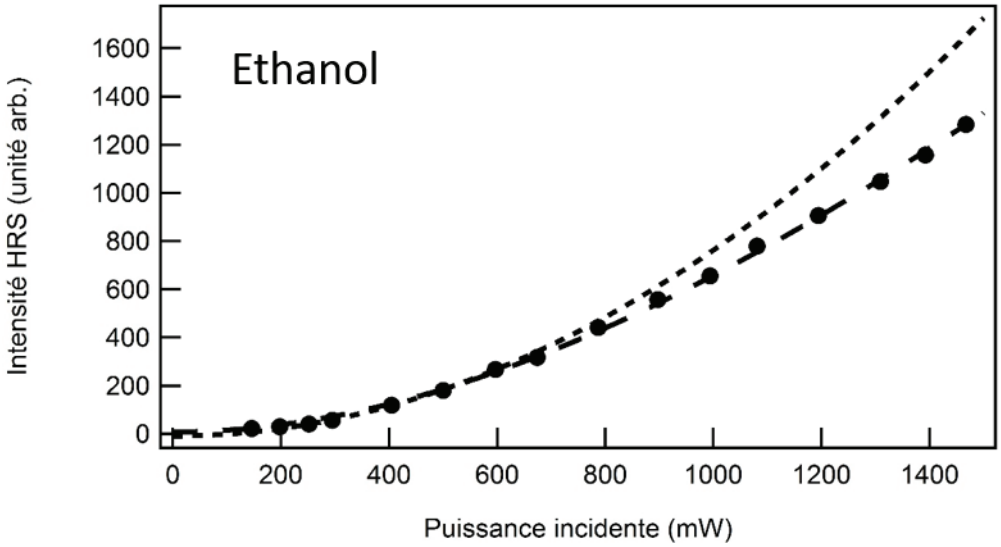
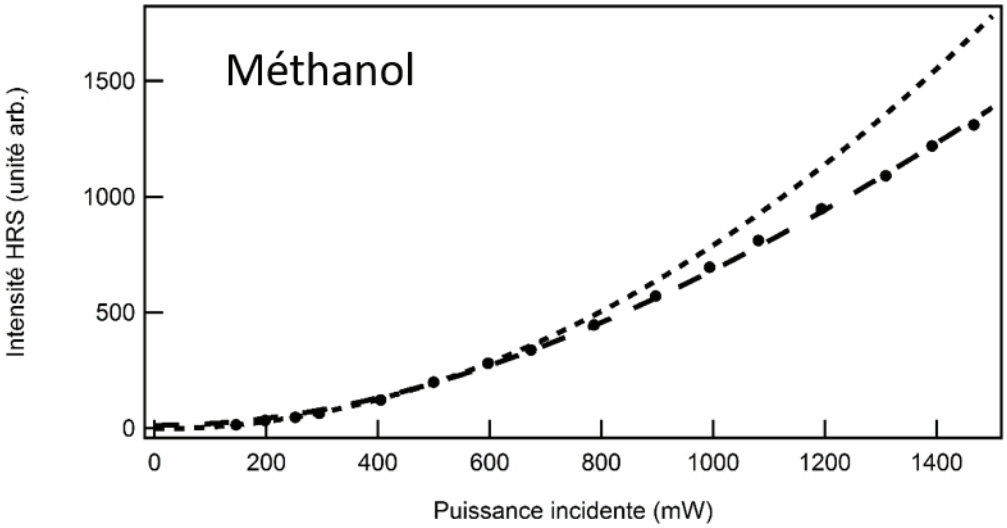
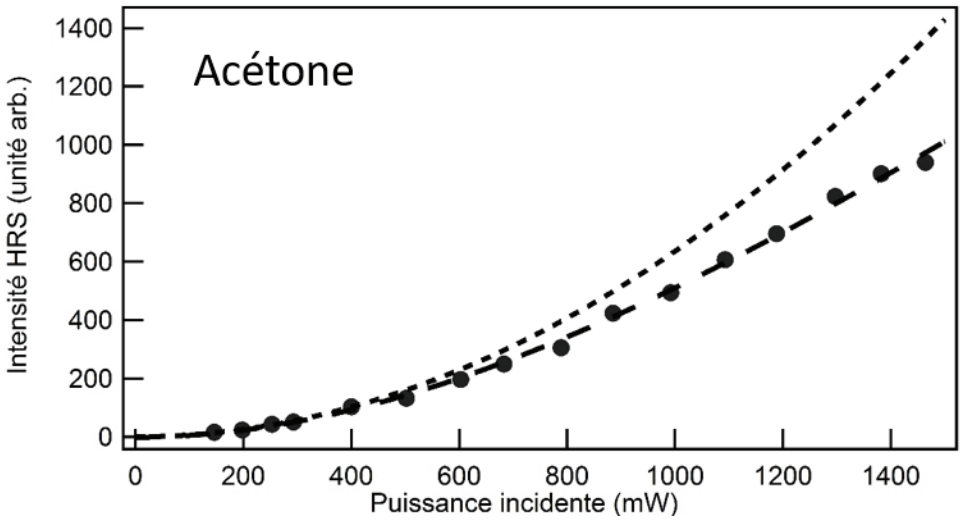


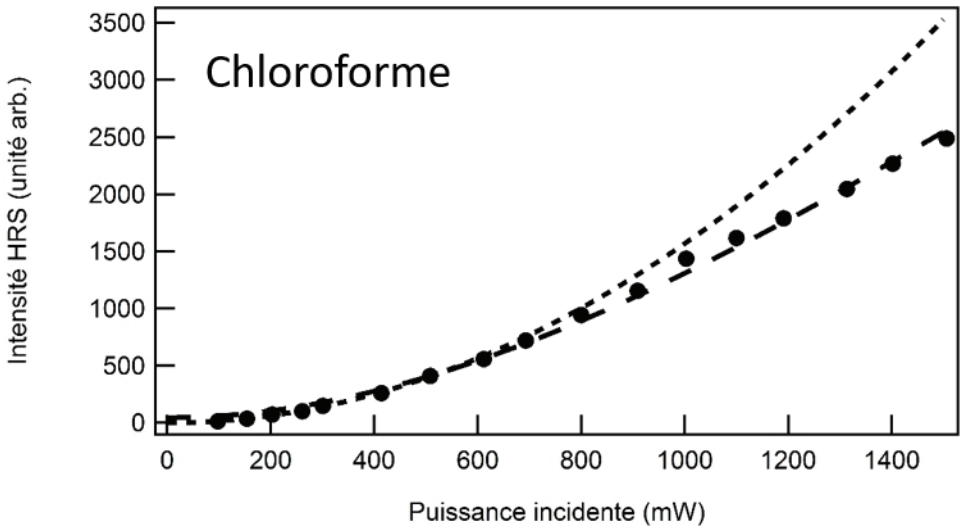
Figure 23 : Intensité HRS de l'eau pure en fonction de la puissance incidente du laser variant de 50 à 1500 mW. Les cercles représentants les points expérimentaux et en petits pointillés, un ajustement quadratique. En pointillés épais, l'ajustement contient un terme d'ordre supérieur.

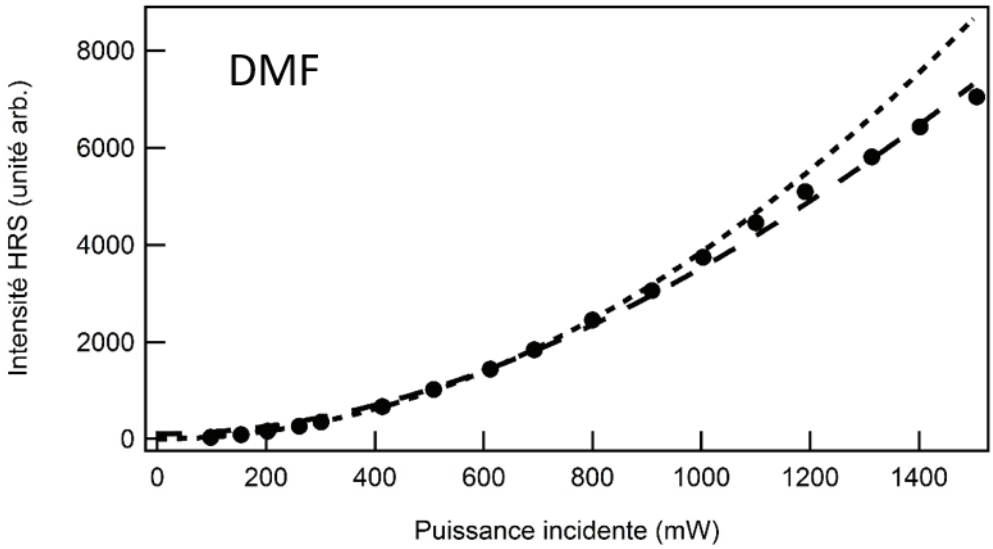
Sur la Figure 23, l'ensemble des puissances étudiées est représenté. On peut voir que pour des puissances supérieures à 1000 mW, pour l'eau pure, on s'éloigne de la dépendance quadratique. Un terme d'ordre supérieur doit être introduit afin de pouvoir ajuster au mieux les données expérimentales. Cet écart au comportement en I^2 est notable pour l'ensemble des solvants étudiés, comme présenté sur la Figure 24.


Ethanol
Intensité HRS (unité arb.)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Puissance incidente (mW)


Méthanol
Intensité HRS (unité arb.)
1500
1000
500
0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Puissance incidente (mW)


Acétone
Intensité HRS (unité arb.)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Puissance incidente (mW)


Chloroforme
Intensité HRS (unité arb.)
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Puissance incidente (mW)


DMF
Intensité HRS (unité arb.)
8000
6000
4000
2000
0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Puissance incidente (mW)

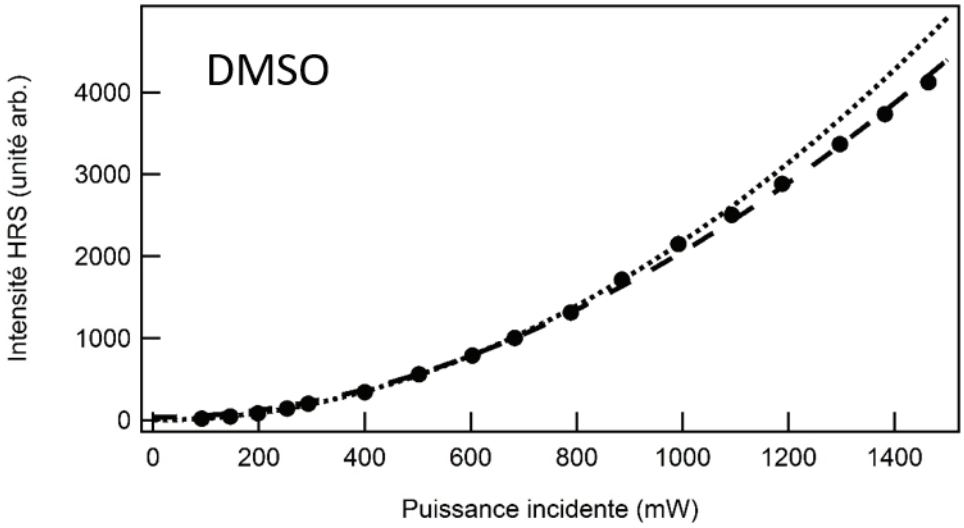

DMSO
Intensité HRS (unité arb.)
4000
3000
2000
1000
0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Puissance incidente (mW)

Figure 24 : Intensité HRS des solvants en fonction de la puissance incidente du laser variant de 50 à 1500 mW. Les cercles représentants les points expérimentaux et en petits pointillés, l'ajustement quadratique. En pointillés épais, l'ajustement contient un terme d'ordre supérieur.

III) Effets Kerr

Suite aux résultats des Figure 23 et Figure 24, nous avons cherché à déterminer la source de cet écart à la loi en puissance incidente au carré. Avant d'introduire des effets d'ordre supérieur, il est nécessaire de rejeter tout effet Kerr.

A) Absorption et réfraction non linéaire

Afin de mettre en évidence la présence ou l'absence d'absorption et de réfraction non linéaire, nous avons utilisé un montage expérimental spécifique. La source lumineuse utilisée pour ce dispositif expérimental est la même que pour le montage HRS classique, à savoir un laser femtoseconde Ti-Saphir (Coherent, Chameleon Ultra I) avec en sortie de cavité le système de contrôle de puissance automatisé composé d'une lame demi-onde, d'un cube polariseur et d'un isolateur de Faraday. Le faisceau est ensuite dirigé vers une lentille de 75 mm de focale, focalisant ainsi faiblement le faisceau à l'intérieur d'une cellule en quartz contenant la solution à étudier. Un diaphragme est placé 50 mm après la cellule, sur le chemin du faisceau. Une densité optique est placée ensuite afin de diminuer le flux sur la photodiode de détection.

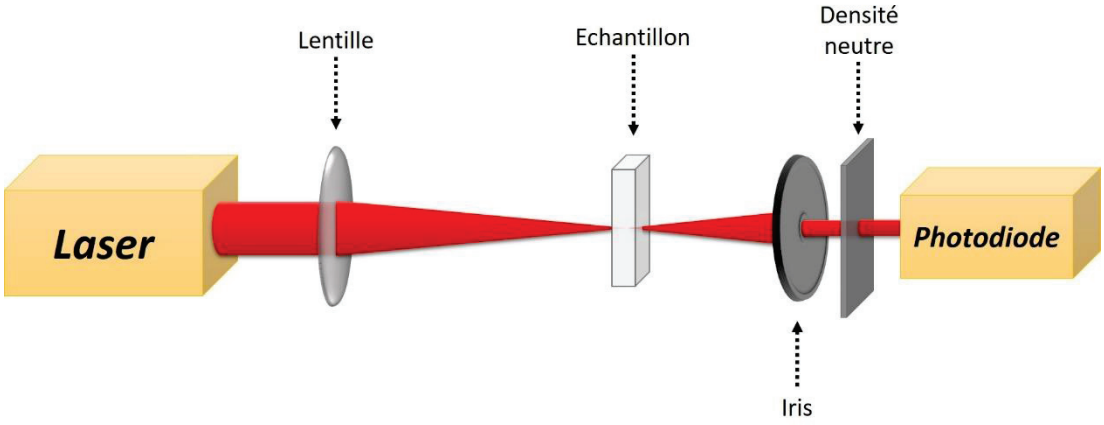


Figure 25 : Montage expérimental pour la diffusion et la réfraction non linéaire

Le principe de la mesure est le suivant, afin de déterminer l'existence d'une absorption ou une réfraction non linéaire. Le diaphragme est mis en position ouverte de manière à ne pas couper le faisceau transmis. La puissance du laser en entrée est balayée et l'intensité transmise mesurée. Si la réponse est linéaire, on peut conclure à l'absence d'absorption non linéaire. Si l'on s'éloigne de la linéarité, une absorption à deux photons, ou plus, est observée. Cette absorption

peut être saturée ou non. Nous avons également vérifié la réfraction non linéaire. En fermant le diaphragme afin de ne laisser passer qu'une partie du faisceau transmis, tout en faisant varier la puissance incidente, on enregistre le signal de la photodiode. Dans le cas où le signal possède un comportement linéaire avec la puissance incidente, on peut conclure à l'absence de réfraction non linéaire. Si par contre on observe un comportement différent, une réfraction non linéaire est observée. En effet, la variation de puissance incidente induit une variation d'indice et donc une variation de la focalisation du faisceau. Une première mesure de calibration est toutefois nécessaire.

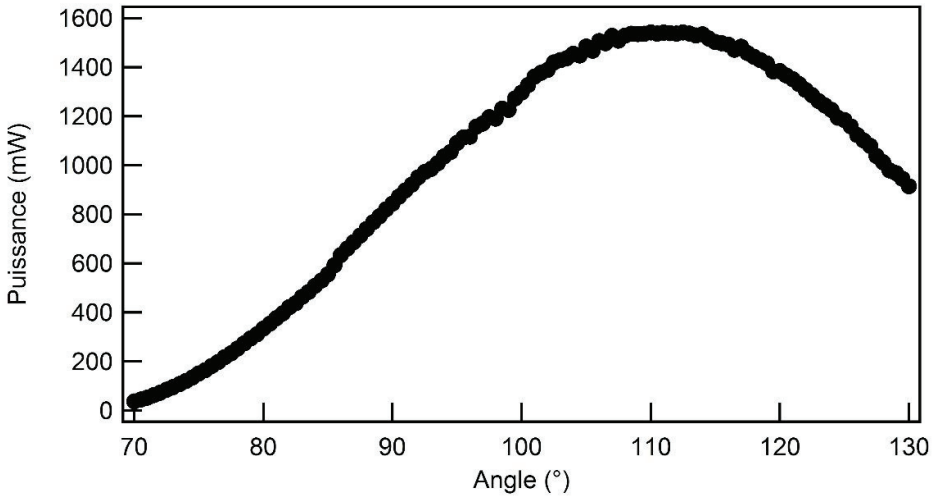


Figure 26 : Puissance laser incidente, en fonction de l'angle de la lame demi-onde

La Figure 26 montre la mesure de calibration de la tension de la photodiode en puissance laser. La tension de la photodiode est mesurée pour chaque valeur de l'angle de la lame λ/2 et pour chaque valeur de la puissance incidente (voir Figure 27). Ainsi, toutes les courbes suivantes peuvent être tracées en puissance. Notons que nous indiquerons des puissances moyennes. Les puissances crêtes correspondantes sont obtenues une fois la focalisation déterminée.

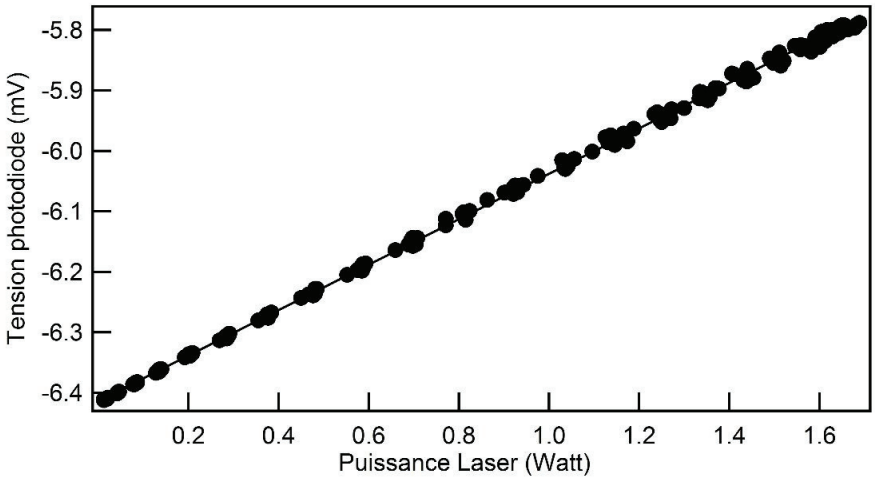


Figure 27 : Tension aux bornes de la photodiode en fonction de la puissance laser incidente

Enfin, afin de nous assurer que la cellule en quartz elle-même ne génère pas d'effets indésirables, nous avons effectué une mesure sur la cellule vide. Le rapport entre la puissance transmise avec et sans cellule est alors déterminé (voir Figure 28). Un rapport constant et égal à 1 nous indique que l'intensité collectée avec et sans la cellule est la même et ce pour toutes les puissances étudiées à un facteur constant près dépendant de la transmission. Les parois en quartz de la cellule ne génèrent donc pas d'effets de réfraction ou d'absorption non linéaire.

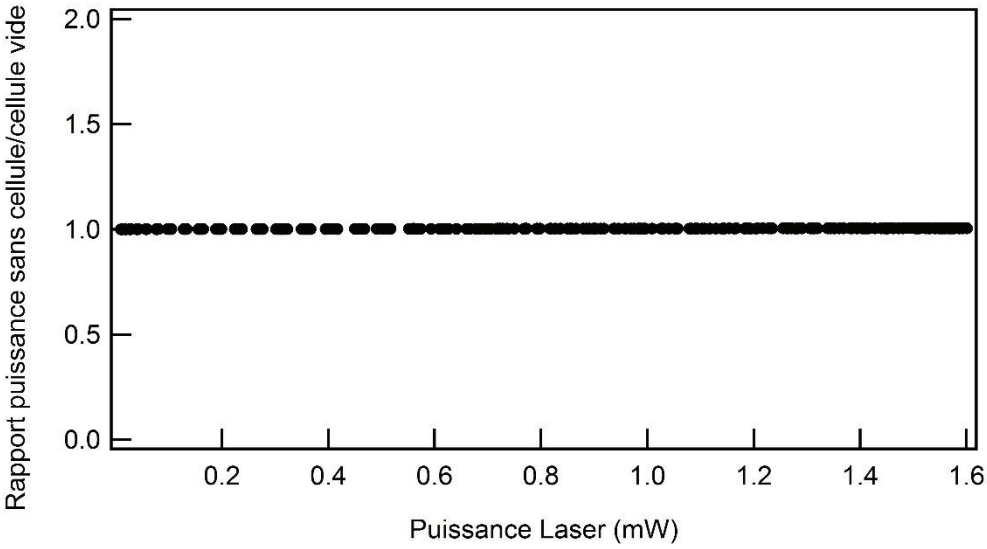


Figure 28 : Rapport entre l'intensité transmise sans cellule et une cellule vide, en fonction de la puissance laser incidente.

Dès lors, nous pouvons effectuer des mesures sur les différents liquides avec le diaphragme ouvert puis fermé afin de mettre en avant les deux phénomènes mentionnés précédemment, à savoir l'absorption et la réfraction non linéaire. Une telle expérience est usuellement appelée une expérience P-Scan.

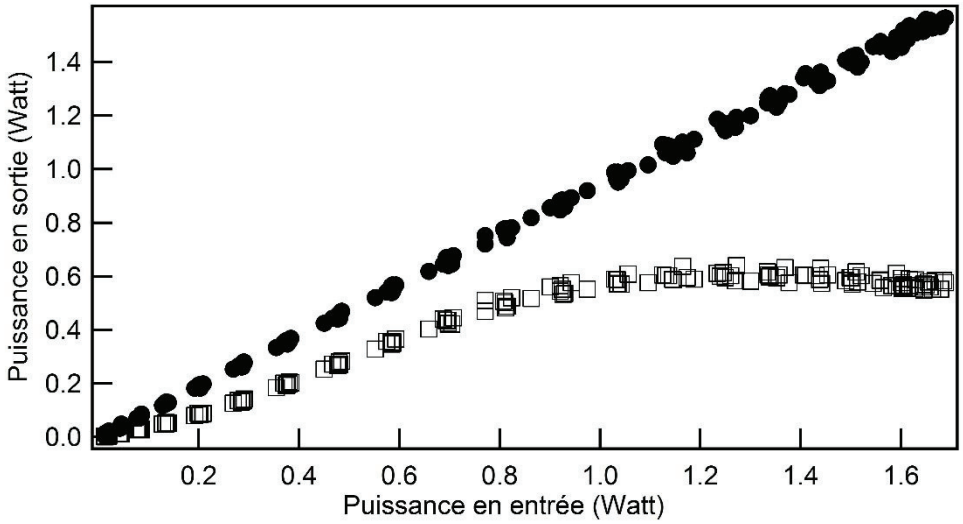
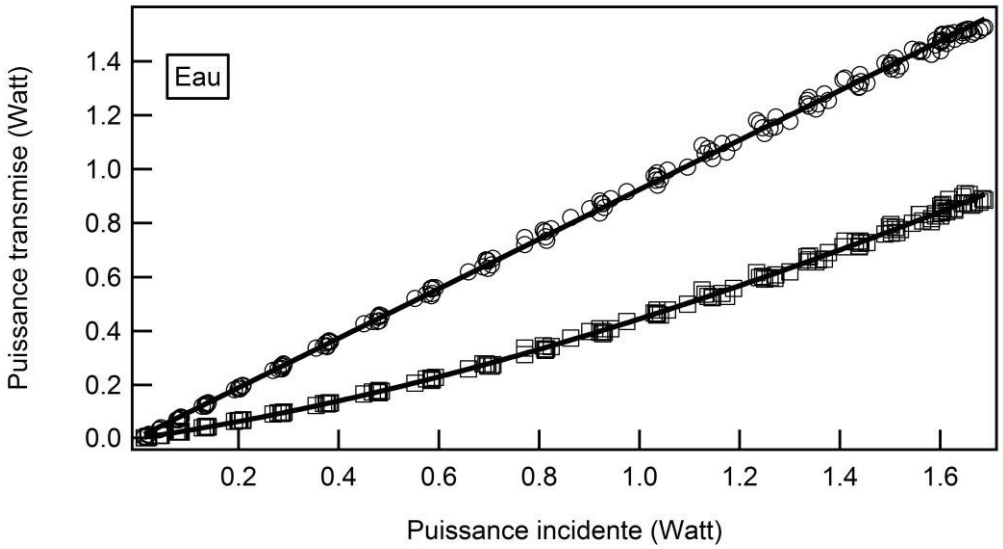
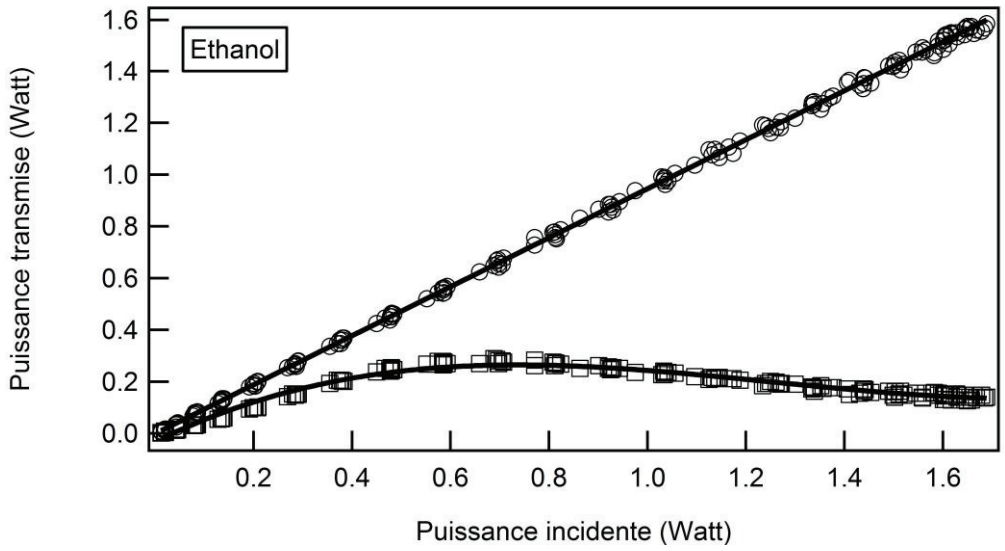
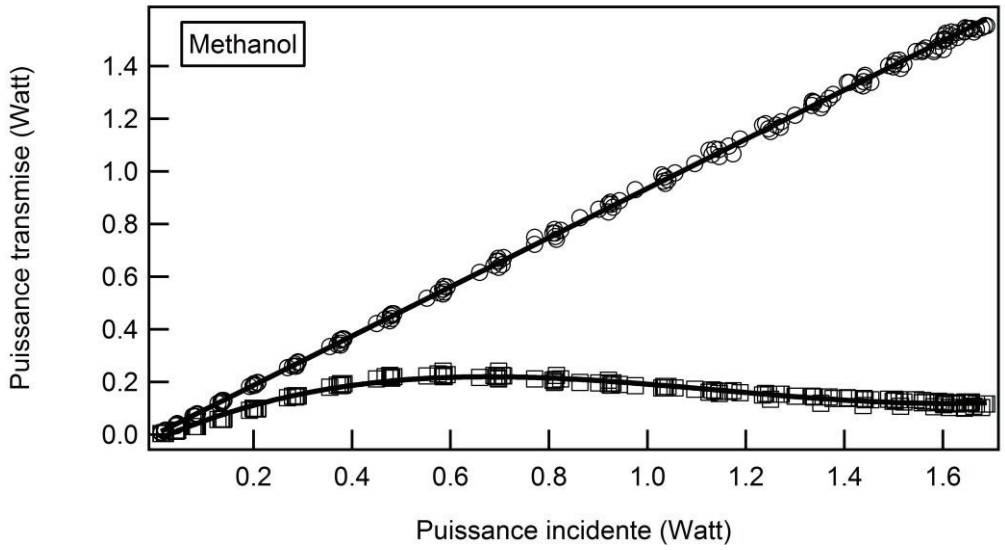


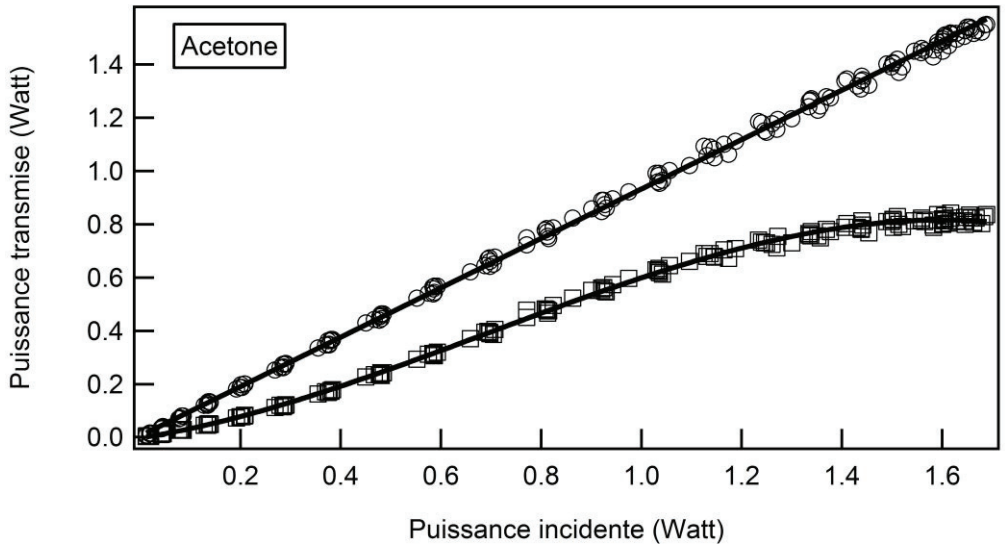
Figure 29 : Réponse d'absorption (en cercles pleins) et de réfraction (en carrés vides) non linéaire du chloroforme.

La Figure 29 montre les données d'absorption et de réfraction non linéaires du chloroforme. La courbe pour le diaphragme ouvert en fonction de la puissance en entrée confirme l'absence d'absorption non linéaire. La courbe obtenue pour le diaphragme fermé confirme par contre bien la présence d'un effet de réfraction non linéaire. L'ajustement pour la réfraction non linéaire n'est cependant pas immédiat, mais permettrait d'obtenir le coefficient n_2 de réfraction non linéaire.




Ethanol
Puissance transmise (Watt)
Puissance incidente (Watt)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6


Methanol
Puissance transmise (Watt)
Puissance incidente (Watt)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6


Acetone
Puissance transmise (Watt)
Puissance incidente (Watt)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6

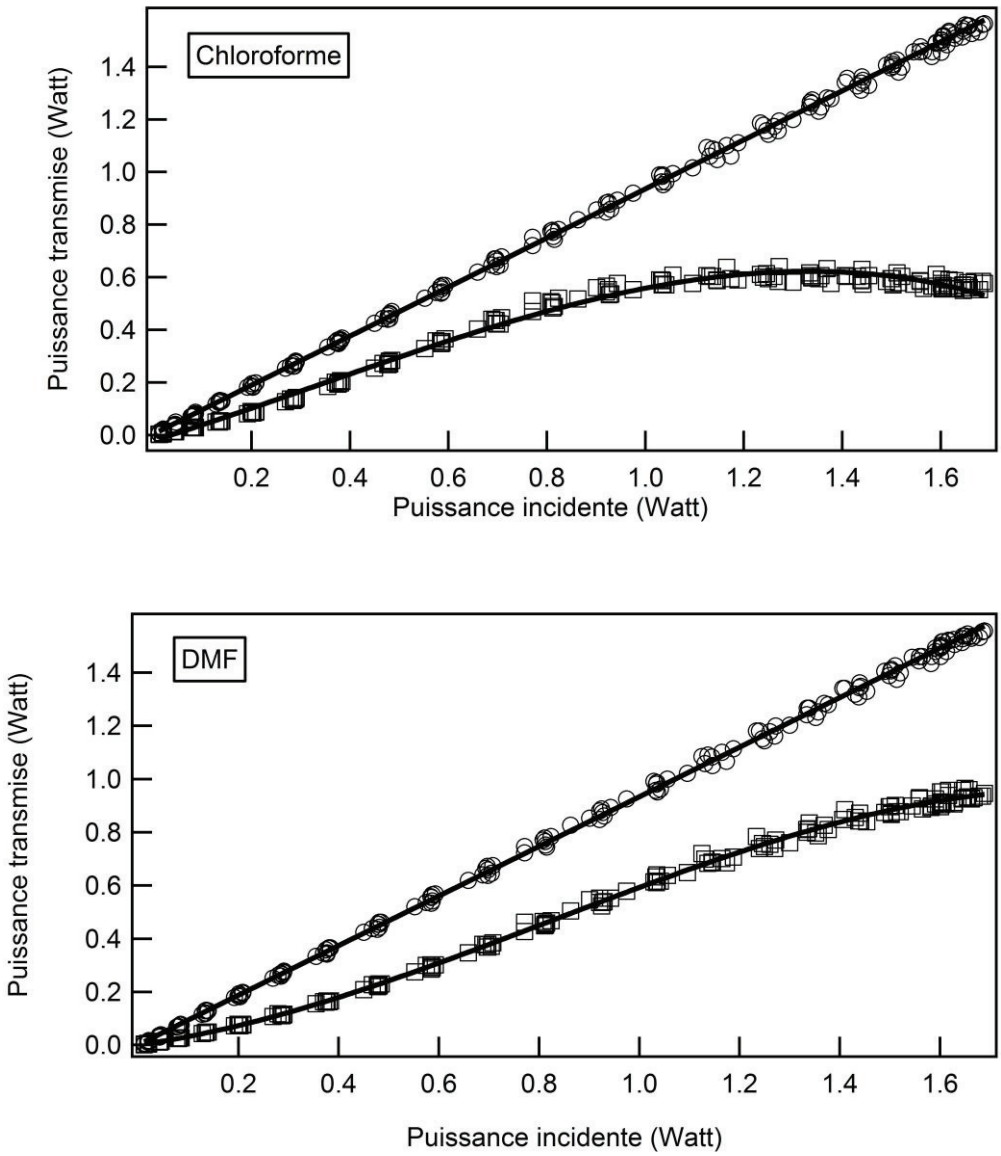


Figure 30 : Puissance transmise en fonction de la puissance incidente variant de 0 à 1700 mW, pour les solvants étudiés. En cercles sont représentés les points expérimentaux en l'absence d'iris, et en carrés les points expérimentaux en présence d'iris.

Cette observation de la réfraction non linéaire sur tous les liquides ne nous permet pas d'envisager à ce stade une étude d'effets pairs d'ordre supérieur. Nous allons néanmoins regarder quelles sont les conséquences de cet effet de réfraction non linéaire sur les mesures de diffusion Hyper Rayleigh afin de déterminer l'origine de la déviation de la dépendance quadratique de l'intensité en fonction de la puissance incidente.

Dans la suite, nous ne considèrerons pas les effets de champs locaux.

B) Théorie

(a) Formalisme des faisceaux Gaussiens

Étant donné que les expériences sont réalisées à l'aide d'une source laser, on ne peut pas se contenter d'effectuer des approximations en ondes planes. On doit passer au formalisme des faisceaux gaussiens. La Figure 31 schématise toutes les grandeurs physiques à connaitre pour décrire un faisceau gaussien, à savoir, la longueur de Rayleigh $Z_R = 2\pi\omega_0^2/\lambda$ et le waist $w_0$qui est le rayon minimal du faisceau.

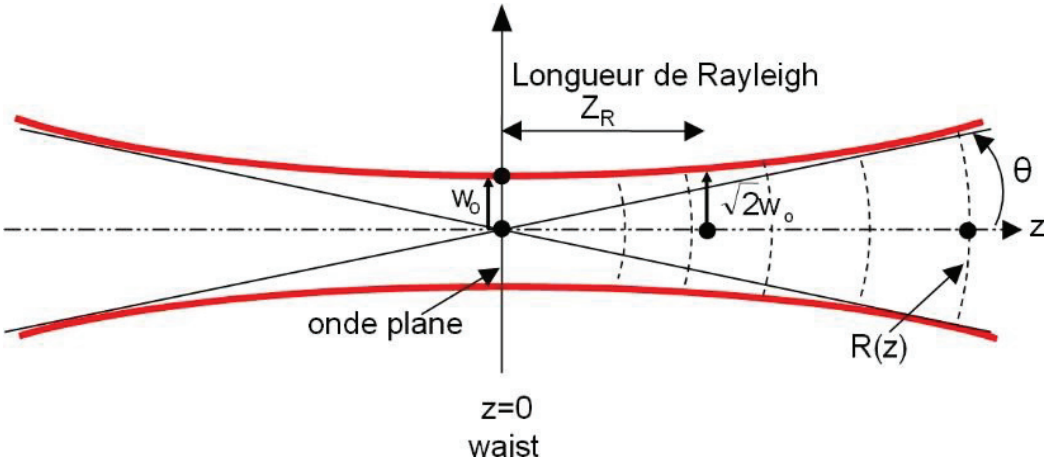


Figure 31 : Schéma d'un faisceau gaussien et ces paramètres associés.

Si on prend défini le volume focal compris entre $-Z_R$ et $+Z_R$, on peut écrire les relations suivantes :

$$V = \pi\, {w_0}^2 * 2\, Z_R = \frac{2\pi^2\, {w_0}^4}{\lambda} \qquad \text{(II-35)}$$

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda\, Z_R}{\pi}} \Leftrightarrow Z_R = \frac{\pi\, {w_0}^2}{\lambda} \qquad \text{(II-36)}$$

$$q = iZ_R \qquad \text{(II-37)}$$

On peut ainsi estimer la longueur de Rayleigh Z_R , la largeur minimale du faisceau w_0 ainsi que le volume V dans le cas de notre laser. On obtient ici :

$$\tan\theta = \frac{\lambda}{\pi\, w_0} \Leftrightarrow Z_R = \frac{\pi}{\lambda}\tan^2\theta = \frac{\pi}{800\times 10^{-9}}(0.5\times 10^{-3})^2 = 0.98\, m \qquad \text{(II-38)}$$

$$w_0 = \sqrt{\frac{800\times 10^{-9}\times 0.98}{\pi}} = 5\times 10^{-4} m \qquad \text{(II-39)}$$

Dans le cas de nos expériences HRS, le faisceau Gaussien subit différentes transformations dues aux éléments optiques qu'il traverse. Ces modifications peuvent être prises en compte à l'aide de matrices appelées matrices ABCD. Pour prendre un compte la focalisation de notre faisceau, on utilise la matrice qui traduit le passage par une lentille de distance focale f :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/_f & 1 \end{pmatrix}$$

d'où :

$$q'' = \frac{Aq+B}{Cq+D} = \frac{q}{-q/_f + 1} = \frac{iZ_R f}{-iZ_R + f} = \frac{iZ_R f^2 - {Z_R}^2 f}{f^2 + {Z_R}^2} \qquad \text{(II-40)}$$

On a donc :

$$Im(q'') = \frac{Z_R f^2}{f^2 + {Z_R}^2} = {Z_R}' \qquad \text{(II-41)}$$

$$Re(q'') = \frac{-{Z_R}^2 f}{f^2 + {Z_R}^2} \qquad \text{(II-42)}$$

Par ailleurs, $Z_R \gg f$, d'où $Re(q') \sim -f$. Ainsi :

$$w_0'' = \sqrt{\frac{\lambda\, {Z_R}''}{\pi}} = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi} * \frac{Z_R f^2}{f^2 + {Z_R}^2}} = 1\times 10^{-5} m = 10\mu m \qquad \text{(II-43)}$$

$$V'' = \pi\, {w_0}^2 * 2\, Z_R'' = \frac{2\pi^2\, {w_0}'^4}{\lambda} = 2.46 \times 10^{-13} m^3 = 2.45 \times 10^{-4} \mu L \qquad \text{(II-44)}$$

Dans notre cas, le faisceau est focalisé avec un objectif de focal f, puis se propage dans l'air sur une distance d, change de milieu pour passer de l'air d'indice égal à 1 à un milieu d'indice n, se propage dans le milieu sur une distance e puis arrive dans la solution à étudier (indice n_L). La matrice ABCD s'écrit donc :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & n/n_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & e/n \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 - \frac{d}{f} - \frac{e}{n^2 f} & d + \frac{e}{n^2} \\ \frac{-1}{n_L f} & \frac{1}{n_L} \end{pmatrix} \qquad \text{(II-45)}$$

Ainsi :

$$q' = \frac{Aq + B}{Cq + D} = \frac{\left(1 - \frac{d}{f} - \frac{e}{n^2 f}\right) i Z_R + d + \frac{e}{n^2}}{\left(\frac{-1}{n_L f}\right) i Z_R + \frac{1}{n_L}} \qquad \text{(II-46)}$$

Pour le paramètre de Rayleigh :

$$Im(q') = \frac{\left(1 - \frac{d}{f} - \frac{e}{n^2 f}\right) Z_R n_L + \left(d + \frac{e}{n^2}\right)\left(-\frac{Z_R}{f}\right) n_L}{\left(\frac{{Z_R}^2}{f}\right) + 1} = \mathrm{X} n_L = {Z_R}' \qquad \text{(II-47)}$$

$$w_0' = \sqrt{\frac{\lambda\, {Z_R}'}{\pi}} \qquad \text{(II-48)}$$

$$V' = \frac{2\pi^2\, {w_0}'^4}{\lambda} = 2\lambda\, {Z_R}'^2 = 2\lambda \mathrm{X}^2 {n_L}^2 \qquad \text{(II-49)}$$

En prenant des valeurs de l'expérience actuelle. On obtient un volume V'=3.67x10^{-4} µL

(b) Effet du coefficient de transmission

Une première approche consiste à négliger tout d'abord les effets des champs locaux. Ainsi, on peut réécrire l'équation standard de l'HRS sous la forme :

$$I_{HRS} = \gamma T G \rho_s \langle \beta_s^2 \rangle I^2 \qquad \text{(II-50)}$$

avec :

$$T = (T_{1\to2}^{\omega})^2 \times T_{2\to1}^{2\omega} \qquad \text{(II-51)}$$

En prenant en compte les interfaces successives air/verre et verre/liquide, on a :

$$T = (T_{\mathrm{air}\to\mathrm{verre}}^{\omega})^2 \times \left(T_{\mathrm{verre}\to\mathrm{liquide}}^{\omega}\right)^2 \times T_{\mathrm{liquide}\to\mathrm{verre}}^{2\omega} \times T_{\mathrm{verre}\to\mathrm{air}}^{2\omega} \qquad \text{(II-52)}$$

avec, $T_{1\to2} = 4n_1n_2/(n_1+n_2)^2$ et en assumant que $n^{2\omega} \sim n^{\omega}$ alors :

$$T = \left(\frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)^2}\right)^2 \times \left(\frac{4n_2n_3}{(n_2+n_3)^2}\right)^2 \times \frac{4n_3n_2}{(n_3+n_2)^2} \times \frac{4n_2n_1}{(n_2+n_1)^2} \qquad \text{(II-53)}$$

avec $n_1 = n_{air} = 1$, $n_2 = n_{\mathrm{verre}} = n_{\mathrm{v}}$, $n_3 = n_{\mathrm{liquide}} = n_{\mathrm{l}}$. On a successivement :

$$T = \left(\frac{4n_{\mathrm{v}}}{(1+n_{\mathrm{v}})^2}\right)^2 \times \left(\frac{4n_{\mathrm{v}}n_{\mathrm{l}}}{(n_{\mathrm{v}}+n_{\mathrm{l}})^2}\right)^2 \times \frac{4n_{\mathrm{l}}n_{\mathrm{v}}}{(n_{\mathrm{l}}+n_{\mathrm{v}})^2} \times \frac{4n_{\mathrm{v}}}{(n_{\mathrm{v}}+1)^2} \qquad \text{(II-54)}$$

$$= \left(\frac{4n_{\mathrm{v}}}{(1+n_{\mathrm{v}})^2}\right)^3 \times \left(\frac{4n_{\mathrm{v}}n_{\mathrm{l}}}{(n_{\mathrm{v}}+n_{\mathrm{l}})^2}\right)^3$$

$$T = \left(\frac{4n_v}{(1+n_v)^2}\right)^3 \times \frac{(4n_v)^3}{n_v}\left(\frac{n_l}{(1+{}^{n_l}/_{n_v})^2}\right)^3 = \alpha\frac{{n_l}^3}{(1+{}^{n_l}/_{n_v})^6} \qquad \text{(II-55)}$$

Avec :

$$\left(1+\frac{n_{\mathrm{l}}}{n_{\mathrm{v}}}\right)^6 = \left(1+\frac{n_{L_0}+n_{L_2}I}{n_{\mathrm{v}}}\right)^6 = \left(1+\frac{n_{L_0}}{n_{\mathrm{v}}}\right)^6\left(1+\frac{n_{L_2}I}{n_{\mathrm{v}}\left(1+\frac{n_{L_0}}{n_{\mathrm{v}}}\right)}\right)^6$$

$$= \left(1+\frac{n_{L_0}}{n_{\mathrm{v}}}\right)^6\left(1+6\frac{n_{L_2}I}{n_{\mathrm{v}}+n_{L_0}}\right) \qquad \text{(II-56)}$$

D'où :

$$T = \alpha\frac{{n_{\mathrm{l}}}^3}{\left(1+\frac{n_{L_0}}{n_{\mathrm{v}}}\right)^6\left(1+6\frac{n_{L_2}I}{n_{\mathrm{v}}+n_{L_0}}\right)} = \beta\frac{1}{\left(1+6\frac{n_{L_2}I}{n_{\mathrm{v}}+n_{L_0}}\right)} = \beta\left(1-\frac{6n_{L_2}I}{n_{\mathrm{v}}+n_{L_0}}\right) \qquad \text{(II-57)}$$

Cette dernière relation montre que la transmission une fois linéarisée décroit avec l'intensité incidente pour une valeur de n_{L_2}positive. Cet effet contribue effectivement aux observations.

(c) Effet de l'indice sur la focalisation

On peut écrire aussi le volume focal en reprenant l'équation (II-49) :

$$V' = \frac{2\pi^2\,{w_0}'^4}{\lambda} = 2\lambda\,{Z_R}'^2 = 2\lambda \mathrm{X}^2{n_L}^2 \qquad \text{(II-58)}$$

et

$$n_L = n_{L_0} + n_{L_2}I = n_{L_0}\left(1+\frac{n_{L_2}}{n_{L_0}}I\right) \qquad \text{(II-59)}$$

Ainsi :

$$V' = 2\lambda X^2 {n_L}^2 = 2\lambda X^2 {n_{L_0}}^2 \left(1 + \frac{n_{L_2}}{n_{L_0}} I\right)^2 \qquad \text{(II-60)}$$

avec $n_{L_2} I / n_{L_0} \ll 1$. Finalement :

$$V' = 2\lambda X^2 {n_{L_0}}^2 \left(1 + 2\frac{n_{L_2}}{n_{L_0}} I\right) \qquad \text{(II-61)}$$

Une modification du volume entraine une modification de l'intensité générée. En effet, une augmentation de ce volume avec l'intensité incidente entraine une diminution de la densité volumique de photons et donc une diminution de la probabilité de générer un effet non linéaire. Par contre, une diminution du volume a l'effet inverse. La diminution du volume focal, et donc une augmentation de la densité du nombre de photons conduit à une augmentation de la probabilité de générer des effets non linéaires.

Puisque nous observons ici une augmentation du volume avec les effets Kerr, cet effet a plutôt tendance à réduire l'intensité collectée, comme observé expérimentalement.

(d) Effet de la section vue par le détecteur

On peut écrire la section vue par le détecteur comme :

$$S = 2w_0 * 2Z_r = 4\sqrt{\frac{\lambda\, Z_R^3}{\pi}} = 4\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} {n_L}^{3/2} \qquad \text{(II-62)}$$

$$S = 4\sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \times {n_{L_0}}^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2} \times \frac{n_{L_2}}{n_{L_0}} I\right) \qquad \text{(II-63)}$$

Ainsi, si la section augmente, la taille de l'image du volume focal sur la face d'entrée du détecteur augmente et une partie de l'intensité collectée est perdue sur les bords de la fente

d'entrée du détecteur en raison d'une détection adaptée au régime sans effets Kerr. À l'inverse, si la section diminue, cette image à l'entrée du détecteur diminue n'entrainant théoriquement pas de changement sur l'intensité collectée par le détecteur.

Cet effet bien que probablement faible est en accord avec l'observation.

(e) Effet sur la position du point focal

La non linéarité de l'indice optique avec la puissance incidente peut introduire un déplacement dl de la position du point focal le long de la direction de propagation.

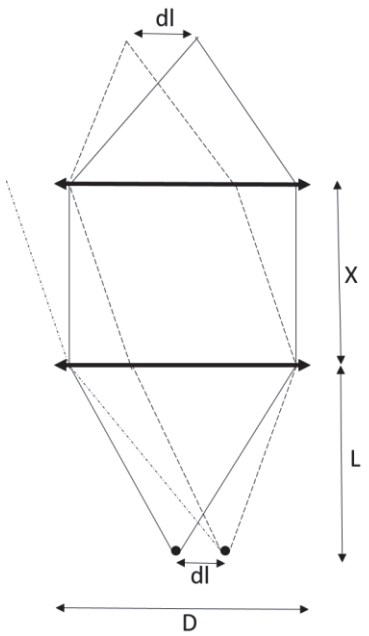


Figure 32 : Déplacement du point focal sur la position de l'image à l'entrée du détecteur. En trait plein, les faisceaux pour un point focal au foyer de la lentille d'entrée. En pointillés, les faisceaux pour un point focal décalé du foyer de la lentille.

Un petit déplacement de la position du point focal entraine donc un déplacement de l'image à travers les lentilles et donc de la position de l'image sur la face d'entrée du détecteur. Par conséquent, l'intensité mesurée peut varier par cet effet. De plus, ce décalage induit des pertes d'intensité dues au fait que le point focal n'est plus au foyer de la lentille (schématisé par les rayons non collectés sur la Figure 32). Par conséquent, une diminution de l'intensité mesurée par le photomultiplicateur peut être observée. On peut estimer la perte de l'intensité due au déplacement du point focal :

$$\Phi = 1 - \frac{X}{D\,L} dl \qquad \text{(II-64)}$$

avec X=30 cm, D=5 cm, L=5cm, $\Phi = 1 - (30/25)\, dl$, les grandeurs expérimentales. Pour un déplacement de 1 mm du point focal, l'intensité transmise à l'entrée du détecteur est d'environ 88 % de l'intensité totale. Cet effet semble assez fort et est en accord avec les observations. Ce dernier effet est aussi très critique lors des phases d'alignement de l'expérience, ce qui tendrait à confirmer le caractère critique de cet effet.

IV) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps proposé une nouvelle manière de mesurer les hyperpolarisabilités des composés microscopiques. Cette partie vise principalement la détermination de l'hyperpolarisabilité de l'eau. Nous avons utilisé la valeur de la section efficace de fluorescence à deux photons d'un fluorophore connu, la fluorescéine. Nous proposons ainsi une valeur de la section efficace de l'eau pour le processus SHG en GM. L'hyperpolarisabilité quadratique est usuellement donnée en esu et il reste à réaliser le passage de l'une à l'autre. La difficulté qui reste à surmonter réside dans la dépendance du rapport avec la géométrie du montage expérimental. À l'aide de cette section efficace, nous avons donné la section efficace de modes Hyper Raman de l'eau. Ces résultats sont en excellent accord avec les travaux précédents de W.W. Webb [6].

En utilisant la valeur de 0.087×10^{-30} esu pour l'hyperpolarisabilité de l'eau, et en utilisant la méthode de normalisation externe, nous avons aussi déterminé la valeur de l'hyperpolarisabilité quadratique de solvants usuels, à savoir, l'éthanol, le méthanol, l'acétone, le chloroforme, le DMF et le DMSO.

Nous avons de plus observé le comportement quadratique avec la puissance laser incidente du processus SHG et mis en évidence un écart à hautes puissances. L'intensité HRS mesurée est plus faible que celle attendue. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons apporté quelques éléments de réponse pour comprendre l'origine de cette déviation, liée finalement à des effets de réfraction non linéaire sur les paramètres géométriques de l'expérience.

V) Bibliographie

[1] "Water—The Most Anomalous Liquid," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 13, pp. 7459–7726, Jul. 2016.

[2] F. W. Vance, B. I. Lemon, and J. T. Hupp, "Enormous Hyper-Rayleigh Scattering from Nanocrystalline Gold Particle Suspensions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 50, pp. 10091–10093, Dec. 1998.

[3] J. Duboisset, G. Matar, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, D. Ficheux, F. Besson, and P. F. Brevet, "First hyperpolarizability of the natural aromatic amino acids tryptophan, tyrosine, and phenylalanine and the tripeptide lysine-tryptophan-lysine determined by hyper-Rayleigh scattering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 43, pp. 13861–13865, 2010.

[4] J. Campo and F. Desmet, "Highly sensitive setup for tunable wavelength hyper-Rayleigh scattering with parallel detection and calibration data for various solvents," *Opt. Express*, vol. 17, no. 6, pp. 271–276, 2009.

[5] C. Xu and W. Webb, "Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, no. 3, p. 481, Mar. 1996.

[6] C. Xu, J. Shear, and W. Webb, "Hyper-Rayleigh and hyper-Raman scattering background of liquid water in two-photon excited fluorescence detection," *Anal. Chem.*, vol. 69, no. 7, pp. 1285–7, Apr. 1997.

[7] M. a Albota, C. Xu, and W. Webb, "Two-Photon Fluorescence Excitation Cross Sections of Biomolecular Probes from 690 to 960 nm.," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 31, pp. 7352–6, Nov. 1998.

[8] K. Clays and A. Persoons, "Hyper-Rayleigh scattering in solution," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, pp. 2980–2983, Jun. 1991.

[9] G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. van Hulst, and B. Bölger, "Determination of hyperpolarizability tensor components by depolarized hyper Rayleigh scattering," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 7, pp. 999–1002, Aug. 1993.

[10] 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.

[11] 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. 1965, p. 4083, 1965.

[12] J. F. Verdieck, S. H. Peterson, C. M. Savage, and P. D. Maker, "Hyper-raman spectra of methane, ethane and ethylene in gas phase," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 219–222, 1970.

[13] V. N. Denisov, B. N. Mavrin, V. B. Podobedov, and K. E. Sterin, "Longitudinal-

transverse splitting of dipole modes in hyper-Raman scattering spectra of liquid CCl4," *Opt. Commun.*, vol. 44, no. 1, pp. 39–42, Dec. 1982.

[14] V. N. Denisov, B. N. Mavrin, V. B. Podobedov, and K. E. Sterin, "Hyper-Raman spectra and polariton-vibration resonances in liquid C2Cl4 and PCl3," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 16, no. 2, pp. 71–78, Apr. 1985.

[15] J. P. Neddersen, S. A. Mounter, J. M. Bostick, and C. K. Johnson, "Nonresonant hyper-Raman and hyper-Rayleigh scattering in benzene and pyridine," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 9, p. 4719, 1989.

Chapitre III : Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques.

I) Introduction

Ce chapitre est centré sur la génération de second harmonique par des nanoparticules métalliques.

Afin d'approfondir la compréhension de la réponse des nanoparticules à l'aide des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité, nous allons réaliser des mesures HRS avec d'autres angles d'incidence par rapport à la détection. En plus de la configuration usuelle à 90°, nous avons la possibilité d'effectuer des mesures à 180° (en transmission) et 135° avec des polarisations d'excitation linéaires et elliptiques

Nous nous intéresserons ensuite à l'évolution de l'intensité du signal de second harmonique en présence de particules diffusantes dans une solution de nanoparticules d'argent de diamètre 80 nm.

II) Génération de second harmonique de nanoparticules d'or

Les premières expériences de diffusion hyper Rayleigh sur des nanoparticules métalliques datent de 1989 [1]. Depuis, ces nanoparticules ont été très largement étudiées [2]–[10] afin de déterminer leur hyperpolarisabilité, notamment en fonction de leur taille, leur forme ou leur morphologie. Dans ce cadre général, le montage expérimental que nous avons développé est très adapté à ces mesures par HRS. En effet, la dispersion des nanoparticules au sein d'une phase liquide permet de s'affranchir de la présence d'un substrat. Ce dernier brise en effet la centrosymétrie pour des nanoparticules sphériques par exemple, cas le plus couramment rencontré, et ne permet pas une mesure intrinsèque de l'hyperpolarisabilité des nanoparticules. Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur des mesures de sensibilité et reproductibilité afin de poursuivre le développement du montage expérimental. Dans une seconde partie, nous avons abordé un cas particulier consistant à plonger les nanoparticules métalliques dans une phase liquide fortement diffusante.

A) Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour les mesures de sensibilité et reproductibilité est basé sur le montage de diffusion Hyper Rayleigh en rétro-réflexion. La source lumineuse utilisée dans

ce dispositif expérimental est la même que décrit au Chapitre I. Le laser est envoyé à travers une lame demi-onde permettant le contrôle en polarisation du faisceau incident. Un filtre passe-bas est placé immédiatement après cette lame demi-onde afin de supprimer tout signal à la fréquence harmonique ne provenant pas de la cellule. Le faisceau laser à la fréquence fondamentale est ensuite envoyé à travers un miroir dichroïque qui laisse passer la fréquence fondamentale et réfléchit la fréquence harmonique lors de son retour. Le faisceau incident est focalisé, à l'aide d'un objectif de microscope (Olympus X10, NA=0.25), dans la cellule de détection. Cette cellule est en fait un puit appartenant à une plaque composée 96 puits identiques mais indépendants. Cette plaque est montée sur un système de translation permettant de placer le puits désiré au-dessus de l'objectif. Ce montage permet donc d'analyser 96 échantillons de manière répétée mais automatisée. Le signal généré est ensuite collecté en rétro-réflexion par l'objectif puis réfléchi par le dichroïque vers le système de détection. Un système d'analyse en polarisation, composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur adaptés à la longueur d'onde de 400 nm, peut être placé sur la ligne de détection afin de sélectionner un état de polarisation défini de l'onde harmonique diffusée. L'intensité à la fréquence harmonique est alors détectée à l'aide d'un tube photomultiplicateur (Perkin Elmer, MP 993 CL) placé à la sortie du spectromètre (Horiba Jobin-Yvon, iHR320).

B) Expérience et résultats

Afin de tester la sensibilité et la reproductibilité des résultats obtenus avec ce nouveau montage expérimental, nous avons effectué des acquisitions sur plusieurs tailles et concentrations de nanoparticules d'or. Les nanoparticules de 5, 20, 50, 100 nm de diamètre ont été étudiées tout en restant sur la seule forme sphérique. Pour chaque taille, cinq solutions de dilution différente ont ainsi été préparées. Les mesures ont été répétées deux fois pour chaque solution. La solution de solvant pur a aussi été effectuée en complément.

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur des nanoparticules d'or, y compris au sein de l'équipe. Ces travaux de référence ont permis de rapporter les valeurs de l'hyperpolarisabilité pour ces nanoparticules d'or [5], [6], [11]. Toutefois, l'ensemble de ces travaux ont utilisé comme valeur de référence l'hyperpolarisabilité de l'eau à $\beta_W=0.56\times10^{-30}$ esu [12]. Cette valeur ancienne est surévaluée, comme cela a été démontré dans des travaux ultérieurs de l'équipe. Nous présenterons donc nos résultats en utilisant cette ancienne valeur dans un premier temps, puis nous recalculerons et exposerons nos valeurs en utilisant la nouvelle référence de l'hyperpolarisabilité de l'eau à $\beta_W=0.087\times10^{-30}$ esu [13].

En utilisant la méthode de la référence interne décrite auparavant, on peut écrire :

$$\sqrt{<\beta^2{}_{NP}>} = \sqrt{b * <\beta^2_{Eau}> * N_{Eau}} \qquad \text{(III-1)}$$

où b est la pente de la droite obtenue par dilution des nanoparticules dans l'eau.

En prenant la valeur de l'hyperpolarisabilité à β_W=0.56x10^{-30} esu, nous obtenons le tableau suivant :

Diamètre (nm)	β référence x10^{-25}(esu)	β_{moyen} mesuré x10^{-25}(esu)
5	0.6	0.45
20	2.7	1.79
50	8	12.41
100	43	49.27

Table 1 : Comparaison de l'hyperpolarisabilité des nanoparticules d'or de différents diamètres avec les résultats publiés précédemment avec β_W=0.56x10^{-30} esu.

après avoir recalculé les valeurs d'hyperpolarisabilité suivantes pour ces nanoparticules avec la référence pour l'eau prise à β_W=0.087x10^{-30} esu sont obtenues.

Diamètre (nm)	β référence x10^{-26}(esu)	β_{moyen} mesuré x10^{-26} (esu)
5	0.9	0.7
20	4.2	2.8
50	12.4	19.3
100	66.8	76.5

Table 2 : Comparaison de l'hyperpolarisabilité des nanoparticules d'or de différents diamètres avec les résultats publiés précédemment avec β_W=0.087x10^{-30} esu.

Indépendamment de la référence, les valeurs obtenues lors de nos expériences sont en bon accord avec les valeurs de référence et mettent en évidence la robustesse du montage expérimental vis-à-vis de ces mesures (voir Figure 33).

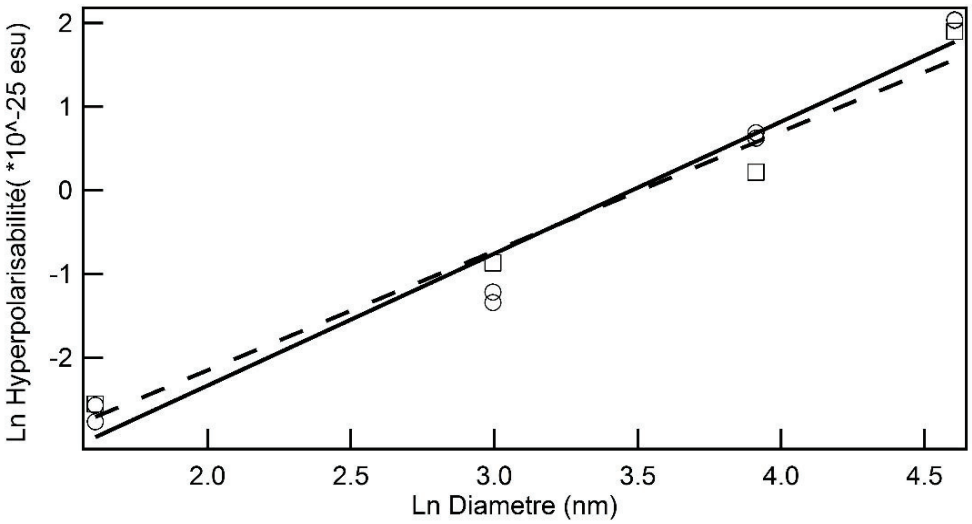


Figure 33 : Valeur de l'hyperpolarisabilité des nanoparticules d'or en fonction du diamètre. Sont représentées par des cercles les valeurs expérimentales, les carrés représentant les valeurs de référence. Ce graphe est en échelle Log pour montrer la dépendance de l'hyperpolarisabilité avec la taille des particules.

Néanmoins des améliorations doivent être apportées à ce montage expérimental. Nous devons en effet effectuer des mesures résolues en polarisation afin de mieux contraindre le modèle de la description de la réponse des nanoparticules métalliques. En particulier, nous observons bien sur la Figure 33 que l'hyperpolarisabilité des nanoparticules dépend linéairement du diamètre de la particule tant que la taille reste inférieure à 100 nm environ. La pente mesurée de 1.6±0.1 est légèrement inférieur à 2 ce qui indique une dépendance de l'hyperpolarisabilité avec l'aire de la surface de la nanoparticule. Cette dépendance signifie bien une réponse d'origine surfacique, en effet liée à la brisure de centrosymétrie. Toutefois, cette brisure est modeste, car la forme de ces nanoparticules est globalement proche d'une sphère. Néanmoins, une mesure résolue en polarisation permet de mieux contraindre le modèle et les différents termes de cette réponse surfacique. Bien entendu, comme décrits dans la littérature, aux plus grands diamètres, les effets retardés deviennent importants et imposent une dépendance avec le volume de la nanoparticule [6].

Cette nécessité de réaliser des mesures complètes résolues en polarisation nous a conduits à mettre en œuvre d'autres géométries que la seule géométrie à angle droit.

III) Configuration à plusieurs angles d'incidence

A) Théorie

Afin de pouvoir déterminer plus d'éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique, nous avons doté l'expérience de diffusion hyper Rayleigh de trois angles de collection différents. En

effet, en outre l'expérience utilisée précédemment, avec un angle entre le faisceau d'excitation et la collection de 90°, deux autres angles ont été ajoutés. Un premier, formant un angle de 180° (transmission) entre l'excitation et la collection, et un second formant un angle de 135°. Le premier n'est pas primordial par contre le second est essentiel pour cette étude. Ce dernier bras nécessite l'utilisation de cellules de mesure à géométrie triangulaire. En effet, une telle cellule permet d'avoir un angle de 135° entre la face d'entrée et de sortie. Le faisceau incident est donc en incidence normale par rapport à la paroi de la cellule. En sortie, la collection se fait alors également sur une face plane.

$$\mathrm{I}_{\mathrm{HRS}}^{\Gamma} = a^{\Gamma}\cos^4\gamma + b^{\Gamma}\cos^2\gamma\,\sin^2\gamma + c^{\Gamma}\sin^4\gamma \qquad \text{(III-2)}$$

On rappelle que la théorie HRS à 90° donne pour un analyseur en position V une intensité collectée :

$$\begin{aligned}\mathrm{I}_{\mathrm{HRS}}^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\big(&\langle\beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XXX}}^{*}\rangle\cos^4\gamma \\ &+ \langle 4\,\beta_{\mathrm{L,XXY}}\beta_{\mathrm{L,XXY}}^{*} + 2\,\beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XYY}}^{*}\,\cos 2\delta\rangle\cos^2\gamma\,\sin^2\gamma \\ &+ \langle\beta_{\mathrm{L,XYY}}\beta_{\mathrm{L,XYY}}^{*}\rangle\sin^4\gamma\,\big)\end{aligned} \qquad \text{(III-3)}$$

Pour un analyseur en H, l'intensité collectée vaut :

$$\begin{aligned}\mathrm{I}_{\mathrm{HRS}}^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\big(&\langle\beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,ZXX}}^{*}\rangle\cos^4\gamma \\ &+ \langle 4\,\beta_{\mathrm{L,ZXY}}\beta_{\mathrm{L,ZXY}}^{*} + 2\,\beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,ZYY}}^{*}\,\cos 2\delta\rangle\cos^2\gamma\,\sin^2\gamma \\ &+ \langle\beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,ZYY}}^{*}\rangle\sin^4\gamma\,\big)\end{aligned} \qquad \text{(III-4)}$$

Les coefficients pour un analyseur en V sont donc :

$$a^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle\beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XXX}}^{*}\rangle \qquad \text{(III-5)}$$

$$b^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\langle 4\,\beta_{L,XXY}\beta_{L,XXY}^{*} + 2\,\beta_{L,XXX}\beta_{L,XYY}^{*}\cos 2\delta\rangle \qquad \text{(III-6)}$$

$$c^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle\beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle \qquad \text{(III-7)}$$

Les coefficients pour un analyseur en H sont :

$$a^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,ZXX}}^{*}\rangle \qquad \text{(III-8)}$$

$$b^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle 4\,\beta_{\mathrm{L,ZXY}}\beta_{\mathrm{L,ZXY}}^{*} + 2\,\beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,ZYY}}^{*}\cos 2\delta\rangle \qquad \text{(III-9)}$$

$$c^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,ZYY}}^{*}\rangle \qquad \text{(III-10)}$$

On peut réécrire cette théorie dans le cas d'un angle de 180° entre le faisceau incident et le détecteur. On obtient alors pour un analyseur en V, l'intensité collectée vaut :

$$\begin{aligned} \mathrm{I}_{\mathrm{HRS}}^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\big(&\langle \beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XXX}}^{*}\rangle\cos^{4}\gamma \\ &+ \langle 4\,\beta_{\mathrm{L,XXY}}\beta_{\mathrm{L,XXY}}^{*} + 2\,\beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XYY}}^{*}\,\cos 2\delta\rangle\cos^{2}\gamma\,\sin^{2}\gamma \\ &+ \langle \beta_{\mathrm{L,XYY}}\beta_{\mathrm{L,XYY}}^{*}\rangle\sin^{4}\gamma\,\big) \end{aligned} \qquad \text{(III-11)}$$

Pour un analyseur en V, l'intensité collectée vaut :

$$\begin{aligned} \mathrm{I}_{\mathrm{HRS}}^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\big(&\langle \beta_{\mathrm{L,YXX}}\beta_{\mathrm{L,YXX}}^{*}\rangle\cos^{4}\gamma \\ &+ \langle 4\,\beta_{\mathrm{L,YXY}}\beta_{\mathrm{L,YXY}}^{*} + 2\,\beta_{\mathrm{L,YXX}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\,\cos 2\delta\rangle\cos^{2}\gamma\,\sin^{2}\gamma \\ &+ \langle \beta_{\mathrm{L,YYY}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\rangle\sin^{4}\gamma\,\big) \end{aligned} \qquad \text{(III-12)}$$

Les coefficients pour un analyseur en V sont :

$$a^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XXX}}^{*}\rangle \qquad \text{(III-13)}$$

$$b^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\langle 4\,\beta_{L,XXY}\beta_{L,XXY}^{*} + 2\,\beta_{L,XXX}\beta_{L,XYY}^{*}\cos 2\delta\rangle \qquad \text{(III-14)}$$

$$c^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle \qquad \text{(III-15)}$$

Les coefficients pour un analyseur en H sont :

$$a^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{\mathrm{L,YXX}}\beta_{\mathrm{L,YXX}}^{*}\rangle \tag{III-16}$$

$$b^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle 4\,\beta_{\mathrm{L,YXY}}\beta_{\mathrm{L,YXY}}^{*} + 2\,\beta_{\mathrm{L,YXX}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\cos 2\delta\rangle \tag{III-17}$$

$$c^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{\mathrm{L,YYY}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\rangle \tag{III-18}$$

Enfin, pour un angle de 135° entre le faisceau incident et la détection, on obtient pour un analyseur en V, l'intensité collectée suivante :

$$\begin{aligned}\mathrm{I}_{\mathrm{HRS}}^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\big(&\langle \beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XXX}}^{*}\rangle\cos^{4}\gamma \\ &+ \langle 4\,\beta_{\mathrm{L,XXY}}\beta_{\mathrm{L,XXY}}^{*} + 2\,\beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XYY}}^{*}\,\cos 2\delta\rangle\cos^{2}\gamma\,\sin^{2}\gamma \\ &+ \langle \beta_{\mathrm{L,XYY}}\beta_{\mathrm{L,XYY}}^{*}\rangle\sin^{4}\gamma\,\big)\end{aligned} \tag{III-19}$$

Pour un analyseur en H, l'intensité collectée est :

$$\begin{aligned}&\mathrm{I}_{\mathrm{HRS}}^{\mathrm{H}} \\ &= \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\Bigg(\Bigg[\frac{1}{4}\langle \beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,ZXX}}^{*}\rangle + \frac{1}{4}\langle \beta_{\mathrm{L,YXX}}\beta_{\mathrm{L,YXX}}^{*}\rangle \\ &\qquad + \frac{1}{2}\langle \beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,YXX}}^{*}\rangle\Bigg]\cos^{4}\gamma \\ &+ \Bigg[\frac{1}{2}\langle 2\beta_{\mathrm{L,ZXY}}\beta_{\mathrm{L,ZXY}}^{*} + \beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,ZXX}}^{*}\cos 2\delta\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\langle 2\beta_{\mathrm{L,YXY}}\beta_{\mathrm{L,YXY}}^{*} + \beta_{\mathrm{L,YXX}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\cos 2\delta\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\langle 4\beta_{\mathrm{L,ZXY}}\beta_{\mathrm{L,YXY}}^{*} + \big(\beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*} + \beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,YXX}}^{*}\big)\cos 2\delta\rangle\Bigg]\cos^{2}\gamma\,\sin^{2}\gamma \\ &+ \Bigg[\frac{1}{4}\langle \beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,ZYY}}^{*}\rangle + \frac{1}{4}\langle \beta_{\mathrm{L,YYY}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\rangle + \frac{1}{2}\langle \beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\rangle\Bigg]\sin^{4}\gamma\,\Bigg)\times\frac{\sqrt{2}}{2}\end{aligned} \tag{III-20}$$

Les coefficients pour un analyseur en V sont donc :

$$a^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle \beta_{\mathrm{L,XXX}}\beta_{\mathrm{L,XXX}}^{*}\rangle \tag{III-21}$$

$$b^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\langle 4\,\beta_{L,XXY}\beta_{L,XXY}^{*} + 2\,\beta_{L,XXX}\beta_{L,XYY}^{*}\cos 2\delta\rangle \qquad \text{(III-22)}$$

$$c^{\mathrm{V}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\langle\beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle \qquad \text{(III-23)}$$

Les coefficients pour un analyseur en H sont :

$$a^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\left[\frac{1}{4}\langle\beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,ZXX}}^{*}\rangle + \frac{1}{4}\langle\beta_{\mathrm{L,YXX}}\beta_{\mathrm{L,YXX}}^{*}\rangle + \frac{1}{2}\langle\beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,YXX}}^{*}\rangle\right]\frac{\sqrt{2}}{2} \qquad \text{(III-24)}$$

$$\begin{aligned} b^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\Big[&\frac{1}{2}\langle 2\beta_{\mathrm{L,ZXY}}\beta_{\mathrm{L,ZXY}}^{*} + \beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,ZXX}}^{*}\cos 2\delta\rangle \\ &+\frac{1}{2}\langle 2\beta_{\mathrm{L,YXY}}\beta_{\mathrm{L,YXY}}^{*} + \beta_{\mathrm{L,YXX}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\cos 2\delta\rangle \\ &+\frac{1}{2}\langle 4\beta_{\mathrm{L,ZXY}}\beta_{\mathrm{L,YXY}}^{*} + \left(\beta_{\mathrm{L,ZXX}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*} + \beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,YXX}}^{*}\right)\cos 2\delta\rangle\Big] \times \frac{\sqrt{2}}{2} \end{aligned} \qquad \text{(III-25)}$$

$$c^{\mathrm{H}} = \mathrm{G\,N\,I}_{\omega}^{2}\,\left[\frac{1}{4}\langle\beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,ZYY}}^{*}\rangle + \frac{1}{4}\langle\beta_{\mathrm{L,YYY}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\rangle + \frac{1}{2}\langle\beta_{\mathrm{L,ZYY}}\beta_{\mathrm{L,YYY}}^{*}\rangle\right]\frac{\sqrt{2}}{2} \qquad \text{(III-26)}$$

B) Application expérimentale

Afin de tester chacune de ces configurations expérimentales, nous avons décidé de choisir des systèmes bien connus, à savoir la molécule de DiA dispersée dans le chloroforme, l'eau pure et les nanoparticules d'or de différents diamètres. Sur chacun de ces systèmes, des mesures de polarisation V et H sont effectuées à 0°, 180° et 135° avec une polarisation d'entrée rectiligne et elliptique.

Le passage du composé DiA aux nanoparticules en passant par l'eau pure permet d'observer les contributions des éléments supplémentaires dans la configuration géométrique à 135°. Cette configuration est en effet un peu particulière, car elle mélange les polarisations à la différence des deux autres qui sont des cas particuliers. Pour le DiA, en première approximation, le seul élément dominant de l'hyperpolarisabilité moléculaire est l'élément β_{zzz} alors que l'élément β_{zxx} est beaucoup plus faible. Pour l'eau, plusieurs éléments sont attendus en raison de sa géométrie alors que dans le cas des nanoparticules d'or de 5 et 100 nm, nous nous attacherons aux effets quadrupolaires.

1) Le DiA

Le DiA est dispersé dans le Chloroforme. En effet, le DiA est insoluble dans l'eau en raison de ses deux longues chaines alkyl. Le premier graphe, 90° Polar V et H rectiligne, la réponse présentée sur la Figure 34 en représentation polaire est conforme à la réponse attendue. Le rapport de dépolarisation approche 0.2 et nous observons que l'intensité en configuration vH est égale à l'intensité hH (ici, v ou h représente la polarisation à la fréquence fondamentale et V ou H la polarisation à la fréquence harmonique). De même, à 180°, c'est-à-dire en transmission, on observe bien les deux graphes polaires croisés en polarisation V et H à la fréquence harmonique. Pour les autres graphes, la théorie est en cours de développement et permettra de construire tous les invariants qu'il est possible de déterminer.

En particulier, six invariants sont disponibles à la détermination et une analyse poussée en symétrie sphérique peut être utile.

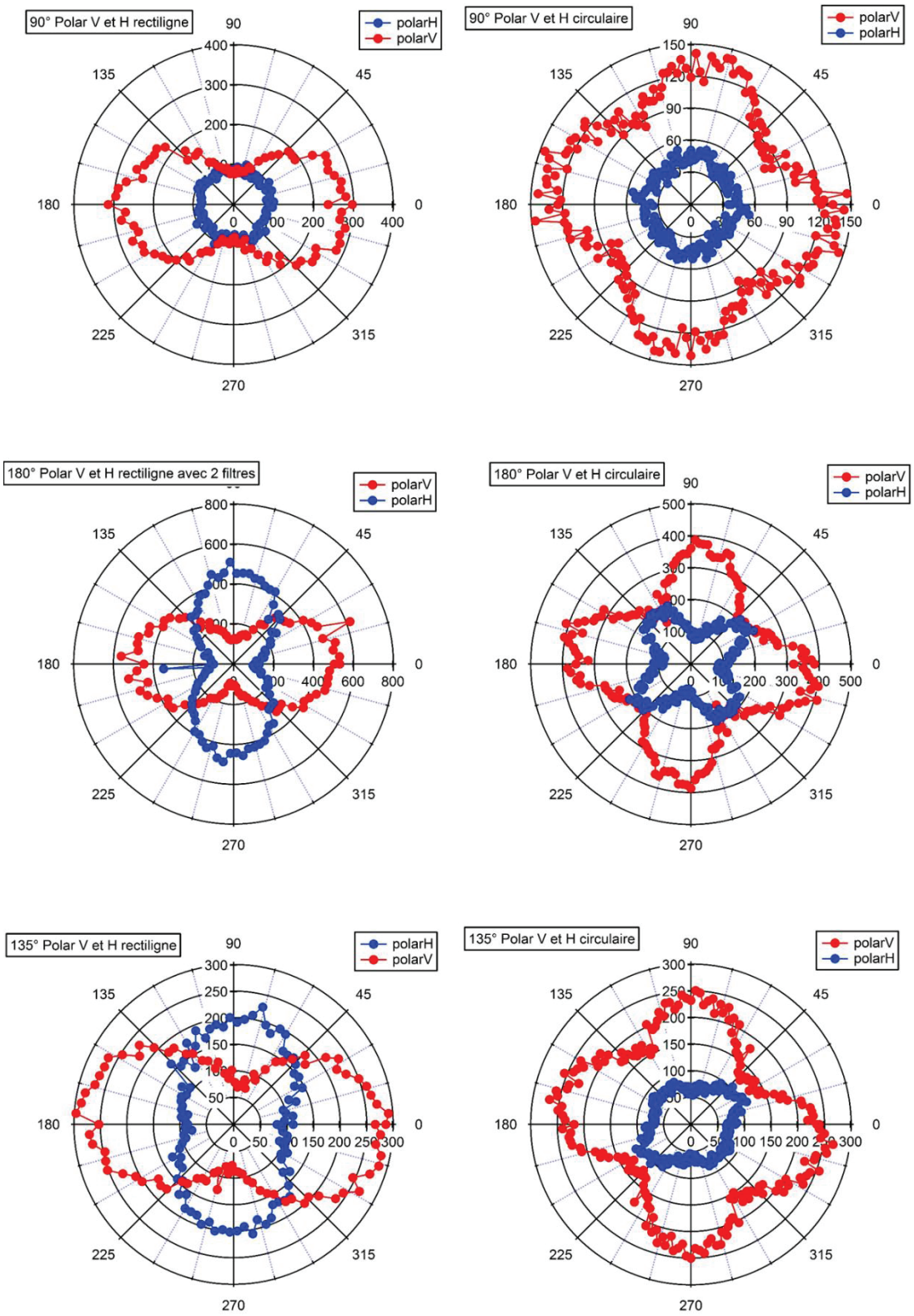


Figure 34 : Graphe polaire du DiA en configuration d'analyse V (en rouge) et H (en bleu), pour les configurations à 90° (première ligne), 180° (deuxième ligne) et 135° (troisième ligne), pour des polarisations incidentes rectiligne (première colonne) et circulaire (deuxième colonne).

2) Eau

Pour l'eau pure (Figure 35), le premier graphe, 90° Polar V et H rectiligne, montre une réponse en représentation polaire conforme à la réponse attendue et déjà obtenue dans des travaux antérieurs. À 180°, on observe à nouveau deux graphes polaires croisés en polarisation V et H à la fréquence harmonique.

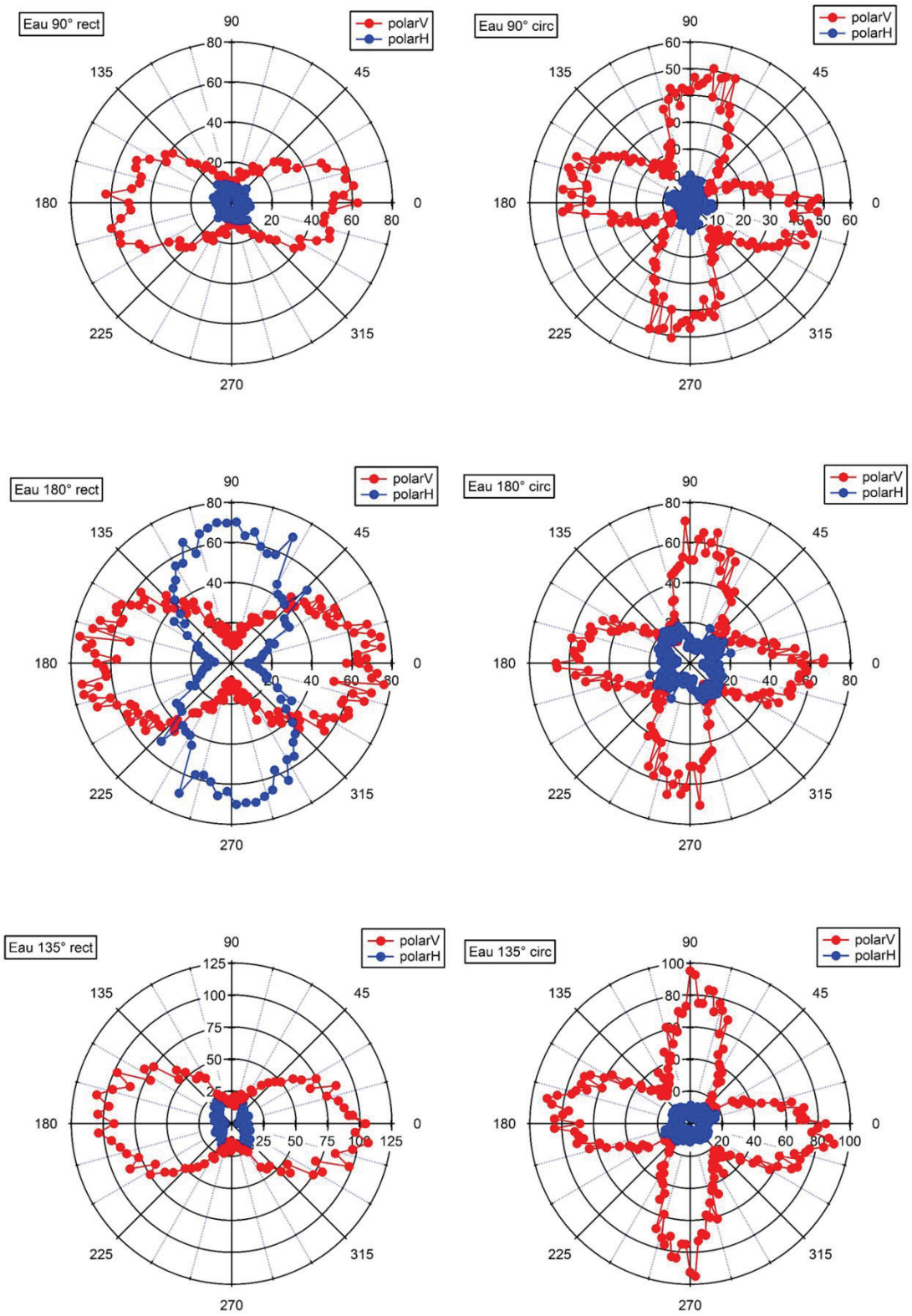


Figure 35 : Graphe polaire de l'eau en configuration d'analyse V (en rouge) et H (en bleu), pour les configurations à 90° (première ligne), 180° (deuxième ligne) et 135° (troisième ligne), pour des polarisations incidentes rectiligne (première colonne) et circulaire (deuxième colonne).

3) Nanoparticules d'or

Pour les nanoparticules métalliques d'or, nous nous intéressons à la contribution quadrupolaire. Celle-ci est absente pour les nanoparticules de diamètre 5 nm (Figure 36). Dans ce cas, la réponse HRS correspond à celle d'un composé moléculaire dont les graphes déterminent les symétries et les éléments dominants. Le premier graphe, 90° Polar V et H rectiligne, montre ainsi une réponse en représentation polaire conforme à une réponse moléculaire comme celle du DiA ou de l'eau. À 180°, on observe à nouveau les deux graphes polaires croisés en polarisation V et H à la fréquence harmonique. Par contre, pour les nanoparticules d'or de diamètre 100 nm (Figure 37), on observe bien dans le graphe 90° Polar V et H rectiligne le quadrupôle sur la polarisation V. Cette contribution n'apparaît pas sur les graphes en transmission comme il a déjà été montré par le passé. Là encore, une analyse fine permettra de déterminer tous les invariants et de contraindre au mieux les modèles de réponse pour ces nano-objets.

(a) 5 nm

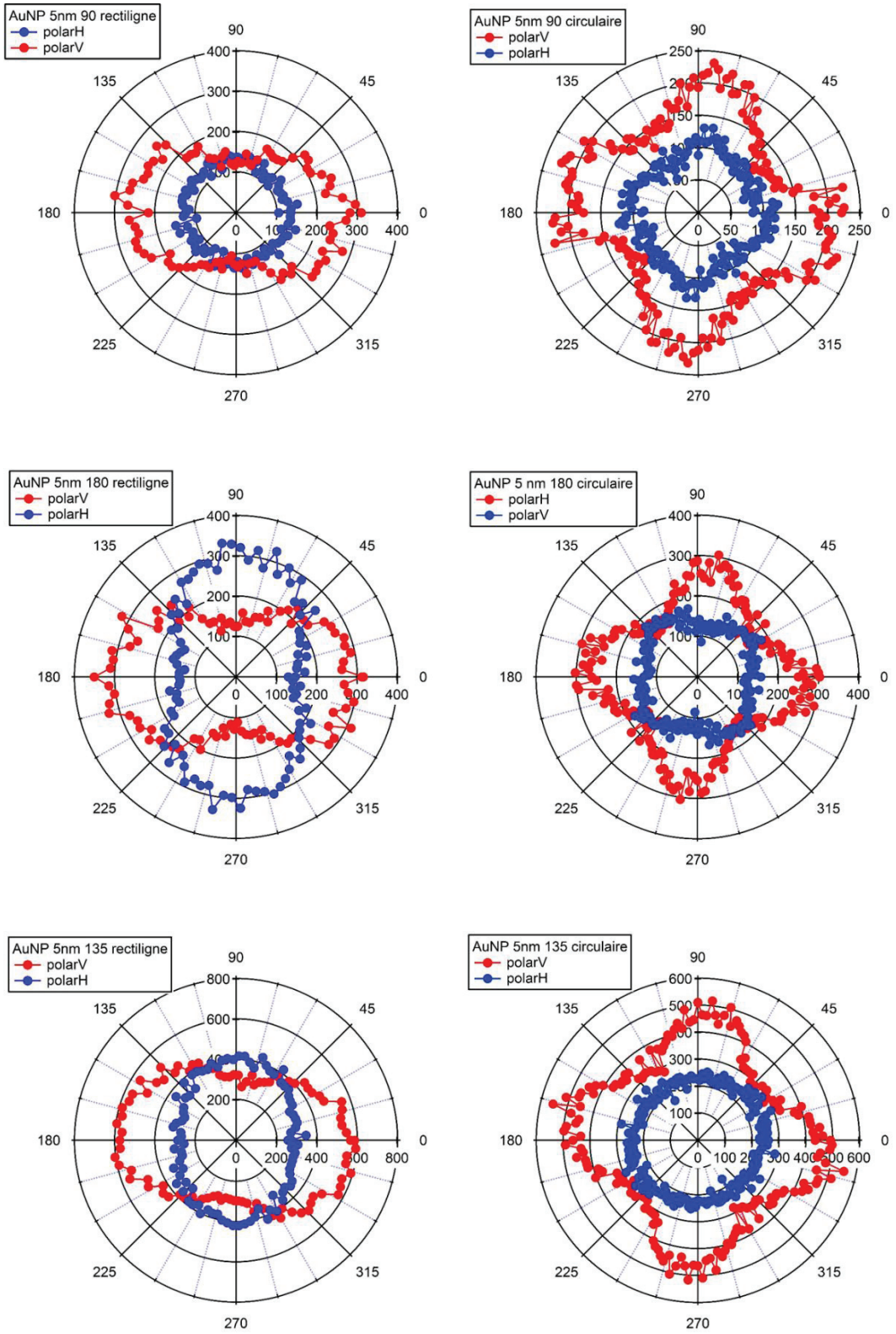


Figure 36 : Graphe polaire de nanoparticules d'or de 5nm de diamètre en configuration d'analyse V (en rouge) et H (en bleu), pour les configurations à 90° (première ligne), 180° (deuxième ligne) et 135° (troisième ligne), pour des polarisations incidentes rectiligne (première colonne) et circulaire (deuxième colonne).

(b) 100 nm

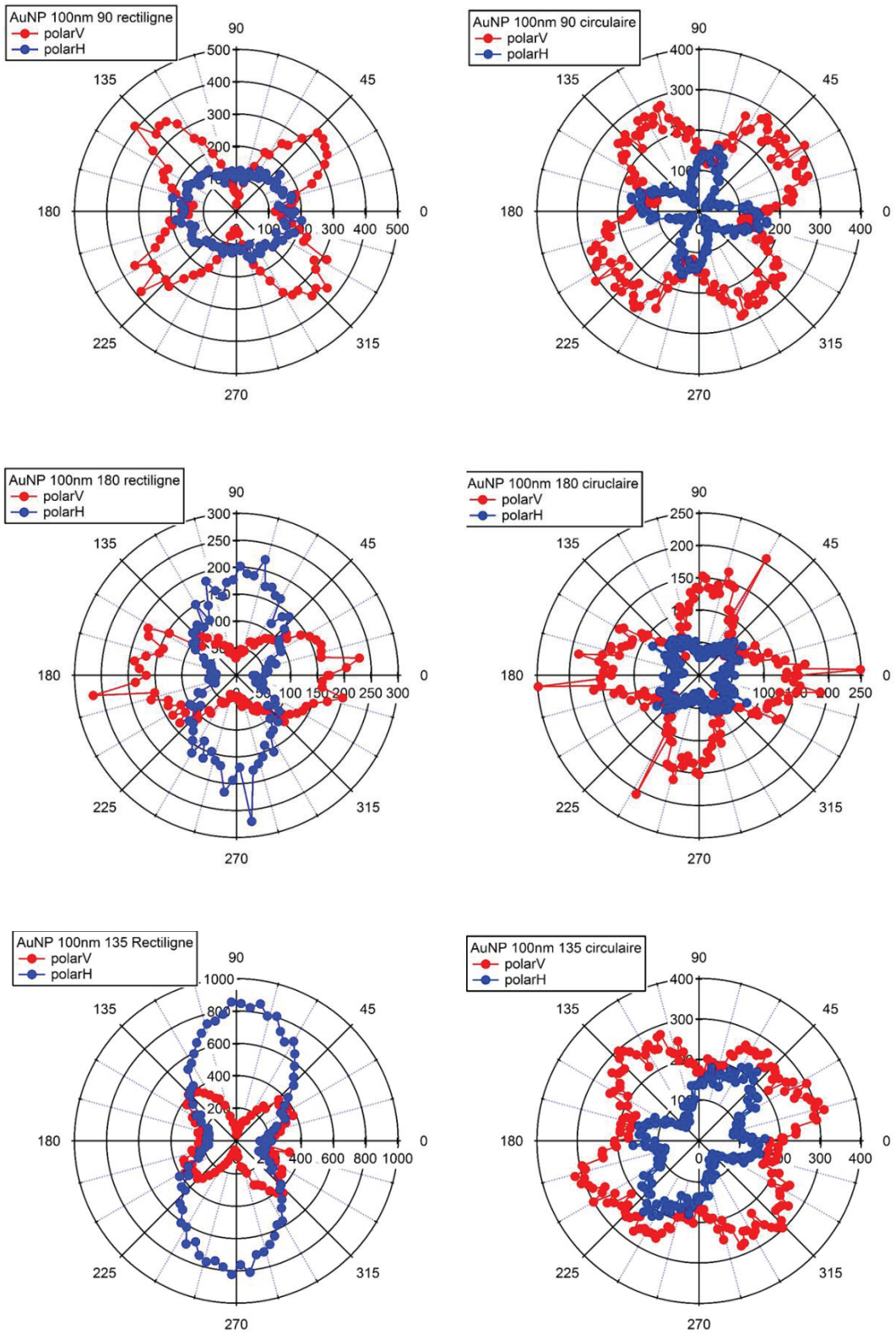


Figure 37 : Graphe polaire de nanoparticules d'or de 100nm de diamètre en configuration d'analyse V (en rouge) et H (en bleu), pour les configurations à 90° (première ligne), 180° (deuxième ligne) et 135° (troisième ligne), pour des polarisations incidentes rectiligne (première colonne) et circulaire (deuxième colonne).

IV) Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques en milieux diffusant

A) Introduction

Au cours de ces dernières années, le comportement des processus élémentaires de l'interaction lumière - matière dans les milieux désordonnés a suscité l'intérêt de nombreux groupes de recherche à travers le monde. En effet, la compréhension complète de ces processus élémentaires est essentielle si l'on souhaite développer des applications dans ces milieux. Or celles-ci sont nombreuses, en particulier en biophotonique où la propagation de la lumière dans les tissus biologiques est considérablement gênée, voire supprimée en raison de la forte diffusion de la lumière. Afin d'espérer réaliser des images riches d'informations dans ces milieux dans le domaine optique, une étude de ces processus est donc nécessaire. La maîtrise de ces processus peut cependant ouvrir de nouvelles perspectives. Ainsi, la réalisation de lasers aléatoires bénéficie de ces progrès, ces lasers à très courte longueur de cohérence permettant de supprimer en grande partie le speckle des images [14], [15]. Les processus non linéaires bénéficient aussi de ces avantages lorsqu'ils sont réalisés dans un milieu aléatoire [16]. En effet, la forte diffusion des ondes dans ces milieux permet de s'affranchir de l'accord de phase qui impose par exemple une direction privilégiée d'émission dans le cas de la conversion de fréquence dans les milieux non diffusants [17], [18]. D'autres phénomènes très caractéristiques ont aussi été identifiés dans le régime non linéaire, comme la rétrodiffusion cohérente bien qu'aucune application n'ait été proposée encore [19], [20]. Parmi tous les phénomènes non linéaires, l'un des plus simples est la génération de second harmonique. Le processus de SHG est obtenu de manière efficace dans les milieux non centrosymétriques, c'est-à-dire ne possédant pas de centre d'inversion. Dans ce cas, de manière théorique, pour une onde plane l'efficacité de conversion peut atteindre 100 % lorsque l'accord de phase est obtenu. En pratique, cette efficacité atteint généralement autour de 80 % ce qui est déjà remarquable. Ces conditions sont obtenues sans grande difficulté dans les cristaux anisotropes pour lesquels la dispersion normale de l'indice de réfraction peut être compensée par la biréfringence. L'accord de phase est donc réalisé pour une direction de propagation de l'onde fondamentale bien choisie par rapport à la structure cristalline du cristal. D'autres moyens pour obtenir une forte intensité SHG ont été proposés toutefois afin d'obtenir une efficacité de conversion optimale. Le processus SHG est ainsi réalisé à l'intérieur d'une cavité, appelé résonateur [21]. Cette méthode très efficace est connue sous le nom de SHG intra-cavité et permet de réaliser ce doublage de fréquence avec des lasers continus par exemple. Une application bien connue de cette proposition est le laser pointeur vert. Dès que l'accord de phase n'est plus réalisé, l'efficacité

de conversion chute de manière dramatique. Si le principe du résonateur permet de compenser une efficacité faible, une proposition a été faite à l'aide des milieux aléatoires. En effet, dans un milieu aléatoire ou désordonné constitué par une assemblée de cristallites dont l'orientation relative du réseau cristallin est aléatoire, l'accord de phase est ainsi perdu. Toutefois, chacune des cristallites agit comme un résonateur d'orientation aléatoire dès que la lumière est piégée pendant un temps suffisant [22]. L'utilisation des milieux aléatoires permet ainsi une efficacité certes moindre, mais très largement utilisable pour des applications. Cet affranchissement de l'accord de phase se fait néanmoins au détriment de la directionalité de l'onde harmonique qui est alors diffusée dans toutes les directions de l'espace. Un tel exemple expérimental est constitué par un milieu non linéaire formé de domaines ferroélectriques désordonnés [23]. La perte de l'accord de phase, qui est usuellement réalisé pour une longueur d'onde bien définie, devient toutefois un avantage précieux. En effet, le système n'est plus tributaire d'une longueur d'onde de fonctionnement. Un tel milieu non linéaire avec une structure en domaines aléatoires a été proposé récemment à l'aide d'un cristal non polarisé de Niobate de Strontium et Barium. Il a ainsi été montré que l'impulsion d'un laser femtoseconde large bande pouvait alors être doublée dans ce milieu avec une très bonne efficacité [24].

La théorie du processus SHG dans les milieux aléatoires a été proposée par le passé en se basant sur les propriétés linéaires et non linéaires des milieux aléatoires dans le but de décrire les résultats expérimentaux alors disponibles [25]. Il existe essentiellement trois modèles pour décrire l'essentiel des résultats expérimentaux actuels. Le premier modèle, dit du milieu non linéaire homogène, considère une polarisation non linéaire homogène qui n'est pas modifiée par la présence des éléments diffusants ponctuels distribués spatialement et de manière aléatoire dans le milieu[18]. Dans l'approximation des ondes planes, l'efficacité SHG ne dépend pas des propriétés de diffusion linéaire du milieu sous fortes conditions de diffusion. En effet, l'accord de phase est toujours réalisé, car il existe toujours un choix approprié des angles entre les deux vecteurs d'onde fondamental et harmonique parmi tous les vecteurs d'onde disponibles en raison de la diffusion. En régime de diffusion faible par contre, pour un milieu à dispersion normale, c'est-à-dire tel que l'indice de réfraction est une fonction monotone croissante de la fréquence, l'efficacité de conversion s'annule, car il est impossible de réaliser l'accord de phase quel que soit la direction des deux vecteurs d'onde des photons de fréquence fondamentale. Le second modèle est celui du milieu non linéaire sous forme de poudre [18]. Ce modèle décrit les résultats qui ont été obtenus pour des susceptibilités quadratiques aléatoires ainsi que des propriétés optiques linéaires d'un milieu aléatoire. Dans ce cas, l'intensité SHG varie avec la taille des grains constituant la poudre et avec le libre parcours moyen des photons à la fréquence

fondamentale dans le milieu. Ce modèle décrit en particulier la méthode de Kurz et Perry permettant la mesure de la susceptibilité quadratique des matériaux en s'affranchissant des problèmes d'accord de phase. Enfin, le dernier modèle disponible dans la littérature décrit les solutions colloïdales denses pour lesquels une phase liquide contient des éléments diffusant qui sont aussi des sources de non linéarité. L'intensité SHG varie alors avec la longueur de l'échantillon et la densité volumique de particules colloïdales [26]. Ainsi, ces modèles permettent de décrire les travaux réalisés jusqu'à présent [27]–[29].

Toutefois, certains éléments critiques des expériences ne sont pas correctement pris en compte par ces différents modèles ni discutés dans les différentes expériences. Ainsi, ni l'extension transverse finie du faisceau laser ni son profil d'intensité transverse ne sont vraiment pris en compte. De même, il peut être intéressant de séparer de manière totalement indépendante les propriétés de diffusion linéaire du milieu et ses propriétés non linéaires, en particulier dans le cas des solutions colloïdales. Ainsi, il est possible d'ajuster séparément le libre parcours moyen ainsi que l'efficacité non linéaire du milieu. Une telle séparation peut être obtenue de manière très simple dans les solutions colloïdales. Les propriétés linéaires de diffusion sont ainsi contrôlées par la concentration de nanosphères de latex dont on peut négliger les propriétés optiques non linéaires. De même, les propriétés optiques non linéaires peuvent être contrôlées par la concentration en nanoparticules métalliques, par exemple d'or ou d'argent. Aux concentrations suffisamment faibles, la diffusion linéaire par ces nanoparticules métalliques peut être négligée devant celle des nanosphères de latex. De plus, la taille des nanoparticules métalliques permet aussi de contrôler l'efficacité non linéaire de la solution à concentration fixe en nanoparticules métalliques. Il est alors important de souligner que le problème du processus SHG obtenu dans une solution liquide de nanoparticules métalliques en absence de diffusion linéaire est maintenant bien compris et constitue donc une configuration initiale adaptée. L'intensité SHG varie ainsi linéairement avec la concentration en nanoparticules métalliques ainsi qu'avec la section efficace par nanoparticules égale au carré de l'hyperpolarisabilité quadratique des nanoparticules.

B) Méthode expérimentale

La mesure de l'intensité SHG diffusée par une solution colloïdale est basée sur le montage expérimental classique, dit de diffusion Hyper Rayleigh décrit précédemment (Voir Chapitres I-II). Des mesures d'absorbance UV-Visible complémentaires aux fréquences fondamentale et harmonique utilisées ont notamment été effectuées à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible compact standard. Les échantillons étudiés ont été constitués par un mélange de solution

aqueuse d'eau pure (Millipore, résistivité 18.5 MΩ), de nanoparticules d'argent de 80 nm de diamètre (British Biocell Inc, Royaume-Uni, diamètre moyen 80 nm, déviation standard 7 nm) et de nanosphères de latex d'un diamètre de 200 nm (ThermoScientific, États Unis, diamètre moyen 203 nm, déviation standard 5 nm). La concentration de la solution aqueuse de nanoparticules d'argent a été ajustée afin d'obtenir un maximum d'intensité SHG pour un minimum d'absorbance linéaire. Ainsi une concentration de $7x10^{10}$ particules/cm^3 a été choisie. La valeur de l'absorbance est alors de 0.2 à 400 nm, la fréquence harmonique, et est négligeable à 800 nm, la fréquence fondamentale. La concentration en nanosphères de latex a alors été variée entre 0 et $3.25x10^8$ particules/cm^3 par ajout successif de petits volumes de solution aqueuse de nanosphères de latex contenant $2.5x10^9$ particules/cm^3 dans un volume de 1 mL de solution aqueuse de nanoparticules d'argent. Ce processus induit une faible décroissance de la concentration en nanoparticules d'argent dans la solution. Cette variation est prise en compte par correction de l'intensité SHG diffusée puisque la dépendance linéaire est bien établie pour l'ensemble des données présentées ci-après.

Nous avons dans un premier temps étudié les propriétés de diffusion linéaire des différents échantillons afin de déterminer le libre parcours moyen des photons à la fréquence fondamentale $l^{(\omega)}$ et à la fréquence harmonique $l^{(2\omega)}$.

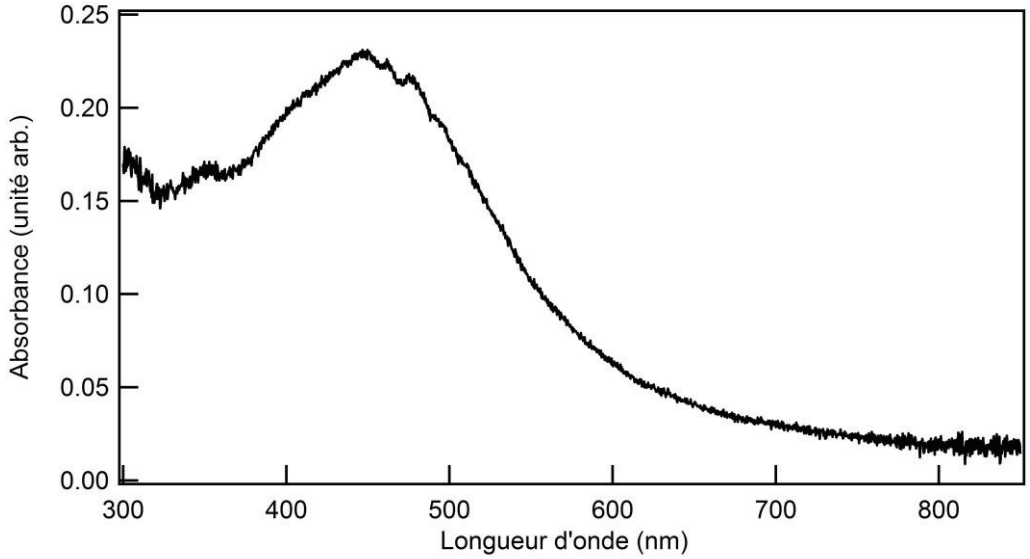


Figure 38 : Spectre d'absorbance UV-visible d'une solution aqueuse de nanoparticules d'argent de diamètre 80 nm et de concentration $7x10^{10}$ cm^{-3}.

La Figure 38 décrit l'un de ces spectres d'extinction obtenus pour une solution aqueuse pure de nanosphères d'argent de 80 nm de diamètre. On observe nettement la résonance de plasmon de surface vers 450 nm associée à l'excitation collective des électrons de conduction des

nanoparticules d'argent. Cette résonance est assez large en raison de la taille et la distribution de taille des nanoparticules. La largeur de cette distribution est typiquement de 10 %. Des spectres d'extinction ont ensuite été réalisés pour différents ajouts de nanosphères de latex. Étant donné que les nanosphères de latex n'absorbent pas, la section efficace d'extinction pour ces nanosphères est supposée égale à la section efficace de diffusion.

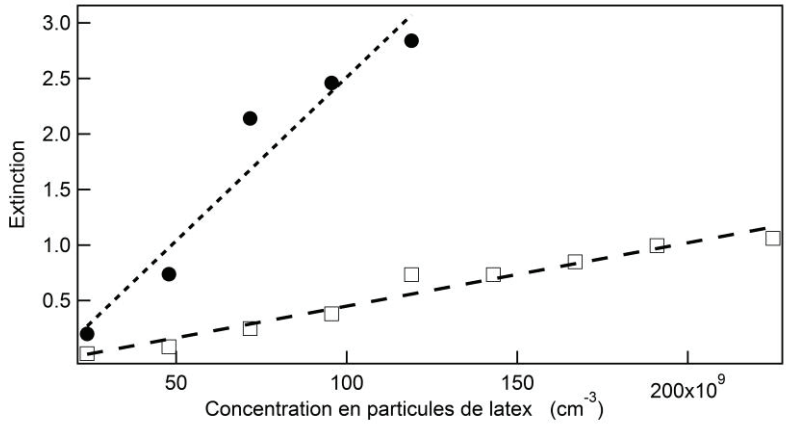


Figure 39 : Extinction des solutions aqueuses de nanoparticules d'argent pour différentes concentrations en nanosphères de latex aux longueurs d'onde de 800 nm (carrés évidés) et 400 nm (cercles pleins). Les droites pointillées sont des ajustements linéaires.

La Figure 39 représente l'extinction à la fréquence fondamentale ainsi qu'à la fréquence harmonique des solutions aqueuses de nanoparticules d'argent en fonction de la concentration en nanosphères de latex. On observe ainsi distinctement un comportement linéaire, par ailleurs attendu dans le cas de la diffusion linéaire, permettant de définir les valeurs des sections efficaces de diffusion linéaire à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique. On obtient respectivement $\sigma^{(\omega)} = 1.1 \times 10^{-11}$ cm^2 et $\sigma^{(2\omega)} = 5.9 \times 10^{-11}$ cm^2 aux deux fréquences fondamentale et harmonique. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par calcul de section efficace selon la théorie de la diffusion de Mie pour des nanosphères de latex. Du fait d'une section efficace plus élevée à 400 nm, les valeurs d'extinction ne peuvent être obtenues que dans une gamme de plus faibles concentrations en nanosphères de latex. À partir de ces résultats, le libre parcours moyen l^{ω} à la longueur d'onde fondamentale et $l^{2\omega}$ à la longueur d'onde harmonique sont déduits en fonction de la concentration en nanosphères de latex dans la solution, voir Figure 40. Ces valeurs de libre parcours moyen sont à comparer à la distance parcourue par les photons en régime balistique dans la cellule. Les cellules utilisées ont une section carrée et un chemin optique d'une paroi à l'autre d'une longueur de 0.5 cm. Toutefois, le faisceau incident à la fréquence fondamentale est focalisé au centre de la cellule, c'est-à-dire à une distance de 0.25 cm de la face d'entrée de la cellule. La distance balistique

parcourue à la fréquence fondamentale est donc de 0.25 cm. La section géométrique de la cellule étant carrée, la distance balistique à la fréquence harmonique est identique du point focal à la face de sortie de la cellule. La condition $l^{(\omega)}$, $l^{(2\omega)}<$ L où L est la longueur du chemin balistique dans la cellule n'est obtenue que pour les photons harmoniques et dans le cas où la concentration en nanosphères de latex est supérieure à la valeur seuil critique de $c_{crit}^{(2\omega)} = 68 \times 10^9$particules/cm^3.

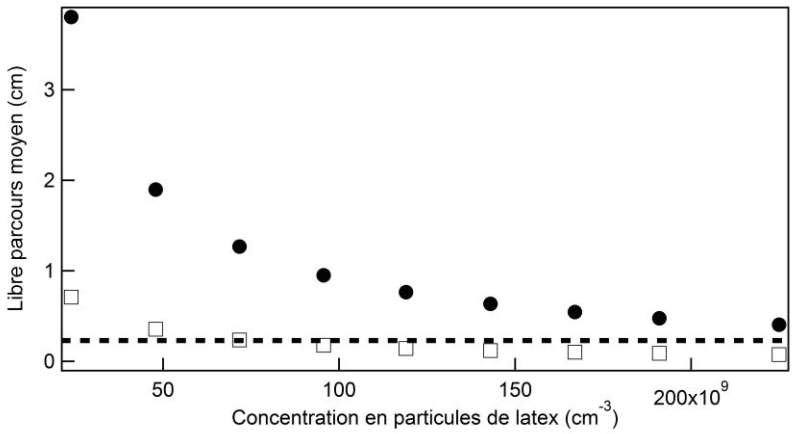


Figure 40 : Libre parcours moyen des photons aux fréquences fondamentale (cercles pleins) et harmonique (carrés évidés) dans la cellule en fonction de la concentration des nanoparticules de latex. La ligne horizontale en pointillés noirs correspond au chemin balistique dans la cellule.

L'intensité SHG diffusée a alors été mesurée à la longueur d'onde harmonique, c'est-à-dire 400 nm, en fonction de la concentration en nanosphères de latex, voir Figure 41. Ces intensités sont déterminées à partir de l'ajustement gaussien d'un spectre en longueur d'onde autour de 400 nm. Une telle opération est essentielle pour correctement déterminer l'intensité non linéaire diffusée sans contribution non souhaitée d'un fond de luminescence large bande. Cette procédure d'ajustement est de plus nécessaire lors des acquisitions à forte concentration en nanosphères de latex afin de bien s'assurer qu'une intensité SHG diffusée est bien détectée. Aux faibles concentrations de nanosphères de latex, l'intensité SHG mesurée décroit de manière exponentielle avec un taux de décroissance $c_{decroissance}^{(2\omega)} = 8.3 \times 10^{10}$ particules/cm^3, valeur obtenue par un ajustement exponentiel sur les cinq premières concentrations en nanoparticules de latex. Cette décroissance est principalement due à la perte des photons balistiques, aux fréquences fondamentale et harmonique, dans la cellule. Par photons balistiques, on entend ici les photons se propageant en ligne droite, à la fréquence fondamentale, de la face d'entrée de la cellule directement au point focal, et à la fréquence harmonique, directement du point focal, où la conversion de fréquence SHG est effectuée, à la face de sortie de la cellule. Ces photons sont appelés balistiques quand bien même ils subissent un évènement unique de diffusion non

linéaire par les nanoparticules métalliques dans le volume focal du laser. La perte possible de photons due à l'absorption ou la diffusion par les nanoparticules d'argent est ici considérée négligeable du fait des faibles sections efficaces des processus de diffusion et d'absorption linéaires. Ces photons balistiques ne subissent ainsi aucun processus de diffusion linéaire sur les nanosphères de latex. Le déclin initial de l'intensité SHG aux faibles concentrations de latex est ainsi attribué à la perte de l'intensité des faisceaux fondamental et harmonique due à la présence des particules de latex. Plus précisément, cette perte est attribuée à des évènements de diffusion linéaire sur les nanosphères de latex aux deux fréquences concernées.

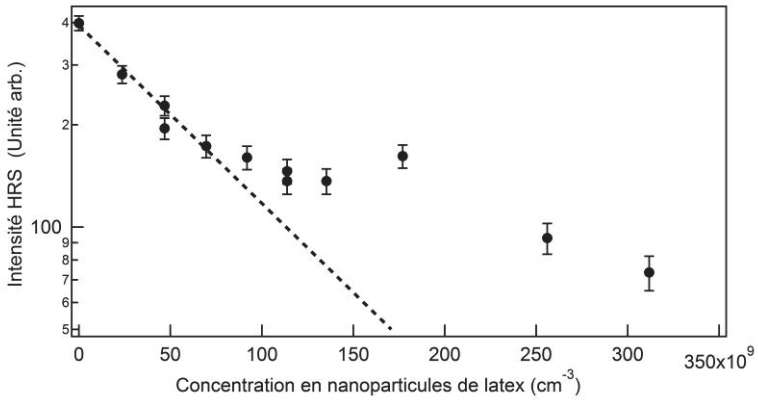


Figure 41 : Intensité SHG diffusée en fonction de la concentration en nanosphères de latex. Le déclin en pointillés correspond au déclin exponentiel à faible concentration de nanosphères de latex extrapolé à une intensité HRS inexistante.

Une analyse quantitative de ce taux de décroissance est ainsi effectuée en utilisant les sections efficaces de diffusion précédemment mentionnées. On obtient alors une valeur de :

$$c_{decroissance}^{(2\omega)} = \frac{1}{\left(\sigma^{(2\omega)}+2\sigma^{(\omega)}\right)L}.$$

On notera la nécessité d'un facteur deux sur le terme à la fréquence fondamentale, car deux photons à la fréquence fondamentale sont impliqués dans le processus de conversion de fréquence. Numériquement, en utilisant les sections efficaces de diffusion linéaire trouvées précédemment lors des mesures d'extinction, on trouve une valeur de $c_{decroissance}^{(2\omega)} = 4.9 \times 10^{10}$ particules/cm^3. Cette valeur attendue est en assez bon accord avec la valeur expérimentale observée aux faibles concentrations de nanosphères de latex.

Cependant, on remarque que la décroissance initiale de l'intensité SHG a tendance à se stabiliser à une valeur non nulle au lieu de suivre une décroissance exponentielle comme attendue sur l'ensemble de la plage de concentration. Cette stabilisation ne peut pas être attribuée aux nanosphères de latex, comme observé par comparaison de l'intensité SHG

collectée en présence et en l'absence de particules d'argent, et ce pour la concentration en nanosphères de latex la plus élevée (voir Figure 42).

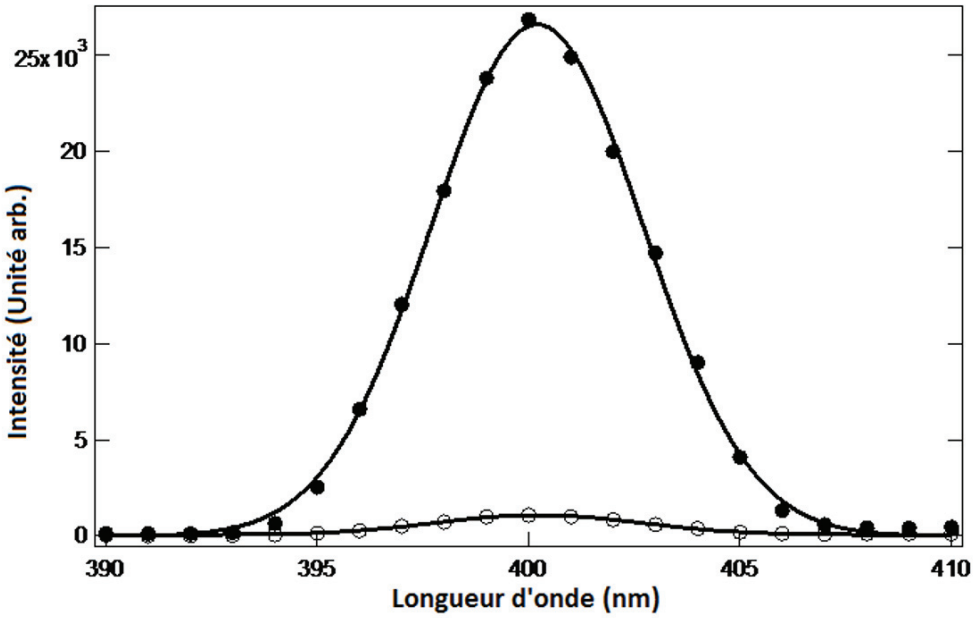


Figure 42 : Intensité SHG mesurée en fonction de la longueur d'onde de détection, pour une longueur d'onde fondamentale de 800 nm, et une concentration de latex de $3.1x10^{11}$ cm^{-3}. En présence d'une concentration de $7x10^{10}$ cm^{-3}nanosphere d'argent (disques pleins) et en l'absence de nanoparticules d'argent (disques évidés)

En effet, l'ajout de plus particules diffusantes de latex dans la solution ne fait pas décroitre l'intensité SHG aussi fortement qu'initialement. Ce résultat démontre qu'un autre phénomène compense les pertes dues à la diffusion linéaire des faisceaux fondamental et harmonique. Le processus de diffusion de second harmonique dans une solution de nanoparticules métallique en suspension est un processus totalement incohérent. Cela a été démontré dans le passé par la dépendance linéaire de l'intensité en fonction de la concentration en nanoparticules métalliques [30]. L'intensité doit aussi dépendre linéairement de la durée de l'impulsion à une intensité crête constante, en supposant qu'il n'y ait pas déplétion de la pompe. La durée de l'impulsion définit le temps d'interaction entre les photons à la fréquence fondamentale et le milieu non linéaire, dans le point focal du faisceau fondamental. Le rapport entre l'intensité harmonique effectivement observée et celle attendue en considérant le processus de diffusion linéaire devient très grand. À la concentration de nanosphères de latex la plus élevée utilisée lors de ces expériences, on s'attendrait à une intensité harmonique nulle. Selon cette interprétation, il apparaîtrait donc que le temps d'interaction a été augmenté. On peut alors suggérer que l'allongement du temps d'interaction entre les photons et le milieu non linéaire dû à la dispersion peut contribuer au comportement observé de l'intensité.

Afin d'évaluer l'augmentation du temps d'interaction, on peut essayer de discuter, de manière qualitative, les résultats à la plus haute concentration en nanosphères de latex à l'aide de l'approximation de la diffusion pour le transport de la lumière. C'est une forte approximation, car le libre parcours moyen des photons est toujours trop grand à cette concentration en nanosphères de latex pour que ce régime de diffusion soit réellement atteint. Ainsi, si on considère que le régime de diffusion est développé dans l'ensemble de la cellule, le coefficient de diffusion D peut être écrit comme $L = \sqrt{D\tau}$ où L est la longueur de la cellule et τ est défini comme le temps que mettent les photons à être diffusés de la face d'entrée de la cellule à travers de la totalité de la longueur de la cellule. En l'absence de particules de latex, le temps d'interaction dans la cellule est $\tau_0 = L/v$ où v est la vitesse de la lumière dans la solution aqueuse. Le rapport entre le temps d'interaction en présence et en absence de nanosphères de latex est donc : $\tau/\tau_0 \propto L/l^{(\omega)}$, en utilisant la relation $D = vl^{(\omega)}/3$ pour la constante de diffusion [26]. On ne considère ici que le libre parcours moyen à la fréquence fondamentale, car on ne tient compte ici que des photons à la fréquence fondamentale.

Ce modèle simple prédit un étalement du temps d'interaction dans ce cas d'un facteur d'environ 10 pour la plus forte concentration en nanosphères de latex. D'autres facteurs doivent cependant être pris en considération pour la section efficace SHG. Par exemple, la direction de propagation des photons devient aléatoire dans le régime diffusif alors qu'elle ne l'est pas dans le cas du régime balistique et la densité volumique de photons décroit alors. Par conséquent, la section efficace non linéaire doit être recalculée, car elle est déterminée pour une direction bien définie du faisceau fondamental. Les résultats expérimentaux montrent clairement qu'une amélioration de cette description est nécessaire.

C) SHG résolue en polarisation

Afin d'approfondir l'étude sur ces milieux diffusants, nous avons effectué des mesures d'intensité SHG résolue en polarisation en fonction de la polarisation de l'onde incidente (voir Chapitre I). La Figure 43 procure deux représentations de l'intensité SHG résolue en polarisation pour une concentration nulle et une forte concentration en nanosphères de latex. L'intensité SHG résolue en polarisation mesurée est donnée par :

$$I_{HRS}^{\Gamma}(\gamma) = a_{\Gamma} cos^4\gamma + b_{\Gamma} cos^2\gamma sin^2\gamma + c_{\Gamma} sin^4\gamma$$

où a_{Γ}, b_{Γ}etc_{Γ} sont des coefficients réels. Du fait du diamètre de 80 nm des nanosphères d'argent, l'approximation dipolaire électrique n'est plus valide, et les effets de retard doivent

être pris en compte. Dans ce cas, il est possible de décrire les courbes de polarisation avec le seul paramètre ς_Γ que l'on peut écrire en fonction des coefficients a_Γ, b_Γ et c_Γ sous la forme :

$$\varsigma_\Gamma = 1 - \frac{a_\Gamma + c_\Gamma}{b_\Gamma}$$

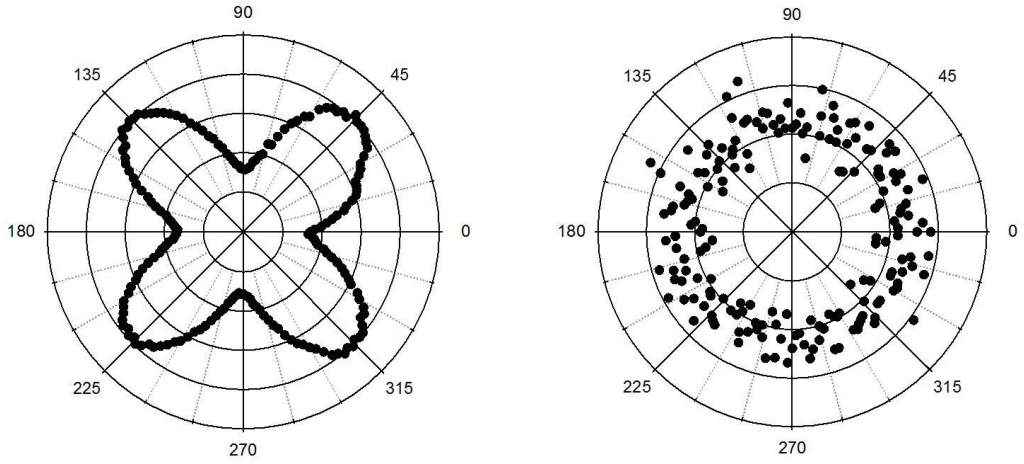


Figure 43 : Courbes polaires de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente en l'absence de nanosphères de latex (gauche) et pour une concentration de 1.67×10^{11}*part./cm³ de nanosphères de latex (droite).*

Dans le cas d'une nanosphère d'argent de 80 nm parfaite, la réponse SHG attendue est celle d'un pur quadrupôle électrique et le paramètre ς_Γ peut prendre des valeurs proches de l'unité en l'absence de nanosphères de latex dans la solution. Cependant, ce paramètre devient nul pour une réponse non polarisée [8], [31]. Sur le graphe de gauche de la Figure 43, en l'absence de nanosphères de latex, les photons suivent un régime purement balistique et le paramètre ς_Γ atteint la valeur de 0.73. Ce paramètre décroit jusqu'à la valeur de seulement 0.1 pour une concentration de nanosphères de latex de 1.67×10^{11} part./cm^3. La Figure 44 décrit alors la perte de l'état de polarisation des photons harmoniques en fonction de la concentration en nanosphères de latex.

Deux cas extrêmes peuvent être discutés. Dans le premier, la perte de la polarisation peut être due à la diffusion linéaire des photons harmoniques alors que les photons fondamentaux suivent un régime balistique. Dans ce cas, on considère que la diffusion des photons harmoniques détruit leur état bien défini de polarisation. La perte de la polarisation peut également être due à la diffusion linéaire des photons fondamentaux avant qu'ils n'effectuent des évènements non linéaires de diffusion de second harmonique. Ils suivent ensuite un régime balistique à la fréquence harmonique. Dans ce cas, on considère que la diffusion des photons fondamentaux

détruit leur état bien défini de polarisation. Il est également possible que la diffusion linéaire intervienne à la fois à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique. Dans tous les cas, nous considérons ici que la diffusion linéaire ne supprime pas les photons des faisceaux directs ou balistiques. Dans tous les cas, la diminution du paramètre ς_Γ indique une transition d'un régime purement balistique à un régime de diffusion.

Numériquement, la constante de décroissance pour le paramètre ς_Γ est $c^{(2\omega)}_{\varsigma\Gamma\, decay} = 5.5 \times 10^{10}$ part./cm3. Cette constante de décroissance est proche de celle déterminée en utilisant la section efficace de diffusion linéaire obtenue à la fréquence fondamentale et harmonique. Elle est aussi proche de celle caractérisant la décroissance initiale de l'intensité SHG avec la concentration en nanosphères de latex.

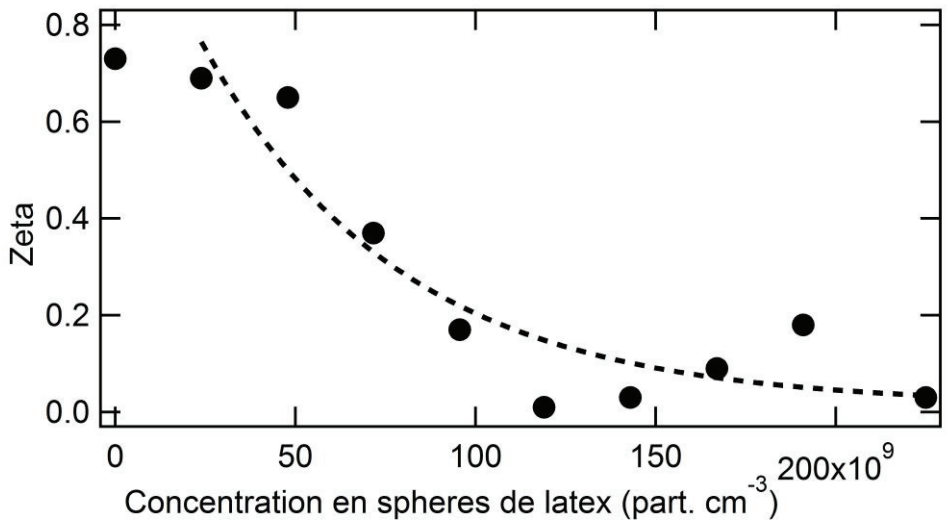


Figure 44 : Paramètre ς_Γ en fonction de la concentration en nanosphères de latex. En cercles pleins les valeurs expérimentales, en hachuré l'ajustement théorique.

D) Conclusions

Nous avons étudié la diffusion du second harmonique de nanosphères d'argent en fonction de la concentration en particules de latex dans la solution. Nous avons, à l'aide des mesures d'intensité et de polarisation de l'intensité harmonique, pu observer la transition entre un régime purement balistique et un régime dans lequel la diffusion est très importante.

Nous avons pu observer que, pour des concentrations en particules de latex élevées, l'intensité SHG n'est pas totalement nulle. En effet, un signal résiduel non polarisé peut être mesuré. Nous suggérons ainsi que le temps d'interaction des photons fondamentaux avec le milieu diffusant et non linéaire pourrait être allongé et donc induire un signal SHG plus intense que prévu. Cette

observation pour un processus non linéaire dans un milieu désordonné ouvre de nouvelles possibilités pour les études des processus optiques non linéaires dans ces milieux. Une application directe pourrait être les tissus biologiques ou bien les systèmes aléatoires.

V) Conclusion

Ce chapitre est centré sur la génération de second harmonique par des nanoparticules métalliques. Dans un premier temps, nous avons discuté de la reproductibilité d'un nouveau montage expérimental en rétro-réflexion permettant de systématiser l'étude de solutions inconnues. Bien que pouvant être amélioré, ce montage permet d'obtenir des résultats en accord avec les expériences précédemment effectuées dans l'équipe et rapportées dans la littérature.

Néanmoins, afin d'approfondir la compréhension de la réponse des nanoparticules à l'aide des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité, nous avons mis en place la possibilité de réaliser des mesures HRS avec d'autres angles d'incidence par rapport à la détection. En plus de la configuration usuelle à 90°, nous avons désormais la possibilité d'effectuer des mesures à 180° (en transmission) et 135° avec des polarisations d'excitation linéaires et elliptiques. Des mesures sur l'eau, le DiA et des nanoparticules d'or de diamètre 5 et 10 nm ont été effectuées dans ce but. Néanmoins, la théorie permettant de comprendre l'ensemble des résultats expérimentaux n'est pas encore tout à fait développée. Elle nécessitera de prendre en compte des travaux antérieurs de la littérature ayant montré l'utilité de passer en symétrie sphérique [32].

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'intensité du signal de second harmonique en présence d'ajouts de particules diffusantes dans une solution de nanoparticules d'argent de diamètre 80 nm. L'ajout de ces particules diffusantes a pour effet de diminuer l'intensité diffusée et de faire perdre l'état de polarisation du le signal détecté. Néanmoins, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le signal HRS généré ne décroit pas jusqu'à zéro. En effet, une intensité est toujours collectée malgré les multidiffusions des photons aux fréquences fondamentales et harmoniques dans la solution étudiée. Deux modèles sont proposés, balistique qui permet de bien expliquer la décroissance initiale de l'intensité HRS avec la concentration en particules diffusantes, et un modèle extrême de diffusion de photons. Ce dernier régime n'est pas atteint et un modèle décrivant le régime de diffusion étudié n'est pas encore disponible. Il reste à développer ce modèle à l'aide de spécialistes du domaine.

VI) Bibliographie

[1] J. P. Neddersen, S. A. Mounter, J. M. Bostick, and C. K. Johnson, “Nonresonant hyper-Raman and hyper-Rayleigh scattering in benzene and pyridine,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 9, p. 4719, 1989.

[2] H. Wang, E. C. Y. Yan, E. Borguet, and K. B. Eisenthal, “Second harmonic generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 15–20, Aug. 1996.

[3] E. C. Hao, G. C. Schatz, R. C. Johnson, and J. T. Hupp, “Hyper-Rayleigh scattering from silver nanoparticles,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 13, pp. 5963–5966, 2002.

[4] J. Nappa, G. Revillod, J.-P. Abid, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, H. H. Girault, and P. F. Brevet, “Hyper-Rayleigh scattering of gold nanorods and their relationship with linear assemblies of gold nanospheres.,” *Faraday Discuss.*, vol. 125, pp. 145-156-219, 2004.

[5] 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*, vol. 71, no. 16, p. 165407, Apr. 2005.

[6] I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Multipolar Contributions of the Second Harmonic Generation from Silver and Gold Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 26, pp. 9044–9048, Jul. 2007.

[7] G. Revillod, J. Duboisset, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Multipolar contributions to the second harmonic response from mixed DiA-SDS molecular aggregates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 7, pp. 2716–2723, 2008.

[8] J. Nappa, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Second harmonic generation from small gold metallic particles: From the dipolar to the quadrupolar response,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 18, p. 184712, 2006.

[9] J. Butet, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, and P. F. Brevet, “Interference between selected dipoles and octupoles in the optical second-harmonic generation from spherical gold nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 7, pp. 1–4, 2010.

[10] K. Clays and A. Persoons, “Hyper-Rayleigh scattering in solution,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, pp. 2980–2983, Jun. 1991.

[11] P. Galletto, P. F. Brevet, H. H. Girault, R. Antoine, and M. Broyer, “Size dependence of the surface plasmon enhanced second harmonic response of gold colloids: towards a new calibration method,” *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 581–582, 1999.

[12] F. W. Vance, B. I. Lemon, and J. T. Hupp, “Enormous Hyper-Rayleigh Scattering from Nanocrystalline Gold Particle Suspensions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 50, pp. 10091–10093, Dec. 1998.

[13] J. Duboisset, G. Matar, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, D. Ficheux, F. Besson, and P. F. Brevet, “First hyperpolarizability of the natural aromatic amino acids tryptophan, tyrosine, and phenylalanine and the tripeptide lysine-tryptophan-lysine determined by hyper-Rayleigh scattering,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 43, pp. 13861–13865, 2010.

[14] D. S. Wiersma, “The physics and applications of random lasers,” *Nat. Phys.*, vol. 4, no. 5, pp. 359–367, May 2008.

[15] B. Redding, M. A. Choma, and H. Cao, “Speckle-free laser imaging using random laser illumination,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 6, pp. 355–359, Apr. 2012.

[16] V. M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media*, vol. 158. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000.

[17] A. S. L. Gomes, M. T. Carvalho, C. T. Dominguez, C. B. de Araújo, and P. N. Prasad, “Direct three-photon excitation of upconversion random laser emission in a weakly scattering organic colloidal system,” *Opt. Express*, vol. 22, no. 12, p. 14305, Jun. 2014.

[18] V. E. Kravtsov, V. M. Agranovich, and K. I. Grigorishin, “Theory of second-harmonic generation in strongly scattering media,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 10, pp. 4931–4942, Sep. 1991.

[19] V. M. Agranovich and V. E. Kravtsov, “Nonlinear backscattering from opaque media,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 16, pp. 13691–13694, Jun. 1991.

[20] A. Heiderich, R. Maynard, and B. A. van Tiggelen, “Coherent backscattering in nonlinear media,” *Opt. Commun.*, vol. 115, no. 3–4, pp. 392–400, Mar. 1995.

[21] V. Magni, G. Cerullo, S. De Silvestri, O. Svelto, L. J. Qian, and M. Danailov, “Intracavity frequency doubling of a cw high-power TEM_00 Nd:YLF laser,” *Opt. Lett.*, vol. 18, no. 24, p. 2111, Dec. 1993.

[22] P. Hewageegana and V. Apalkov, “Second harmonic generation in disordered media: Random resonators,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 7, p. 75132, Feb. 2008.

[23] V. Roppo, D. Dumay, J. Trull, C. Cojocaru, S. M. Saltiel, K. Staliunas, R. Vilaseca, D. N. Neshev, W. Krolikowski, and Y. S. Kivshar, “Planar second-harmonic generation with noncollinear pumps in disordered media,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 18, p. 14192, Sep. 2008.

[24] R. Fischer, S. M. Saltiel, D. N. Neshev, W. Krolikowski, and Y. S. Kivshar, “Broadband femtosecond frequency doubling in random media,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 19, p. 191105, 2006.

[25] S. Faez, P. M. Johnson, D. A. Mazurenko, and A. Lagendijk, “Experimental observation of second-harmonic generation and diffusion inside random media,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 26, no. 2, p. 235, Feb. 2009.

[26] E. V. Makeev and S. E. Skipetrov, “Second harmonic generation in suspensions of spherical particles,” *Opt. Commun.*, vol. 224, no. 1–3, pp. 139–147, Aug. 2003.

[27] K. M. Yoo, S. Lee, Y. Takiguchi, and R. R. Alfano, “Search for the effect of weak photon localization in second-harmonic waves generated in a disordered anisotropic nonlinear medium,” *Opt. Lett.*, vol. 14, no. 15, p. 800, Aug. 1989.

[28] S. K. Kurtz and T. T. Perry, “A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 8, p. 3798, 1968.

[29] I. Aramburu, J. Ortega, C. L. Folcia, and J. Etxebarria, “Second-harmonic generation in dry powders: A simple experimental method to determine nonlinear efficiencies under strong light scattering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 7, p. 71107, Feb. 2014.

[30] 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, Aug. 2009.

[31] J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal, and T. F. Heinz, “Second-Harmonic Rayleigh Scattering from a Sphere of Centrosymmetric Material,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 20, pp. 4045–4048, Nov. 1999.

[32] V. Ostroverkhov, R. G. Petschek, K. D. Singer, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, S.-X. Wang, and L. C. Chien, “Measurements of the hyperpolarizability tensor by means of hyper-Rayleigh scattering,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 17, no. 9, p. 1531, 2000.

Chapitre IV : Profilométrie SHG de solutions aqueuses

I) Introduction

Nous avons abordé précédemment le problème des mesures HRS dans les solutions liquides, contenant des nanoparticules métalliques, un colorant organique voire des solutions pures de liquides. Ces expériences visant à observer des effets très fins dans les mesures étaient basées sur la méthode HRS ou SHG incohérent. Pour poursuivre cette étude du caractère incohérent ou cohérent du processus SHG, nous avons construit une méthode simple que nous détaillons maintenant appelée profilométrie SHG. Elle repose sur l'observation directe d'un signal SHG cohérent et incohérent au cours de la même mesure.

II) Montage expérimental de profilométrie

La source lumineuse du dispositif expérimental de profilométrie non linéaire SHG est la même que celle du dispositif HRS, à savoir un laser femtoseconde Titane-Saphir (Coherent, Chameleon Ultra I) délivrant des impulsions d'une durée de 180 fs avec un taux de répétition de 76 MHz. En sortie de cavité laser, le système optique composé d'une lame demi-onde, d'un cube polariseur et d'un isolateur de Faraday fonctionnant autour de 800 nm permet le contrôle de la puissance du laser délivrée au niveau de l'échantillon étudié ainsi que la suppression des réflexions possibles revenant dans la cavité laser. Ces réflexions introduisent une instabilité en intensité du laser ce qui est fortement préjudiciable aux expériences. Le faisceau laser contrôlé en puissance est ensuite dirigé vers une seconde lame demi-onde montée dans une platine de rotation motorisée (Thorlabs, PRM1/MZ8). Ainsi, l'état de polarisation de l'onde fondamentale incidente est contrôlé en polarisation. Le faisceau est ensuite dirigé vers un ascenseur optique composé de deux miroirs pour élever le faisceau de plusieurs centimètres sur la table optique afin de venir en incidence normale sur l'échantillon dans une configuration verticale. Le faisceau est ensuite renvoyé vers l'échantillon situé sur la table optique et passe à travers un filtre passe-bas pour supprimer la lumière à la fréquence harmonique générée en amont dans les divers éléments optiques, en particulier les lames demi-onde. Le faisceau traverse ensuite un miroir dichroïque transmettant la fréquence fondamentale et réfléchissant la fréquence harmonique en retour. Le faisceau laser à la fréquence fondamentale est ensuite focalisé par un objectif de microscope. Le choix de l'objectif dépend fortement du système étudié. Néanmoins, pour l'étude fine des interfaces, un objectif à forte ouverture numérique et fort grossissement a été privilégié. L'objectif est monté sur une platine de translation motorisée (Thorlabs, MTS50/M-Z8) afin de modifier la position du point focal le long de la direction verticale de

propagation, permettant ainsi de focaliser le faisceau dans différentes zones de l'échantillon à étudier. Pour une cellule contenant une phase liquide, on pourra ainsi positionner le point focal au-dessus de la solution liquide, au niveau de l'interface ou bien encore dans la phase liquide. La lumière harmonique produite étant essentiellement produite au point focal, il est possible de réaliser un profil SHG vertical de ce système stratifié. Cette intensité SHG est collectée en rétro-réflexion à travers l'objectif et transmise jusqu'au miroir dichroïque précédemment traversé. Celle-ci est ensuite réfléchie sur un deuxième ascenseur permettant de ramener le faisceau à la hauteur initiale sur la table optique. Un filtre passe-haut large bande permet ensuite de supprimer les résidus à la fréquence fondamentale ainsi que toute lumière parasite avant détection. Après focalisation par une lentille de 50 mm de longueur focale à l'intérieur d'un spectromètre du faisceau harmonique, la détection est assurée par une chaine de détection composée d'un tube photomultiplicateur refroidi, d'un préamplificateur et d'un compteur de photons (Stanford Research Systems, SR400) permettant le comptage des photons et le transfert de l'acquisition vers l'ordinateur de contrôle.

Dans ce manuscrit, aucune étude résolue en polarisation n'a été effectuée sur l'intensité à la fréquence harmonique produite. En effet, de par la faible intensité mesurée lors de ces expériences, nous avons préféré favoriser la sensibilité du montage à la résolution en polarisation. Néanmoins, un système d'analyse en polarisation composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur adapté à la longueur d'onde de 400 nm peut être placé sur la ligne de détection afin de sélectionner un état de polarisation bien défini.

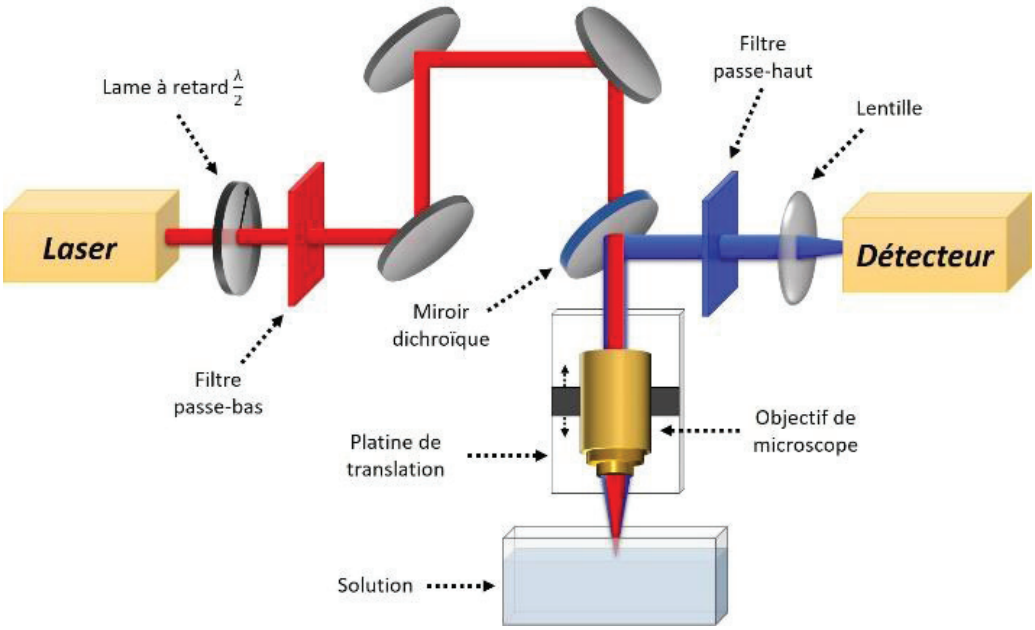


Figure 45 : Schéma du montage expérimental de profilométrie SHG

Le montage expérimental précédemment décrit permet d'obtenir des profils verticaux des échantillons sondés, lors du passage à travers la surface du point focal. Ici, on décrit essentiellement une interface air-liquide mais avec une distance de travail suffisante, les systèmes air-liquide-liquide sont à la portée de l'étude. De même, par une sélection adaptée de la longueur d'onde collectée par la détection à l'aide du spectromètre, il est possible d'effectuer des spectres SHG ainsi que des spectres de fluorescence excitée à plusieurs photons. En toute rigueur, à moins de se contenter d'une normalisation séparée des deux signaux, la normalisation des signaux de fluorescence et SHG entre eux doit être corrigée de la réponse spectrale du système de détection, voir Figure 46.

La Figure 46 montre le signal SHG et de fluorescence excitée à plusieurs photons en provenance du système air-phase liquide. Il est assez immédiat d'observer que le signal de fluorescence présente un caractère bien moins résolu verticalement que le signal SHG.

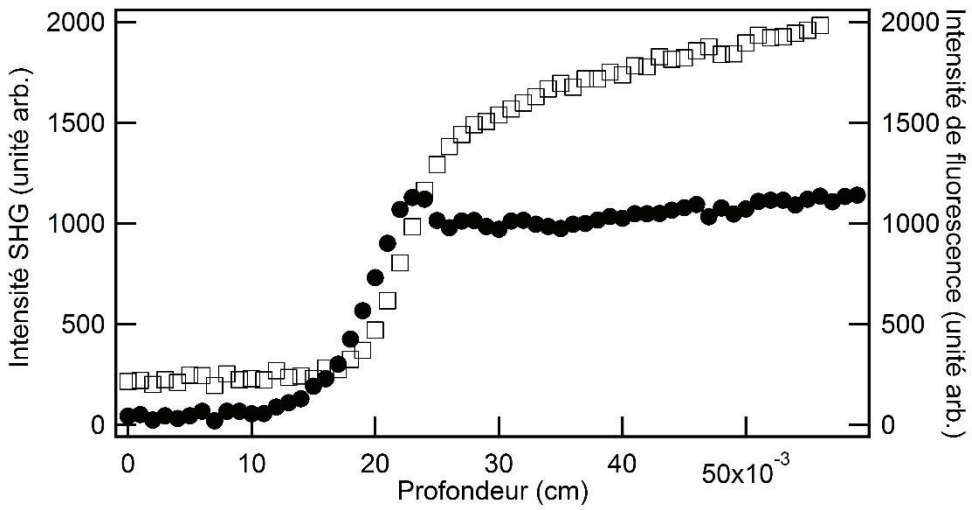


Figure 46 : Profils SHG (cercles) et de fluorescence excitée à plusieurs photons (carrés) obtenus pour une interface air-liquide, la phase liquide étant constituée par une solution de chlorure d'europium. La longueur d'onde d'excitation est de 800 nm.

Ce montage expérimental permet ainsi d'effectuer des profils air-liquide mais, comme indiqué plus haut, également des profils liquide-liquide, air-solide ou même liquide-solide. La Figure 47 présente ainsi un profil air-liquide-liquide comportant trois phases distinctes : l'air, le dodécane et l'eau.

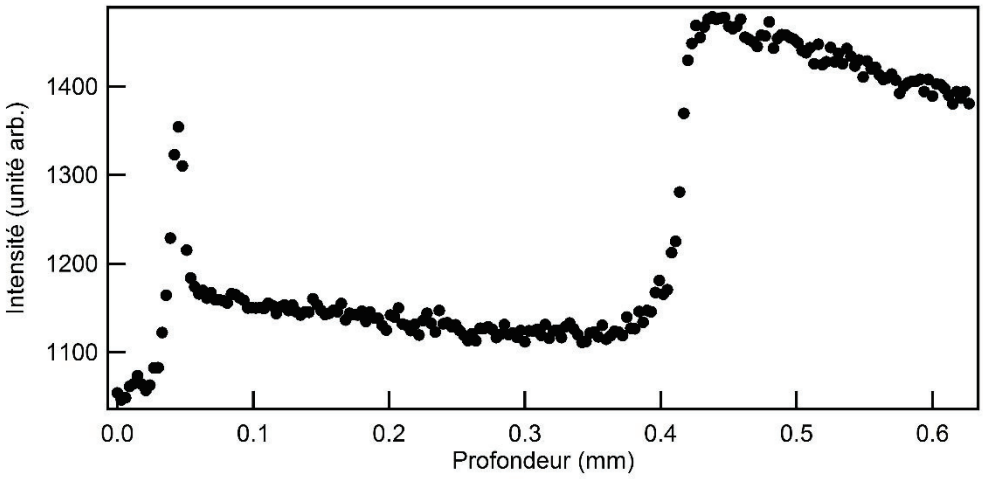


Figure 47 : Profil SHG obtenu pour un système air-dodécane-eau. L'air est situé aux abscisses inférieures à 0.05 mm, le dodécane entre les abscisses 0.05 et 0.42 mm et l'eau aux abscisses supérieures à 0.42 mm.

III) Théorie

A) Génération de second harmonique et faisceau gaussien

Les profils expérimentaux obtenus précédemment peuvent être décrits à l'aide des résultats usuels de la propagation des faisceaux gaussiens et de l'optique non linéaire. L'intensité du faisceau fondamental incident considéré comme parfaitement gaussien dans un mode TEM00, dépend à la fois de la coordonnée radiale r et de la coordonnée z dans une description cylindrique compte tenu de cette même symétrie cylindrique du mode gaussien TEM00 le long de la direction de propagation. Son expression est la suivante :

$$I(r,z) = I_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)}\right)^2 e^{\frac{-2r^2}{\omega(z)^2}} \qquad \text{(IV-1)}$$

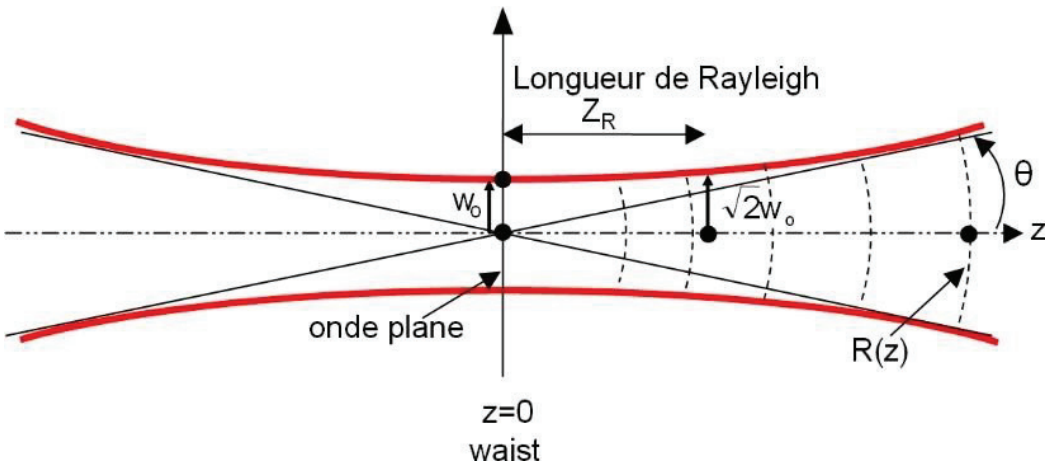


Figure 48 : Profil de coupe d'un faisceau gaussien TEM00 dont le col est situé à la position z=0 le long de la direction de propagation. Les autres paramètres définissant le mode sont décrits dans le texte.

On s'intéresse maintenant à l'intensité SHG produite par le faisceau fondamental incident le long de sa propagation dans le système multiphasique. Sans a priori sur le système, l'intensité SHG résulte de l'intégrale le long du chemin optique. Son expression est donc donnée par la forme suivante :

$$I_{SHG}(z_0) = G \int_{r=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 I^2(r,z) 2\pi r \, dr \, dz \qquad \text{(IV-2)}$$

en introduisant une intégrale radiale pour la partie transverse de l'intensité ainsi qu'une intégrale longitudinale suivant tout l'axe de propagation du faisceau. En développant :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G 2\pi \int_{0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z,z_0)}\right)^4 e^{\frac{-4r^2}{\omega(z,z_0)^2}} r \, dr \, dz \qquad \text{(IV-3)}$$

où G est une constante générale. L'intégrale radiale peut être effectuée immédiatement pour ne plus obtenir qu'une intégrale selon l'axe de propagation du faisceau. Il est usuel de généralement penser que la génération non linéaire est réalisée au point focal uniquement. Toutefois, sans a priori, la zone focale n'est pas la seule région pouvant être le siège du processus SHG. De manière stricte, cette génération a bien lieu tout le long de la coordonnée longitudinale z de propagation du faisceau même si le poids de la zone focale est attendu comme étant le plus important. Il vient finalement :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z,z_0)}\right)^4 \frac{\omega(z,z_0)^2}{8} \, dz \qquad \text{(IV-4)}$$

soit encore en simplifiant :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G \frac{\pi}{4} {\omega_0}^4 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{\omega^2(z, z_0)} dz \qquad \text{(IV-5)}$$

En utilisant la définition du paramètre w(z, z_0) pour un faisceau gaussien, c'est-à-dire :

$$\omega^2(z, z_0) = {\omega_0}^2 \left(1 + \left(\frac{z - z_0}{z_R}\right)^2\right) \qquad \text{(IV-6)}$$

l'intensité SHG mesurée devient :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G \frac{\pi}{4} {\omega_0}^2 {z_R}^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{{z_R}^2 + (z - z_0)^2} dz \qquad \text{(IV-7)}$$

Le changement de variable $u = z - z_0$ permet alors d'avoir :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G \frac{\pi}{4} {\omega_0}^2 {z_R}^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{{z_R}^2 + u^2} du \qquad \text{(IV-8)}$$

Alors que le changement de variable $x = u/z_R = (z - z_0)/z_R$ conduit à :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G \frac{\pi}{4} {\omega_0}^2 {z_R}^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{{z_R}^2 + {z_R}^2 x^2} z_R dx \qquad \text{(IV-9)}$$

où encore :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G \frac{\pi}{4} {\omega_0}^2 z_R \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{1 + x^2} dx \qquad \text{(IV-10)}$$

L'intensité collectée est finalement donnée par l'expression suivante :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G \frac{\pi}{4} {\omega_0}^2 z_R [|\chi^2(z)|^2 Arctan(x)]_{-\infty}^{\infty} \qquad \text{(IV-11)}$$

car l'intégrale est en effet connue comme celle de la fonction atan. En revenant aux variables initiales, c'est-à-dire à la coordonnée z, cette intensité est donnée par :

$$I(z_0) = {I_0}^2 G \frac{\pi}{4} {\omega_0}^2 z_R \left[|\chi^2(z)|^2 Arctan(\frac{z - z_0}{z_R})\right]_{-\infty}^{\infty} \qquad \text{(IV-12)}$$

L'intensité SHG mesurée dépend donc de la position z_0 du point focal le long de la direction de propagation. Par ailleurs, elle dépend aussi du tenseur de susceptibilité qui dépend lui-même du milieu considéré. La fonction intégrée sera donc développée par morceau dans chacune des phases constituant le système étudié.

On notera tout de même quelques simplifications dans les hypothèses utilisées afin de décrire les résultats expérimentaux. Tout d'abord, il n'est pas ici tenu compte de la propagation à la fréquence harmonique. Il usuel de considérer qu'un faisceau harmonique produit par un faisceau fondamental gaussien est aussi gaussien de même mode. On admet souvent qu'il existe alors un facteur $\sqrt{2}$ entre la taille des cols des deux faisceaux, le faisceau harmonique ayant un col plus étroit. On admet ici que le faisceau harmonique est entièrement collecté par le système de détection. Enfin, nous avons négligé aussi les effets des dioptres constitués par les différentes interfaces traversées par les faisceaux fondamental et harmonique. Nous verrons que ces approximations, bien que rudes, permettent de reproduire de manière satisfaisante les profils mesurés.

Un autre point doit être détaillé. En effet, les calculs ci-dessus ont été réalisés directement sur l'intensité et non pas l'amplitude du champ. Cela signifie en particulier que la phase des ondes est absente, négligée. Deux raisons nous permettent de réaliser cette approximation. Tout d'abord, puisque lors de l'intégration dans le volume nous superposons des intensités et non pas des amplitudes en raison de l'incohérence du processus, les phases sont négligées en volume. Ensuite, aux interfaces où la brisure de centrosymétrie conduit à un signal cohérent, l'épaisseur bien inférieure à la longueur d'onde permet aussi de s'affranchir de cette quantité.

B) Application au montage de profilométrie

Quelle que soit la position du point focal, l'intégrale de l'intensité SHG ayant été réalisée le long du chemin de propagation dans son ensemble, il est nécessaire de découper le tenseur de susceptibilité le long de cette coordonnée. Ce découpage conduit au schéma de la Figure 49 représentant finalement le système étudié du point de vue de son tenseur de susceptibilité. Sur ce schéma, le faisceau se propage donc d'abord dans le milieu 0, décrit par le tenseur de susceptibilité volumique $\chi_{v0}^{(2)}$ À l'interface entre le milieu 0 et le milieu 1, en raison de la présence de l'interface, le tenseur de susceptibilité de surface $\chi_{s1}^{(2)}$ est introduit. Les régions 1 et 2 sont ensuite décrites par les tenseurs volumiques $\chi_{v1}^{(2)}$ et $\chi_{v2}^{(2)}$ alors que l'interface entre ces deux régions 1 et 2 est décrite par le tenseur de surface $\chi_{s2}^{(2)}$. Sur cette représentation, nous avons choisi d'introduire trois phases différentes, mais il n'existe aucune limite sur le nombre de milieux différents.

Nous avons exploré des systèmes comportant des phases liquides, solutions aqueuses ou organiques en particulier. Ces phases sont connues pour être centrosymétriques et donc posséder un tenseur de susceptibilité nul. Toutefois, il est aussi reconnu que ces phases liquides

sont sujettes à des fluctuations d'orientation qui brisent localement et instantanément cette centrosymétrie. Ainsi, il existe un processus SHG mais celui-ci est incohérent. Ce processus est couramment appelé processus de diffusion hyper Rayleigh (acronyme anglais HRS) et a déjà été introduit précédemment. Un tel phénomène peut être décrit dans le formalisme ci-dessus en omettant la phase des champs introduits. C'est ce qui a été réalisé en passant directement à l'intensité du faisceau à la fréquence fondamentale dans l'intégrale de l'intensité harmonique. De même, le tenseur de susceptibilité ne peut plus être une fonction linéaire de la densité moléculaire. Puisque le processus est incohérent, ce tenseur est proportionnel à la racine carrée de cette densité. À l'inverse, aux interfaces entre deux phases, la centrosymétrie est brisée et le processus est bien décrit par le formalisme. Cependant, l'épaisseur d'une interface entre deux phases liquides est infime, considérée usuellement de l'ordre de 1 nm. Cette épaisseur est bien inférieure à la longueur d'onde fondamentale incidente et le maintien du facteur de phase n'est pas non plus nécessaire.

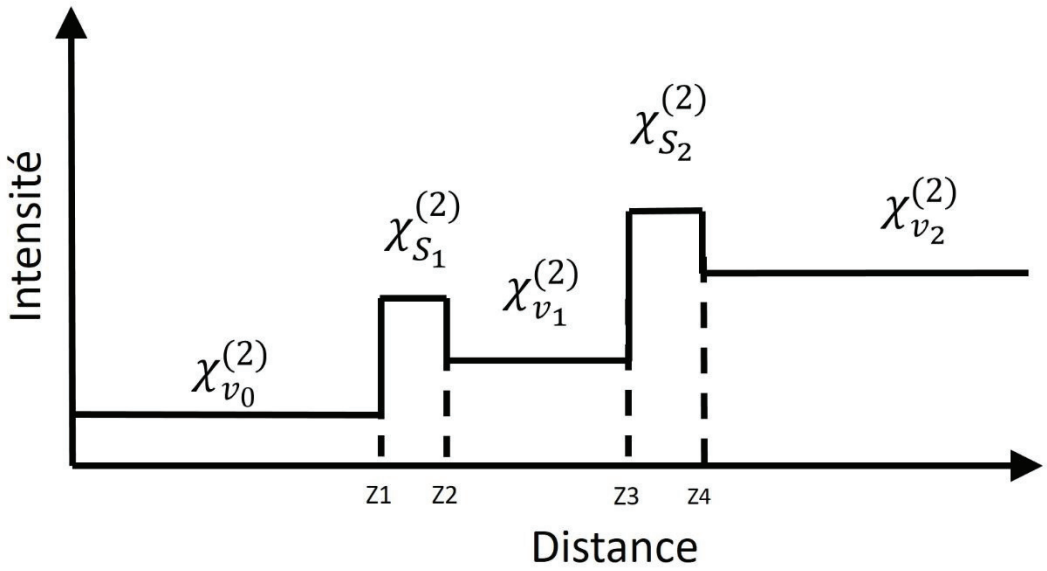


Figure 49 : Description schématique par les tenseurs de susceptibilité quadratiques d'un système multiphasique.

Le formalisme réduit utilisé décrit donc bien les phénomènes observés. Nous noterons juste que, en toute rigueur, en présence de plusieurs interfaces, les termes de phase liés à la propagation dans les volumes devraient être conservés. De manière intéressante, en omettant ces termes dans un système à deux ou plusieurs interfaces, le résultat peut néanmoins décrire au moins qualitativement les observations. Ceci provient du fait que les effets d'interférences entre interfaces peuvent être pris en compte directement dans les tenseurs de susceptibilité de surface.

Nous pouvons alors réécrire l'équation (IV-12) en prenant compte les tenseurs de susceptibilité de chaque région, ainsi que les positions des interfaces. Ainsi :

$$I_{SHG}(z_0) = A\, z_R \left(\left[\left|\chi_{v_0}^{(2)}\right|^2 Arctan(x) \right]_{-\infty}^{\frac{z_1-z_0}{z_r}} + \left[\left|\chi_{s_1}^{(2)}\right|^2 Arctan(x) \right]_{\frac{z_1-z_0}{z_r}}^{\frac{z_2-z_0}{z_r}} + \left[\left|\chi_{v_1}^{(2)}\right|^2 Arctan(x) \right]_{\frac{z_2-z_0}{z_r}}^{\frac{z_3-z_0}{z_r}} + \left[\left|\chi_{s_2}^{(2)}\right|^2 Arctan(x) \right]_{\frac{z_3-z_0}{z_r}}^{\frac{z_4-z_0}{z_r}} + \left[\left|\chi_{v_2}^{(2)}\right|^2 Arctan(x) \right]_{\frac{z_4-z_0}{z_r}}^{\infty} \right) \quad \text{(IV-13)}$$

Cette équation peut être réorganisée afin de regrouper les termes en fonction des positions des interfaces :

$$\begin{aligned} I_{SHG}(z_0) = A\, z_R \Bigg[& \left|\chi_{v_0}^{(2)}\right|^2 Arctan\left(\frac{z_1 - z_0}{z_r}\right) + \frac{\pi}{2}\left|\chi_{v_0}^{(2)}\right|^2 \\ & + \left|\chi_{s_1}^{(2)}\right|^2 Arctan\left(\frac{z_2 - z_0}{z_r}\right) - \left|\chi_{s_1}^{(2)}\right|^2 Arctan\left(\frac{z_1 - z_0}{z_r}\right) \\ & + \left|\chi_{v_1}^{(2)}\right|^2 Arctan\left(\frac{z_3 - z_0}{z_r}\right) - \left|\chi_{v_1}^{(2)}\right|^2 Arctan\left(\frac{z_2 - z_0}{z_r}\right) \\ & + \left|\chi_{s_2}^{(2)}\right|^2 Arctan\left(\frac{z_4 - z_0}{z_r}\right) - \left|\chi_{s_2}^{(2)}\right|^2 Arctan\left(\frac{z_3 - z_0}{z_r}\right) \\ & + \frac{\pi}{2}\left|\chi_{v_2}^{(2)}\right|^2 - \left|\chi_{v_2}^{(2)}\right|^2 Arctan\left(\frac{z_4 - z_0}{z_r}\right) \Bigg] \end{aligned} \quad \text{(IV-14)}$$

ou encore :

$$\begin{aligned} I_{SHG}(z_0) = A\, z_R \Bigg[& \frac{\pi}{2}\left(\left|\chi_{v_0}^{(2)}\right|^2 + \left|\chi_{v_2}^{(2)}\right|^2\right) \\ & + Arctan\left(\frac{z_1 - z_0}{z_r}\right)\left(\left|\chi_{v_0}^{(2)}\right|^2 - \left|\chi_{s_1}^{(2)}\right|^2\right) \\ & + Arctan\left(\frac{z_2 - z_0}{z_r}\right)\left(\left|\chi_{s_1}^{(2)}\right|^2 - \left|\chi_{v_1}^{(2)}\right|^2\right) \\ & + Arctan\left(\frac{z_3 - z_0}{z_r}\right)\left(\left|\chi_{v_1}^{(2)}\right|^2 - \left|\chi_{s_2}^{(2)}\right|^2\right) \\ & + Arctan\left(\frac{z_4 - z_0}{z_r}\right)\left(\left|\chi_{s_2}^{(2)}\right|^2 - \left|\chi_{v_2}^{(2)}\right|^2\right) \Bigg] \end{aligned} \quad \text{(IV-15)}$$

Cette relation servira à ajuster les profils expérimentaux. La position z0 du point focal est propagée à travers le système étudié, conduisant à un profil SHG. Le grand intérêt de cette expérience est de réunir sur un même profil un signal SHG de surface lorsque le point focal est localisé sur l'interface et un signal SHG de volume lorsque le point focal est situé dans le volume des phases. Une telle expérience permet donc une comparaison directe de ces deux signaux difficilement comparables lors d'expériences indépendantes.

C) Application aux données expérimentales

En utilisant l'équation (V-15) à l'aide d'un jeu de paramètres adéquat, nous pouvons simuler les profils attendus. Un exemple est proposé en Figure 49. La simulation est réalisée ici pour un système à trois milieux successifs et la Figure 50 montre le cas réel d'un système air-eau-dodécane.

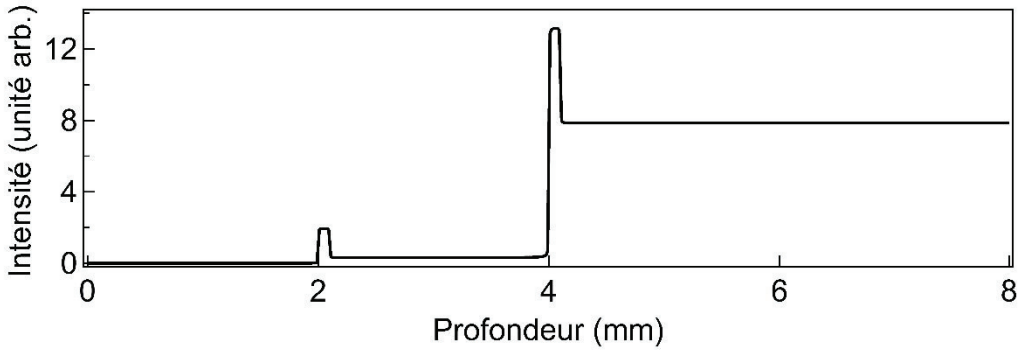


Figure 50 : Profil SHG simulé pour un système à trois phases.

Un ajustement des tenseurs de susceptibilité ainsi que des positions des interfaces permet d'ajuster la courbe expérimentale obtenue sur la Figure 47. L'ajustement rend assez bien compte de l'expérience. Néanmoins, nous pouvons remarquer qu'expérimentalement, l'intensité SHG diminue avec la profondeur de la position du point focal. Le modèle ne prend pas en compte cet effet lié à la propagation du faisceau à travers les différentes interfaces. Il semblerait qu'une défocalisation soit en effet introduite. Le modèle nécessitera donc dans le futur des améliorations.

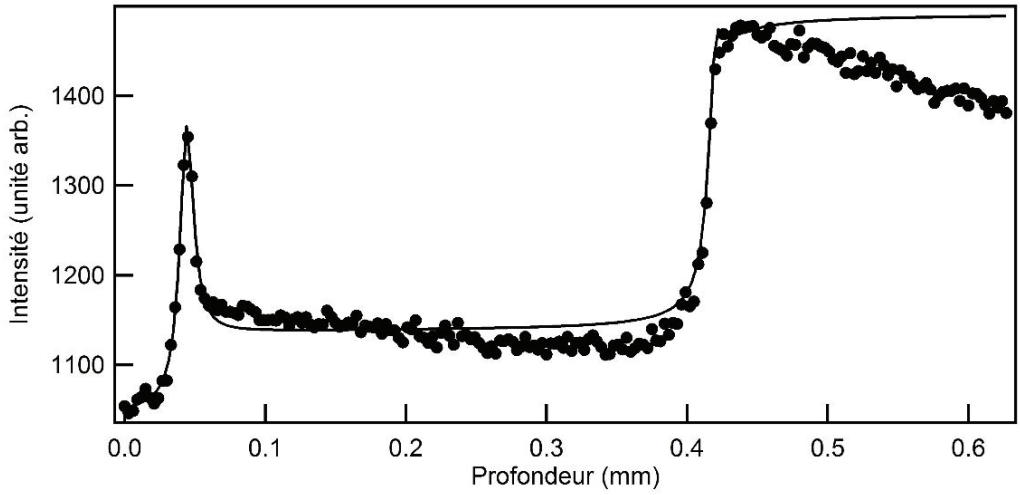
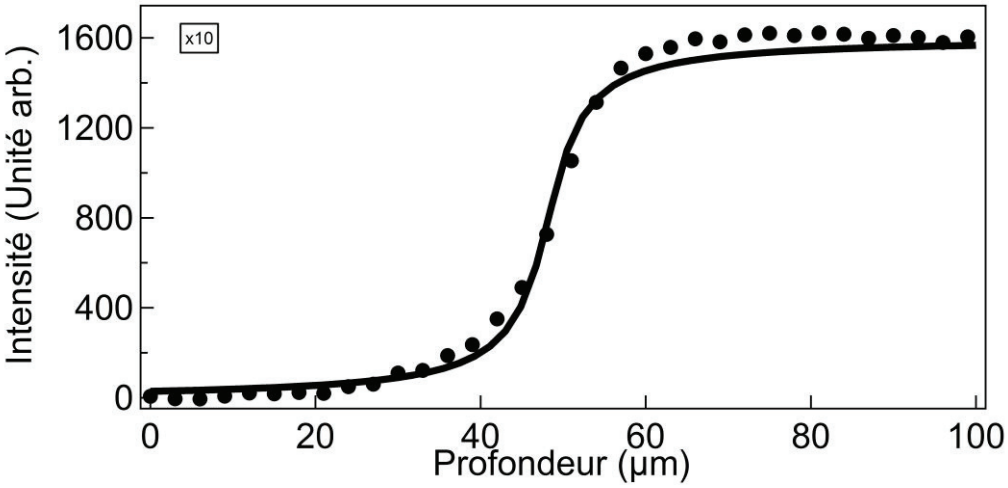


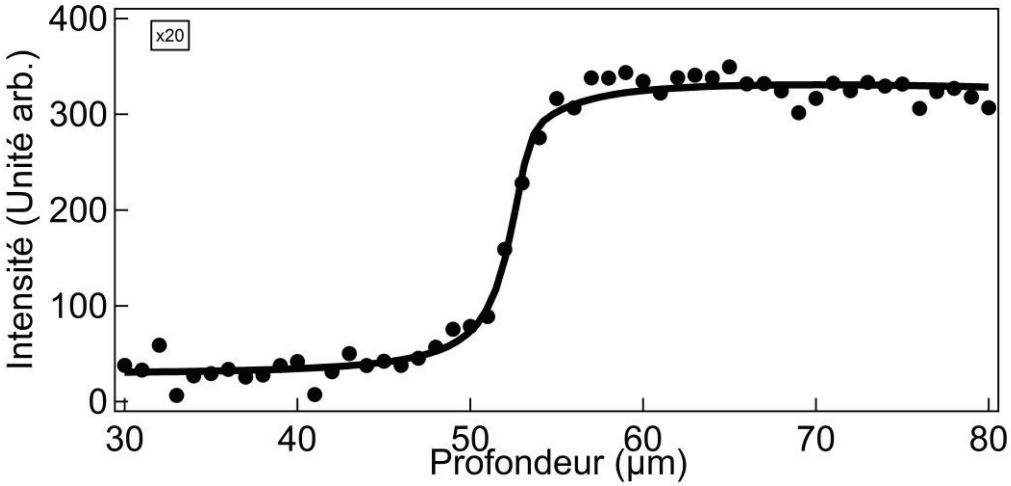
Figure 51 : Profil SHG d'un système air-eau-dodécane ajusté par l'équation (IV-15)

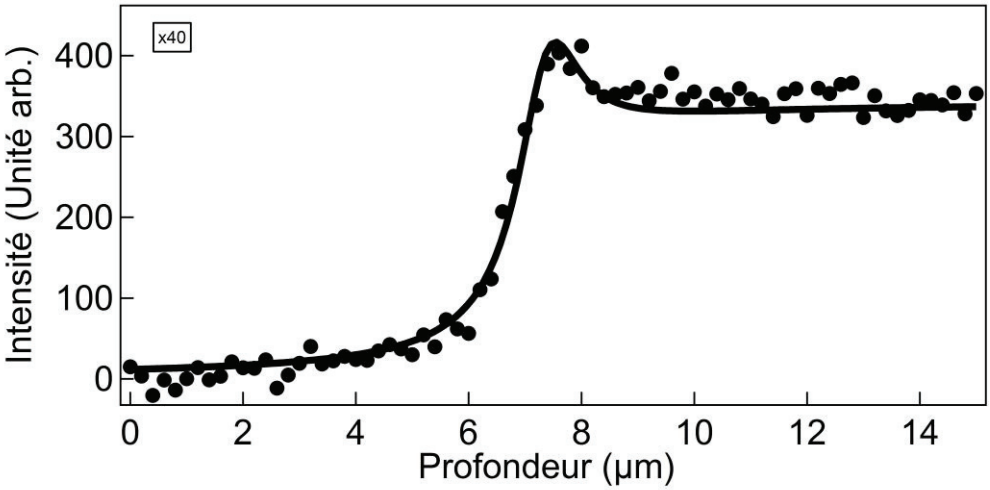
De manière ad hoc, nous pourrions prendre en compte cette diminution de l'intensité SHG à grande profondeur de point focal par ajout d'un terme exponentiel décroissant. Néanmoins, une modélisation propre est nécessaire pour avoir un comportement physique correct de ces effets attribués à la propagation du faisceau gaussien incident fondamental et aux différentes aberrations des systèmes optiques.

D) Étude de l'interface air/eau

Avant d'effectuer des expériences sur les interfaces air/eau salée, nous avons commencé par étudier l'impact du grossissement de l'objectif sur les données expérimentales. Nous avons effectué ce travail sur l'interface air/eau, bien connue qui présente une faible réponse de surface.[1]–[10]. Nous avons donc enregistré les profils SHG pour l'interface air/eau à l'aide de plusieurs objectifs de microscope de grossissement respectif ×10, ×20, ×40 et ×100 (voir Figure 52).




x20
Intensité (Unité arb.)
400
300
200
100
0
30
40
50
60
70
80
Profondeur (µm)


x40
Intensité (Unité arb.)
400
300
200
100
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Profondeur (µm)

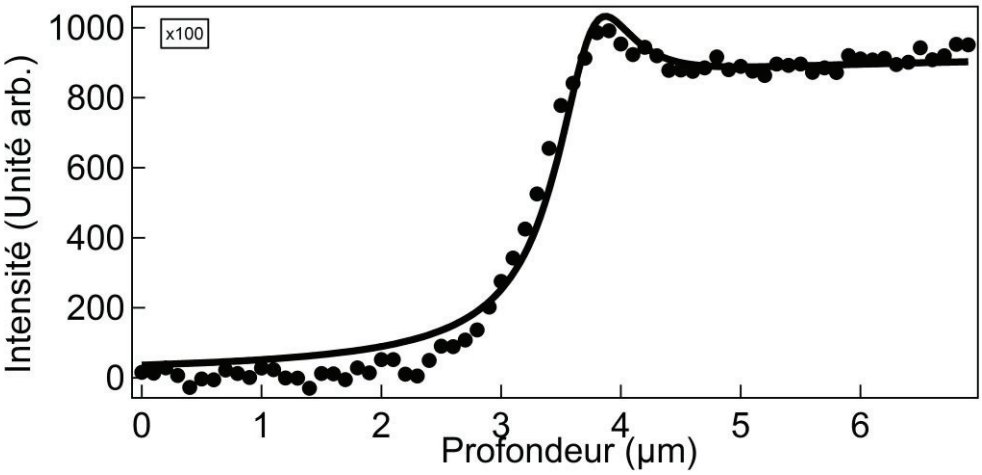

x100
Intensité (Unité arb.)
1000
800
600
400
200
0
0
1
2
3
4
5
6
Profondeur (µm)

Figure 52 : Profils de l'interface air/eau en fonction du grossissement de l'objectif. Les grossissements sont, dans l'ordre des figures x10 x20 x40 x100.

Ces résultats mettent clairement en évidence la dépendance des profils avec les caractéristiques des objectifs de microscope utilisés, grossissement et ouverture numérique. En effet, on remarque que pour des objectifs de faible grossissement, il nous est impossible de détecter une contribution marquée de l'interface. Dans le cas des objectifs x10 et x20, nous passons ainsi d'une région d'intensité nulle (pas de génération dans l'air) à une région dominée par le signal HRS dans le volume.

Dans les cas des objectifs x40 et x100, l'apparition d'un pic associé à la brisure de symétrie à l'interface air/eau est nette. Notons que l'épaisseur convoluée de l'interface semble plus faible dans le cas du grossissement x100. En fait, l'épaisseur détectée n'est pas l'épaisseur réelle de l'interface (difficile à déterminer). Dans le cas de nos ajustements, l'épaisseur de l'interface est fixée à 1 nm, valeur estimative de la région où l'orientation préférentielle des molécules est maintenue, mais l'épaisseur détectée est le produit de convolution entre l'épaisseur réelle de l'interface et le paramètre de Rayleigh du faisceau incident.

Néanmoins, les ajustements effectués sur ces courbes expérimentales permettent de déterminer une valeur de paramètre de Rayleigh pour chacun des objectifs utilisés (voir Table 3).

Grossissement	Z_R (µm)
x10	36
x20	14
x40	6
x100	5

Table 3 : Paramètres de Rayleigh en fonction du grossissement de l'objectif, extrait des paramètres d'ajustement effectués à l'aide de la formule (IV-15)

IV) Expériences de profilométrie

Lors des expériences présentées dans cette partie, nous avons étudié différents sels simples de différentes stœchiométries en solution aqueuse. Des solutions de sels de sodium et d'europium de concentration 0.5 M ont été analysées à l'aide du profilomètre. L'expérience consiste ainsi à focaliser le faisceau laser à l'extérieur de la solution d'eau salée, puis de le descendre progressivement jusqu'à l'interface, puis à travers l'interface dans le volume.

Les résultats expérimentaux pour le sodium sont présentés sur la Figure 53. Les points correspondent aux données expérimentales. On a reporté en cercles noirs les valeurs de l'intensité SHG obtenues pour une solution d'eau pure servant à la fois de référence et de solvant. En cercles bleus, nous avons reporté les valeurs obtenues pour le nitrate de sodium. Enfin, en triangles bleus, nous avons reporté les données pour le chlorure de sodium. Les lignes pleines correspondent aux ajustements effectués à l'aide de la formule (IV-15). On remarque que l'intensité SHG est bien nulle dans l'air, le processus n'ayant lieu que dans le volume focal essentiellement. Lorsque le volume focal est approché de l'interface air/eau salée, le signal augmente alors et un pic apparaît même. Ce dernier correspond au signal SHG dû à l'interface où la symétrie est brisée. Lorsque le point focal est déplacé dans le volume de la solution liquide, seule la contribution incohérente de diffusion hyper Rayleigh, plus faible que la contribution cohérente de la surface, est visible. On peut remarquer que la valeur de l'intensité collectée à l'interface air/eau salée est la même pour les trois solutions. Par contre, la valeur de l'intensité HRS dans le volume est plus importante pour le nitrate, qui est elle-même supérieure à la valeur de l'eau. La valeur de l'intensité HRS des sels de chlorure est, quant à elle, inférieure à celle de l'eau.

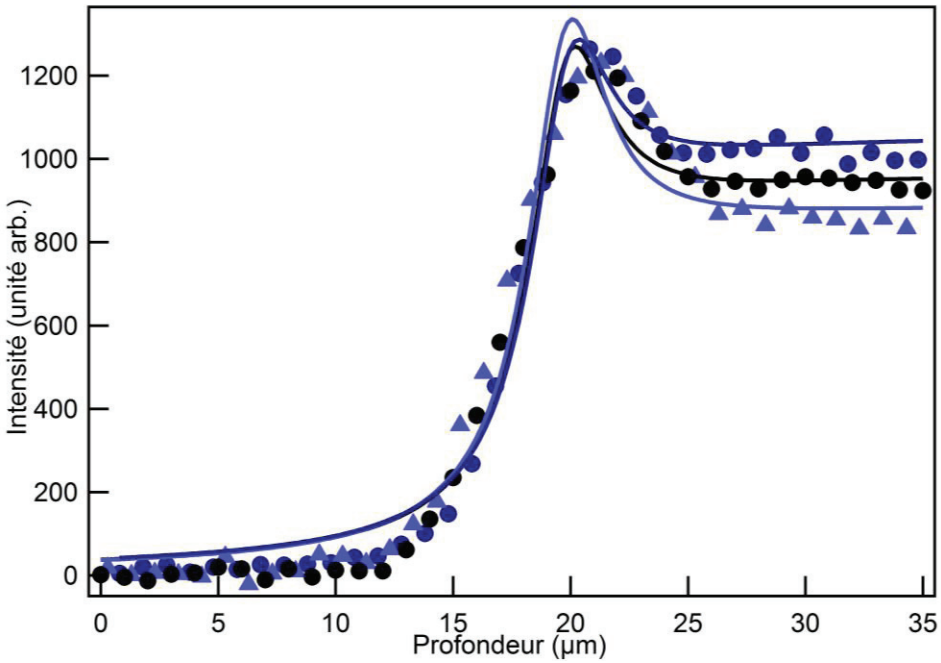


Figure 53 : Profilométrie de Chlorure de Sodium (triangles bleus) et de Nitrate de Sodium (cercles bleus) à 0.5 M

Les résultats expérimentaux pour les sels d'Europium sont présentés sur Figure 54. Les points correspondent aux données expérimentales. Nous avons reporté en cercles noirs les valeurs de l'eau pure, servant à la fois de référence et de solvant, en cercle rouges, les valeurs obtenues

pour le nitrate d'Europium et en triangles rouges, les données pour le chlorure d'Europium. Les lignes pleines correspondent aux ajustements effectués à l'aide de la formule (IV-15). Comme dans le cas du sodium, on remarque qu'il n'y a pas de processus SHG dans l'air. On remarque un pic à l'interface air/eau salée, mais sans pouvoir distinguer une contribution plus forte que celle de l'eau pure. Enfin dans le volume, comme pour le sodium, le sel de nitrate produit plus de signal SHG que l'eau pure, qui produit elle-même plus que la solution de chlorure.

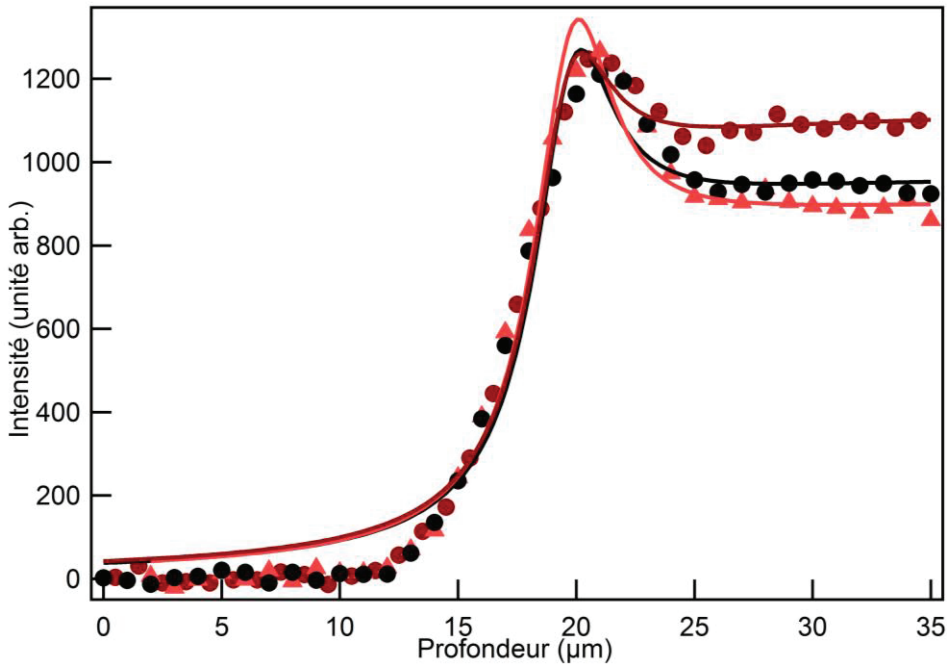


Figure 54 : Profilométrie de Chlorure d'Europium (triangles rouges) et de nitrate d'Europium (cercles rouges) à 0.5 M

En remettant l'ensemble des courbes sur la Figure 55, on constate que l'intensité SHG pour le sel d'Europium est toujours plus importante que celle obtenue pour un sel de sodium dans le cas de l'anion nitrate. Les contributions sont plus difficiles à analyser dans le cas du sel de chlorure, car les deux courbes semblent se superposer aux erreurs expérimentales près.

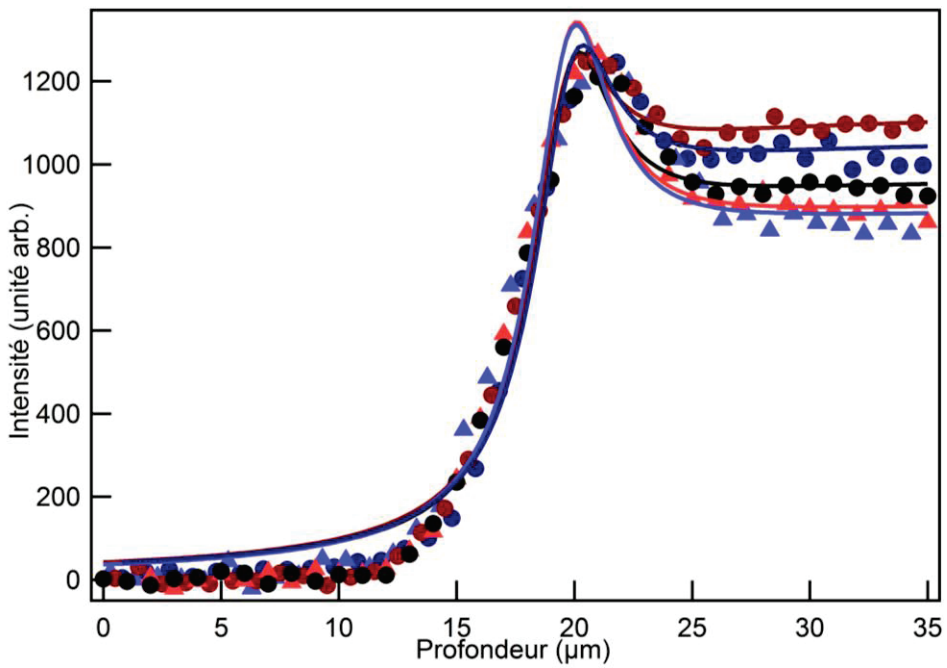


Figure 55 : Profilométrie SHG de l'Europium (rouge) et du Sodium (bleu) à 0.5 M. Les cercles représentent les valeurs expérimentales relatives aux nitrates, et les triangles les valeurs relatives aux chlorures. En noir les données relatives à l'eau pure. En trait plein les ajustements effectués à partir de l'équation (IV-15).

On remarque toutefois que sur l'ensemble des données expérimentales sur ces solutions aqueuses de sels, l'ajustement avec la formule (IV-15) n'est pas parfait. En effet, au seuil de l'interface, côté air, l'ajustement ne rend pas bien compte des valeurs expérimentales. Plusieurs améliorations du modèle pourraient donc permettre de corriger ces problèmes et améliorer par contrecoup les ajustements au niveau du pic de l'interface.

Une autre remarque importante est liée aux éléments non nuls du tenseur de susceptibilité d'une interface air-liquide. En effet, pour une telle interface, il est connu que les éléments non nuls et indépendants sont au nombre de trois : $\chi^{(2)}_{ZZZ}$, $\chi^{(2)}_{ZXX}$ et $\chi^{(2)}_{XXZ}$ où Z est la direction normale à la surface, donc ici la direction de propagation du laser, et X une direction dans le plan de l'interface. À la vue de ces éléments, il apparaît nécessaire d'avoir une contribution normale à l'interface dans les composantes du champ électrique fondamental et harmonique. Or en incidence normale, cette composante est absente. Nous devons conclure que cette configuration doit être raffinée pour mieux mettre en évidence la contribution de surface. Cette amélioration sera réalisée dans le futur avec l'introduction d'une polarisation radiale.

V) SHG de surface

Afin de comparer nos données obtenues à l'interface air/eau salée en profilométrie SHG, nous avons effectué des expériences de SHG de surface sur des interfaces air/eau salée pour isoler la

contribution de surface en incidence oblique. Cette configuration permet aussi de tester la contribution de surface vis-à-vis des effets dus aux sels, l'interface air/eau étant elle, bien connue.

A) Système expérimental de SHG de surface.

Pour réaliser les expériences de SHG de surface, le dispositif expérimental utilisé comprend comme source lumineuse un oscillateur femtoseconde Titane-Saphir (Tsunami, Spectra-Physics) pompé par un laser continu à 532 nm (Millennia 10 W, Spectra-Physics). En sortie de cet oscillateur, des impulsions de 70 fs cadencées à 80 MHz sont délivrées. La longueur d'onde est ajustable entre 700 nm et 900 nm avec un optimum autour de 800 nm. Un système optique composé d'une lame demi-onde, d'un cube polariseur et d'un isolateur de Faraday fonctionnant autour de 800 nm permet le contrôle de la puissance du laser délivrée au niveau de l'échantillon étudié ainsi que la suppression des réflexions possibles revenant dans la cavité laser. La polarisation de ce faisceau à la fréquence fondamentale est contrôlée par l'intermédiaire d'une seconde lame demi-onde. De manière à automatiser l'état de polarisation, la lame est placée dans une platine de rotation motorisée. Le faisceau traverse ensuite un filtre passe-bas afin de supprimer le résidu du laser de pompe à 532 nm ainsi que le signal harmonique potentiellement généré à travers les éléments optiques en amont, notamment par les lames demi-onde constituées d'une fine lame de quartz.

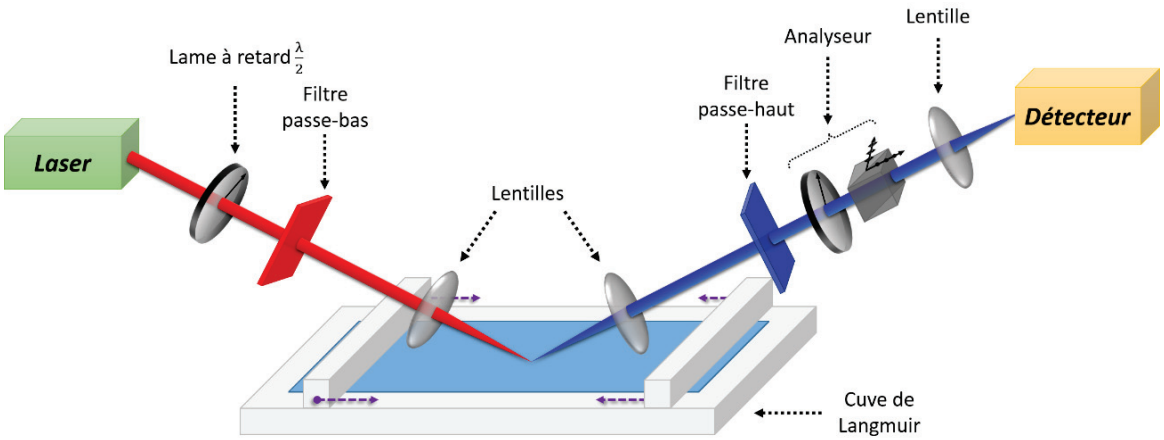


Figure 56 Montage expérimental de SHG de surface

B) Résultats expérimentaux

Nous avons utilisé ce montage de SHG de surface afin de comparer les intensités SHG pour des solutions aqueuses de chlorure de sodium, chlorure de strontium et chlorure d'europium aux résultats de profilométrie. Nous aurons ainsi une bonne appréciation de la sensibilité de la

méthode pour cette contribution puisque le montage SHG de surface est capable de bien isoler cette contribution. Des solutions aqueuses de 0.5 M de chacun de ces sels ci-dessus ont été étudiées sur ce montage expérimental. Pour chacune de ces solutions, les courbes de polarisation ont été effectuées pour trois angles de polarisation en sortie, à savoir les polarisations de sortie P, S et intermédiaire à 45°. Ces courbes de polarisation sont reportées sur la Figure 57, la Figure 58 et la Figure 59.

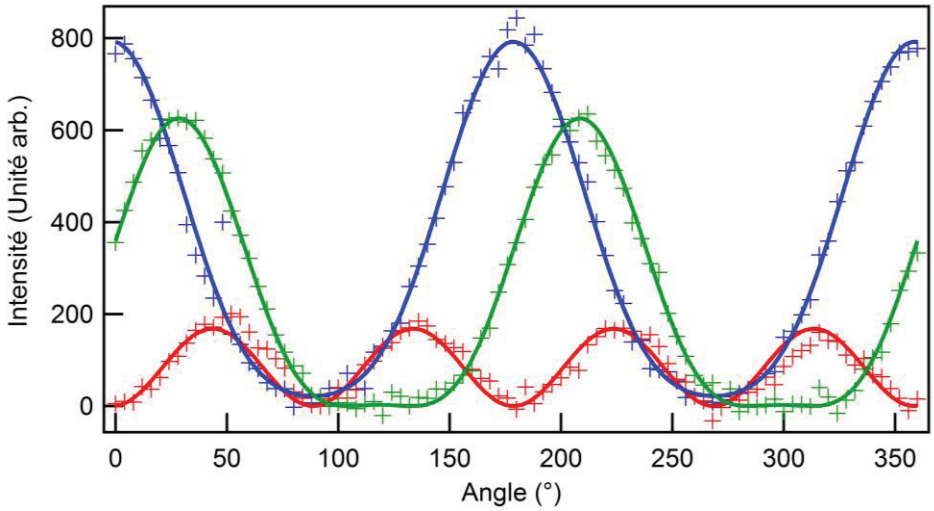


Figure 57 : Intensité SHG résolue en polarisation pour une interface air-solution aqueuse de chlorure de Sodium. (Bleu) Polarisation harmonique P, (rouge) Polarisation harmonique et (vert) Polarisation harmonique 45°.

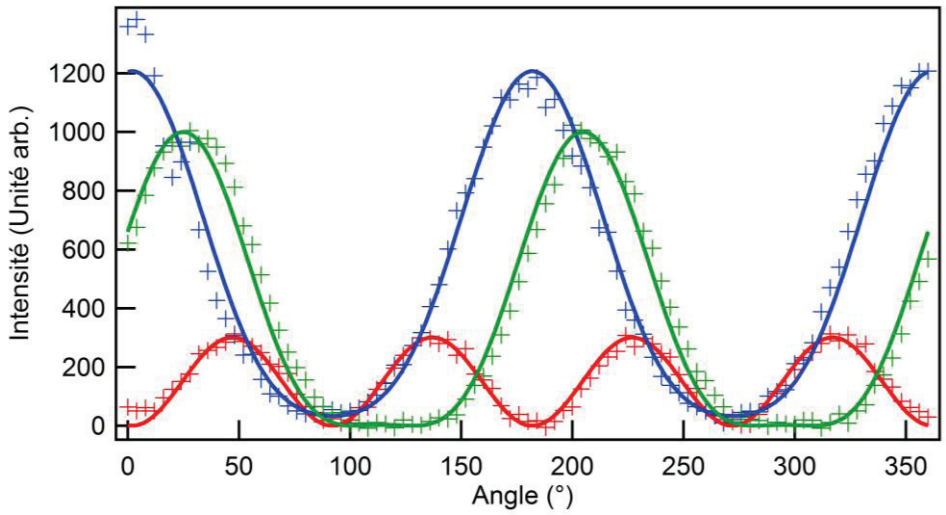


Figure 58 : Intensité SHG résolue en polarisation pour une interface air-solution aqueuse de chlorure de Strontium. (Bleu) Polarisation harmonique P, (rouge) Polarisation harmonique et (vert) Polarisation harmonique 45°.

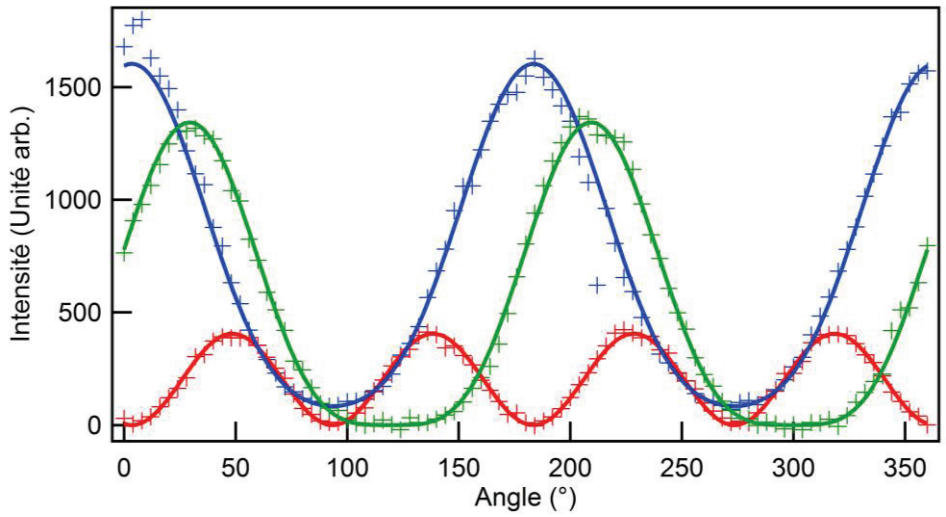


Figure 59 : Intensité SHG résolue en polarisation pour une interface air-solution aqueuse de chlorure d'Europium. (Bleu) Polarisation harmonique P, (rouge) Polarisation harmonique et (vert) Polarisation harmonique 45°.

On remarque rapidement la principale différence entre ces graphes. L'intensité absolue mesurée en polarisation pP (polarisation p en entrée et P en sortie, courbe bleue à 0° sur chacune des Figures) entre les trois sels diffère nettement. En effet, on peut noter un facteur 1,5 entre la valeur maximum pour le chlorure de Sodium et le chlorure de Strontium. Un facteur 2 peut être mesuré de même entre le chlorure de sodium et le chlorure d'Europium. On peut également comparer ces valeurs à celle de l'eau pure (donnée en Figure 60). On remarque alors que pour chacun de ces sels, la valeur de l'intensité collectée est supérieure à celle du solvant pur.

Pour une analyse plus fine, il est nécessaire d'extraire les différents éléments du tenseur de susceptibilité de l'interface. Les équations nécessaires ont été développées maintes fois et nous nous contenterons de rappeler ici uniquement les résultats nécessaires pour une description autosuffisante.

Les coefficients de Fresnel, dépendent des indices optiques des milieux de part et d'autre de l'interface, mais également de la polarisation de l'onde comme l'indique la présence des indices s et p, correspondant aux deux composantes du champ s (perpendiculaire au plan d'incidence) et p (parallèle à ce plan). Les coefficients de Fresnel entre les milieux i et j sont ainsi définis par les relations suivantes :

$$r_{ij}^{s\omega} = \frac{n_i^\omega \cos\theta_i^\omega - n_j^\omega \cos\theta_j^\omega}{n_i^\omega \cos\theta_i^\omega + n_j^\omega \cos\theta_j^\omega}$$

$$r_{ij}^{p\omega} = \frac{n_j^\omega \cos\theta_i^\omega - n_i^\omega \cos\theta_j^\omega}{n_j^\omega \cos\theta_i^\omega + n_i^\omega \cos\theta_j^\omega}$$

$$t_{ij}^{s\omega} = \frac{2\, n_i^\omega \cos\theta_i^\omega}{n_i^\omega \cos\theta_i^\omega + n_j^\omega \cos\theta_j^\omega} \qquad \text{(IV-16)}$$

$$t_{ij}^{p\omega} = \frac{2\, n_i^\omega \cos\theta_i^\omega}{n_j^\omega \cos\theta_i^\omega + n_i^\omega \cos\theta_j^\omega}$$

Les angles θ_i^ωet θ_j^ωcorrespondent respectivement aux angles d'incidence et de réfraction de l'onde fondamentale dans les milieux i et j.

on obtient les quantités suivantes intermédiaires, en introduisant le milieu m, situé entre les phases i et j :

$$\tilde{e}_x^\omega = t_{im}^{p\omega}\left(r_{mj}^{p\omega} - 1\right)\cos\theta_m^\omega$$

$$\tilde{e}_y^\omega = t_{im}^{s\omega}\left(r_{mj}^{s\omega} + 1\right) \qquad \text{(IV-17)}$$

$$\tilde{e}_z^\omega = t_{im}^{p\omega}\left(r_{mj}^{p\omega} + 1\right)\sin\theta_m^\omega$$

$$\tilde{e}_x^{2\omega} = T_{mi}^{p\,2\omega}\left(R_{mj}^{p\,2\omega} - 1\right)\cos\theta_m^{2\omega}$$

$$\tilde{e}_y^{2\omega} = T_{mi}^{s\,2\omega}\left(R_{mj}^{s\,2\omega} + 1\right) \qquad \text{(IV-18)}$$

$$\tilde{e}_z^{2\omega} = T_{mi}^{p\,2\omega}\left(R_{mj}^{p\,2\omega} + 1\right)\sin\theta_m^{2\omega}$$

permettant de déterminer les paramètres ai, i=1..5 entrant dans l'expression de l'intensité SHG de surface :

$$a_1 = \tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_y^{2\omega}$$

$$a_2 = -2\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_x^{2\omega}$$

$$a_3 = \tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{2\omega} \qquad \text{(IV-19)}$$

$$a_4 = \tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{2\omega}$$

$$a_5 = \tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{2\omega}$$

Cette dernière peut être formulée de manière explicite selon l'état de polarisation de sortie de l'onde harmonique. On obtient :

$$I_P^{DE} \propto \left|\left(a_2\chi_{s,xxz}^{eee} + a_3\chi_{s,zxx}^{eee} + a_4\chi_{s,zzz}^{eee}\right)cos^2\gamma + a_5 sin^2\gamma\ \chi_{s,zxx}^{eee}\right|^2$$

$$I_S^{DE} \propto \left|a_1 \sin 2\gamma\ \ \chi_{s,xxz}^{eee}\right|^2$$

$$I_{45}^{DE} \propto \left|\frac{1}{2}\left[\left(a_2\chi_{s,xxz}^{eee} + a_3\chi_{s,zxx}^{eee} + a_4\chi_{s,zzz}^{eee}\right)cos^2\gamma + a_5 sin^2\gamma\ \chi_{s,zxx}^{eee} + a_1 \sin 2\gamma\ \ \chi_{s,xxz}^{eee}\right]\right|^2 \qquad \text{(IV-20)}$$

Dans ces expressions, nous avons en particulier imposé la nature isotrope dans le plan de l'interface des liquides de manière à ne conserver que trois éléments indépendants et non nuls de la susceptibilité non linéaire quadratique. Ces éléments, ZZZ, ZXX et XZX, sont les inconnues que nous cherchons à déterminer. L'angle d'incidence expérimental est de 66°, et l'indice de la phase aqueuse a été pris à 1.33, la dispersion étant négligée.

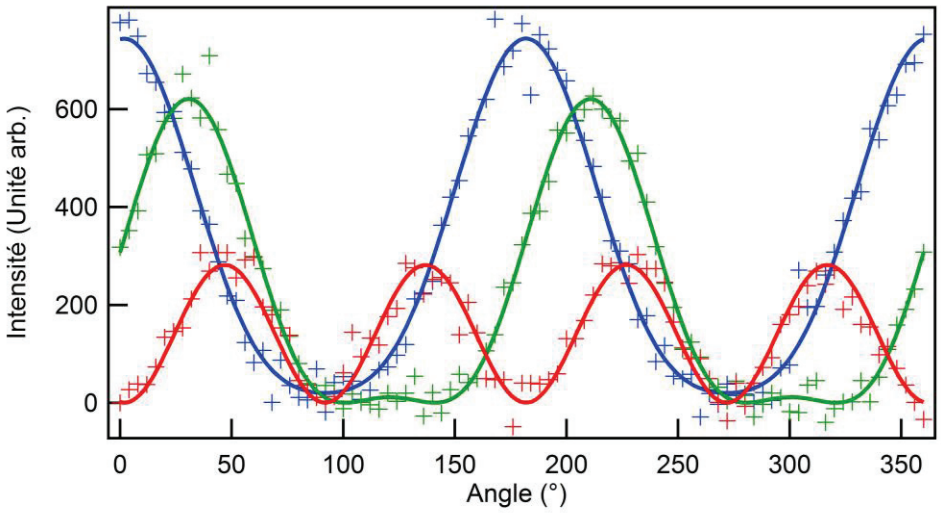


Figure 60 : Intensité SHG résolue en polarisation pour une interface air-solution aqueuse de chlorure de Strontium. (Bleu) Polarisation harmonique P, (rouge) Polarisation harmonique et (vert) Polarisation harmonique 45°.

L'ensemble des éléments déterminés pour les différents sels est rassemblé dans la Table 4 pour chacune des interfaces. L'angle d'incidence expérimental était de 66° et nous avons négligé la dispersion. Les valeurs pour l'eau dans la Table 5 viennent d'une autre Thèse [11] et sont en accord avec la littérature [12], [13].

	EuCl3	SrCl2	NaCl
XXZ	1,50	1,45	1,33
ZXX	0,69	0,48	0,48
ZZZ	4,56	4,52	4,35

Table 4 : Éléments χ extraits des données expérimentales

	EuCl3	SrCl2	NaCl	Eau
ZXX/ZZZ	0,15	0,11	0,11	0,09
XXZ/ZZZ	0,33	0,32	0,30	0,37

Table 5 : Rapport des éléments χ

L'augmentation de l'intensité SHG en passant du sel de Chlorure de Sodium au Chlorure d'Europium en configuration de polarisation pP se retrouve dans l'évolution de l'élément ZZZ du tenseur de susceptibilité qui passe ainsi de la valeur de 4.35 à 4.56. En parallèle, les éléments dans le plan de l'interface, éléments qui comportent donc deux composantes selon la direction

parallèle à l'interface, direction X, se renforcent. Dans tous les cas, l'approximation de Kleinman, c'est-à-dire la permutation des trois indices, n'est pas respectée. L'interprétation de ces évolutions reste difficile. Néanmoins, puisque l'origine du signal doit plutôt être attribuée aux molécules d'eau plutôt qu'aux ions des sels eux-mêmes, ces résultats soulignent les réorganisations et réorientations des molécules d'eau opérant aux interfaces salées. Ces résultats diffèrent légèrement d'un sel à l'autre. Ces résultats sont donc en accord de ce point de vue avec ce qui est observé au sein du volume de la phase aqueuse par HRS.

Ces résultats sont assez différents de la profilométrie. En effet, cette dernière méthode ne met pas en évidence de tels effets. Cette difficulté réside très probablement dans les problèmes de géométrie à incidence normale qui empêche un accès direct aux éléments de tenseur de susceptibilité qui nécessitent une composante normale du champ électrique. Dans la géométrie actuelle, c'est en raison d'une ouverture numérique non nulle que ces composantes sont quand même détectées. Nous avons vu comment remédier à ce problème dans le futur en utilisant une polarisation radiale.

VI) Diffusion hyper Rayleigh

Nous avons aussi la possibilité de retrouver les mesures de profilométrie de volume à l'aide des mesures HRS traditionnelles décrites dans le Chapitre I. Ces expériences HRS ont été effectuées sur les différents sels, Sodium, Strontium et Europium, et pour les anions Chlorure et Nitrate. Ces sels ont été étudiés pour plusieurs concentrations variant entre 0.1 M et 1.5 M. Aux concentrations inférieures, la sensibilité de l'expérience est trop juste pour les distinguer.

Les spectres HRS effectués pour chaque concentration sont reportés sur la Figure 61.

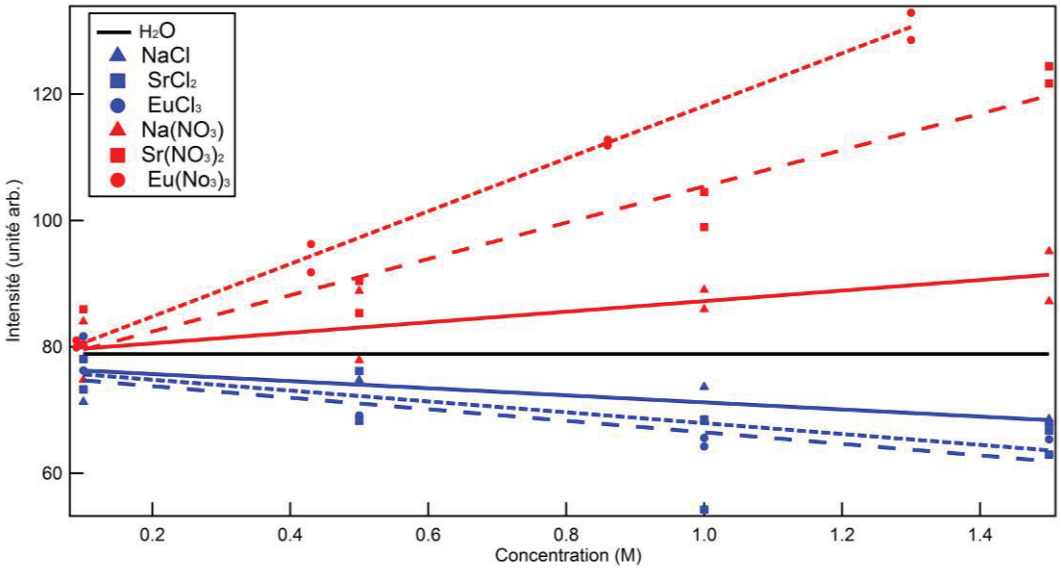


Figure 61 : Intensité HRS de solutions aqueuses de sels à différentes concentrations

La valeur de l'intensité HRS obtenue pour l'eau, le solvant utilisé lors de ces expériences servant aussi de référence, est tracée de manière rectiligne, indépendante de la concentration des sels. Un ajustement linéaire a aussi été effectué. Cet ajustement est justifié ci-dessous lors de l'analyse de ces résultats.

On constate toutefois que pour les trois sels de nitrates, l'intensité HRS mesurée est supérieure à celle de l'eau pure. Elles restent inférieures à l'eau pour tous les sels de chlorures. Ces données sont ainsi parfaitement en accord avec celles obtenues dans le volume dans le cas de la profilométrie. De plus, en HRS et en SHG de surface, il semble aussi que la contribution due à l'ion Europium soit plus prononcée que celle due au Strontium et enfin que celle due au Sodium. Cette tendance est très claire dans le cas des sels de nitrates et est peu perceptible pour les chlorures.

L'analyse de ces résultats d'intensité HRS en présence de sels peut être réalisée en écrivant l'intensité HRS sous la forme :

$$I_{HRS} = \langle\beta_w^2\rangle[N_w - (n_+\alpha_+N_+ + n_-\alpha_-N_-)] + n_+\langle\beta_+^2\rangle N_+ + n_-\langle\beta_-^2\rangle N_- \qquad \text{(IV-21)}$$

où α est le nombre de molécules d'eau de la première couche de solvatation de l'ion considéré. N est le nombre de molécules du composé étudié et n est la stœchiométrie des ions constituant le sel. L'indice w fait référence à l'eau, l'indice + fait référence aux cations alors que l'indice – fait référence aux anions. Dans notre cas, six espèces différentes sont à prendre en compte, à savoir H_2O(w), Na^+(+), Sr^{2+}(+), Eu^{3+}(+), Cl^-(-) et NO_3^-(-). De plus, nous avons ici considérablement réduit les paramètres de ce modèle simple en admettant que tous les ions

possédaient le même nombre d'hydratation, à savoir 6, c'est-à-dire 6 molécules d'eau dans la première couche d'hydratation. Il est cependant connu que cette approximation est relativement forte.

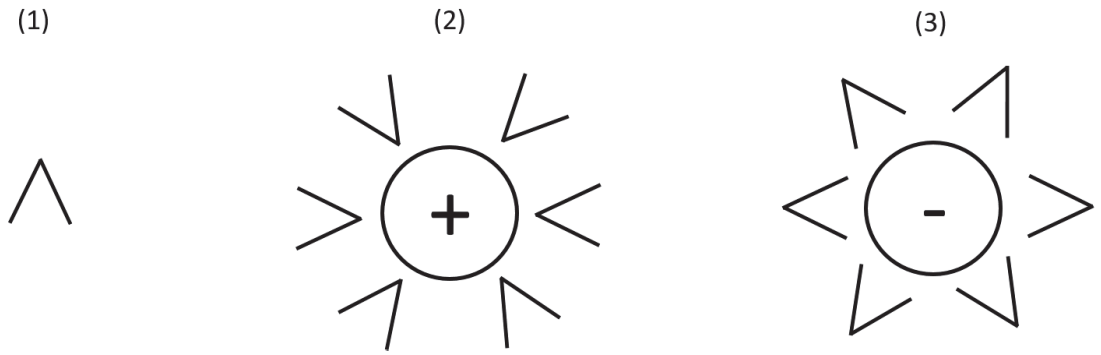


Figure 62 : Représentation schématique d'une molécule d'eau (1), d'un cation solvaté par 6 molécules d'eau (2) et d'un anion solvaté par 6 molécules d'eau (3)

Dans ce cas, on peut réécrire l'équation (IV-21) sous la forme

$$I_{HRS} = \langle\beta_w^2\rangle N_w + \langle\beta_+^2\rangle n_+\left(1 - \frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_+^2\rangle}\alpha_+\right)N_i + \langle\beta_-^2\rangle n_-\left(1 - \frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_-^2\rangle}\alpha_-\right)N_i \qquad \text{(IV-22)}$$

et on peut ajuster les données de la Figure 61 avec une fonction affine. La pente de cette fonction est alors :

$$P_i = n_+\langle\beta_+^2\rangle\left(1 - \frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_+^2\rangle}\alpha_+\right) + n_-\langle\beta_-^2\rangle\left(1 - \frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_-^2\rangle}\alpha_-\right) \qquad \text{(IV-23)}$$

Pour NO_3^-, on observe une pente positive alors que pour Cl^- on observe une pente négative. Ainsi, nous devons imposer :

$$\left(1 - \frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_-^2\rangle}\alpha_-\right) > 0 \qquad \text{(IV-24)}$$

pour NO_3^- et

$$\left(1 - \frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_-^2\rangle}\alpha_-\right) < 0 \qquad \text{(IV-25)}$$

pour Cl^-.

On admet alors que les effets sont principalement dus à l'anion. En effet, les courbes correspondant au nitrate sont au-dessus de celle de l'eau alors que celles de l'anion Chlorure

sont en dessous. La contribution des cations est donc en première approximation considérée comme suffisamment faible pour être négligée. Ainsi :

$$n_+\langle\beta_+^2\rangle\left(1-\frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_+^2\rangle}\alpha_+\right)\sim 0 \qquad \text{(IV-26)}$$

et donc $\langle\beta_+^2\rangle \sim 0$. La valeur $\langle\beta_w^2\rangle$ pour l'eau pure est par ailleurs bien connue tout comme les valeurs de $\alpha_{NO_3^-}$ et α_{Cl^-} , nombre d'hydratation [[14], [15]]. Ces dernières sont prises égales à 6. Il reste à déterminer les valeurs de $\langle\beta_{NO_3^-}^2\rangle$ et $\langle\beta_{Cl^-}^2\rangle$. On a :

$$\langle\beta_w^2\rangle\,\alpha_{NO_3^-} < \langle\beta_{NO_3^-}^2\rangle \qquad \text{(IV-27)}$$

$$\langle\beta_w^2\rangle\,\alpha_{Cl^-} > \langle\beta_{Cl^-}^2\rangle \qquad \text{(IV-28)}$$

en normalisant la quantité connue à $\langle\beta_w^2\rangle N_w = 1$. Cette quantité vaut en absolu $\langle\beta_w^2\rangle N_w = 55.56 \times 0.087 \times 10^{-30}$ esu.M. On peut alors écrire encore l'intensité HRS sous la forme :

$$I_{HRS} = \langle\beta_w^2\rangle N_w + P_i N_i \qquad \text{(IV-29)}$$

ou encore :

$$I_{HRS} = 1 + P_i N_i \qquad \text{(IV-30)}$$

avec

$$P_i = n_-\langle\beta_-^2\rangle\left(1-\frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_-^2\rangle}\alpha_-\right) \qquad \text{(IV-31)}$$

Les pentes des droites obtenues précédemment suivent donc a priori une loi linéaire en fonction de n_-. Ainsi, pour le nitrate, on obtient :

$$\langle\beta_{NO_3^-}^2\rangle\left(1-\frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_{NO_3^-}^2\rangle}\alpha_{NO_3^-}\right) = 0.16 \qquad \text{(IV-32)}$$

$$\langle\beta_{NO_3^-}^2\rangle = 0.16 + \langle\beta_w^2\rangle\alpha_{NO_3^-} = 0.16 + \frac{1}{55.6} * 6 = 0.27 \qquad \text{(IV-33)}$$

$$\langle\beta_{NO_3^-}^2\rangle = \frac{0.27}{0.018}\langle\beta_w^2\rangle = 15\langle\beta_w^2\rangle \qquad \text{(IV-34)}$$

et donc la susceptibilité de l'ion nitrate hydraté par 6 molécules d'eau. De même, dans le cas du chlorure, on obtient par le même calcul :

$$\langle\beta_{Cl^-}^2\rangle\left(1-\frac{\langle\beta_w^2\rangle}{\langle\beta_{Cl^-}^2\rangle}\alpha_{NO_3^-}\right) = -0.05 \qquad \text{(IV-35)}$$

$$\langle\beta_{Cl^-}^2\rangle = -0.05 + \langle\beta_w^2\rangle\alpha_{Cl^-} = -0.05 + \frac{1}{55.6} * 6 = 0.06 \qquad \text{(IV-36)}$$

$$\langle\beta_{Cl^-}^2\rangle = \frac{0.06}{0.018}\langle\beta_w^2\rangle = 3.3\langle\beta_w^2\rangle \qquad \text{(IV-37)}$$

Les observations expérimentales indiquent ainsi que la structure très locale des ions et de l'eau est sondée par HRS. Le fort rapport $\langle\beta_{NO_3^-}^2\rangle/\langle\beta_w^2\rangle = 15$ suggère aussi que l'anion nitrate possède aussi une hyperpolarisabilité propre. Dans le cas de l'anion chlorure, $\langle\beta_{Cl^-}^2\rangle/\langle\beta_w^2\rangle = 3.3$ et ce n'est probablement plus le cas. Ces résultats obtenus en première approximation, notamment de la couche d'hydratation, nécessitent un approfondissement. Des calculs de Dynamique Moléculaire doivent par exemple être engagés pour réaliser une confrontation directe avec ces résultats.

VII) Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une technique permettant de coupler à la fois les expériences de SHG de surface et de HRS. Cette technique, appelée profilométrie, permet en effet d'effectuer des profils SHG de plusieurs milieux. On obtient alors un signal HRS dans le volume, et une signature SHG à l'interface entre deux milieux. Les expériences présentées dans ce chapitre sont très concluantes. En effet, il est montré qu'il possible de réaliser des profils air/liquide ainsi qu'air/liquide/liquide. De plus, le signal de fluorescence, s'il est présent, peut également être enregistré.

Nous avons, par la suite, étudié des solutions aqueuses de sels, que nous avons comparées avec les résultats des méthodes standards de SHG de surface et de HRS.

Dans le cas des expériences de SHG de surface, nous n'arrivons pas, avec la profilométrie, à mettre en évidence des différences d'intensité sur les sels étudiés, pourtant vues en SHG de surface. La cause probable est vraisemblablement liée à l'angle d'incidence normal utilisé en profilométrie ne permettant pas de générer de SHG. Ici, seul le fait d'avoir une forte ouverture numérique sur l'objectif nous permet de collecter du signal SHG. Une polarisation incidente radiale permettrait néanmoins de générer un meilleur signal SHG en incidence normale.

Dans le cas des expériences de Diffusion Hyper Rayleigh, les données obtenues avec le profilométrie sont bien en accord avec celles obtenues avec des mesures HRS standard. Nous avons alors pu mettre en évidence les effets de restructuration aux échelles très locales des molécules d'eau en présence d'ions.

VIII) Bibliographie

[1] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, and Y. R. Shen, “Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 15, pp. 2313–2316, 1993.

[2] Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, “Surface Vibrational Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding and Hydrophobicity,” *Science (80-.).*, vol. 264, no. 5160, pp. 826–828, May 1994.

[3] D. E. Gragson, B. M. McCarty, and G. L. Richmond, “Surfactant/Water Interactions at the Air/Water Interface Probed by Vibrational Sum Frequency Generation,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 34, pp. 14272–14275, 1996.

[4] S. Baldelli, C. Schnitzer, and M. Shultz, “Sum frequency generation investigation of water at the surface of H2O/H2SO4 binary systems,” *J. Phys.*, vol. 5647, no. 2, pp. 10435–10441, 1997.

[5] D. Liu, G. Ma, L. M. Levering, and H. C. Allen, “Vibrational Spectroscopy of Aqueous Sodium Halide Solutions and Air-Liquid Interfaces: Observation of Increased Interfacial Depth,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 7, pp. 2252–2260, 2004.

[6] W. Gan, D. Wu, Z. Zhang, R. R. Feng, and H. F. Wang, “Polarization and experimental configuration analyses of sum frequency generation vibrational spectra, structure, and orientational motion of the air/water interface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 11, 2006.

[7] X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen, “Surface vibrational spectroscopic study of surface melting of ice,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 8, pp. 1554–1557, 2001.

[8] E. A. Raymond, T. L. Tarbuck, and G. L. Richmond, “Isotopic dilution studies of the vapor/water interface as investigated by vibrational sum-frequency spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 11, pp. 2817–2820, 2002.

[9] E. a Raymond and G. L. Richmond, “Probing the molecular structure and bonding of the surface of aqueous salt solutions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 16, pp. 5051–5059, 2004.

[10] M. G. Brown, E. A. Raymond, H. C. Allen, L. F. Scatena, and G. L. Richmond, “The Analysis of Interference Effects in the Sum Frequency Spectra of Water Interfaces,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 45, pp. 10220–10226, Nov. 2000.

[11] A. Bruyère, “Génération de second harmonique sur des films moléculaires chiraux,” Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016.

[12] G. Matar, E. Benichou, M. N. Nasir, Y. El Harfouch, P. F. Brevet, and F. Besson, “Reorientation of the helix of the tryptophan-rich gp41W peptide from HIV-1 at interfaces,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 22, 2013.

[13] W. Zhang, D. Zheng, Y. Xu, H. Bian, Y. Guo, and H. Wang, “Reconsideration of second-harmonic generation from isotropic liquid interface: Broken Kleinman symmetry of neat air/water interface from dipolar contribution,” *J. Chem. Phys.*, vol.

123, no. 22, p. 224713, 2005.

[14] A. C. Belch, M. Berkowitz, and J. a. McCammon, “Solvation structure of a sodium chloride ion pair in water,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 8, pp. 1755–1761, Apr. 1986.

[15] X. Bin Wang, X. Yang, L. S. Wang, and J. B. Nicholas, “Photodetachment and theoretical study of free and water-solvated nitrate anions, NO3 -(H2O)n (n=0-6),” *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 2, pp. 561–570, 2002.

Chapitre V : Simulation et dynamique

I) Introduction

Nous avons pu remarquer, lors des expériences présentées précédemment dans ce manuscrit, que l'ajout de solution au solvant n'a pas toujours un très fort impact sur l'intensité collectée. En effet, dans certains cas, le temps de comptage doit être fortement augmenté afin de pouvoir déterminer la contribution du composé ajouté au solvant.

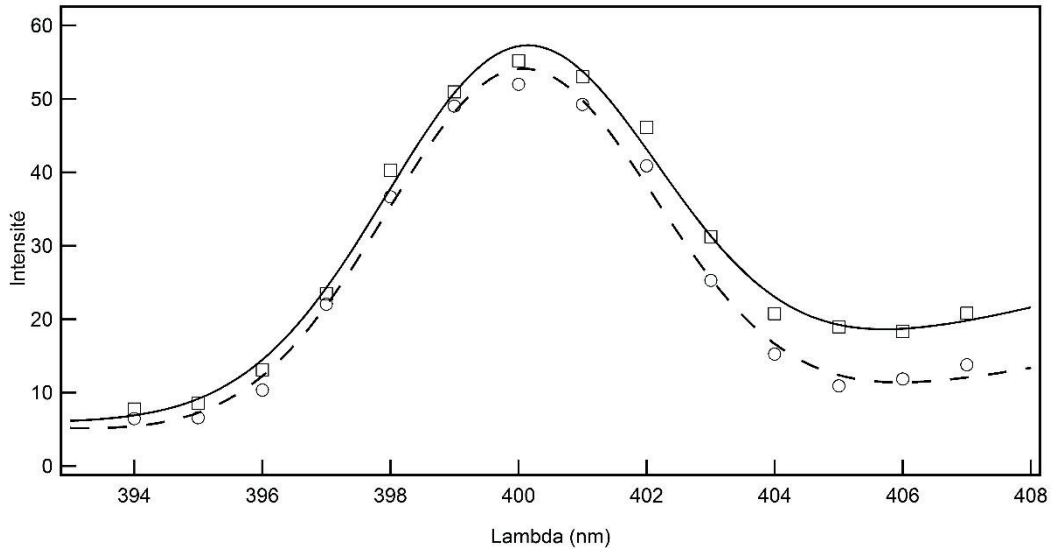


Figure 63 : Signal HRS de l'eau pure (en cercles évidés) et de nanoparticules d'or 20 nm (en carré évidés).

La raison principale de ce problème tient au caractère incohérent du processus et à l'impossibilité de supprimer la contribution du solvant, ici l'eau pure. Nous avons donc cherché une solution pour contourner ce problème. L'idée est si possible de supprimer la contribution du solvant. Nous avons exploré le cas d'une impulsion façonnée dans le temps sous la forme d'une impulsion double.

II) Montage expérimental

Afin d'obtenir deux faisceaux distincts à partir d'un seul, nous avons adopté une méthode usuelle de séparation puis de recombinaison de faisceaux commune dans les montages de dynamique pompe-sonde. Nous avons placé sur le chemin du faisceau incident un cube séparateur 50/50. L'un des faisceaux est alors, à l'aide d'un jeu de miroirs, conduit vers un second cube afin de le recombiner avec l'autre faisceau. Ce premier faisceau est de longueur fixe. Le second est envoyé sur un jeu de miroirs montés sur une platine de translation automatisée. Ainsi, un déplacement de cette platine permet de modifier la longueur parcourue

par la lumière sur ce chemin, et donc le retard entre ce bras et le bras fixe. Ce chemin est appelé bras mobile. Les deux faisceaux sont ensuite recombinés au niveau d'un cube, puis acheminés vers le montage expérimental désiré (voir Figure 64).

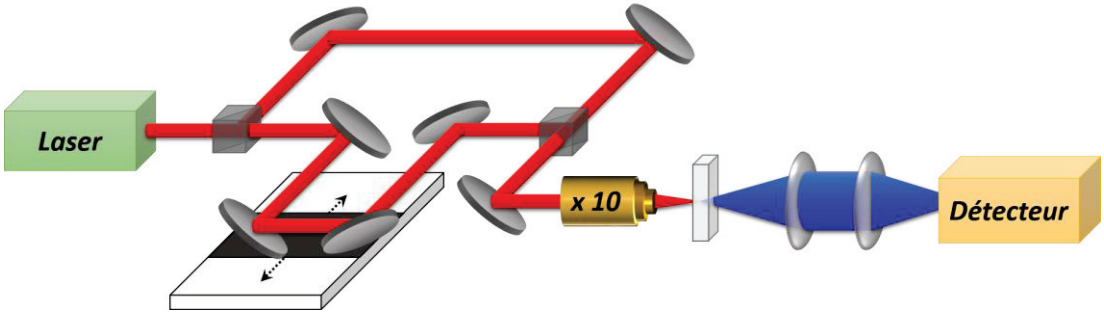


Figure 64 : Schéma du montage expérimental pompe-sonde, envoyé sur le montage HRS en transmission.

Un travail soigneux d'alignement est nécessaire afin que les deux faisceaux soient bien colinéaires quelle que soit la position du bras mobile afin de pouvoir réaliser des expériences HRS avec ce système. Nous avons ainsi effectué des mesures de l'intensité à 400 nm pour chacun des deux bras (voir Figure 65). Cette vérification nous permet de constater simplement une faible différence d'intensité entre les deux chemins optiques. L'intensité reste inchangée lorsqu'on déplace la platine de translation pour régler le délai. Cette différence d'intensité n'est pas liée à un mauvais alignement, mais plutôt au léger déséquilibre d'intensité entre les deux bras.

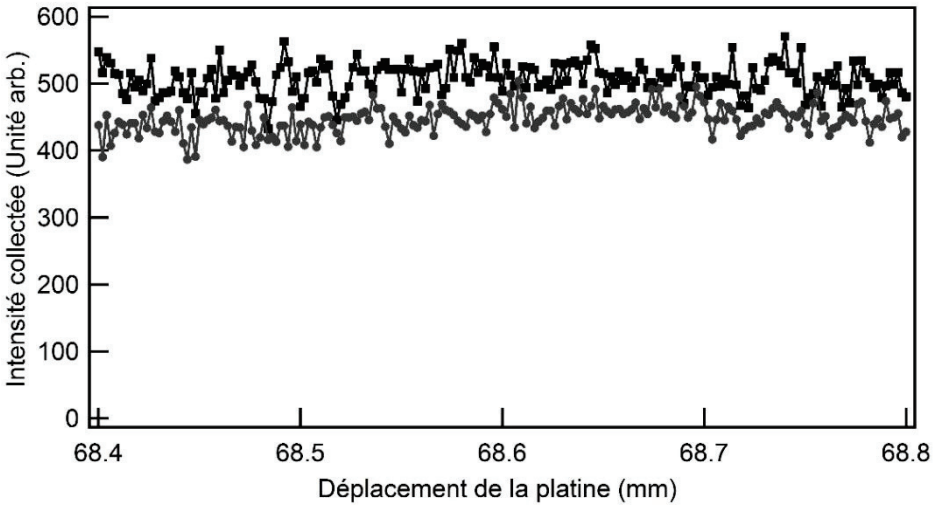


Figure 65 : Courbe de l'intensité collectée pour chacun des bras indépendamment, en fonction du déplacement de la platine de translation. La courbe du haut (en noir) correspond au bras fixe. La courbe du bas (en gris) correspond au bras mobile

III) Principe

Lors d'une expérience HRS classique à un faisceau, l'impulsion vient sonder l'état de la solution à l'instant t. La largeur temporelle de l'impulsion étant faible, nous travaillons avec une durée d'impulsion de 180 fs environ, on considère que les molécules ne bougent pas pendant l'impulsion. On peut donc considérer que l'on réalise une photographie à l'instant t de la solution. L'intensité HRS, ou SHG incohérent, provient donc de la superposition cohérente des ondes produites par chacune des molécules. Compte tenu de l'orientation aléatoire des molécules dans le volume, la résultante est donc une intensité incohérente, superposition des intensités et non pas des amplitudes.

Dans le cas de deux impulsions, la variation du retard entre les impulsions permet de sonder la réorganisation des molécules de la solution entre la première et la seconde impulsion. Deux cas extrêmes possibles sont rapidement identifiables. Dans le premier cas d'un cristal non linéaire, la réponse SHG de chaque impulsion est cohérente et possède une phase définie. Cette configuration est bien connue et correspond à celle de l'interférométrie non colinéaire. Dans le cas d'un milieu liquide comme l'eau pour lequel le temps de cohérence est excessivement court, les deux impulsions ne sont rapidement plus cohérentes entre elles. Il faut de plus ajouter que la réponse pour chacune des impulsions correspond à la superposition incohérente des sources.

Nous avons ainsi essayé de retrouver ces résultats pour plusieurs échantillons dont les temps de cohérence sont a priori très différents. Comme milieu totalement cohérent, nous avons choisi un cristal de quartz. Les autres milieux choisis ont été une solution aqueuse des nanoparticules d'argent, une solution de DiA dans du chloroforme et enfin l'eau pure. Nous avons réalisé des mesures temporelles et des mesures spectrales. Les résultats sont préliminaires et méritent un cadre théorique plus général qu'il ne nous a pas été permis d'apporter à ce stade.

A) Mesures temporelles de l'intensité

Dans cette première mesure, seule l'intensité harmonique à 400 nm est enregistrée en fonction du retard des impulsions. La platine est donc placée à une position telle que l'une des impulsions est en avance (voir Figure 66 (1)), puis déplacée jusqu'à ce que les deux impulsions soient parfaitement synchronisées temporellement (voir Figure 66 (2)) jusqu'à ce que cette impulsion soit en retard sur la précédente (voir Figure 66 (3)).

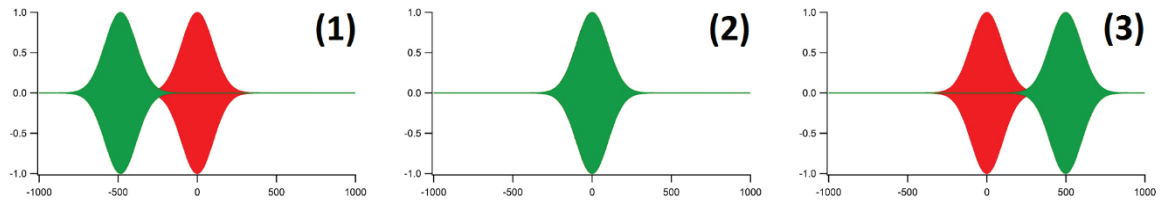


Figure 66 : Évolution des deux impulsions en fonction du délai

Cette méthode correspond à celle de l'interférométrie SHG colinéaire [1]. Cette mesure est usuellement réalisée dans un cristal non linéaire pour déterminer la durée de l'impulsion. On a :

$$\mathrm{I}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \left[\vec{E}(\vec{r},t) + \vec{E}(\vec{r},t+\tau) \right]^2 \right|^2 dt \qquad \text{(V-1)}$$

Le résultat de cet interférogramme est montré sur la Figure 67. On observe clairement la trace de chacun des deux bras séparés. Comme attendu, les deux intensités sont pratiquement confondues. Ainsi, lors de la superposition des deux impulsions et balayage de leur retard, on observe bien le facteur ½ loin de la superposition temporelle.

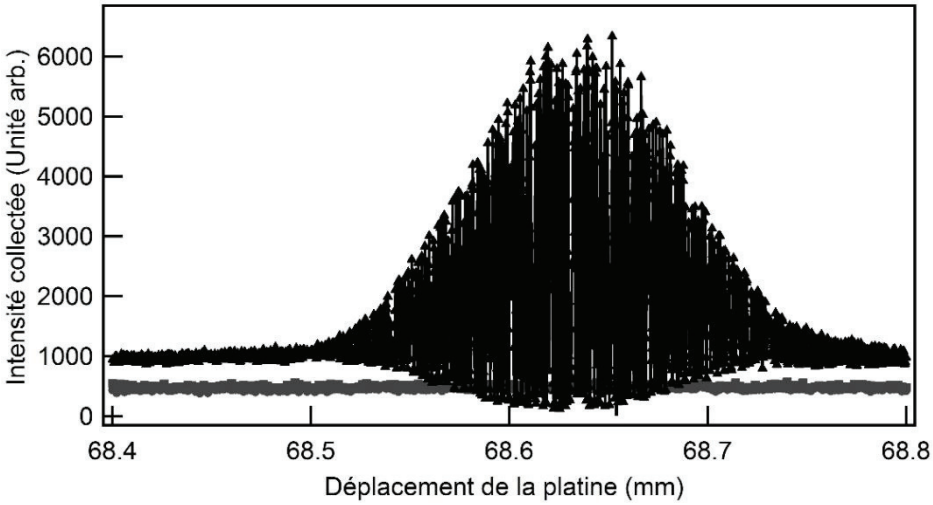


Figure 67 : Courbe de l'intensité collectée pour les bras simultanément, en fonction du déplacement de la platine de translation (en noir). Les courbes du bas (en gris) correspondent aux intensités des deux bras séparément.

Nous observons clairement maintenant la figure d'interférence attendue pour cette expérience sur un cristal non linéaire, ici une lame de quartz cristallin. En particulier, lorsque $\tau = 0$, l'intensité maximale obtenue est égale à 8 fois l'intensité obtenue pour des décalages d'impulsion extrêmes, positifs ou négatifs. Sur la Figure 67, nous observons un facteur légèrement inférieur d'un peu plus de 6. Cette différence est peut-être à chercher du côté de la

stabilité des platines de déplacement qui ne sont pas piézo-mécaniques. L'intensité mesurée est peut-être donc légèrement moyennée sur des positions aléatoires autour de la position vraie.

Cette expérience a été ensuite été reproduite sur les différents échantillons et nous les reportons ici sous la même forme pour une meilleure comparaison : quartz cristallin (Figure 68), solution aqueuse de nanoparticules d'argent (Figure 69), solution de DiA dilué dans le chloroforme (Figure 70) et enfin de l'eau pure (Figure 71). Malgré le caractère incohérent du signal SHG, nous avons réalisé les expériences en transmission, car elles sont plus simples à mettre en œuvre que celles à angle droit.

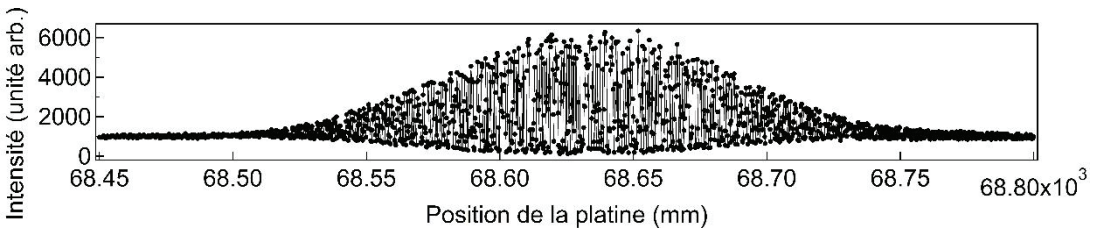


Figure 68 : Intensité en fonction du délai entre les impulsions sur du Quartz

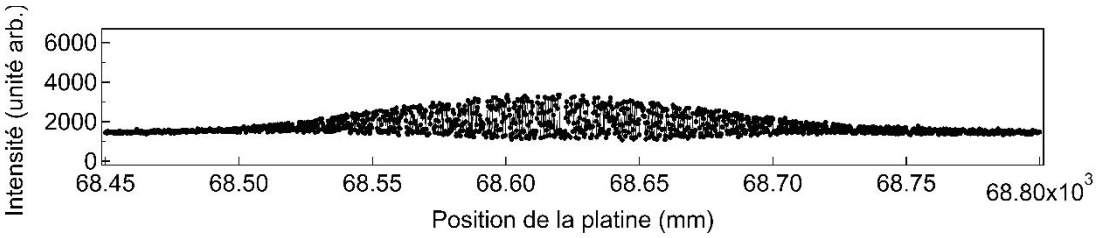


Figure 69 : Intensité en fonction du délai entre les impulsions sur des nanoparticules d'argent

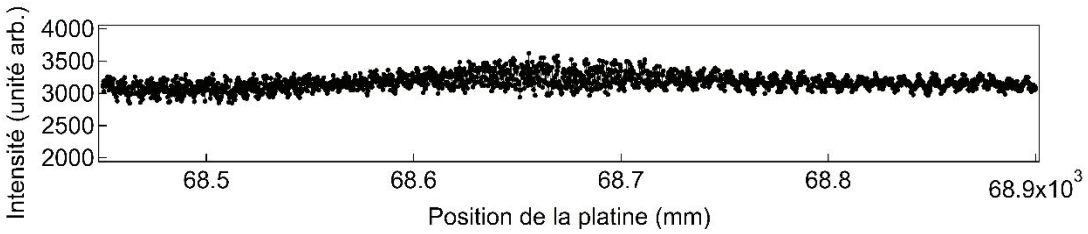


Figure 70 : Intensité en fonction du délai entre les impulsions sur du DiA

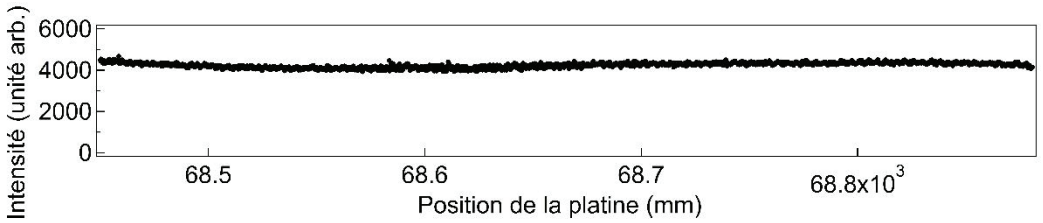


Figure 71 : Intensité en fonction du délai entre les impulsions sur de l'eau pure

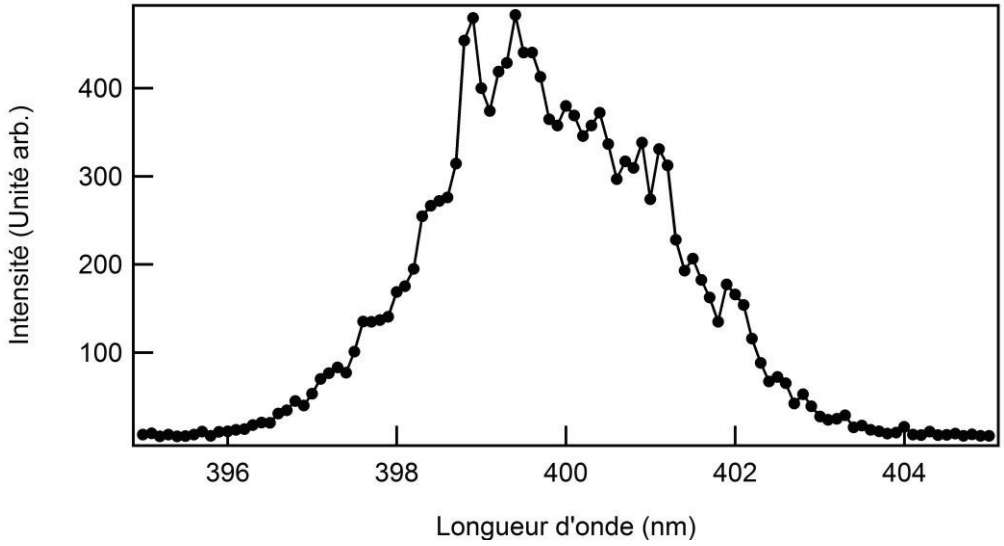
On observe ainsi sur les différents échantillons une décroissance régulière de l'intensité maximale mesurée à $\tau = 0$. Ce maximum d'intensité a même disparu pour la solution d'eau pure.

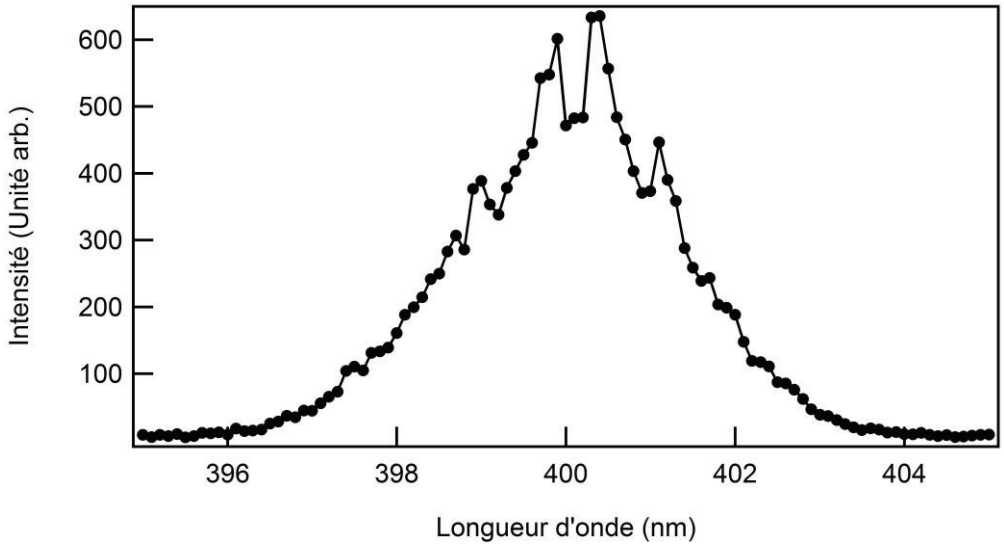
Malgré un modèle encore absent, nous observons clairement que pour l'eau pure l'intensité à décalage nul des impulsions $\tau = 0$ est identique à l'intensité obtenue en l'absence de superposition, c'est-à-dire pour $\tau \to \infty$. Ceci n'est pas vrai pour les deux autres cas, pour la solution aqueuse de nanoparticules métalliques et la solution de DiA dispersé dans le chloroforme. Ce résultat semble répondre au but recherché.

B) Mesures spectrales de l'intensité

Ces expériences s'inscrivent logiquement à la suite à celles décrites précédemment. En effet, nous avons réalisé précédemment un façonnage d'impulsion dans le domaine temporel en construisant une impulsion double. Une telle opération n'est pas anodine du point de vue spectral si la phase n'est pas perdue. En effet, la transformée de Fourier d'une impulsion gaussienne dans le temps est une impulsion gaussienne dans le domaine spectral [2]. Les spectres rencontrés jusqu'à présent, par exemple Figure 63, sont en effet très bien décrits par un profil gaussien. Cependant, lorsque nous dédoublons une impulsion gaussienne en deux, dans le temps, le spectre est aussi modulé.

Les spectres de l'impulsion complète à la fréquence harmonique ont été enregistrés avec une résolution de 0.1 nm pour différents délais de mise en forme. Les spectres ont été réalisés sur la plage de longueur d'onde 395-405 nm. La Figure 72 montre le spectre obtenu avec l'impulsion façonnée pour le quartz cristallin. Ce spectre n'est pas ou très peu modulé à faible délai alors qu'il l'est beaucoup plus pour des délais plus importants. Il est ici important de souligner que le principe de la mesure repose sur un système ayant une largeur spectrale d'intégration assez large, probablement de l'ordre du nm. Il est donc illusoire de vouloir observer les modulations proprement.


Intensité (Unité arb.)
400
300
200
100
396
398
400
402
404
Longueur d'onde (nm)


Intensité (Unité arb.)
600
500
400
300
200
100
396
398
400
402
404
Longueur d'onde (nm)

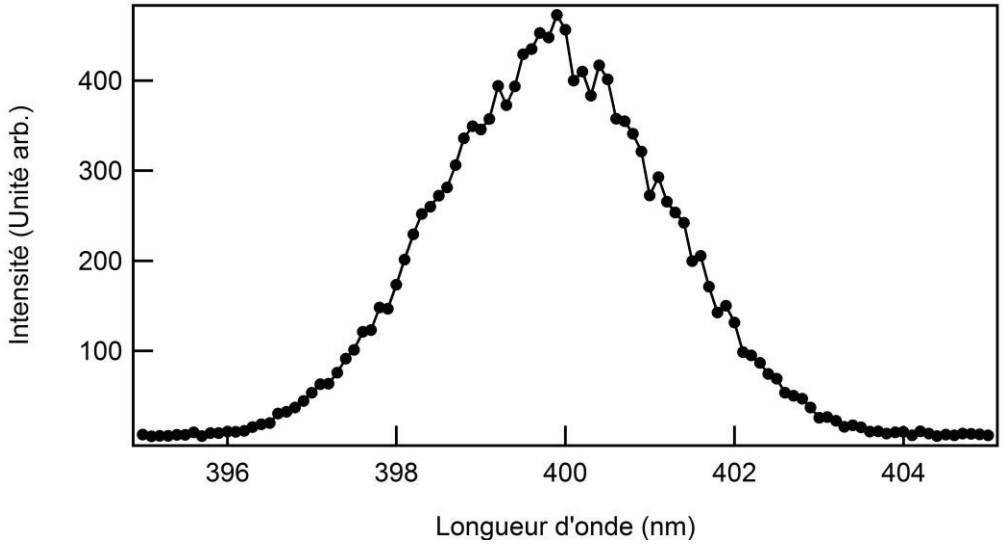


Figure 72 : Spectres SHG du quartz avec deux impulsions en faisant varier le délai entre chaque impulsion.

L'ensemble des spectres obtenus pour le cristal de quartz peut être ainsi rassemblé en une seule figure. On observe bien la décroissance attendue à mesure que le délai augmente.

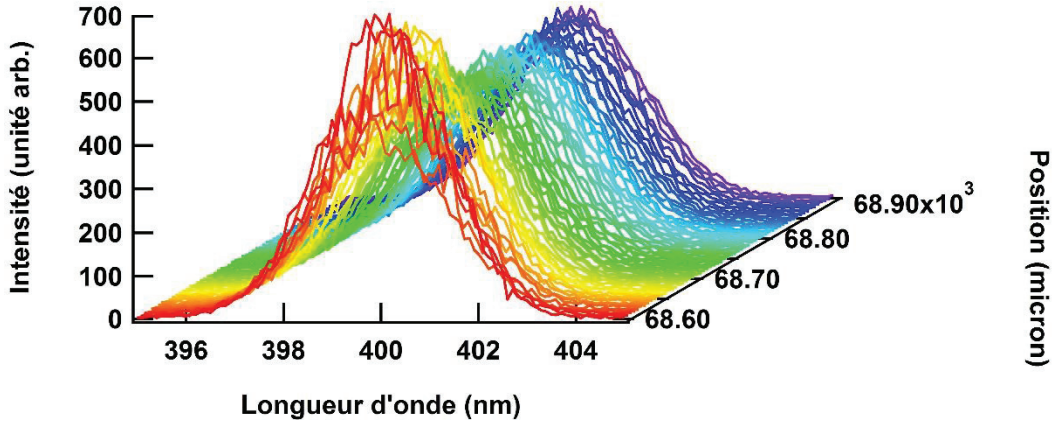


Figure 73 : Spectre SHG pour le quartz cristallin en fonction du délai entre les deux impulsions.

Pour la solution de nanoparticules métalliques et pour l'eau pure, les spectres sont reportés sur les Figure 74 et Figure 75 respectivement. En particulier, dans les deux cas, on constate que le spectre pour des impulsions à délai grand est très fortement gaussien avec une légère modulation au maximum d'intensité, peut être attribuable à des instabilités dans la détection. Par contre, à délais courts, le spectre est fortement non gaussien et semble même convolué avec un déclin exponentiel de la forme $exp(-|\lambda - \lambda_0|^2/\Delta\lambda^2)$ où λ_0 est la longueur d'onde centrale de 400 nm environ et $\Delta\lambda$ le déclin.

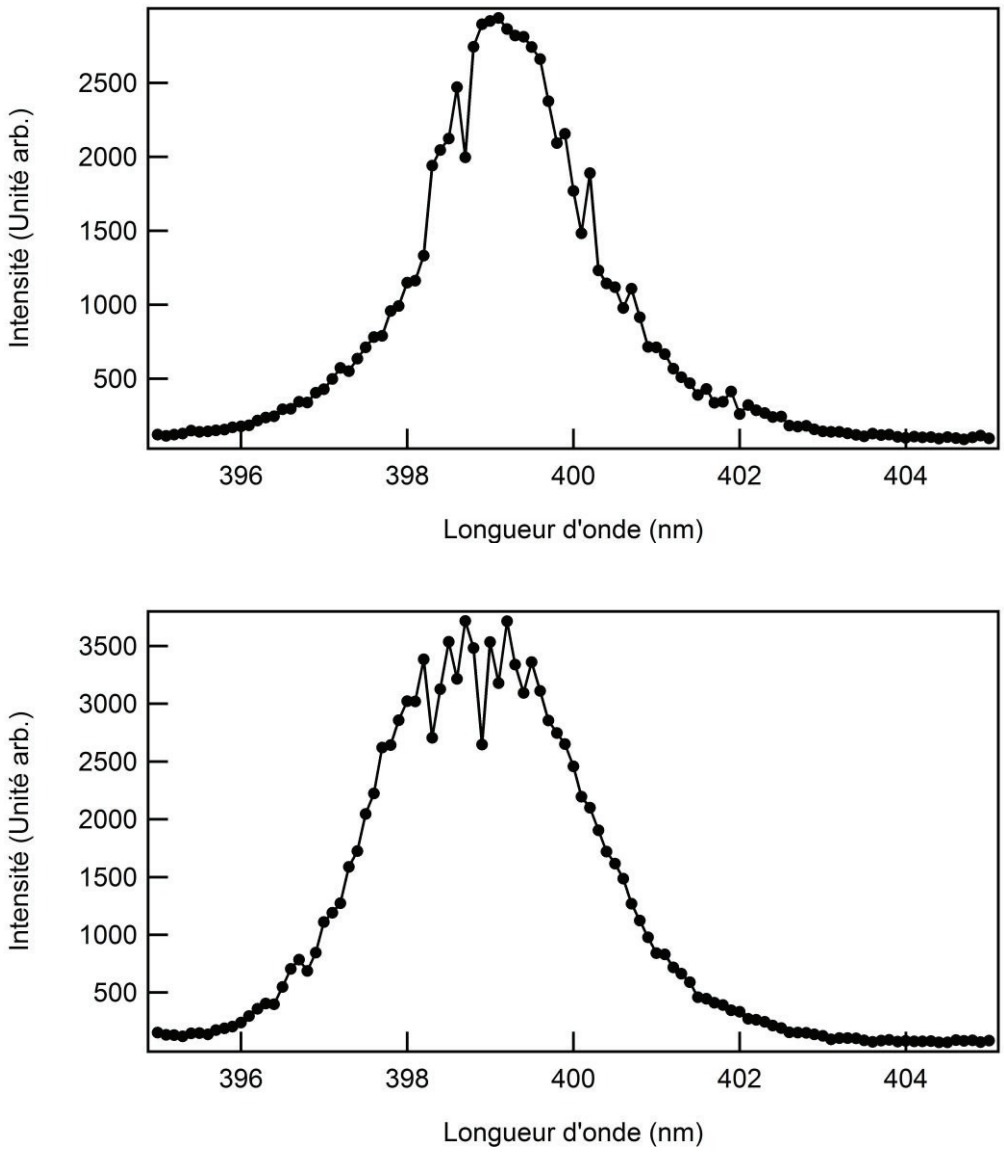


Figure 74 : Spectres HRS d'une solution aqueuse de nanoparticules d'argent de 80 nm avec deux impulsions

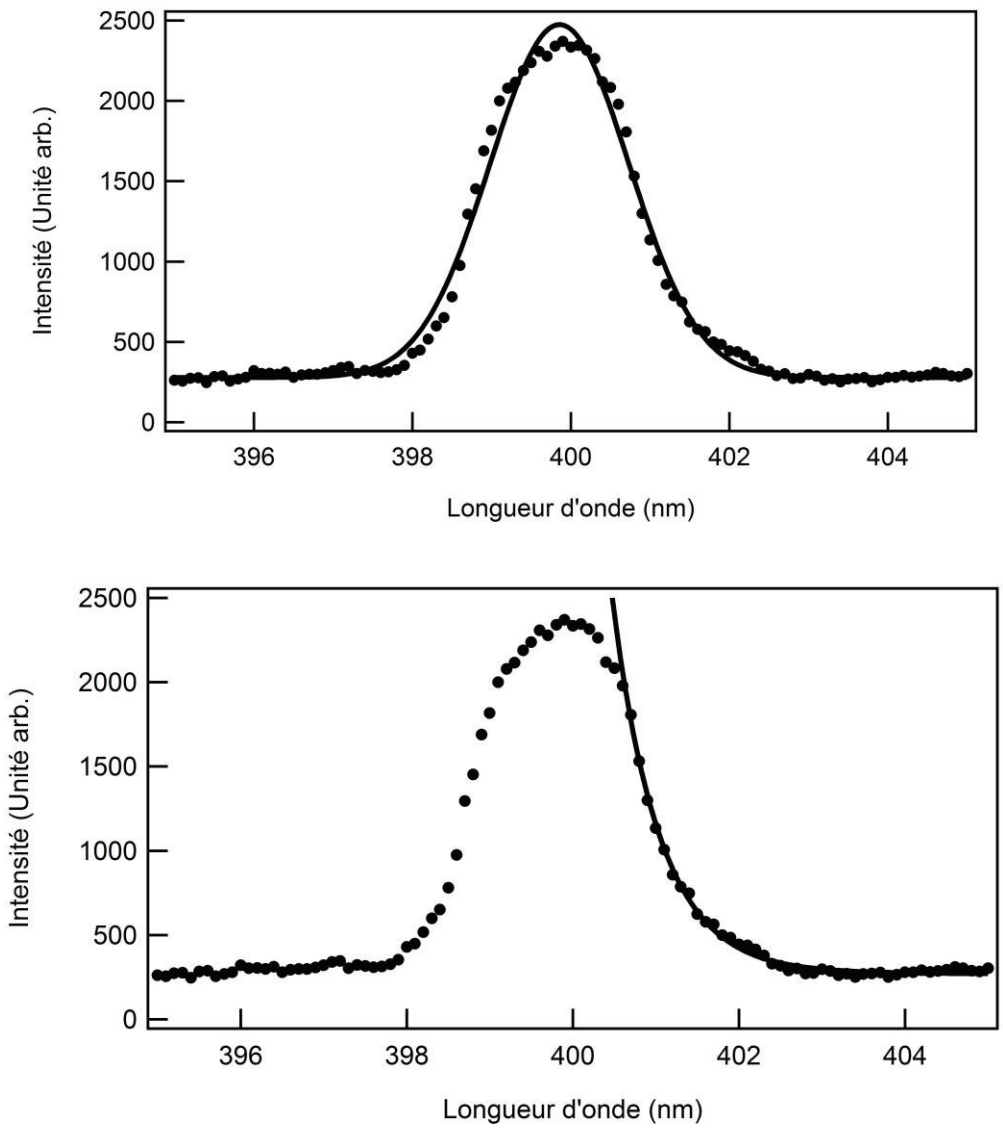


Figure 75 : Spectre HRS de l'eau avec deux impulsions, ajusté par une gaussienne (en haut) et une exponentielle décroissante (en bas).

Comme montré sur la Figure 75, l'ajustement gaussien ne rend pas bien compte des données expérimentales, alors qu'une exponentielle décroissante semble plus adaptée. À titre de comparaison, on peut voir sur la Figure 76 un spectre de l'eau pure excité avec une seule impulsion. Dans ce cas, l'ajustement gaussien rend très bien compte des données expérimentales.

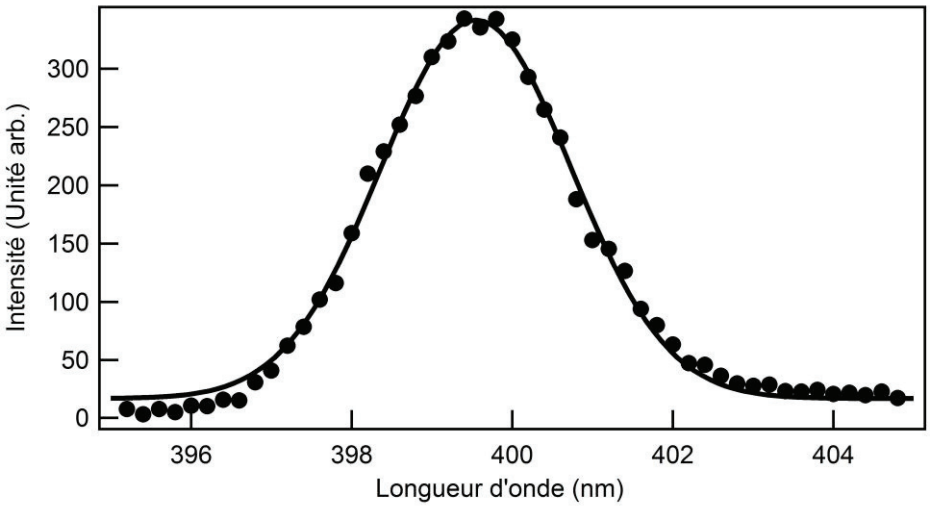


Figure 76 : Spectre HRS de l'eau avec une seule impulsion, ajusté par une gaussienne.

IV) Conclusion

Ce chapitre présente nos travaux les plus récents sur le façonnage temporel d'impulsions afin d'aborder la question de la cohérence et de l'incohérence de la réponse SHG en milieu liquide. Ce chapitre contient par la même occasion un grand nombre de questions. Les expériences réalisées sur un cristal de quartz sont en effet assez standard et sont usuellement appelées interférométrie SHG colinéaire. L'interprétation est donc assez bien connue et la modélisation bien documentée. Les résultats expérimentaux sont, sans surprise, bien décrits. Le cas des milieux liquides est plus difficile à modéliser en raison d'une mesure sur des molécules dont l'orientation est aléatoire. Ces travaux seront donc poursuivis, car ils nous amènent à considérer les aspects dynamiques dans la diffusion Hyper Rayleigh [3].

V) Bibliographie

[1] Femtosecond Lase Pulse : Principles and experiments, Rulliere C. Ed., Springer, Berlin, 1999

[2] Ultrashort Laser Pulse Phenomena, Diels, JC.(Author), Rudolph W., Liao, PF and Kelley P., Eds, Academic Press, New York, 2006

[3] Time-resolved hyper-Rayleigh scattering: measuring first hyperpolarizabilities β of fluorescent molecules, Noordman O.F.J, van Hulst N.F.,Chem. Phys. Lett. Vol 253, Issue 1-2, Pages 145-150, 1996.

Conclusion

Ce travail de thèse est centré sur l'utilisation de la technique optique non linéaire de Diffusion Hyper Rayleigh, ou SHG incohérent, l'approfondissement de la compréhension de cette technique et l'amélioration du montage expérimental pour obtenir toutes les informations possibles sur les systèmes étudiés.

Une grosse partie de ce travail de thèse a été constitué par le développement du montage expérimental de diffusion Hyper Rayleigh, avec notamment la possibilité d'utiliser plusieurs jeux d'angles de détection afin d'avoir accès à plus d'éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique que le simple rapport de dépolarisation, déjà très important. La possibilité d'effectuer des mesures d'intensité résolues en polarisation avec, en entrée, un jeu de polarisations rectilignes ou elliptiques, et la possibilité d'effectuer des expériences en faisant varier la puissance incidente du laser de manière automatisée deviennent ainsi des éléments majeurs du dispositif. Enfin, nous avons développé une méthode de façonnage simple de l'impulsion courte incidente. Ainsi, nous pouvons exciter la phase liquide à l'aide d'une impulsion double dont le retard relatif de ses deux parties est contrôlable. Un tel dispositif a vocation à évoluer vers un système pompe-sonde et somme de fréquence très rapidement avec l'arrivée d'un OPO.

De plus, un montage de diffusion Hyper Rayleigh en rétro-réflexion a été développé. Ce montage offre la possibilité d'effectuer des mesures HRS en intensité et en polarisations croisées simples. Cependant, il offre une grande automatisation des mesures ce qui rend son utilisation très pratique.

Un montage de profilométrie a également été développé, permettant d'effectuer des profils SHG verticaux de plusieurs couches de solutions. Ce système permet d'obtenir, grâce au même montage expérimental, l'intensité SHG à l'interface entre deux solutions et l'intensité HRS en volume sur le même profil. Or les deux contributions ne diffèrent essentiellement que par les différentes orientations moyennes des molécules ce qui devrait permettre une comparaison quantitative entre elles.

Ces deux derniers montages bénéficient également de la possibilité d'utiliser le contrôle en puissance automatisé ainsi que le façonnage en double impulsion, bien que ces avantages ne soient pas vraiment discutés dans ce manuscrit.

Ces améliorations expérimentales ont nécessité le développement de nouvelles approches théoriques, initiées dans ce manuscrit. Elles restent encore très largement à approfondir.

Ces avancées sur le montage expérimental ainsi que sur la théorie nous ont permis d'étudier plus en détail deux problèmes. D'une part la réponse HRS de nanoparticules métalliques en milieux diffusants et d'autre part les solutions aqueuses salées pour aborder la question de l'organisation de l'eau et son étude par la méthode HRS.

Dans une première partie, nous avons jeté les bases d'une analyse poussée, avec l'utilisation des trois angles de détection et des différents états de polarisation, pour déterminer les six invariants du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique. Ces études, qui ont porté sur deux tailles extrêmes de nanoparticules mettant en avant le passage de la réponse dipolaire à la réponse quadrupolaire, permettront aussi de contraindre plus fortement les modèles actuels de la réponse SHG de nanoparticules plasmoniques. Enfin, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la réponse de nanoparticules en milieu diffusant. Ce sujet est assez nouveau et a vocation à soutenir les activités de microscopie qui ont été lancées dans l'équipe. Nous avons en particulier montré que l'intensité SHG survivait à des concentrations importantes d'éléments diffusants. Cette observation surprenante reste incomprise et appelle clairement à des développements théoriques.

L'étude de solutions aqueuses de sels nous a permis de mettre en évidence la réorganisation de l'eau lors de la solvatation des ions d'un sel au sein de la phase liquide. Cet effet a aussi été observé à l'interface air-solution salée, mais il reste à lier ces deux résultats pour en observer la compatibilité. Une approche par la Dynamique Moléculaire semble très appropriée et reste à lancer.