



HAL
open science

Génération de second harmonique de milieux diélectriques : du tensioactif en solution à la microparticule de silice optiquement piégée

Lucile Sanchez

► To cite this version:

Lucile Sanchez. Génération de second harmonique de milieux diélectriques : du tensioactif en solution à la microparticule de silice optiquement piégée. Optique [physics.optics]. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1298 . tel-02044255

HAL Id: tel-02044255

<https://theses.hal.science/tel-02044255v1>

Submitted on 21 Feb 2019

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 : 2018LYSE1298

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52

Physique et Astrophysique de Lyon

Soutenue publiquement le 04/12/2018, par :

Lucile Sanchez

Génération de second harmonique de milieux diélectriques : du tensioactif en solution à la microparticule de silice optiquement piégée

Devant le jury composé de :

COLOMBANI Jean, Professeur des Universités, UCBL Lyon 1	Président
BERLOUIS Leonard E. A., Reader, Université de Strathclyde	Rapporteur
DORKENOO Honorat K. D., Professeur des Universités, Université de Strasbourg	Rapporteur
ISHOW Elena, Professeure des Universités, Université de Nantes	Examinatrice
DIAT Olivier, Directeur de recherche, CEA	Examinateur
CECCHET Francesca, Chercheuse FNRS, Université de Namur	Examinatrice
BREVET Pierre-François, Professeur des Universités, UCBL Lyon 1	Directeur de thèse
BONHOMME Oriane, Maître de conférence, UCBL Lyon 1	Co-directrice de thèse

"Il ne faut avoir aucun regret pour le passé, aucun remord pour le présent et une confiance inébranlable pour l'avenir."

Jean Jaurès

Remerciements

Une thèse est une aventure complexe et non linéaire, possédant de nombreux aspects techniques, sociaux, logistiques, spirituels... que l'on ne soupçonne pas lorsque l'on s'apprête à s'engager pour trois années. Lorsque, à la soutenance de thèse marquant la fin des études universitaires, l'on se retourne sur celles-ci, on est partagé entre un sentiment de soulagement (*enfin fini!!*) et d'un sentiment d'inachevé (*pas fait tout ce que je voulais faire...*). Comme dans tout roman, le personnage principal, *ici le thésard*, n'est pas seul perdu dans la forêt dense des possibles, mais partage son aventure, pavée de doutes et de questionnement, avec nombre de personnages secondaires, qui selon leur rôle et importance permettent la transition de l'étudiant au docteur.

Ces quelques lignes sont donc pour les personnes qui, au cours de ces trois ans, ont simplement croisé mon chemin ou cheminé plus longuement à mes côtés.

Tout d'abord, je tiens à remercier l'École Doctorale PHAST pour m'avoir attribué un financement pour ces trois ans, ainsi que les deux directeurs Christophe Dujardin et Dany Davesne avec qui j'ai eu la chance de partager des discussions au sein du Conseil.

Je remercie également mon laboratoire, l'Institut Lumière Matière, son directeur Philippe Dugourd pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans ses locaux ainsi que les personnels administratifs et techniques qui ont permis son bon déroulement.

Je tiens aussi à remercier le centre Nanoptec où j'ai effectué la majeure partie de mes expériences et son responsable Christophe Moulin pour son aide logistique, ses blagues lors de ses irruptions dans l'open space et les papillottes aux réunions! Par la même occasion, je remercie l'équipe "Agrégats et Nanostructures" dont Emmanuel Cottencin, Marie-Ange Lebeault et Floriane Perrier, mes co-bureau pendant les travaux du bâtiment Kastler et leur gentillesse pour avoir mis à ma disposition un de leurs bureaux lors des travaux dans mon bâtiment pour ma rédaction de thèse.

Je remercie l'ensemble des personnes qui se sont déplacées pour venir assister à ma soutenance de thèse et je remercie grandement le jury pour la lecture du manuscrit et pour les remarques intéressantes et les questions pointues et stimulantes, et sa gentillesse dans les encouragements pour la suite!

Ma thèse s'est déroulée au sein de l'équipe "Optique Non Linéaire et Interfaces" dont je remercie l'ensemble des membres m'ayant accompagné au cours de ces années et avec qui j'ai partagé un café, un repas ou une vidange de chiller... Parmi les membres de mon équipe, je remercie Pierre-François Brevet, directeur de thèse passionné aux idées de manip diverses et variées, pour avoir accepté de

m'accueillir en thèse et pour m'avoir laissé une grande liberté de choix dans le sujet de thèse ; Oriane Bonhomme, co-directrice de thèse pour sa lutte contre mon scepticisme (c'est pas évident!!) et sa relecture détaillée de mes chapitres de thèse. Je remercie également Emmanuel Benichou pour m'avoir permis d'aller travailler à ses côtés au Japon et pour son aide ponctuelle et précieuse pour la programmation LabVIEW.

Lors de mes années de doctorat, une partie de mon temps a été dédiée à l'enseignement (et notamment les weekends pour la correction de copies de TP!), je dédie ce paragraphe aux personnes, moniteurs ou professeurs, avec qui j'ai partagé les encadrements de TP, la préparation des TD ou des jury de leçons d'agrégation et notamment Corine Augier et Jean-Michel Benoit pour leur gentillesse, Glenn et Anthony, mes deux acolytes pour les concours de meilleure moyenne de classe, Christophe Bonnet pour sa patience sur les préparations de TP et Patrick Rigord pour les discussions sur le TP Piège Magnéto-Optique et la pause café lors des longues séances de TP agreg! Je tiens par la même occasion, remercier chaleureusement Cendrine Moskalenko, pour ses conseils et le prêt d'une jauge de mesure, sans laquelle une partie de mes mesures n'auraient pas pu être effectuées.

Je remercie aussi les élèves en préparation à l'agrégation pour leurs questions de Physique toujours intéressantes (et déstabilisantes...), ceux en Licence qui jouaient le jeu lors des tests de QCM interactifs (malgré les bugs parfois), pour les questions pertinentes lors des TP, ou pour les feedbacks à la fin des TD pour améliorer la gestion de cours.

Dans le même registre, comme l'engouement pour la Physique se construit tout au long de la scolarité et notamment grâce aux professeurs que j'ai eu la chance d'avoir, je consacre ces quelques lignes pour les remercier : du collège avec Mme Crinière et l'ambiance chaleureuse et pétillante qui régnait dans sa classe à l'ENS de Lyon avec les cours de M. Rochilde dont la classe oscillait entre l'émerveillement quant aux notions de Physique abordées et désespoir quand il s'agissait de retrouver le fil directeur dans les méandres des équations écrites au tableau ; en passant par le lycée avec M. Griffaton et ses BD de fin de DS et la prépa avec Mme Archambault dont les cours resteront pour moi un exemple tant ils étaient bien construits et structurés! Bien qu'étant de la Science, la Physique possède aussi une certaine poésie qui participe à l'enthousiasme de la Recherche. Je pourrais donc ajouter à la liste des personnes remerciées, mes professeurs de lettres, M. Maujean, M. Favre,.. dont l'apport à la thèse s'explique probablement par l'aspect "littéraire" de mon manuscrit.

L'une des difficultés d'un projet long comme la thèse, c'est de maintenir joie et motivation pour le travail, et ce malgré les aléas expérimentaux pouvant survenir.

La première année de thèse marquait la transition entre le LCAR de Toulouse où j'ai effectué mon stage de M2, et l'ILM où je commençais ma thèse. Partir a été une vraie déchirure tant je m'éloignais de nombreux amis et d'une équipe de recherche amicale dont je remercie ici les responsables David Guéry-Odelin et Juliette Billy. Merci donc aux doctorants de Toulouse pour leur soutien et le fait de me sentir comme à la maison quand je revenais en salle de manip, merci à tous et en particulier à Annaël (Merci pour ta chaleur et ta folie même avec la distance de ton postdoc!), Aéla (Mon sensei de la manip, merci pour ta force et ta pugnacité pour me remettre sur rails), François (pour tes codes

et pour partager tes idées de manip d'agreg formidables!), Etienne (pour ton verbe, et les débats que l'on pouvait avoir au Dub), Citlali (pour l'espagnol et son rire tonitruant) et Eric (pour les sessions musiques, pour les blabla sur la thèse en général et pour m'avoir raconté les update de la manip en faisant comme si je n'étais jamais partie).

Ma place était ensuite à Lyon, et je remercie donc les doctorants, stagiaires ou postdocs ayant contribué à maintenir une bonne ambiance dans mon équipe : Anthony (ou respo jeu de mots et musique WTF du centre), Aurélie (ma co-cycloteuse alliant l'utile - trajet à vélo - à l'agréable - discussion animée et débrief -), Naïma (sourires discrets derrière son écran!), les stagiaires dont Jihad (une bavarde invétérée et co-pythoneuse) et Guillaume (Merci pour les discussions physiques!). Je salue aussi les nouveaux doctorants Zacharie et Antonin, reprenant le flambeau de l'équipe ONLI et à qui je souhaite une grande réussite!

Trois ans de thèse c'est aussi trois ans de vie, les activités extérieures constituent une colonne vertébrale supportant les contrariétés de la vie de thésard et redonnant passion et vitalité. Merci à mon club de Kung-Fu, Camille, Pauline, Yohan, Marius et les "shifu" Daniel et Laëticia supportant mes erreurs de Japonais Chinois, c'est un vrai plaisir de fouler le tatami à vos côtés! Merci à Cécile et Ludovic, pour m'enseigner le violon malgré les problèmes de lecture et les "oups pas eu le temps de bosser". Merci à la famille Mortagne pour le sponsoring!! L'apprentissage de la musique est devenue une véritable passion! Je remercie aussi l'ensemble trad débutant (oui oui on sera professionnel un jour...) avec Fahtia, Claudia 1 & 2 et Gislène. Merci à Pauline, ma coloc de première année et ses idées de sortie et ses idées écologico-féministes; à Antton et Clément pour les sortie concert en dernière minute sous la pluie à vélo.; à Mehdi pour les discussions entre Physique et politique calé dans son canap (et pour son aide pour l'utilisation de cluster de calcul!); à Cassandra, pour sa motivation, son rire communicatif et les balades dans la ville à discuter de choses et d'autres; à Laurent pour ses bavardages par SMS (plus long que les miens, ce qui paraissait difficilement atteignables) et son ironie acérée; merci à Noé (pour m'avoir redonné le goût de la Voile) et Solène pour l'organisation de vacances qui permettaient de véritablement couper; à Grimaud pour ses invit et son soutien tout en cuisinant des trucs super bons; à Marine pour m'avoir honoré d'exposer dans mon appart deux de ses oeuvres d'Art carré-rond-triangle; merci à Fifi pour être passée à Lyon, pour les nombreuses tentatives de me faire revenir le weekend pour aller sur Paris, et pour les restau et discussion sur la suite de la vie et merci Marjolaine pour ses discussions autour d'une tisane et un carré de chocolat suite à un épisode de Black Mirror, ou pour ta motivation à nager à la piscine du Rhône même en hiver!

Merci à tous pour avoir juste été présents! (Mickaël pour les messages sarcastiques, Camille pour son soutien, Benjy pour les appels, Medya, JB et Tish pour la squatt de la conf en Australie, Sabia et Hairaty pour les balades à Paris...)!

Enfin, je remercie mes proches : Merci à Caroline, ma coloc, ma binôme d'agreg, mon premier prof de violon, ma plus grande fan pour la cuisine sans tout renverser, ma tite piplette! Je te remercie pour le soutien tout au long de la thèse, les coups de fil, la squatte chez toi, les gateaux au chocolat, les balades à Toulouse, les questions de Physique... Bref merci beaucoup!! Merci à Simon pour sa présence flegmatique à partir de la seconde année de thèse, merci pour m'avoir écouté, m'avoir re-

donné confiance grâce à ses discours rationnels aux arguments imparables. Merci beaucoup pour l'aide et le soutien pour la fin de la thèse et pour les conversations stimulantes aux références gourouesques.

Merci à ma couz Ophélie et Jean-Seb pour l'aide organisationnelle dans la gestion de projet et la préparation de réunions, et pour la relecture de mon introduction! Et merci à mon 'ti filleul Kaëlan pour avoir éclairé ma 2e année de thèse!

Merci à la familia : Mon "insupportable" petit frère qui après s'être moqué de mon travail acharné en classe prépa pour faire "la même" après, tout ça pour finir ingénieur..pfff...Ma tite soeur, qui est partie piquer des gens à Strasbourg et qui a été un déclic pour m'évader avec sa phrase qui résonne encore "tu vois cette fille, elle avait plein de rêves...", avec qui on fait des combats de sujets "chelous" à la maison entre les pansements médicaux et la physique quantique! Merci enfin à mes deux *pôv'* parents qui ont dû me supporter (sens français et anglais) pendant ces longues années, les hauts et bas $/\sqrt{2}$, merci d'avoir toujours été là, entre une oreille qui chauffe pendant des heures de téléphone et un support logistique pour les nombreux déménagements!

Table des matières

I	Description théorique de la génération de second harmonique	6
1	Théorie de la réponse harmonique de milieux diélectriques	7
1.1	Introduction	7
1.2	Origine microscopique du rayonnement dipolaire harmonique	10
1.2.1	Champ harmonique d'un dipôle non linéaire	12
1.2.2	Champ harmonique total rayonné	13
1.3	Intensité harmonique	15
1.3.1	Intensité instantanée	15
1.3.2	Tenseur d'hyperpolarisabilité	16
1.3.3	Intensité moyenne	18
1.4	Diffusion Hyper Rayleigh (HRS)	19
1.4.1	Limite de superposition incohérente	19
1.4.2	Diffusion résolue en polarisation	20
1.4.3	Intensité diffusée d'une molécule plane : le DiA	22
1.5	Génération de second harmonique de surface (S-SHG)	24
1.5.1	Limite de superposition cohérente	25
1.5.2	SHG de Surface	28
1.5.3	Le solvant eau comme référence interne	33
1.6	Conclusion	34
II	Profilométrie SHG d'interfaces solide / liquide	36
1	Profilométrie d'une interface plane de verre	41
1.1	Introduction	41
1.2	Dispositif expérimental de profilométrie	41
1.2.1	Principe de la mesure	41
1.2.2	Zone d'expérience et échantillons	43
1.2.3	Mise en forme du faisceau fondamental	44
1.2.4	Collection du signal en rétro réflexion	46
1.3	Caractérisation du montage expérimental	47
1.3.1	Mesure du waist du laser femtoseconde	47
1.3.2	Paramétrage du compteur de photons	50

1.4	Profilométrie de l'interface air/verre	52
1.4.1	Profils SHG expérimentaux	52
1.4.2	Description qualitative des courbes	55
1.4.3	Modélisation macroscopique de la SHG à la traversée d'une interface	58
1.5	Effet du milieu surjacent	63
1.5.1	Profils SHG à l'interface eau/verre	63
1.5.2	Modification de l'indice optique	65
1.6	Conclusion	71
2	Profilométrie de billes collées sur un substrat	72
2.1	Introduction	72
2.2	Procédure expérimentale	73
2.2.1	Visualisation de la bille étudiée	73
2.2.2	Préparation et positionnement des échantillons	75
2.3	Profil vertical à travers la bille collée	76
2.3.1	Effet de la bille sur le profil SHG	76
2.3.2	Profils verticaux à l'harmonique et au fondamental	80
2.4	Balayage transverse de la bille collée	83
2.4.1	Cartographie transverse à l'harmonique	83
2.4.2	Coupe SHG le long de la propagation	86
2.4.3	Rétro réflexion à l'harmonique et au fondamental	89
2.5	Conclusion	91
III	Génération de second harmonique de particules uniques	94
1	Assemblage d'un piégeage optique et d'une détection SHG	98
1.1	Introduction	98
1.2	Principe théorique du piégeage optique	98
1.2.1	Présentation des modèles limites	100
1.2.2	Étude des paramètres influençant le piégeage	103
1.3	Dispositif expérimental de pince optique	108
1.3.1	Faisceaux laser et piégeage	108
1.3.2	Échantillon et éclairage	112
1.3.3	Calibration de la diode à cadrans	113
1.4	Détection harmonique et infrarouge	117
1.4.1	Évolution temporelle et passage de billes	118
1.4.2	Détection d'une particule piégée	121
1.5	Conclusion	122
2	Piégeage optique de microparticules et SHG	124
2.1	Introduction	124
2.2	Calibration du piège optique	124

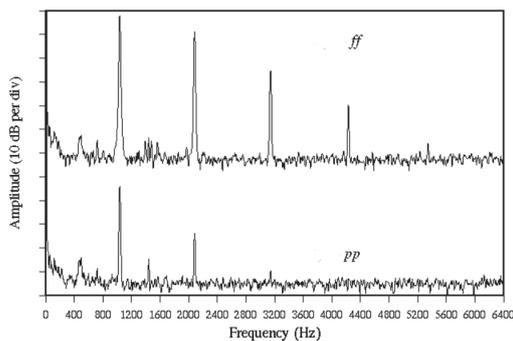
2.2.1	Dynamique d'une particule dans un piège optique	125
2.2.2	Calibration par équipartition de l'énergie	126
2.2.3	Calibration par densité spectrale de puissance	127
2.3	Réponse harmonique de particules piégées	130
2.3.1	SHG de billes piégées proche de la paroi	130
2.3.2	Origine de la SHG d'une particule piégée	132
2.3.3	Multi-piégeage et SHG	133
2.4	Conclusion	136

IV Réponse harmonique de surfactants non résonants 139

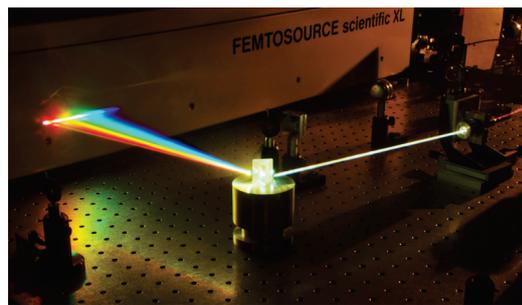
1	Génération de second harmonique de tensioactifs en surface	144
1.1	Introduction	144
1.2	Caractérisation des solutions savonneuses	144
1.2.1	Modification de l'interface air/eau	145
1.2.2	Mesure de la tension de surface	147
1.3	SHG de surface résolue en polarisation	150
1.3.1	Montage optique de Surface-SHG	150
1.3.2	Principe de l'acquisition d'un signal de S-SHG	152
1.4	Évolution de la SHG avec la concentration à polarisation fixée	155
1.4.1	Résultats expérimentaux	155
1.4.2	Réponses harmoniques des différents émetteurs	157
1.5	Évolution de l'orientation par polarisation	160
1.5.1	Mesures de SHG résolues en polarisation	160
1.5.2	Orientation du solvant et champ statique	165
1.6	Conclusion	169
1.7	Annexe : Adsorption d'un électrolyte à l'interface	171
1.7.1	Modèle de Langmuir et tension de surface	171
1.7.2	Modèle de Gouy-Chapman et champ statique	172
2	Diffusion Hyper Rayleigh de tensioactifs en solution	174
2.1	Introduction	174
2.2	Expériences HRS à 90°	175
2.2.1	Dispositif expérimental	175
2.2.2	Méthode d'acquisition du signal HRS	178
2.3	Mesures HRS de tensioactifs	181
2.3.1	Résultats expérimentaux	181
2.3.2	Témoin de la transition micellaire	185
2.4	Conclusion	189

Introduction générale

En musique, les indications sur la portée définissant l'attaque (staccato, martelé..), les nuances (piano, forte) permettent de changer la *couleur* d'un morceau. Pour une même note, le son produit par l'instrument se trouve alors modifié par l'accentuation choisie par le compositeur. La pression, la rapidité ou l'intensité du jeu modifie en effet le timbre de l'instrument *i.e.* son spectre. Plus l'on frappe *fort*, plus grande est la richesse en harmoniques. Ainsi, en jouant la note correspondant à la fréquence f , on obtient un ensemble de fréquences harmoniques $2f, 3f, 4f \dots$ dont l'importance décroît en fonction de leur ordre (Fig. 1(a)).



(a)



(b)

FIGURE 1 – (a) Spectre du Do de la 6^{ème} octave ($f_0 = 1046$ Hz) d'un piano. Sur le premier spectre, la note est jouée fortissimo (ff) et comprend plus de fréquences, alors que dans le second, celle-ci est pianissimo (pp). (b) Génération d'harmoniques dans une fibre de silice au moyen d'impulsions laser femtosecondes (issu du cours de M. Joffre).

De manière comparable, lorsque l'on excite fortement un milieu diélectrique au moyen d'un champ électromagnétique d'une couleur définie par sa fréquence f_L , de nouvelles couleurs apparaissent, traduisant la génération d'harmoniques optiques $2f_L, 3f_L, \dots$ (Fig. 1(b)). De même qu'en acoustique, les effets des ordres élevés dans la non-linéarité sont de moins en moins intenses et donc plus difficilement mesurables.

Dans ce manuscrit, on se focalisera donc sur l'étude du premier ordre non linéaire à savoir la génération de second harmonique. Le processus de doublage de fréquence est un processus optique dans lequel deux photons à la fréquence (ou pulsation fondamentale notée ω) sont convertis en un seul photon à la fréquence double 2ω . Dans ce processus paramétrique, la lumière interagit avec la matière en laissant l'état du milieu inchangé (Fig. 2) : la création d'un photon à 2ω par l'annihilation de deux photons

fondamentaux à ω , se fait *via* un niveau d'énergie virtuel $|v\rangle$ de la matière. Cette conversion, pouvant se dérouler dans tout milieu, ne s'accompagne donc pas de transfert d'énergie par l'absorption [1].

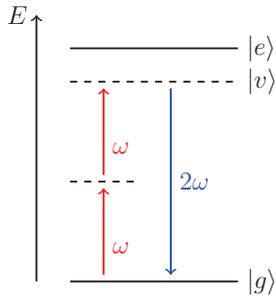


FIGURE 2 – Diagramme d'énergie avec $|g\rangle$ représentant le niveau fondamental, $|e\rangle$ un niveau excité et les pointillés les niveaux virtuels $|v\rangle$ loin de tout niveau réel du milieu. Deux photons à ω en rouge, sont convertis en un photon à 2ω en bleu.

La génération de second harmonique optique (SHG) fût observée pour la première fois en 1961 [2], bénéficiant de l'apparition du premier laser un an plus tôt. Ceux-ci permettent alors de produire des champs suffisamment intenses pour engendrer une réponse non linéaire de la matière. Sa découverte est attribuée à P. Franken et collègues suite à la focalisation d'un laser puissant dans un cristal non linéaire. L'usage de cristaux non linéaires pour le doublage de fréquence s'est depuis démocratisé et est notamment responsable de la lumière verte à 532 nm générée par les pointeurs lasers [3, 4].

De plus, ce processus non linéaire quadratique possède des propriétés de symétrie particulières. Du fait de sa parité, la génération de second harmonique est interdite en cas de centrosymétrie du milieu considéré. Il n'y a donc que lorsque cette symétrie est brisée que la génération de second harmonique est rendue possible¹. Ce processus non linéaire constitue donc un outil de choix dans l'étude de surface ou d'interface. Cette spécificité a été employée pour la première fois en 1982 par T. F. Heinz et Y. R. Shen sur des monocouches moléculaires adsorbées sur une surface de silice [5]. Depuis lors, la SHG de surface s'est diversifiée et touche de nombreux domaines. En Biologie, cette technique de contraste est largement utilisée en imagerie haute résolution, permettant de dessiner les contours de tissus, cellules et organites avec une grande précision [6]. En Physique, la dépendance de l'intensité harmonique avec la polarisation du laser et l'orientation des émetteurs la générant en fait un outil de choix dans l'étude d'organisation moléculaire à une interface [7, 8].

L'utilisation de la génération de second harmonique de surface dans l'étude des mousses apparaît donc pertinent. Une mousse est un milieu complexe dans lequel un gaz est emprisonné dans une matrice liquide (Fig. 3(a)). De fait, celui-ci se compose d'une multitude d'interfaces air/liquide sur lesquelles il est donc possible *a priori* d'obtenir de la génération de second harmonique.

En effet, l'avènement de l'optofluidique, domaine à la jonction entre la microfluidique permettant le contrôle et la manipulation de fluide à petite échelle et l'optique, met en relief les nombreuses possibilités que porte l'interaction lumière-matière au niveau de la goutte ou de la bulle. Il est désormais possible d'effectuer des lentilles fluides ajustables [9] ou des cristaux photoniques [10].

Étudier par optique non linéaire, un milieu diffusant tel qu'une mousse est cependant très complexe. La bulle, unité de répétition composant la mousse, s'impose donc comme l'objet d'étude premier.

1. au niveau moléculaire dans le cas de la diffusion harmonique volumique

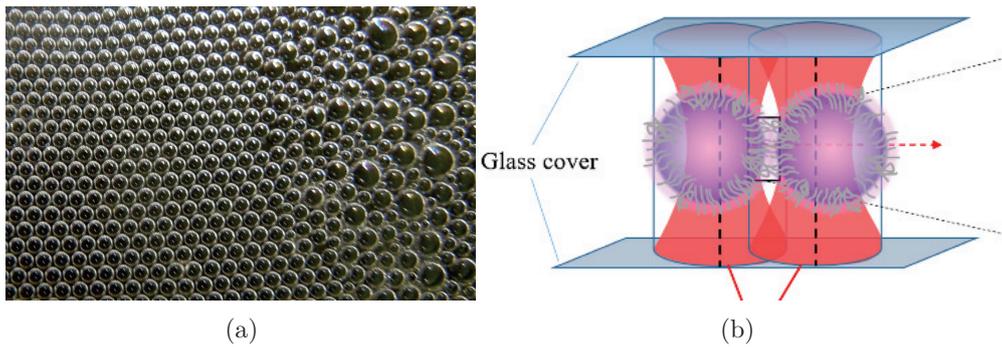


FIGURE 3 – (a) Image d'une mousse (Source Wikipédia); (b) Schéma de l'expérience de coalescence de gouttes avec tensioactifs effectuée dans [11]

Une bulle dans une solution savonneuse est composée d'air retenue au sein d'une cavité sphérique formée par une pellicule de molécules de tensioactifs située à l'interface entre le liquide et le gaz [12]. Cet objet sphérique, protégé des perturbations extérieures par le liquide environnant et dont la taille micrométrique peut être contrôlable, constitue un objet modèle satisfaisant. Cependant, au sein d'un liquide, la bulle peut être soumise à divers mouvements, alors qu'accrochée sur une paroi celle-ci perd sa forme sphérique et l'agencement homogène des tensioactifs à sa surface. Il convient alors pour pouvoir l'étudier en SHG de la maintenir en une position fixe sans avoir de contact. Le piégeage optique alors permet de remplir ce cahier des charges.

En effet, la manipulation par pince optique de bulles et de gouttes connaît un essor grandissant depuis les années 2000 (Fig. 3(b)). Il est alors possible de mesurer des interactions entre deux gouttes [13, 11], de les agencer en réseaux [14] ou de faire osciller des bulles piégées [15].

Le projet plus global, dans lequel se situent ces travaux de thèse, repose donc sur l'étude d'une bulle par optique non linéaire, maintenue dans une pince optique. Ainsi, il s'inscrit dans la lignée du prix Nobel de 2018 récompensant à la fois des travaux en optique ultrarapide et la découverte du piégeage optique de particules micrométriques [16].

Le piégeage et l'étude de la génération de second harmonique d'une bulle constitue un challenge d'envergure, qu'il n'est pas possible d'envisager sans effectuer d'étapes préalables. Ainsi, les travaux présentés dans ce manuscrit constituent une première étape dans l'élaboration de l'expérience de la génération de second harmonique d'une bulle piégée. Afin de découpler le caractère objet dynamique et interfaces savonnées de la bulle de l'aspect technologique du piégeage et de la sonde harmonique, on s'intéresse à la réponse harmonique des surfaces planes savonnées d'une part et à celle d'une bille de silice piégée de l'autre. D'un côté, l'étude d'interfaces savonnées plane permet donc d'étudier la réponse harmonique de tensioactifs en ne prenant pas en compte une géométrie sphérique. De l'autre, s'intéresser à une particule de silice piégée, permet de s'affranchir des contraintes liées à la fabrication d'une bulle micrométrique. Le choix d'un objet tel qu'une bille de silice correspond à la volonté d'allier une certaine facilité de piégeage optique, et une réponse harmonique surfacique permettant de se rapprocher de la structure d'une bulle de savon.

La thèse s'articule selon deux axes. Dans le premier, il s'agit de mettre en place les outils nécessaires à la réalisation du piégeage et de coupler ce piège optique à une source laser femtoseconde constituant la sonde SHG. Un dispositif optique particulier a donc été développé au cours de la thèse afin de réaliser, comme première étape, l'alliance du piégeage et de la SHG. Ainsi, les résultats probants obtenus sur une bille de silice en constitue la validation. Le second axe de travail réside plus particulièrement en l'étude d'une interface savonnée plane afin d'en comprendre la réponse harmonique au moyen du dispositif optique de SHG de surface présent dans l'équipe.

Le premier chapitre a pour but d'exposer les bases théoriques sur lesquelles reposent la génération de second harmonique, que celle-ci soit issue d'une surface ou du volume. On adoptera pour cela une approche microscopique donnant le champ harmonique rayonné au niveau des émetteurs non linéaires. A la suite d'approximations usuelles, on aboutira aux équations utilisées pour le traitement des données issues de l'expérience de SHG de surface et de celle de diffusion Hyper-Rayleigh.

Dans la seconde partie de la thèse, il sera rapporté les premières mesures effectuées avec le nouveau dispositif optique.

Dans son premier chapitre, on commencera donc par détailler la partie de sonde non linéaire du montage optique basé sur un microscope inversé. Grâce à ce microscope confocal non linéaire, on mesurera lors de balayages longitudinaux, la réponse harmonique d'une interface verre/air. Un modèle basé sur une approche macroscopique sera présenté pour expliquer l'allure de ces signaux. On effectuera ensuite une étude de l'influence de l'indice optique du fluide sur le signal provenant de l'interface verre/solution. Ce chapitre a pour but de démontrer qu'une réponse harmonique peut être obtenue sur l'interface verre/eau entourant la bille de silice.

Dans le second chapitre, on s'intéresse au signal provenant d'une microbille de silice déposée sur une lamelle de verre. On présentera alors des profils longitudinaux et transversaux effectués à l'harmonique. On notera un effet notable de la présence de la bille. Cette étude mettra en évidence la complexité à distinguer les effets d'optique non linéaire, des effets linéaires de propagation.

La partie suivante sera dédiée au piégeage optique d'une microbille de silice et sa réponse harmonique. On commencera par parcourir la théorie du piégeage optique et les paramètres pertinents à contrôler. Dans un second temps, on détaillera les ajouts au montage précédent permettant un piégeage effectif de la microparticule de silice. La section suivante couvrira les techniques de calibration usuelles et les premières mesures effectuées sur le système. Enfin, on examinera la réponse SHG recueillie lors du passage de billes dans le piège optique et celle d'une bille piégée de manière stable.

La mesure de la réponse SHG d'une microparticule de silice piégée clôturera l'utilisation préliminaire du dispositif expérimental développé au cours de la thèse.

La dernière partie reposera sur l'examen de la réponse harmonique d'une solution savonneuse.

Dans le premier chapitre, on présentera le montage de SHG de surface qui sera utilisé pour l'étude

de l'interface air/eau savonneuse. Le SDS, un tensioactif modèle communément utilisé, sera employé pour réaliser les solutions savonneuses. On commencera par mesurer la tension de surface de ces solutions pour ensuite mesurer leur intensité SHG. On étudiera l'évolution de celle-ci en fonction de la concentration en tensioactif. Ces mesures révéleront l'importance de prendre en compte la réponse harmonique de l'eau à l'interface, perturbée par la présence de ces molécules chargées.

Dans le chapitre d'après, l'étude portera sur le volume de la solution savonneuse. On effectuera de la même manière un suivi de la réponse de diffusion harmonique en fonction de la concentration pour deux types de tensioactifs : un cationique, le TTAB, et un anionique, le SDS. On remarquera notamment au cours de ce suivi que l'évolution n'est pas monotone mais fait apparaître un comportement particulier aux environs de la concentration micellaire critique.

Première partie

Description théorique de la génération de second harmonique

Chapitre 1

Théorie de la réponse harmonique de milieux diélectriques

1.1 Introduction

Intuitivement, l'interaction lumière-matière dans le cadre d'un diélectrique peut se décrire au niveau atomique par le modèle de Lorentz. Celui-ci, traitant l'atome comme un oscillateur classique, permet de rendre compte des grandes caractéristiques de la réponse non linéaire de la matière [1].

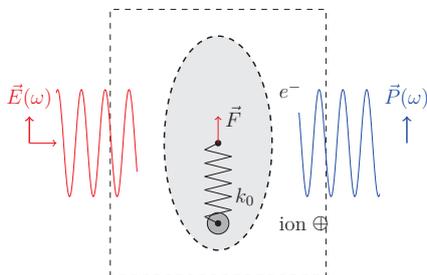


FIGURE 1.1 – Modèle de l'électron élastiquement lié : l'ion positif {noyau + couches électroniques de coeur} est fixe et représenté par un gros point, l'électron de valence, par le barycentre du nuage électronique en gris, notée $x(t)$.

Lors de l'excitation laser, l'électron subit alors la force de Lorentz électrique $F_L = -eE_L(t)$ qui l'entraîne hors de sa position d'équilibre, une force de dissipation modélisant l'énergie perdue par rayonnement $F_d = -m\gamma v(t)$ et la force de rappel élastique $F_r = -k_0x(t)$ de la part du potentiel Coulombien de l'ion (Fig. 1.1). Sa réponse à l'excitation est alors donnée par l'expression usuelle, donnée dans le domaine temporel en $x(t)$ et dans le domaine spectral $\tilde{x}(\omega)$:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \frac{k_0}{m}x = -e \frac{E(t)}{m} \quad \xrightarrow{\mathcal{F}} \quad \tilde{x}(\omega) = \frac{-e}{m} \underbrace{\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}}_{D(\omega)} \tilde{E}(\omega) \quad (1.1)$$

$$\text{avec : } \omega_0 = \sqrt{\frac{k_0}{m}} \quad \text{et } D(\omega) \text{ le dénominateur} \quad (1.2)$$

Pour un laser excitateur à une fréquence ω donnée, le système, en notation de Fourier, $\tilde{P}(\omega) = -e\tilde{x}(\omega)$

rayonne lui aussi à ω . Il n'y a alors pas d'enrichissement spectral.

En présence d'un champ électromagnétique intense, comparable au champ de cohésion de la matière $E_{at} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_0^2}$, celle-ci est alors susceptible d'engendrer des effets non linéaire.

La force de rappel n'est plus simplement harmonique, la constante de rappel k_{eff} dépend alors du déplacement x de l'électron engendré par le champ laser : $F_r(x) = -\overbrace{(k + k'x)}^{k_{eff}}$. Le déplacement de l'électron devient alors plus complexe et ne se contente pas de vibrer à la fréquence du champ exciteur. On introduit η un paramètre représentant le poids de la perturbation associé aux différents ordres perturbatifs en exposant. Ainsi, le développement perturbatif du déplacement de l'électron devient : $x(t) = \eta x^{(1)}(t) + \eta^2 x^{(2)} + \eta^3 x^{(3)} + \dots$, avec les $x^{(\#)}$ les différents ordres du développement perturbatif du déplacement. A l'ordre 2 de la perturbation, on obtient une équation avec un terme de forçage issu du cas linéaire :

$$\frac{d^2 x^{(2)}}{dt^2} + \gamma \frac{dx^{(2)}}{dt} + \frac{k}{m} x^{(2)} = -\frac{k'}{m} x^{(1)} \quad \text{avec : } x^{(1)} = -e/m \cdot \frac{\tilde{E}e^{-i\omega t}}{D^2(\omega)} \quad (1.3)$$

D'une façon générale, dans le cas de deux champs aux fréquences ω_1 et ω_2 , on obtient les différentes expressions de $\tilde{x}^{(2)}$ correspondant aux fréquences générées par le milieu.

- La *somme de fréquences* (SFG en anglais) voit l'annihilation de deux photons à des fréquences différentes pour donner naissance à un photon à la fréquence somme. Le cas particulier lorsque les deux fréquences sources sont identiques est nommée *génération de second harmonique* (SHG en anglais).

$$\omega_{NL} = \omega_1 + \omega_2 \quad \Rightarrow \quad \tilde{x}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -\frac{k'e^2}{m^4} \cdot \frac{\tilde{E}(\omega_1)\tilde{E}(\omega_2)}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (1.4)$$

- La *différence de fréquences* est le phénomène symétrique à celui de la somme de fréquences. Il est notamment utilisé pour amplifier un signal à une fréquence donnée dans les amplificateurs paramétriques optiques [17].

$$\omega_{NL} = \omega_1 - \omega_2 \quad \Rightarrow \quad \tilde{x}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = -\frac{k'e^2}{m^4} \cdot \frac{\tilde{E}(\omega_1)\tilde{E}^*(\omega_2)}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \quad (1.5)$$

- La *rectification optique* est le processus dans lequel un champ statique est créé [18], suite à une excitation par un seul champ laser à la fréquence ω . Ce processus est utilisé dans le cas d'étude en spectroscopie Terahertz de vibrations de réseaux cristallins, par exemple.

$$\omega_{NL} = \omega - \omega \quad \Rightarrow \quad \tilde{x}^{(2)}(0) = -\frac{k'e^2}{m^4} \cdot \frac{\tilde{E}(\omega)\tilde{E}^*(\omega)}{D(0)D(\omega)D(-\omega)} \quad (1.6)$$

- $\omega_{NL} = \omega + 0$: Ici, la fréquence du champ électromagnétique ω n'est pas modifiée, mais ses propriétés notamment sa polarisation sont modifiées au moyen d'un champ électrique statique. On utilise cet effet, appelé *effet Pockels* pour servir d'interrupteur optique notamment.

Ces phénomènes non linéaires du second ordre partagent une propriété d'importance. Le potentiel d'interaction entre le noyau et l'électron, d'où provient la force de rappel, possède les symétries inhérentes au composé modélisé. Dans le modèle 1D présenté, celui-ci s'écrit :

$$V_{int} = - \int F_r dx = \int (k + k'x) x dx = \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{3} k' x^3 \quad (1.7)$$

Le second terme correspondant à la correction anharmonique qui permet la SHG. Pour un composé centrosymétrique, le potentiel possède alors la symétrie d'inversion d'où : $V_{int}(x) = V_{int}(-x)$ donnant alors $k' = 0$. Ainsi, lors de la présence d'un centre d'inversion, seul les ordres pairs du potentiel sont non nuls. La réponse à l'harmonique 2 est donc inexistante.

En conséquence, la réponse harmonique est nulle dans l'air. De plus, une particule centrosymétrique ne donnera *a priori* pas de signal SHG. Ce modèle simpliste permet de rendre compte des principales caractéristiques des effets non linéaires du second ordre.

Dans la suite de la thèse, on s'intéressera uniquement au processus de génération de second harmonique dans lequel deux photons du laser à la fréquence fondamentale sont convertis en un nouveau photon à la fréquence double.

Afin de modéliser ce phénomène de façon plus poussée, différentes descriptions théoriques ont émergées à partir des années 1930 bien avant la découverte de la génération de second harmonique en optique [19]. Suite à sa découverte [2], le domaine de l'optique non linéaire n'a cessé de se développer tant du point de vue expérimental que théorique.

Usuellement, on distingue deux aspects du processus de doublage de fréquence : le processus incohérent ou diffusion Hyper Rayleigh et le processus cohérent appelé par abus de langage SHG. Ces deux approches de l'interaction lumière - matière permettent de décrire des effets physiques très différents.

La diffusion Hyper Rayleigh (*Hyper Rayleigh Scattering* : HRS) est le pendant non linéaire de la diffusion Rayleigh. Dans ce processus, chaque source ponctuelle produit une onde harmonique n'ayant pas de cohérence entre elles. La somme incohérente des champs harmoniques infinitésimaux entraîne une émission de rayonnement à 2ω dans tout l'espace. Ce type de génération de second harmonique incohérent se rencontre en particulier dans les liquides dans lesquels chaque molécule est animée par l'agitation thermique. L'anisotropie de la réponse harmonique d'une molécule peut alors être sondée par mesure HRS. Ces mesures permettent alors de remonter à la géométrie des molécules sondées ou d'assemblages moléculaires [20]. Depuis quelques années les applications de détection HRS se sont diversifiées allant des objets biologiques tels que les protéines ou les liposomes [21, 22] aux nanoparticules métalliques en solution [23, 24]. Dans la suite de la thèse, cette technique sera utilisée dans le cadre de la formation de micelles de tensioactifs en solution aqueuse.

Lorsque l'ensemble des sources possèdent une organisation entre elles, le rayonnement harmonique généré est cohérent. Ainsi, il existe une direction privilégiée selon laquelle toutes ces ondes générées interfèrent de manière constructive. L'intensité issue de la génération de second harmonique en est alors plus intense. Le processus de SHG a ainsi été tout d'abord découvert dans des solides non

linéaires tel que le quartz [2]. En raison de cet accord de phase et de la parité du processus de SHG explicitée plus haut, ce dernier est interdit dans les systèmes centrosymétriques comme les liquides ou les gaz. Cette propriété de symétrie est exploitée dans l'étude des surfaces ou interfaces afin de déterminer l'organisation de molécules adsorbées [8] ou de structures cristallines [25, 26].

Plusieurs approches se sont succédées pour décrire la génération de second harmonique allant d'une approche issue des équations de Maxwell avec un terme de source non linéaire [27] à la description quantique de la matière [28]. Dans ce chapitre, on choisit de commencer par une description microscopique dans laquelle les sources ponctuelles rayonnent à la fréquence harmonique en fonction de leur hyperpolarisabilité quadratique. Cette approche permettra dans une deuxième partie d'aborder la spécificité de la diffusion Hyper-Rayleigh. On donnera alors les principales caractéristiques de son rayonnement et les grandeurs observables du point de vue pratique. Dans une dernière partie, on s'attachera à mettre en relation la description microscopique utilisée jusque là avec une approche macroscopique employée usuellement en SHG de surface. On introduira notamment la susceptibilité diélectrique du second ordre, pendant macroscopique de l'hyperpolarisabilité quadratique. De cette description maxwellienne, on extraira les grandeurs associées à la mesure de SHG de surface qui seront utilisées dans les expériences présentées dans la thèse.

1.2 Origine microscopique du rayonnement dipolaire harmonique

Lorsque un champ électromagnétique arrive sur un milieu diélectrique, celui-ci induit un mouvement de ses charges liées. Le déplacement des charges en réponse à la perturbation du champ crée alors des dipôles électriques¹. L'ensemble de ces dipôles microscopiques forme la polarisation diélectrique de l'isolant. Le mouvement oscillant de ces charges sous l'effet du champ induit un rayonnement électromagnétique. Dans le cas d'une faible perturbation du milieu par le champ électromagnétique, celui-ci peut être traité par la théorie de la réponse linéaire. En effet, nous nous plaçons dans le cas d'un système physique causal et invariant dans le temps. Une partie du diélectrique, subissant l'excitation d'un champ $\vec{E}(t)$, se comporte comme un filtre linéaire. La polarisation $\vec{P}(t)$ de ce volume mésoscopique s'écrit alors :

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\overline{R}}^{(1)}(\tau) \cdot \vec{E}(t - \tau) d\tau \quad (1.8)$$

Avec $\overline{\overline{R}}^{(1)}$, la réponse impulsionnelle locale (tenseur d'ordre 1) du volume infinitésimal répondant à l'excitation au travers de la convolution.

On considérera par la suite des champs laser monochromatiques étant donné que la largeur spectrale d'un laser femtoseconde par blocage de modes n'est que d'une dizaine de nanomètres et reste donc suffisamment faible. De plus, les mesures expérimentales effectuées ici se font par le biais d'un spectromètre, on effectue *de facto*, un filtrage spectral. Il est donc plus avantageux de travailler avec le pendant spectral de la fonction réponse $\tilde{R}^{(1)}(\omega)$. Par une transformée de Fourier, l'équation 1.2 devient une relation linéaire entre le champ électrique et le filtre, donnant la réponse spectrale au

1. On se restreint dans cette thèse au développement de la distribution de charges à l'ordre dipolaire électrique.

niveau local : $\vec{P}(\omega) = \tilde{R}^{(1)}(\omega)\vec{E}(\omega)$. Cette réponse à une faible excitation du champ, permet d'obtenir de nombreuses propriétés d'optique linéaire tel que les indices optiques et l'absorption du matériau.

Cependant, lorsque l'excitation par le champ devient plus intense, les dipôles électriques ne se contentent plus de répondre de manière linéaire, des harmoniques apparaissent. On effectue alors un développement perturbatif en série de puissances du champ électrique $\vec{E}(\omega)$ dans le domaine spectral :

$$\vec{P} = \tilde{R}^{(1)}\vec{E}(\omega) + \tilde{R}^{(2)} : \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \tilde{R}^{(3)} : : \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \dots \quad (1.9)$$

De manière similaire au cas linéaire, on retrouve les différentes fonctions de transfert $\tilde{R}^{(\#)}$ ayant au fur et à mesure du développement, des importances moindres. On ne s'intéresse ici qu'au second harmonique, la polarisation non linéaire étudiée se restreindra alors au second ordre en $\vec{E}(\omega)$.

Suite à ces généralités, deux stratégies sont possibles pour décrire la génération de second harmonique. D'un côté, on peut considérer que le milieu répond à l'excitation de manière globale en introduisant une susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre 2. Cette vision macroscopique permet de définir des relations constitutives reliant la réponse du milieu et le champ électrique que l'on introduit dans les équations de Maxwell. Cette approche permet de décrire la réponse volumique cohérente d'un milieu non linéaire (*e.g.* dans les solides non linéaires tels que le BBO). On peut aussi étendre cette représentation dans le cas de SHG de surface. Du fait de la cohérence des sources de rayonnement harmonique, l'intensité non linéaire dépend de la densité des émetteurs au carré, et est aussi très sensible à leur organisation. Cependant, cette description du macroscopique au microscopique rend l'interprétation des signaux très compliquée, tant le couplage entre les données SHG mesurées d'une part et la réalité microscopique tels que l'organisation des sondes, leur nombre et leurs interactions est complexe.

De l'autre, on s'attache à dériver le champ harmonique rayonné en partant des dipôles microscopiques composant le milieu d'intérêt. Les propriétés mesurables sont alors des moyennes réalisées sur un ensemble d'émetteurs non linéaires. Cette description du microscopique au macroscopique est usuellement utilisée pour décrire la diffusion Hyper Rayleigh (HRS en anglais). Ce modèle est très adapté dans le cas de sources ponctuelles mobiles en volume présentant des phases du champ rayonné aléatoires. La réponse harmonique, détenant ce caractère incohérent, a une évolution proportionnelle au nombre de molécules émettrices. Cependant, la diffusion Hyper Rayleigh, de part son moyennage, est peu adaptée dans le cas où le liquide envisagé possède une certaine organisation faisant apparaître des corrélations de phase entre les sources.

Dans le cadre de ce chapitre, on s'attachera à énoncer les deux modèles usuellement employés dérivant de limites antagonistes (cohérent *vs* incohérent), en partant d'une description microscopique de la réponse harmonique du milieu diélectrique. Les milieux envisagés lors de cette étude, à savoir des solutions aqueuses ou de la silice, sont transparents. On se place donc du point de vue théorique, loin de toute résonance. Les fonctions réponses des systèmes seront donc réelles.

1.2.1 Champ harmonique d'un dipôle non linéaire

Dans cette partie, on optera pour la description microscopique. Celle-ci repose sur la description d'un milieu au niveau infinitésimal par un ensemble de sources dipolaires, chacune d'entre elles rayonnant un champ harmonique. En effectuant une somme moyennée de ces réponses microscopiques, on reconstruit alors le signal détectable du point de vue macroscopique à savoir l'intensité du rayonnement.

On considère un fort champ électrique fondamental noté $\vec{E}(\omega)$ illuminant le milieu diélectrique. Au niveau d'un point N , celui-ci induit un dipôle infinitésimal noté $d\vec{p}$, rayonnant. Celui-ci peut alors s'écrire comme suit :

$$d\vec{p}(N) = \vec{p}_0(N) + \bar{\bar{\alpha}}(\omega)\vec{E}_{loc}(N, \omega) + \bar{\bar{\beta}} : \vec{E}_{loc}(N, \omega)\vec{E}_{loc}(N, \omega) + \dots \quad (1.10)$$

Avec $\vec{E}_{loc}(N)$ le champ électrique local au niveau de la particule considérée. Celui-ci correspond à la superposition du champ exciteur extérieur \vec{E} et de l'ensemble des champs électriques créés par les dipôles voisins, non négligeable dans le cas de phases condensées.

Le dipôle au point N s'écrit alors comme une somme de termes de puissances croissantes du champ effectivement présent au niveau de celui-ci :

- Un dipôle permanent \vec{p}_0 , pouvant exister en l'absence de champ. Il s'agit d'une caractéristique du milieu étudié *e.g.* la molécule d'eau possède un moment dipolaire.
- Un dipôle linéaire induit issu d'une réponse $\bar{\bar{\alpha}}$ appelée polarisabilité de la source. Elle est responsable du rayonnement au fondamental ω . Cette polarisabilité dépend de la densité électronique et de sa mobilité. Elle entre aussi en jeu dans la cohésion des liquides *via* les interactions intermoléculaires par exemple [29].
- Un dipôle non linéaire rayonnant l'ensemble des harmoniques du champ. On limitera l'étude à l'harmonique 2. Cette caractéristique est modélisée par un tenseur d'ordre 3 appelé hyperpolarisabilité quadratique $\bar{\bar{\beta}}(N, 2\omega)$.

Ce dipôle non linéaire $d\vec{p}_h(H)$ oscillant à 2ω rayonne alors au point M un champ électrique harmonique $d\vec{E}(N, M, 2\omega)$. Ce champ contient plusieurs termes ayant différentes dépendances avec la distance NM . Dans les montages optiques considérés par la suite, la distance de collection ($NM \sim 1$ m) est bien plus grande que la taille caractéristique du volume focal dans lequel on génère les petits dipôles non linéaires ($d \sim \text{qq } \mu\text{m}$). On néglige donc tout terme de champ décroissant rapidement avec NM (*i.e.* le champ proche et le champ intermédiaire). Ainsi, le champ harmonique rayonné dans la zone lointaine de radiation est :

$$d\vec{E}(N, M, 2\omega) = \frac{k_h^2}{4\pi\epsilon_0} [(\vec{n}_N \times d\vec{p}_h(N)) \times \vec{n}_N] \frac{e^{ik_h NM}}{NM} \quad (1.11)$$

Le champ lointain rayonne en onde sphérique de vecteur d'onde $k_h = \frac{2\omega n_{2\omega}}{c}$, le terme de phase rendant compte de l'importance des effets de propagation sur une distance NM . Ce champ possède une distribution angulaire de rayonnement et une polarisation dépendante de la structure du dipôle non linéaire. C'est dans ce facteur de forme $[(\vec{n}_N \times d\vec{p}_h(N)) \times \vec{n}_N]$ qu'apparaît le rôle du tenseur

d'hyperpolarisabilité $\overline{\overline{\beta}}$. Les informations sur le milieu au niveau microscopique se retrouvent donc dans la structure du champ harmonique rayonné. Pour mettre en avant cette dépendance, on ajoutera à la notation du tenseur l'indice "mic". Le dipôle non linéaire s'écrit donc :

$$d\vec{p}_h(N, 2\omega) = \overline{\overline{\beta}}_{\text{mic}}(N) : \vec{E}_{\text{loc}}(N, \omega) \vec{E}_{\text{loc}}(N, \omega) \quad (1.12)$$

Premièrement, on s'affranchira des effets de facteurs champs locaux, induit par exemple par la polarisabilité linéaire des dipôles, en reportant l'ensemble de ces effets dans le tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique. En effet, l'écriture théorique de ceux-ci est complexe et soumise à de nombreuses approximations [30, 31, 32]. De plus, du point de vue expérimental, la mesure du champ électrique local est difficile et seule le champ incident est contrôlable. Ainsi les mesures effectuées en optique non linéaire rassemblent à la fois les deux termes, il n'est donc pas nécessaire de les séparer dans les équations.

Pour simplifier, on prend en compte un champ monochromatique ayant une structure d'onde plane, qui au point N s'écrit : $\vec{E}(N, \omega) = A_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_l \cdot \vec{r}_N)} \hat{e}$. Le vecteur \hat{e} donne la polarisation du champ. Le terme d'amplitude A_0 est choisi constant. Il serait possible dans le cas général de prendre en compte une dépendance de cette amplitude avec le point N , pour tenir compte de la focalisation d'un faisceau par exemple. De plus, ce facteur peut aussi comporter un terme de phase. Dans le cas d'un faisceau gaussien, ce terme comprend une phase supplémentaire provenant de la courbure des plans d'onde et phase de Gouy. On suppose cependant, que tout champ incident est décomposable en ondes planes, on se restreint donc à l'étude de l'une d'elle. Le moment dipolaire devient alors :

$$d\vec{p}_h(N) = A_0^2 e^{-i(2\omega t - 2\vec{k}_l \cdot \vec{r}_N)} \overline{\overline{\beta}}_{\text{mic}}(N) : \hat{e} \hat{e} \quad (1.13)$$

1.2.2 Champ harmonique total rayonné

On considère que le milieu diélectrique est décrit par une distribution \mathcal{D} de dipôles non linéaires microscopiques (Fig. 1.2). Le point O marque le centre de la distribution et N le point courant correspondant à l'emplacement du dipôle infinitésimal considéré. Le point M désigne l'endroit où le champ est recueilli. En pratique, celui-ci se trouve sur la lentille de collection du champ harmonique. Étant donné que l'on collecte le champ loin de la source ($ON \ll OM$), on peut effectuer plusieurs approximations :

$$\begin{cases} \vec{n}_N = \frac{\vec{NM}}{NM} \simeq \frac{\vec{OM}}{OM} \\ \frac{1}{NM} \simeq \frac{1}{OM} \\ e^{ik_h NM} \simeq e^{ik_h OM} e^{-ik_h \vec{n} \cdot \vec{ON}} \end{cases} \quad (1.14)$$

La première approximation sur la direction de rayonnement \vec{n}_N revient à négliger l'angle solide de collection. On fixe alors une seule direction de collection $\vec{n} = \frac{\vec{OM}}{OM}$ pour l'ensemble des différents dipôles N . Les deux simplifications suivantes constitue l'approximation paraxiale. Ainsi, dans le terme d'amplitude, on enlève toute dépendance en N . Dans le terme de phase, dans lequel la différence entre NM et OM est comparée à la longueur d'onde (dans k_h), on transforme, comme dans le cas de la

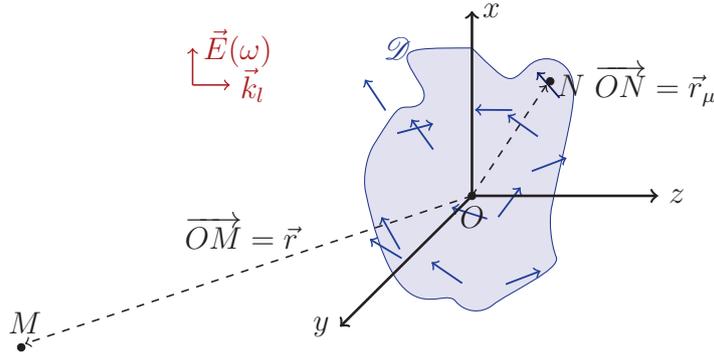


FIGURE 1.2 – Schéma d'une distribution de dipôles non linéaires \mathcal{D} excitée par un champ fondamental $\vec{E}(\omega)$. On s'intéresse au champ rayonné au point M par le dipôle infinitésimal en N .

diffraction de Fraunhofer, les ondes sphériques en ondes planes.

On peut alors réécrire le champ infinitésimal rayonné par le petit dipôle comme :

$$d\vec{E}(N, M, 2\omega) = \frac{k_h^2}{4\pi\epsilon_0} \underbrace{[(\vec{n} \times d\vec{p}_h(N)) \times \vec{n}]}_{\vec{p}_{\text{eff}}} \frac{e^{ik_h OM}}{OM} e^{-i\vec{k}_h \cdot \vec{ON}} \quad (1.15)$$

On obtient alors le rayonnement d'un dipôle non linéaire microscopique. Pour obtenir le champ global, on réalise la somme sur l'ensemble des dipôles N présents dans la distribution \mathcal{D} . Cette distribution rassemble l'ensemble des dipôles infinitésimaux créés dans la portion du milieu diélectrique considéré, éclairé par le champ électrique fondamental.

Dans le cas de milieux homogènes (liquides ou solides) dans lesquels on considère une approche continue, on pourrait envisager de décrire la distribution continue comme étant divisée en subdivisions polarisées (*e.g.* mailles cristallines). Chaque volume infinitésimal $dV(N)$ tel que l'approximation dipolaire électrique y soit valide ($\sqrt[3]{dV} \ll \lambda$) constituerait un dipôle non linéaire infinitésimal $d\vec{p}_h(N)$. Cependant, pour simplifier l'écriture des équations, on décrit le milieu comme comportant N petits dipôles discrets ponctuels, numérotés par la lettre μ situés en \vec{r}_μ , rayonnant à une distance donnée $r = OM$. Cette écriture se justifie particulièrement dans le cas de solutions dans lesquelles on dilue des molécules émettrices.

$$\vec{E}(M, 2\omega) = \sum_{\mu=1}^N d\vec{E}(\vec{r}_\mu, M, 2\omega) = \frac{k_h^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{ik_h r}}{r} \sum_{\mu=1}^N \vec{p}_{\text{eff},\mu} e^{-i\vec{k}_h \cdot \vec{r}_\mu} \quad (1.16)$$

$$\text{Avec : } \vec{r} = \vec{OM} \quad (1.17)$$

Cette superposition cohérente du champ de l'ensemble des petits dipôles rayonnant à 2ω met en avant deux aspects : D'une part, chaque dipôle μ rayonne en onde plane. Il possède un moment dipolaire non linéaire ayant une orientation propre et une phase exhibant un retard provenant de sa position dans le milieu. De l'autre, les préfacteurs mettent en évidence la structure en onde sphérique du rayonnement.

On a notamment une lente décroissance de l'amplitude de rayonnement avec la distance de collection en $1/r$. Ceci pousse donc à utiliser une lentille de collection à grande ouverture numérique et assez proche de la source de rayonnement. Ce qui pourrait en revanche mettre en défaut l'hypothèse initiale d'une même direction de collection \vec{n} pour tous les émetteurs.

1.3 Intensité harmonique

Comme dans toute expérience optique, la grandeur mesurable n'est pas le champ électromagnétique directement, mais son intensité. Dans cette thèse, les facteurs géométriques et angles solides présents dans la définition de l'intensité lumineuse ne seront pas pris en compte. En effet, les grandeurs mesurées sont comparées à des références internes dans les différentes expériences. Ainsi l'intensité absolue en tant que grandeur photométrique n'est pas ici nécessaire. On écrira alors sous le symbole I , un éclaircissement ne dépendant que du champ électrique.

1.3.1 Intensité instantanée

L'intensité réellement observée au niveau d'un détecteur résulte de l'intégration d'un signal pendant la durée de la mesure. Lorsque l'on envoie une impulsion laser sur un échantillon, on effectue une "photographie" de la réponse harmonique à un instant t . Cette image du système est recueillie par le détecteur sous forme d'intensité instantanée *i.e.* le module du champ électrique au carré. Au cours d'un temps T d'intégration de la mesure (long devant l'oscillation du champ $T \gg \frac{2\pi}{\omega}$), le détecteur somme alors l'ensemble de ces photographies pour ne délivrer en sortie que la moyenne d'entre elles, à savoir l'intensité :

$$I(2\omega, M) = \langle |\vec{E}(M, 2\omega)|^2 \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T \underbrace{|\vec{E}(M, 2\omega, \tau)|^2}_{I_{\text{inst}}(\tau)} d\tau \quad (1.18)$$

Tout d'abord, on commence par expliciter l'intensité instantanée, *i.e.* le module du champ électrique.

$$I_{\text{inst}}(\tau) = |\vec{E}(M, 2\omega)|^2 = \underbrace{\left(\frac{k_h^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2}_{G} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_{\text{eff},\mu}(\tau) \cdot \vec{p}_{\text{eff},\nu}^*(\tau) e^{-i\vec{k}_h \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu)} \quad (1.19)$$

$$= G \left[\sum_{\mu=1}^N |\vec{p}_{\text{eff},\mu}(\tau)|^2 + \sum_{\mu \neq \nu} \vec{p}_{\text{eff},\mu}(\tau) \cdot \vec{p}_{\text{eff},\nu}^*(\tau) e^{-i\vec{k}_h \cdot (\vec{r}_\mu(\tau) - \vec{r}_\nu(\tau))} \right] \quad (1.20)$$

Afin d'aller plus loin, il faut expliciter le dipôle non linéaire effectif apparaissant sous l'effet du champ excitateur. Le moment dipolaire effectif de l'émetteur μ s'écrit au temps τ comme :

$$\vec{p}_{\text{eff},\mu}(\tau) = A_0^2 e^{-i(2\omega\tau - 2\vec{k}_l \cdot \vec{r}_\mu(\tau))} \underbrace{(\vec{n} \times \vec{\beta}_{\text{mic},\mu}(\tau) : \hat{e}\hat{e}) \times \vec{n}}_{\vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau)} \quad (1.21)$$

Afin de simplifier les écritures, on introduit un vecteur $\vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau)$, résultat du produit tensoriel entre

le tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique et la polarisation du champ, puis du double produit vectoriel avec la direction de propagation. On peut alors réécrire l'intensité instantanée de la manière suivante :

$$I_{\text{inst}}(\tau) = GI_0^2 \left[\sum_{\mu=1}^N |\vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau)|^2 + \sum_{\mu \neq \nu}^N \vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau) \cdot \vec{\beta}_{\text{eff},\nu}^*(\tau) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu(\tau) - \vec{r}_\nu(\tau))} \right] \quad (1.22)$$

On peut tout d'abord remarquer que l'on retrouve bien le comportement de dépendance quadratique $I_{\text{inst}} \propto I_0^2$ de l'intensité harmonique avec l'intensité fondamentale, attendu pour la génération de second harmonique. On retrouve aussi le désaccord de phase $\Delta\vec{k} = \vec{k}_l - \vec{k}_h$ provenant de la différence de propagation entre les deux faisceaux du fait de la dispersion chromatique, présent dans les équations macroscopiques de SHG cohérente.

On passe alors à la moyenne temporelle pour obtenir l'intensité mesurable.

$$I(M, 2\omega) = GI_0^2 \left[\sum_{\mu=1}^N \langle |\vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau)|^2 \rangle_T + \sum_{\mu \neq \nu}^N \langle \vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau) \cdot \vec{\beta}_{\text{eff},\nu}^*(\tau) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu(\tau) - \vec{r}_\nu(\tau))} \rangle_T \right] \quad (1.23)$$

Afin de réaliser la moyenne temporelle sur les mouvements des sources microscopiques, il s'agit d'explicitier dans la suite, les éléments présents dans l'hyperpolarisabilité quadratique.

1.3.2 Tenseur d'hyperpolarisabilité

La description utilisée jusqu'à présent est écrite vectoriellement de manière intrinsèque, indépendamment d'une quelconque base. L'ensemble des vecteurs contrôlés expérimentalement comme le champ électrique sont décrits dans le référentiel du laboratoire \mathcal{R}_{lab} . Cependant, pour tenir compte de l'orientation des dipôles microscopiques, il s'agit d'effectuer un changement de repère pour se retrouver dans le référentiel propre au dipôle \mathcal{R}_{mic} . C'est en effet dans ce repère que l'on peut connaître les éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité $\overline{\overline{\beta}}_{\text{mic}}$. Ce tenseur d'ordre 3 contient 27 éléments, dont leur importance relative dépend notamment de la symétrie de l'émetteur.

Pour déduire le tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel du laboratoire, on effectue alors une rotation pour prendre en compte l'orientation microscopique du composé. L'orientation de la source peut être prise en compte au moyen des angles d'Euler (θ, ϕ, ψ) (Fig. 1.3).

Pour pouvoir passer du repère propre de la molécule dans lequel l'hyperpolarisabilité est définie, au repère du laboratoire dans lequel le champ excitateur est défini, on utilise la matrice de passage $\mathcal{R}_{\text{micro}} \rightarrow \mathcal{R}_{\text{lab}}$ notée $\overline{\overline{T}}$. On donne son expression dans la base du laboratoire :

$$\overline{\overline{T}}(\theta, \phi, \psi) = \begin{pmatrix} -\sin \phi \sin \psi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & -\sin \phi \cos \psi - \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \theta \cos \phi \\ \cos \phi \sin \psi + \cos \theta \sin \phi \cos \psi & \cos \phi \cos \psi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

Le changement de base $\mathcal{R}_{\text{micro}} \rightarrow \mathcal{R}_{\text{lab}}$ pour obtenir l'hyperpolarisabilité $\overline{\overline{\beta}}_{\text{lab}}$ utilisable dans le

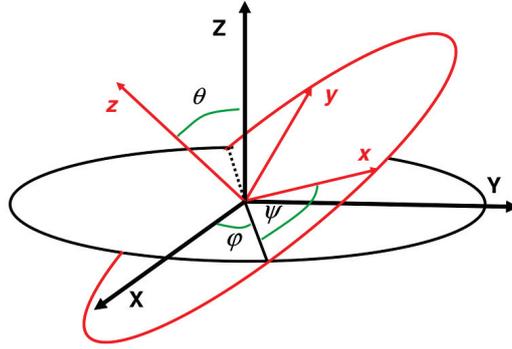


FIGURE 1.3 – Changement de repère entre le repère microscopique \mathcal{R}_{mic} avec les notations (x, y, z) en rouge et le repère lié au laboratoire \mathcal{R}_{lab} et ses coordonnées (X, Y, Z) correspondantes. Définition des angles d'Euler (θ, ϕ, ψ) dans la convention de rotation $z - x - z$.

référentiel du laboratoire à partir de celui de la source $\overline{\overline{\beta}}_{mic}$ s'écrit alors (en convention d'Einstein) :

$$\beta_{ijk}^{lab}(\theta, \phi, \psi) = T_{li} T_{mj} T_{nk} \overline{\overline{\beta}}_{lmn}^{mic} \quad (1.25)$$

On a donc comme hyperpolarisabilité dans le référentiel \mathcal{R}_{lab} , une combinaison linéaire d'éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité propre de l'émetteur et de fonctions dépendant des angles donnant son orientation.

Ce tenseur d'hyperpolarisabilité intrinsèque $\overline{\overline{\beta}}_{mic}$ ne dépend que de la réponse spécifique du composé à l'excitation du champ. Il dépend donc de la symétrie de la source et de son environnement proche.

D'un côté, on peut considérer le cas d'émetteurs ponctuels comme des molécules en solution par exemple. Si les composés sont suffisamment dilués de sorte que les interactions entre eux soient négligeables, chacun possède un même tenseur. Si l'on considère un modèle de solvant - soluté, le tenseur d'hyperpolarisabilité contient alors la réponse spécifique du composé d'une part, et les effets de champ moyen provenant entre autre du solvant continu dans lequel il est plongé.

De l'autre, on peut aussi considérer un milieu homogène, comme un liquide dans lequel on néglige toute fluctuation de densité par exemple. Chaque petit volume dV , tel que $\sqrt[3]{dV} \ll \lambda$, possède une hyperpolarisabilité effective agissant comme un émetteur fictif infinitésimal. Ceux-ci peuvent être tout de même considérés comme indépendants, si tant est que le volume dV englobe l'ensemble des interactions avoisinantes, c'est-à-dire que $\sqrt[3]{dV} \gtrsim \xi$, avec ξ la longueur de corrélation caractéristique du milieu. Afin de pouvoir continuer à utiliser l'approximation dipolaire électrique, la portée des interactions doit restée faible $\xi \ll \lambda$. Dans les liquides usuels, la distance caractéristique des corrélations moléculaires est de l'ordre de quelques nanomètres, donc bien inférieure aux longueurs d'onde optiques. Cela permet donc d'associer au volume mésoscopique dV , une hyperpolarisabilité.

Théoriquement, on peut évaluer les hyperpolarisabilités quadratiques au moyen de calculs quantiques [33]. Ceux-ci prennent alors en compte la structure de la molécule et son environnement proche grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité [34]. Cependant, pour des liquides fortement corrélés

comme l'eau, la prise en compte du champ électrostatique engendrés par les molécules environnantes est nécessaire. Des calculs de dynamique moléculaire sont alors ajoutés à la description *ab initio* [35]. Ceux-ci permettent notamment de prendre en compte l'orientation microscopiques des molécules.

Ainsi, en passant dans le référentiel du laboratoire, le tenseur d'hyperpolarisabilité $\overline{\overline{\beta}}_{\text{lab}}$ d'un dipôle non linéaire microscopique dépend alors de son orientation et de ces mouvements au cours du temps. Les angles d'Euler décrivant le changement de repère sont donc *a priori* des fonctions du temps : $\overline{\overline{\beta}}_{\text{lab}}(\theta(\tau), \phi(\tau), \psi(\tau))$.

1.3.3 Intensité moyenne

Pour simplifier le problème de l'écriture de l'intensité moyennée, on ne considère qu'un seul type d'émetteurs ayant une même réponse non linéaire donnée par $\overline{\overline{\beta}}_{\text{mic}}$, au niveau microscopique. Dans le cas contraire, si l'on a plusieurs types d'émetteurs indépendants, on peut effectuer le même traitement en séparant les espèces dans les sommes.

Dans un premier temps, on étudie le premier terme de l'intensité moyennée (Eq. 1.23) que l'on notera I_1 :

$$I_1 = GI_0^2 \sum_{\mu=1}^N \langle |\vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau)|^2 \rangle_T \quad (1.26)$$

$$\text{Avec : } \vec{\beta}_{\text{eff}}(\mu, \tau) = (\vec{n} \times \overline{\overline{\beta}}_{\mu}(\tau) : \hat{e}\hat{e}) \times \vec{n} \quad (1.27)$$

Dans cette équation, chaque dipôle infinitésimal représenté par le symbole μ possède un tenseur microscopique identique et constant $\overline{\overline{\beta}}_{\text{mic}}$, mais une orientation propre dépendant *a priori* du temps. Cette dépendance au temps se retrouve dans $\vec{\beta}_{\text{eff}}$ au travers des projections des vecteurs dans le référentiel du laboratoire \mathcal{R}_{lab} . Chaque dipôle μ est donc caractérisé par la donnée des trois angles d'Euler $\mu \equiv (\theta(\tau), \phi(\tau), \psi(\tau))$ variant au cours du temps.

$$I_1 = GI_0^2 N \langle |\overline{\overline{\beta}}_{\text{eff,lab}}(\theta(\tau), \phi(\tau), \psi(\tau))|^2 \rangle_T \quad (1.28)$$

La somme sur μ à un instant τ correspond donc à une somme sur l'ensemble des orientations possibles explorées par un seul dipôle au cours du temps. Si l'excursion angulaire est suffisamment rapide (δt) par rapport au temps caractéristique de la mesure (T), on peut alors simplifier la somme, chaque moyenne temporelle des différents dipôles μ étant identique. En pratique, les temps de mesure expérimentaux sont longs allant de la milliseconde à la minute. En revanche, l'ordre de grandeur des temps caractéristiques associés au mouvement des molécules sont très faibles (du changement conformationnel : $\delta t \sim \text{qq } \mu\text{s}$ au réarrangement moléculaire : $\delta t \sim \text{qq ps}$). Ainsi $\delta t \ll T$, l'émetteur étudié parcourt donc toutes les orientations qui lui sont accessibles pendant le temps de la mesure.

Cette moyenne temporelle sur l'ensemble des fluctuations d'orientation du dipôle non linéaire, peut aussi s'exprimer *via* le théorème d'ergodicité comme une moyenne sur les angles d'Euler parcourus

notés $\Omega \equiv (\theta, \phi, \psi)$.

$$I_1 = GI_0^2 N \langle |\vec{\beta}_{\text{eff,lab}}(\tau)|^2 \rangle_T = GI_0^2 N \langle |\vec{\beta}_{\text{eff,lab}}(\Omega)|^2 \rangle_\Omega \quad (1.29)$$

On s'intéresse désormais à la seconde partie de l'intensité instantanée. De la même manière, on peut mettre en évidence la dépendance orientationnelle dans les termes relatifs à l'hyperpolarisabilité quadratique. Cependant, dans les termes de phases, on note une dépendance par rapport à la position de l'émetteur \vec{r}_μ , une grandeur qui dépend elle aussi du temps. On ne peut donc pas ici remplacer simplement la moyenne temporelle par une moyenne sur les orientations Ω .

$$I_2 = GI_0^2 \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \vec{\beta}_{\text{eff,lab}}(\Omega_\mu(\tau)) \cdot \vec{\beta}_{\text{eff,lab}}(\Omega_\nu(\tau)) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu(\tau) - \vec{r}_\nu(\tau))} \right\rangle_T \quad (1.30)$$

Pour continuer dans la description du rayonnement harmonique, il convient de séparer les deux cas limites usuels :

- le cas purement cohérent où une organisation macroscopique émerge de l'ensemble des dipôles, cette description est utilisée dans le cas de solides non centrosymétriques, ou pour la SHG de surface,
- le cas parfaitement incohérent, qui suppose des fluctuations aléatoires de l'ensemble des dipôles du milieu, utilisé pour des émetteurs en solution, en HRS.

1.4 Diffusion Hyper Rayleigh (HRS)

La diffusion Hyper Rayleigh est le pendant non linéaire de la diffusion Rayleigh. Cette diffusion spontanée à l'harmonique est largement utilisée en tant que mesure de l'hyperpolarisabilité du second ordre $\vec{\beta}$ de molécules diluées en solution. L'exploitation de signaux HRS repose sur l'approximation d'un rayonnement incohérent entre les différentes sources. Dans un premier temps, on s'attachera donc à déduire de l'intensité obtenue dans la section précédente, la formule communément admise dans les études de diffusion Hyper Rayleigh. Ensuite, on dérivera de cette dernière, les équations utilisées dans les expériences de HRS effectuées dans cette thèse et les paramètres importants. Enfin, on présentera la mesure HRS sur une molécule de référence, le DiA.

1.4.1 Limite de superposition incohérente

Dans ce régime de diffusion harmonique, on suppose N objets du même type sans interaction, hypothèse vérifiée dans le cas de solutions fortement diluées. Ces sources sont animées de mouvements de rotation et de translation au sein de la solution du fait de l'agitation thermique. Ces modifications aléatoires de la position et de l'orientation des dipôles non linéaires au cours du temps permettent de simplifier l'expression suivante de l'intensité harmonique établie précédemment (Eq. 1.23) :

$$I(M, 2\omega) = GI_0^2 \left[N \langle |\vec{\beta}_{\text{eff,lab}}(\Omega)|^2 \rangle_\Omega + \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \vec{\beta}_{\text{eff,lab}}(\Omega_\mu(\tau)) \cdot \vec{\beta}_{\text{eff,lab}}(\Omega_\nu(\tau)) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu(\tau) - \vec{r}_\nu(\tau))} \right\rangle_T \right]$$

En effet, la seconde somme présente un déphasage dépendant de la position des émetteurs. Si les deux émetteurs μ et ν sont totalement indépendants et que par conséquent il n'existe pas de corrélation entre leur deux déplacements, on a donc : $\langle e^{-i\Delta\vec{k}\cdot(\vec{r}_\mu-\vec{r}_\nu)} \rangle = \delta_{\mu,\nu}$. La nullité de cette somme est le résultat de l'agitation thermique aléatoire ayant cours dans la solution. Le terme de l'intensité harmonique correspondant à la génération de second harmonique cohérent disparaît par conséquent, car seule les termes $\mu \neq \nu$ y sont considérés.

L'intensité résultante ne comporte alors qu'un seul terme faisant apparaître une moyenne sur l'ensemble des orientations admises d'un seul dipôle. En volume, on suppose que l'émetteur libre n'est soumis à aucune contrainte. Il peut alors explorer l'ensemble des angles d'Euler symbolisés par Ω . La moyenne statistique sur le dipôle se résume donc par une somme sur l'ensemble des 4π stéradians de l'espace :

$$\langle |\vec{\beta}_{\text{eff}}|^2 \rangle_\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} \frac{1}{8\pi^2} |\vec{\beta}_{\text{eff}}(\theta, \phi, \psi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi d\psi \quad (1.31)$$

L'intensité harmonique diffusée peut donc s'écrire avec les préfacteurs comme suit :

$$I(2\omega) = \left(\frac{k_h^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 I_0^2 N \langle |\vec{\beta}_{\text{eff}}|^2 \rangle \quad (1.32)$$

On peut ici mettre en évidence deux caractéristiques de la diffusion hyper Rayleigh.

- On retrouve la dépendance en $1/\lambda^4$ typique de la diffusion Rayleigh en linéaire. La diffusion est donc plus efficace dans le cas de courtes longueurs d'onde comme l'harmonique rayonné à $\lambda = 400$ nm. On a aussi une décroissance rapide du signal en $1/r^2$, ce qui explique la difficulté d'obtenir du signal HRS dans les expériences.
- L'intensité résultante se trouve être proportionnelle au nombre de sources N et à la valeur moyenne du tenseur d'hyperpolarisabilité. La conséquence de ceci est la faible détectabilité de l'intensité produite, tributaire du nombre d'émetteurs en solution. Cependant, c'est cette dépendance qui est en pratique utilisée dans les expériences de HRS. En effet, par le biais de dilutions, on peut alors avoir accès aux éléments de l'hyperpolarisabilité quadratique.

De plus, le vecteur hyperpolarisabilité effectif $\vec{\beta}_{\text{eff}}$ comporte les termes de changement de repère représentant la diffusion angulaire, la somme des termes provenant du produit tensoriel avec le champ électrique, et le double produit vectoriel avec la direction de collection. Les équations utilisées en pratique sont ainsi dépendantes de la configuration de l'expérience, et seront donc explicitées dans la suite.

1.4.2 Diffusion résolue en polarisation

Expérimentalement, la configuration classique d'un montage de diffusion Hyper Rayleigh consiste en l'envoi d'un laser femtoseconde selon une direction et la collection des photons diffusés à 90° .

On a donc un champ fondamental décrit par une onde plane monochromatique se propageant selon l'axe Z . De plus, celui-ci possède une polarisation rectiligne désignée par son angle γ . On peut alors

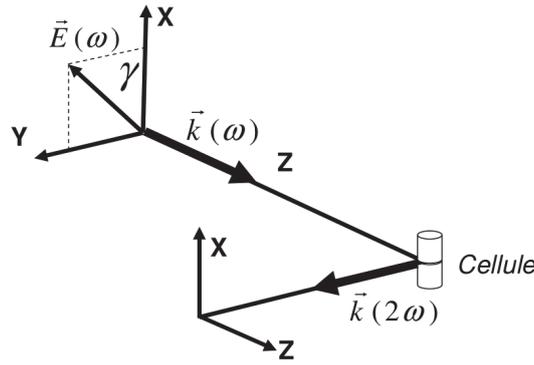


FIGURE 1.4 – Représentation de la disposition usuelle d'un montage de diffusion Hyper Rayleigh, avec excitation et collection à 90° .

l'écrire dans le référentiel \mathcal{R}_{lab} :

$$\vec{E}(Z, \omega) = A_0(\cos \gamma \hat{e}_X + \sin \gamma \hat{e}_Y) e^{i(k_l Z - \omega t)} \quad (1.33)$$

La détection selon l'axe $\vec{n} = \hat{e}_Y$ peut se faire selon deux polarisations rectilignes verticale V (perpendiculaire au plan d'incidence, selon X) et horizontale H (dans le plan d'incidence, selon Z). Après calcul du produit tensoriel, on aboutit aux intensités suivantes [36, 37] :

$$\begin{cases} I_V = GN I_0^2 \left(\langle |\beta_{xxx}^{lab}|^2 \rangle \cos^4 \gamma + \langle 4|\beta_{xxy}^{lab}|^2 + 2\beta_{xxx}^{lab}\beta_{xyy}^{lab} \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + \langle |\beta_{xyy}^{lab}|^2 \rangle \sin^4 \gamma \right) \\ I_H = GN I_0^2 \left(\langle |\beta_{zxx}^{lab}|^2 \rangle \cos^4 \gamma + \langle 4|\beta_{zxy}^{lab}|^2 + 2\beta_{zxx}^{lab}\beta_{zyy}^{lab} \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + \langle |\beta_{zyy}^{lab}|^2 \rangle \sin^4 \gamma \right) \end{cases} \quad (1.34)$$

Ces deux relations ont une forme similaires, on peut donc réécrire de manière unique l'intensité rayonnée, en notant la polarisation de sortie Γ (avec $\Gamma = V, H$). On rassemble les facteurs devant les fonctions trigonométriques de la polarisation du champ incident γ , en trois coefficients ($a^\Gamma, b^\Gamma, c^\Gamma$).

$$I_\Gamma = a^\Gamma \cos^4 \gamma + b^\Gamma \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + c^\Gamma \sin^4 \gamma \quad (1.35)$$

Expérimentalement, on a accès aux valeurs de deux jeux de trois facteurs ($a^\Gamma, b^\Gamma, c^\Gamma$) dépendant du choix de la polarisation de sortie Γ . En effectuant des courbes de polarisation γ , on peut alors déterminer ces coefficients. La caractérisation de ces trois coefficients permet de remonter à certains éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique d'un émetteur élémentaire. Cependant, il n'y a pas de mesures absolues : d'une expérience à l'autre, l'intensité laser I_0 peut légèrement différer. Pour s'affranchir des facteurs géométriques (G) et des fluctuations d'intensité source, on utilise des rapports des coefficients ($a^\Gamma, b^\Gamma, c^\Gamma$) établis lors d'une même expérience. On peut alors déterminer les valeurs des rapports d'éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique.

En utilisant l'équation 1.35 pour des configurations particulières de la polarisation et en prenant en

considération la symétrie de la détection expérimentale, on peut alors déduire les relations suivantes [38, 37] :

$$\begin{cases} a^\Gamma + c^\Gamma = b^\Gamma \\ 2a^H = 2c^H = b^H \\ c^V = a^H \end{cases} \quad (1.36)$$

On peut alors simplifier les équations 1.3 pour ne garder que deux paramètres indépendants. Les deux formules suivantes sont utilisées en pratique dans les expériences HRS avec une détection à 90° :

$$\boxed{\begin{aligned} I_V &= a^V \cos^2 \gamma + c^V \sin^2 \gamma \\ I_H &= c^V \end{aligned}} \quad (1.37)$$

On note que l'intensité selon la polarisation H est constante quelque soit la polarisation γ du laser incident. Sa valeur correspond à l'intensité collectée orthogonalement en V , pour une polarisation d'entrée γ de 90° . En pratique, ce cas particulier constitue un moyen de vérification de la propreté du montage des polariseurs.

Les valeurs des coefficients a^V et c^V n'étant pas pertinentes en tant que telles, on construit le rapport de ces deux grandeurs appelé coefficient de dépolarisation D .

$$D = \frac{c^V}{a^V} = \frac{\langle |\beta_{XY}^{\text{lab}}|^2 \rangle}{\langle |\beta_{XX}^{\text{lab}}|^2 \rangle} \quad (1.38)$$

Ce paramètre adimensionné D , comportant deux éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité dans \mathcal{R}_{lab} , renseigne sur la symétrie du composé à l'échelle microscopique. Ce coefficient peut être utilisé pour savoir si le type de composé en solution possède bien une symétrie dipolaire. Pour les molécules possédant un axe privilégié de délocalisation électronique, appelées molécules push-pull, l'oscillation des électrons est bien dipolaire, et ce rapport de dépolarisation est inférieur à 1 [36].

Pour effectuer des mesures, il est en effet plus aisé d'utiliser des sources conçues pour avoir une forte polarisabilité comme des chromophores tel que le DiA. Ce composé possède en outre une symétrie pouvant s'apparenter à une symétrie dipolaire et constitue en cela une molécule de référence, dans l'étude de la réponse HRS.

1.4.3 Intensité diffusée d'une molécule plane : le DiA

La molécule de DiA ou *4-(4-dihexadecylaminostyryl)-N-methylpyridinium* est un cation possédant deux cycles aromatiques permettant une forte délocalisation des électrons π notamment responsable de la forte réponse non linéaire (Fig. 1.5). Sa structure plane possédant un axe particulier de délocalisation électronique en fait une molécule de référence pour l'étude de la réponse non linéaire. Celle-ci appartient, en première approximation, au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Cette symétrie permet alors de simplifier le tenseur d'hyperpolarisabilité, pour ne garder que deux éléments non nuls et indépendants : β_{zzz} et β_{zxx} [1, 37].

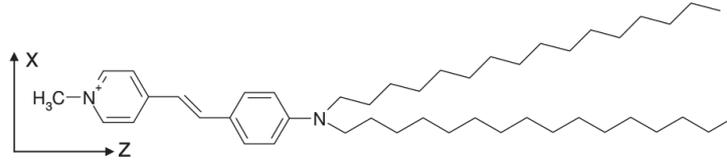


FIGURE 1.5 – Formule topologique de la molécule de DiA et axes du repère microscopique associé (x, y, z) .

Ce chromophore possède un axe donneur - accepteur entre les deux cycles, responsable majoritairement de l'oscillation électronique permettant le rayonnement de l'harmonique. La composante dominante du tenseur d'hyperpolarisabilité est donc le β_{zzz} selon cet axe particulier. On néglige alors la seconde composante β_{zzx} perpendiculaire.

Afin de connaître la réponse théorique de ce type de molécules linéaires, on calcule en supposant une seule composante du tenseur non linéaire microscopique non nulle β_{zzz} , les deux coefficients a^V et c^V attendus. On effectue le changement de repère \mathcal{R}_{mic} de coordonnées (x, y, z) au repère macroscopique \mathcal{R}_{lab} désignés par (X, Y, Z) .

$$a^V = GNI_0^2 \langle |\beta_{XXX}^{lab}|^2 \rangle_\Omega \quad (1.39)$$

$$= \frac{GNI_0^2}{8\pi^2} \int_\theta \int_\phi \int_\psi |T_{Xz}T_{Xz}T_{Xz}\beta_{zzz}^{mic}|^2 \sin\theta d\theta d\phi d\psi \quad (1.40)$$

$$= \frac{GNI_0^2}{7} |\beta_{zzz}^{mic}|^2 \quad (1.41)$$

De même, on procède à la moyenne sur l'ensemble des angles d'Euler pour le second coefficient pour en déduire sa valeur en fonction de l'élément dominant microscopique β_{zzz}^{mic}

$$c^V = GNI_0^2 \langle |\beta_{XYX}^{lab}|^2 \rangle_\Omega = \frac{GNI_0^2}{35} |\beta_{zzz}^{mic}|^2 \quad (1.42)$$

On peut ensuite en déduire le rapport de dépolarisation $D = c^V/a^V = 7/35 = 0.2$. Cette valeur est caractéristique d'une molécule ayant une symétrie linéaire où seule une composante microscopique est prépondérante. Cette valeur sert donc de référence pour déterminer dans le cas de molécules possédant un axe privilégié, si celui-ci est uniquement responsable de la réponse harmonique. Cela permet d'évaluer les écarts à la symétrie linéaire, si finalement la composante β_{zzz}^{mic} n'est pas prépondérante.

Afin d'illustrer, on présente les résultats d'une expérience de HRS effectuée avec la molécule de DiA en tant que molécule de référence. On réalise alors une mesure d'intensité harmonique résolue en polarisation d'une solution de DiA dans le solvant méthanol. On représente usuellement les courbes en fonction de la polarisation du faisceau laser fondamental au moyen d'un graphe radial (Fig. 1.6(a)). Sur ce graphe, on remarque bien que l'intensité selon la polarisation de sortie H est constante pour toute polarisation γ d'entrée. On a bien un cercle dont on détermine le rayon $a^H = 1405 \pm 45$ (unit.

arb.). Selon la polarisation orthogonale V , on observe bien une réponse dipolaire présentant deux lobes. Afin de déterminer les coefficients (a^V, c^V) , on réalise alors l'ajustement par l'équation 1.37.

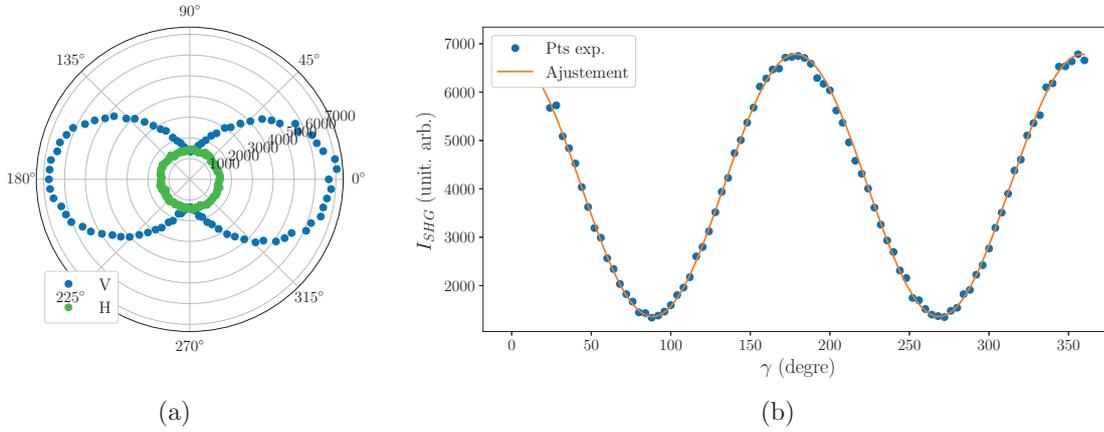


FIGURE 1.6 – (a) Intensités HRS résolues en polarisation mesurées sur une solution de DiA pour deux polarisations en sortie : V (bleu) et H (vert). (b) Ajustement par l'équation 1.37 de la courbe d'intensité résolue en polarisation pour une polarisation de sortie fixée à V . Paramètres : $a^V = 6780 \pm 20$ (unit. arb.) ; $c^V = 1360 \pm 20$ (unit. arb.).

On peut alors grâce à cet ajustement en déduire le coefficient de dépolarisation de la molécule de DiA : $D = 0.20 \pm 0.06$. On a bien une réponse dipolaire de la molécule de DiA, les hypothèses réalisées sur sa structure et ses éléments prédominants dans son hyperpolarisabilité quadratique sont donc vérifiées. Ainsi, on a donc une réponse selon un axe prédominant z et une seule contribution majoritaire β_{zzz}^{mic} . En outre, on vérifie bien l'égalité $a^H = c^V$ compte tenu des incertitudes de mesures, ce qui permet de valider le bon déroulement des mesures de polarisation.

Grâce à sa forte réponse, la molécule de DiA est donc utilisée pour la calibration du montage optique ainsi que les acquisitions expérimentales en HRS.

Après s'être intéressé à l'établissement des équations sur lesquelles portent la mesure de la réponse harmonique incohérente, on se focalise à présent sur les spécificités de la réponse harmonique cohérente et plus particulièrement son application à la mesure de génération de second harmonique de surface.

1.5 Génération de second harmonique de surface (S-SHG)

Le processus de génération de second harmonique cohérent, apparaissant naturellement dans les milieux non-centrosymétriques, possède un rayonnement plus intense que son pendant incohérent, la diffusion Hyper Rayleigh. De façon générale, la SHG cohérente est décrite de manière macroscopique et émerge du couplage de deux champs incidents par une susceptibilité diélectrique non linéaire $\bar{\bar{\chi}}^{(2)}$. Dans ce cas, les champs fondamental et harmonique possèdent des relations de phase fixées.

Dans le cadre de cette thèse, on utilise un cas particulier de la SHG cohérente, la SHG de surface. Cette technique permet d'étudier des molécules adsorbées à la surface et d'en déduire une vision macroscopique de leur agencement à l'interface.

Dans cette section, on présentera le lien entre la vision microscopique précédemment adoptée et la description macroscopique utilisée usuellement en génération de second harmonique cohérente. Ceci fait, on donnera les équations utilisées dans le cadre d'un montage de SHG de surface et les grandeurs que l'on peut mesurer. On donnera enfin un exemple de son utilisation en S-SHG sur de l'eau, le solvant avec lequel on réalise les solutions étudiées dans la thèse.

1.5.1 Limite de superposition cohérente

Contrairement à l'HRS, les phases des différentes sources non linéaires ne sont plus entièrement aléatoires, et la superposition des champs rayonnés devient alors cohérente. On rappelle l'intensité harmonique déduite du rayonnement dipolaire :

$$I(\omega) = GI_0^2 \left\langle \sum_{\mu=1}^N |\vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau)|^2 + \sum_{\mu \neq \nu} \vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau) \cdot \vec{\beta}_{\text{eff},\nu}^*(\tau) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu)} \right\rangle_T$$

La dépendance en temps de l'orientation Ω de l'émetteur microscopique μ par rapport à la direction de collection est contenue dans le vecteur d'hyperpolarisabilité effectif $\vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\tau)$. Celui-ci, loin de toute résonance est réel et ne contient pas de déphasage supplémentaire. On omettra le complexe conjugué par la suite.

La cohérence intervient alors dans le terme exponentiel exhibant une différence de phase pouvant dépendre du temps par le biais des mouvements des émetteurs μ et ν : $\Phi(\tau) = \Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu(\tau) - \vec{r}_\nu(\tau))$. Le désaccord de phase $\Delta\vec{k} = \vec{k}_l - k_h \vec{n}$ est en général non nul. L'émission de SHG cohérent est hautement anisotrope et possède donc une direction privilégiée pour laquelle la différence de phase est réduite. Dans les solides, la gestion de celle-ci est primordiale afin d'obtenir un rayonnement efficace en sortie de cristal non linéaire. En effet, sous certaine condition, appelée l'accord de phase ($\Delta\vec{k} = 0$), le champ harmonique radié en sortie de matériau provient de contributions totalement constructives [1, 39]. La gestion de l'accord de phase reste un sujet de recherche notamment pour la construction de nouveaux matériaux possédant une forte réponse SHG.

Accord de phase :

Pour simplifier, on se placera ici à l'accord de phase. Ceci n'est pas vrai dans le cas général, mais vérifié dans celui de la SHG de surface. En effet, en SHG de surface, la position des émetteurs étudiés est contrainte : μ et ν se trouvent tous deux sur la surface en $z = 0$. Le déphasage s'écrit alors dans le plan de l'interface : $\Phi = \Delta\vec{k}^\perp \cdot (\vec{r}_\mu^\perp - \vec{r}_\nu^\perp)$. Il suffit donc que l'accord de phase soit vérifié sur la surface. On notera dans cette partie \perp pour signifier une quantité dans le plan de l'interface, perpendiculaire à la normale.

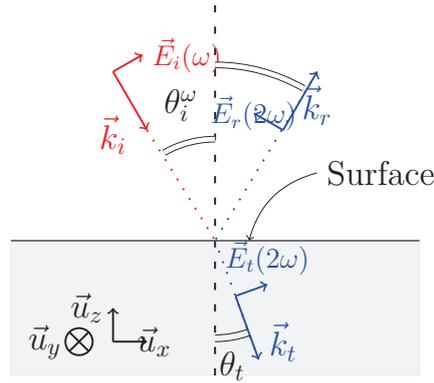


FIGURE 1.7 – Le champ fondamental $\vec{E}_i(\omega)$ se propageant selon \vec{k}_i arrivant sur une interface se convertit en deux champs harmoniques : $\vec{E}_r(2\omega)$ réfléchi et $\vec{E}_t(2\omega)$ transmis dans le second milieu.

La condition de conservation de la composante tangentielle du moment cinétique à l'interface permet de donner pour la réflexion [27] :

$$\vec{k}_i^\perp(\omega) = \vec{k}_r^\perp(2\omega) \quad (1.43)$$

$$\Delta\vec{k}^\perp = \vec{k}_i^\perp(\omega) - \vec{k}_r^\perp(2\omega) = 0 \quad (1.44)$$

On aboutit alors aux lois de Descartes généralisées pour l'harmonique : $n_i(\omega) \sin(\theta_i^\omega) = n_r(2\omega) \sin(\theta_r^{2\omega}) = n_t(2\omega) \sin(\theta_t^{2\omega})$.

En SHG de surface, on a donc naturellement un accord de phase. On utilisera donc dans la suite la nullité de la phase.

Moyenne statistique :

On suppose, comme précédemment, que les sources de SHG sont toutes identiques possédant un même tenseur d'hyperpolarisabilité microscopique. Ces émetteurs n'ont pas forcément la même orientation matérialisée par Ω à l'instant τ . Pour un temps donné, la somme des dipôles non linéaires μ orientés selon Ω_μ est équivalente à un dipôle non linéaire effectif selon une orientation $\Omega(\tau)$. A chaque instant, les sources harmoniques prennent une orientation différente, le dipôle global change alors d'orientation. Cela donne lieu à une diffusion d'orientation au cours du temps. Le temps d'acquisition étant suffisamment long, le théorème d'ergodicité peut s'appliquer. La moyenne temporelle devient alors une moyenne sur les orientations possibles d'un émetteur.

$$I(2\omega) = GI_0^2 \left[\sum_{\mu=1}^N \left\langle |\vec{\beta}_{\text{eff}}(\Omega)|^2 \right\rangle_\Omega + \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \vec{\beta}_{\text{eff},\mu}(\Omega_\mu) \cdot \vec{\beta}_{\text{eff}}(\Omega_\nu) \right\rangle_\Omega \right] \quad (1.45)$$

On suppose les particules rayonnant l'harmonique comme étant indépendantes ce qui revient à négliger les corrélations dans leur orientation mutuelle. La moyenne angulaire sur les deux hyperpolarisabilités

revient donc au produit des moyennes : $\langle \vec{\beta}_\mu \cdot \vec{\beta}_\nu \rangle \simeq \langle \vec{\beta}_\mu \rangle \cdot \langle \vec{\beta}_\nu \rangle$. Si ce n'est pas le cas, on peut alors calculer le produit scalaire entre les deux dipôles s'exprimant avec le cosinus d'un angle entre les deux dipôles dépendant simplement de Ω_μ et de Ω_ν . Ce terme sera alors à ajouter dans le calcul de l'intégrale double sur les angles d'Euler des deux dipôles.

Sachant que les dipôles sont identiques et possèdent donc une même orientation moyenne, l'intensité se réécrit donc comme suit :

$$I(2\omega) = GI_0^2 \left[\underbrace{N \langle |\vec{\beta}_{\text{eff}}(\Omega)|^2 \rangle_\Omega}_{(1)} + \underbrace{\sum_{\mu \neq \nu}^N \left| \langle \vec{\beta}_{\text{eff}}(\Omega_\mu) \rangle \right|^2}_{(2)} \right] \quad (1.46)$$

L'intensité quadratique met en avant deux contributions : Dans la première, on retrouve la diffusion Hyper Rayleigh, avec la valeur moyenne quadratique de l'hyperpolarisabilité et dépendant du nombre N de particules émettrices linéairement. Dans la seconde, on remarque que l'on a le carré de la valeur moyenne de l'hyperpolarisabilité quadratique, nulle dans le cas d'une orientation totalement aléatoire. Celle-ci est différente de zéro en SHG de surface grâce à un certain arrangement des émetteurs. De plus, cette somme possède $N^2 - N$ termes, qui lorsque N devient très grand devient prépondérant par rapport à la première somme.

Deux approximations peuvent être avancées pour pouvoir encore simplifier l'écriture de l'intensité harmonique.

- Si N est très grand, on peut supposer que la contribution à l'intensité de la somme (1) est négligeable. L'intensité résultante peut alors ne comporter que la seconde partie (2) contenant $N^2 - N \sim N^2$ termes.
- On peut aussi supposer négligeable les fluctuations d'orientation $\Delta\beta^2 = \langle \beta^2 \rangle - \langle \beta \rangle^2$ autour de l'inclinaison d'équilibre des molécules dans le référentiel du laboratoire. Ceci est assez discutable en règle générale étant donné l'agitation thermique. On peut supposer néanmoins que ceci est vrai lorsque les molécules sont fortement contraintes en surface (*e.g.* effet stérique, interactions longue portée). On peut alors écrire $\langle \beta^2 \rangle = \langle \beta \rangle^2$ et rassembler les deux sommes.

L'intensité harmonique peut alors s'écrire comme :

$$I(2\omega) = \left(\frac{k_h^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 I_0^2 N^2 \left| \langle \vec{\beta}_{\text{eff}}(\Omega) \rangle_\Omega \right|^2 \quad (1.47)$$

On retrouve bien une évolution quadratique avec l'intensité source typique de la génération de second harmonique. De plus, l'intensité harmonique évolue avec le carré du nombre de sources et est donc plus importante que l'intensité HRS pour un même nombre d'émetteurs.

On peut expliciter le vecteur hyperpolarisabilité effectif moyenné en SHG cohérente : $\langle \vec{\beta}_{\text{eff}}(\Omega) \rangle_\Omega$. Comme vu précédemment, celui-ci s'écrit comme un double produit vectoriel dans \mathbb{R}_{lab} :

$$\vec{\beta}_{\text{eff}}(\Omega) = \left[\vec{n} \times (\overline{\overline{\beta}}_{\text{lab}}(\Omega) : \hat{e}\hat{e}) \right] \times \vec{n} = |\vec{n}|^2 \overline{\overline{\beta}}_{\text{lab}}(\Omega) : \hat{e}\hat{e} - \left[\vec{n} \cdot (\overline{\overline{\beta}}_{\text{lab}}(\Omega) : \hat{e}\hat{e}) \right] \vec{n} \quad (1.48)$$

Le vecteur unitaire \vec{n} porte la direction de propagation de l'onde harmonique. Comme énoncé plus haut, le développement limité de la phase de l'onde harmonique en champ lointain conférerait au champ harmonique une structure d'onde plane, se propageant selon $k^h \vec{n}$. Si l'on considère une onde cohérente en SHG de surface, la polarisation de l'onde harmonique est donc orthogonale à la propagation. On a donc : $\langle \vec{\beta}_{\text{lab}} : \hat{e}\hat{e} \rangle \perp \vec{n}$. Ainsi, cette simplification permet de réécrire la moyenne sur les angles d'Euler sur le tenseur quadratique.

$$\langle \vec{\beta}_{\text{eff}}(\Omega) \rangle_{\Omega} = \langle \vec{\beta}_{\text{lab}} : \hat{e}\hat{e} \rangle_{\Omega} = \langle \vec{\beta}_{\text{lab}} \rangle_{\Omega} : \hat{e}\hat{e} \quad (1.49)$$

avec \hat{e} , la polarisation du laser incident exprimée dans le référentiel du laboratoire, qui ne dépend donc pas des angles d'Euler Ω . On réécrit donc l'intensité à la lumière de cette simplification.

$$I(2\omega) = \left(\frac{k_h^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 I_0^2 N^2 \left| \langle \vec{\beta}_{\text{lab}}(\Omega) \rangle_{\Omega} : \hat{e}\hat{e} \right|^2 \quad (1.50)$$

En SHG cohérente, on définit le tenseur de susceptibilité diélectrique comme $\epsilon_0 \overline{\overline{\chi}}^{(2)} = N \langle \vec{\beta}_{\text{lab}} \rangle$. L'intensité harmonique macroscopique est proportionnelle au carré de la polarisation non linéaire macroscopique s'écrivant : $\vec{P}_{NL}(2\omega) = \epsilon_0 \overline{\overline{\chi}}^{(2)} : \vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)$. On a donc une évolution de l'intensité en $I(2\omega) \propto I_0^2 |\overline{\overline{\chi}}^{(2)} : \hat{e}\hat{e}|^2 \propto I_0^2 N^2 |\langle \vec{\beta}_{\text{lab}} \rangle|^2$.

Étant donné qu'en génération de second harmonique de surface, les émetteurs mis en jeu possèdent une orientation préférentielles due à l'interface, ils n'ont pas comme dans le cas de la diffusion Hyper Rayleigh d'orientation aléatoire. Pour tenir compte des restrictions au mouvement d'orientation, on modélise l'organisation au niveau moléculaire par $f(\Omega)$ donnant la distribution angulaire accessible par l'émetteur [40, 7]. Cette fonction décrit la probabilité de trouver le dipôle microscopique orienté selon l'angle $\Omega = (\theta, \phi, \psi)$. On normalise la probabilité par $\int_{\Omega} f(\Omega) d\Omega = 1$. Le tenseur de susceptibilité non linéaire s'écrit donc comme :

$$\overline{\overline{\chi}}^{(2)} = N \int_{\Omega} f(\Omega) \vec{\beta}_{\text{lab}}(\Omega) d\Omega \quad (1.51)$$

On note par ailleurs que cette équation est valable pour chacun des éléments.

On a donc une vision globale permettant de reconstruire la susceptibilité diélectrique d'ordre 2 à partir d'une description microscopique utilisant l'hyperpolarisabilité quadratique. Dans la partie suivante, on utilisera le modèle macroscopique comme usuellement fait pour traiter la génération de second harmonique de surface.

1.5.2 SHG de Surface

La génération de second harmonique en surface est un phénomène reposant sur la brisure de centrosymétrie entre deux milieux isotropes. D'une manière générale, une interface entre deux milieux se compose de quelques couches moléculaires très structurées au niveau de la jonction entre les deux

milieux. Au fur et à mesure de l'éloignement de l'interface, sur quelques angströms, les molécules s'agencent de manière à tendre vers les propriétés volumiques d'une organisation plus aléatoire.

D'un point de vue macroscopique, les deux milieux possèdent une symétrie d'inversion, rendant nul dans le volume le tenseur de susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre 2 : $\overline{\overline{\chi}}^{(2)}$. Au niveau de l'interface en revanche, la symétrie est brisée sur quelques couches moléculaires, le tenseur $\overline{\overline{\chi}}^{(2)}$ devient alors non nul dans l'approximation dipolaire électrique [41]. Dans cette partie, nous exposerons les grandes lignes de la modélisation de la réponse d'une interface.

Depuis l'avènement de la génération de second harmonique, de nombreuses modélisations se sont succédées. Les premiers ayant développé un modèle permettant de décrire les champs harmoniques générés à l'interface cristal non linéaire/air, puis solide/air sont Bloembergen et collègues [42]. Dans ce modèle, les auteurs supposent une interface épaisse dans laquelle est créé la polarisation non linéaire. Les équations de Maxwell et les relations de passages des champs permettent alors de déduire le champ rayonné par le milieu sous-jacent dans le milieu supérieur. Une autre méthode proposée par Shen *et al.* [41, 43], prend en compte une polarisation non linéaire surfacique en introduisant l'utilisation de la notation de Dirac et la résolution de l'équation de Helmholtz par fonction de Green. Cette méthode permet de prendre en compte la réponse quadrupolaire du milieu et la variation d'indice, qui peut dans certains cas, être supérieure à la réponse surfacique. Cette description est néanmoins très complexe lorsque l'on ne considère pas cette contribution.

Pour modéliser de façon simple la réponse d'une interface, il est suffisant de prendre en compte seulement une feuille de polarisation non linéaire située sur l'interface. Cette modélisation plus pratique à mettre en œuvre, fut écrite en premier lieu par Heinz et collègue en 1982 [44]. La résolution des équations de passage permet alors de connaître le champ rayonné en réflexion par la polarisation non linéaire surfacique. Une autre méthode dans laquelle on considère une interface épaisse dans laquelle on immerge une feuille de polarisation non linéaire est premièrement développée par Mizrahi et Sipe [45] et ensuite améliorée par Brevet et Girault pour étudier des interfaces liquide/liquide [46].

Susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre 2 :

A l'arrivée d'un champ électromagnétique $\vec{E}(\omega)$, un milieu diélectrique non centrosymétrique, vu comme un milieu continu se polarise. Sa réponse harmonique est alors décrite par une polarisation non linéaire macroscopique \vec{P}^v , moyenne volumique de la présence des dipôles non linéaires créés par le champ. De la même manière, pour une interface, la polarisation source de la génération de second harmonique \vec{P}_s est principalement contenue dans une épaisseur de quelques couches moléculaires à la surface $e \sim \text{qq}10 \text{ nm} \ll \lambda$. Celle-ci, voyant le même champ incident, est donc modélisable par une feuille de polarisation d'une épaisseur tendant vers 0 et dispose d'une constante diélectrique propre notée ϵ_s . Ainsi, la polarisation surfacique, contenue dans le plan de l'interface (x, y) , s'écrit donc comme : $\vec{P}_s(x, y) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\eta}^{\eta} \vec{P}^v(x, y, z) dz$, avec \vec{P}^v , une polarisation non linéaire volumique usuelle. Dans notre étude, on ne tient pas compte des termes de réponse harmonique provenant de la variation d'indice entre les milieux. En effet, ce terme est supposé constant pour toutes solutions aqueuses utilisées, dont l'indice optique reste proche de celui de l'eau pure. L'effet sur la réponse harmonique sera donc inclus dans les mesures de $\overline{\overline{\chi}}^{(2)}$.

La modélisation macroscopique de la SHG cohérente, repose sur une équation d'état traduisant le lien entre le champ électrique et la polarisation non linéaire, réponse à l'excitation. La polarisation non linéaire surfacique peut alors s'écrire $\vec{P}^s(2\omega) = \epsilon_0 \overline{\overline{\overline{\chi}}}_s^{(2)} : \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)$. La susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre 2 de la surface $\overline{\overline{\overline{\chi}}}_s^{(2)}$ est un tenseur d'ordre 3 contenant 27 éléments. La mesure de ces différents éléments renseignent sur les sources de rayonnement : leur nombre et leur orientation. Dans le cas de SHG de surface, il est possible de limiter le nombre de composantes du $\overline{\overline{\overline{\chi}}}_s^{(2)}$ à déterminer en prenant en compte la symétrie du milieu.

On considère une interface entre deux fluides (*e.g.* air/eau), avec \hat{u}_x, \hat{u}_y les vecteurs du plan et \hat{u}_z la normale. Il s'agit d'une surface isotrope, le comportement des molécules à l'interface ne dépend pas du point $(x, y, z = 0)$ où l'on se trouve. On a donc une invariance par translation selon les deux directions de l'interface. De plus, tout plan perpendiculaire, noté σ_v , est plan de symétrie de la polarisation. En outre, l'axe z est aussi un axe de rotation quelque soit l'angle de rotation : l'axe z est donc un C_∞ . On obtient alors pour l'interface, le groupe ponctuel de symétrie $C_{\infty v}$ (on étend ici par abus de langage, les notations de groupes de symétrie utilisés au niveau microscopique). L'ensemble des opérations de symétrie appartenant à ce groupe doivent donc se retrouver dans le tenseur $\overline{\overline{\overline{\chi}}}_s^{(2)}$. Les symétries spatiales permettent donc de réduire le nombre d'éléments participant à la polarisation non linéaire. Par conséquent, le $\overline{\overline{\overline{\chi}}}_s^{(2)}$ ne possède que les éléments non nuls et indépendants suivants :

$$\begin{cases} \chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{xzx} = \chi_{yzy} \equiv \chi_{\parallel\parallel\perp} \\ \chi_{zxx} = \chi_{zyy} \equiv \chi_{\perp\parallel\parallel} \\ \chi_{zzz} \equiv \chi_{\perp\perp\perp} \end{cases} \quad (1.52)$$

Pour ne pas surcharger les notations, on ne notera pas l'indice s pour la surface sur les éléments du tenseur de susceptibilité surfacique $\overline{\overline{\overline{\chi}}}_s^{(2)}$. On peut alors calculer la polarisation non linéaire en conséquence.

Polarisation non linéaire et champ incident :

Avec ces composantes, on peut donc déterminer la polarisabilité non linéaire. La composante i en notation de Fourier s'écrit comme $P_i^s(\omega_s) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^s E_j(\omega) E_k(\omega)$, en utilisant la convention de Einstein des indices répétés. On simplifie alors l'expression de manière à ne garder que les contributions non nulles.

$$\begin{cases} P_x = \epsilon_0 \chi_{\parallel\parallel\perp} (E_z E_x + E_x E_z) \\ P_y = \epsilon_0 \chi_{\parallel\parallel\perp} (E_z E_y + E_y E_z) \\ P_z = \epsilon_0 \chi_{\perp\perp\perp} E_z E_z + \epsilon_0 \chi_{\perp\parallel\parallel} (E_x E_x + E_y E_y) \end{cases} \quad (1.53)$$

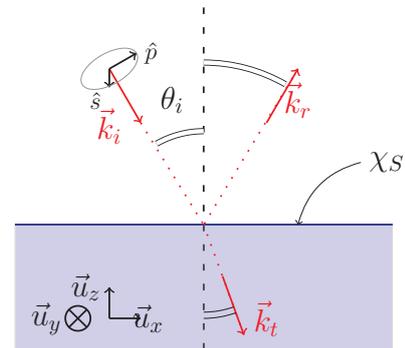


FIGURE 1.8 – Schéma illustrant les différents champs fondamentaux au niveau de l'interface.

Pour pouvoir poursuivre l'écriture de la polarisation surfa-

cique, il faut prendre en compte un champ électrique, source de l'excitation du milieu. En règle générale, il est complexe de déterminer au niveau d'une interface quel est le champ fondamental pertinent à utiliser (Fig. 1.8). En effet, le champ fondamental se décompose au niveau de l'interface en : un champ incident, un champ transmis et un champ réfléchi. Chacun d'entre eux est susceptible de générer un champ harmonique. Le champ source à la limite où l'interface est très fine, est une moyenne des différents champs fondamentaux rayonnés. Pour simplifier les écritures, on écrit ce champ comme l'onde plane suivante : $\vec{E}(\omega) = A_0.e^{i\phi}\hat{e}$, avec A_0 son amplitude, ϕ sa phase et \hat{e} sa polarisation. On peut décomposer ses composantes dans le repère du laboratoire.

$$\vec{E}(\omega) = A_0.e^{i\phi} \begin{pmatrix} C_x \cos \gamma \\ C_y \sin \gamma \\ C_z \cos \gamma \end{pmatrix}_{(\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z)}$$

L'angle γ correspond à l'angle entre \hat{e} et la polarisation \hat{p} contenue dans le plan d'incidence. La polarisation transverse du champ est obtenue lorsque $\gamma = 90^\circ$. On n'explique pas ici la phase du champ fondamental ϕ qui n'est pas nécessaire, puisque en SHG de surface on est naturellement à l'accord de phase. Les coefficients $C_{x/y/z}$ sont des fonctions des indices optiques des deux milieux et des angles de réflexion et de réfraction des champs fondamentaux et ne seront pas explicités ici.

On peut alors écrire la polarisation non linéaire résultante :

$$\begin{cases} P_x = 2\epsilon_0\chi_{\parallel\parallel\perp}A_0^2C_xC_z \cos^2(\gamma) \\ P_y = \epsilon_0\chi_{\parallel\parallel\perp}A_0C_yC_z \sin(2\gamma) \\ P_z = \epsilon_0A_0^2(\chi_{\perp\perp\perp}C_z^2 \cos^2 \gamma + \epsilon_0A_0^2\chi_{\perp\parallel\parallel}(C_x^2 \cos^2 \gamma + C_y^2 \sin^2 \gamma)) \end{cases} \quad (1.54)$$

Cette polarisation non linéaire constitue le terme source pour le rayonnement d'un champ harmonique.

Champ harmonique réfléchi par la surface :

On suppose que le champ harmonique rayonné possède une structure d'ondes planes. Cette approximation est vérifiée en pratique avec la collection du rayonnement à la réflexion spéculaire sur la surface. En champ lointain avec la loi de Descartes généralisée : tout se passe comme si le faisceau fondamental se réfléchissait en harmonique sur l'interface (Fig. 1.15(a)). Le champ fondamental est décrit par une onde plane $\vec{E}(\omega)$ se propageant en direction de la surface ayant une polarisation dans le plan d'incidence \hat{p} ou orthogonale à celui-ci \hat{p} . La conversion en un champ harmonique crée une onde plane $\vec{E}(2\omega)$ provenant de l'interface ayant elle aussi, une polarisation selon \hat{s} ou \hat{p} .

On utilise alors les relations de passage des champs électromagnétiques pour les deux polarisations orthogonales avec le terme source \vec{P}^s au niveau de l'interface. Ces relations donnent le champ harmonique rayonné par réflexion pour les deux polarisations orthogonales [44] :

$$\begin{cases} E_p(2\omega) = ik_1^h \frac{k_{2z}^h P_x^s + \frac{\epsilon_2^h}{\epsilon_1^h} k_x^h P_z^s}{\epsilon_2^h k_{1z}^h - \epsilon_1^h k_{2z}^h} e^{i\vec{k}_1^h \cdot \vec{r}} \\ E_s(2\omega) = \frac{i(k_1^h)^2}{\epsilon_1^h} \frac{P_y^s}{k_{2z}^h - k_{1z}^h} e^{i\vec{k}_1^h \cdot \vec{r}} \end{cases} \quad (1.55)$$

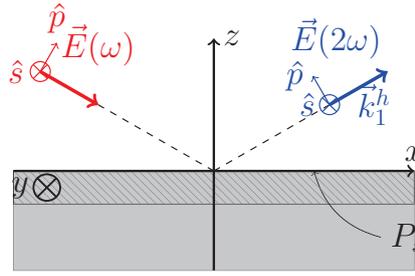


FIGURE 1.9 – Schéma de la réflexion non linéaire : le champ fondamental (en rouge) arrive sur la surface (zone hachurée) selon une incidence \vec{k}_1^h et la polarisation modélisée par \vec{P}^s . Celui-ci rayonne alors un champ harmonique (en bleu) dans la direction \vec{k}_1^h pour la réflexion.

On peut réécrire cette relation avec les angles de transmission et de réflexion des ondes harmoniques, θ_j^h entre la normale et le vecteur d'onde k_j^h dans le milieu $j = 1, 2$.

$$\begin{cases} E_p(2\omega) = i \frac{2\omega}{\epsilon_0 c} \frac{\left(\frac{n_2^h}{n_s^h}\right)^2 \sin \theta_2^h P_z^s - \cos \theta_2^h P_x^s}{n_2^h \cos \theta_1^h + n_1^h \cos \theta_2^h} e^{i\vec{k}_1^h \cdot \vec{r}} \\ E_s(2\omega) = -i \frac{2\omega}{\epsilon_0 c} \frac{P_y^s}{n_1^h \cos \theta_1^h + n_2^h \cos \theta_2^h} e^{i\vec{k}_1^h \cdot \vec{r}} \end{cases} \quad (1.56)$$

Cependant, le champ électrique n'est pas une grandeur mesurable, on ne mesure que son module. L'intensité s'écrit alors :

$$\begin{cases} I_p(2\omega) = |E_p|^2 = \left(\frac{2\omega}{\epsilon_0 c}\right)^2 \left| \frac{\left(\frac{n_2^h}{n_s^h}\right)^2 \sin \theta_2^h P_z^s - \cos \theta_2^h P_x^s}{n_2^h \cos \theta_1^h + n_1^h \cos \theta_2^h} \right|^2 \\ I_s(2\omega) = |E_s|^2 = \left(\frac{2\omega}{\epsilon_0 c}\right)^2 \left| \frac{P_y^s}{n_1^h \cos \theta_1^h + n_2^h \cos \theta_2^h} \right|^2 \end{cases} \quad (1.57)$$

L'intensité harmonique pour les deux polarisations orthogonales dépend des indices optiques des milieux traversés et de l'incidence des faisceaux. On peut remarquer que les dénominateurs sont les mêmes que ceux des coefficients de Fresnel qui rendent compte de la proportion des ondes réfléchies ou réfractées. Ceux-ci s'écrivent en amplitude comme :

$$\begin{aligned} r_{12}^p &= \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} & t_{12}^p &= \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \\ r_{12}^s &= \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} & t_{12}^s &= \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \end{aligned}$$

On connaît alors la structure du champ harmonique rayonné selon les deux polarisations orthogonales et d'autre part le terme source \vec{P}_s dépendant de la symétrie du milieu considéré déterminée plus haut. On peut donc, après calcul, réécrire l'intensité harmonique collectée pour les deux polarisations orthogonales de sortie. On écrit par la suite l'intensité comme étant proportionnelle aux combinaisons des différentes composantes du tenseur de susceptibilité.

$$\begin{cases} I_p(2\omega) \propto \left| (a_2\chi_{\parallel\parallel\perp} + a_3\chi_{\perp\parallel\parallel} + a_4\chi_{\perp\perp\perp}) \cos^2(\gamma) + a_5\chi_{\perp\parallel\parallel} \sin^2(\gamma) \right|^2 \\ I_s(2\omega) \propto \left| a_1\chi_{\parallel\parallel\perp} \sin(2\gamma) \right|^2 \end{cases} \quad (1.58)$$

Ces coefficients a_j dépendent des indices optiques et des angles d'incidence que l'on peut rassembler avec les coefficients de Fresnel. Il proviennent à la fois des grandeurs associées aux champs à ω et à 2ω .

Une fois la configuration expérimentale fixée, ces coefficients sont calculables et donnent une importance relative à chacun des éléments χ présents [47], donnés dans la Table 1.1.

Interface Air/Eau : $\theta_i(\omega) = 70^\circ$				
$a_1 = 0.1712$	$a_2 = -0.1905$	$a_3 = 0.0953$	$a_4 = 0.1613$	$a_5 = 0.1712$

TABLE 1.1 – Valeurs des coefficients géométriques en facteur devant les éléments du tenseur de susceptibilité [47]

Ces deux expressions des intensités attendues seront utilisées par la suite dans l'analyse en polarisation γ , des différentes expériences. Ces deux expressions sont proportionnelles à une intensité absolue. Il convient de réaliser au sein d'une même expérience, une mesure avec un milieu connu afin de pouvoir comparer les grandeurs mesurées à ce système de référence.

1.5.3 Le solvant eau comme référence interne

Dans les expériences effectuées dans cette thèse, on utilise de l'eau pure en tant que solvant pour les molécules étudiées. De nombreuses études sur sa réponse non linéaire en ont fait un système de référence interne des expériences de SHG de surface. Les expressions des différentes intensités I_s et I_p mesurables dépendent de facteurs qu'il n'est pas possible de déterminer avec précision sur un montage expérimental. Dans les expériences de SHG, seul des rapports de coefficients, ou des normalisations par rapport à la réponse sur l'eau seront donc pertinents. Une mesure résolue en polarisation sur l'interface eau/air est donc réalisée pour chacune des expériences.

La mesure de génération de second harmonique de surface repose donc sur la collection de la réflexion spéculaire à l'harmonique sur une interface. On considère ici une interface air/eau. La mesure de S-SHG résolue en polarisation consiste à faire varier la polarisation du champ fondamental incident γ arrivant avec une incidence proche de 70° sur la surface et de recueillir le champ harmonique créé selon les deux polarisations croisées \hat{s} et \hat{p} . Usuellement on trace la réponse harmonique en fonction de la polarisation du champ incident dans un graphe polaire (Fig. 1.10(a)). Celui-ci exhibe deux lobes pour la courbe en polarisation p donnée par l'équation 1.5.2. Le signal est dominé par l'évolution en $\cos\gamma$ provenant de la prépondérance du coefficient devant celui-ci. En effet, le terme $\chi_{\perp\perp\perp}$ est l'élément dominant dans le cas d'une interface air/eau. L'intensité correspondant à la polarisation s possède quatre lobes. Cette évolution est bien en accord avec une dépendance en $\sin(2\gamma)$ donnée par l'équation de I_s .

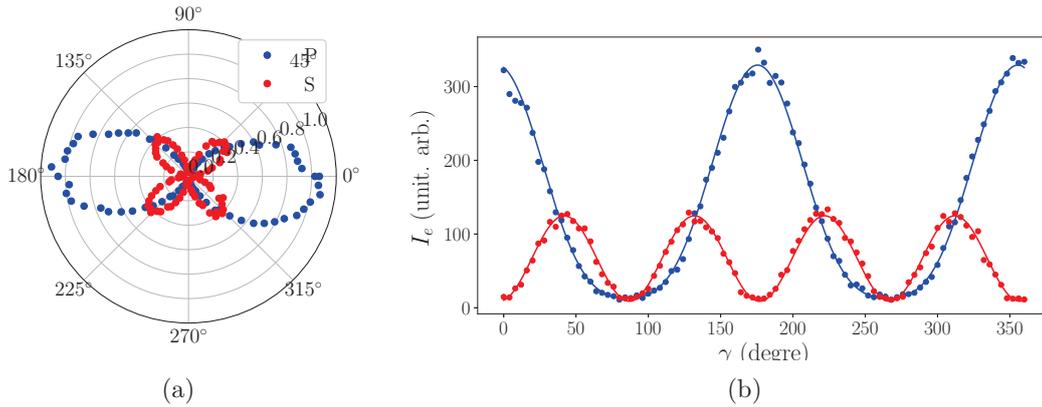


FIGURE 1.10 – Mesures expérimentales de SHG de surface effectuées sur de l’eau pure. (a) Représentation polaire de la réponse harmonique en fonction de la polarisation incidente du champ γ pour une détection sur deux polarisations croisées \hat{s} (en rouge) et \hat{p} (en bleu). (b) Ajustement par l’équation 1.5.2.

Afin de déterminer les éléments du tenseur de susceptibilité de l’eau, on effectue un ajustement avec les équations 1.5.2 donnant I_p et I_s . Dans ces équations, on commence par calculer les coefficients a_i tenant compte des fluides envisagés (Table 1.1). Le premier ajustement réalisé est celui de la courbe de I_s , n’ayant qu’un seul élément à ajuster. Cet élément est ensuite reporté dans la formule donnant l’intensité I_p . On ajuste enfin cette dernière sur les mesures expérimentales. On aboutit alors à plusieurs coefficients. Seul les rapports de ceux-ci ont une réalité physique. On obtient alors les valeurs suivantes dans le cas d’une interface air/eau : $\chi_{\perp\perp\perp}/\chi_{\perp\parallel\parallel} = 13 \pm 1$ et $\chi_{\perp\parallel\parallel}/\chi_{\parallel\perp\parallel} = 0.2 \pm 0.01$. Ces valeurs sont ensuite à comparer avec celles de la littérature. On a dans [47] les valeurs correspondantes : $\chi_{\perp\perp\perp}/\chi_{\perp\parallel\parallel} = 8.9$ et $\chi_{\perp\parallel\parallel}/\chi_{\parallel\perp\parallel} = 0.3$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues dans l’expérience exposée.

Les mesures de génération de second harmonique de surface résolues en polarisation permettent d’aboutir à des rapports des éléments du tenseur de susceptibilité. Ceux-ci permettent de comparer directement les grandeurs physiques sans avoir à se soucier des facteurs dans les expressions des intensités. Afin de s’affranchir de la variabilité des manipulations expérimentales entre plusieurs séries d’expérience, on effectue la mesure sur une interface de référence. Dans le cas d’expériences sur des molécules en solutions aqueuses, le choix du solvant s’impose donc comme une référence ayant les mêmes coefficients a_i que les solutions envisagées.

1.6 Conclusion

Le but de ce chapitre est de donner les grandes lignes de la théorie de la réponse harmonique. Le parti pris est de décrire la matière comme une collection de dipôles non linéaires microscopiques rayonnant un champ harmonique. Dans un premier temps, on donne les approximations usuelles permettant d’obtenir un champ harmonique total rayonné par le milieu. Afin de déterminer l’intensité mesurée,

il convient ensuite de séparer deux cas limites : le cas cohérent dans le cadre de la génération de second harmonique de surface et le cas incohérent pour la diffusion Hyper-Rayleigh. La séparation de ces deux régimes limites permet de développer les équations donnant l'intensité harmonique mesurée dans le cas expérimental. Ces équations sont utilisées en pratique pour le traitement des données expérimentales. Ces équations sont utilisées en pratique dans les expériences qui seront réalisées dans la thèse. On illustre donc dans ce chapitre, les deux régimes limites au moyen de mesure sur deux molécules, l'eau et le DiA utilisée en pratique en tant que calibration de l'expérience.

Le but de ce chapitre est donc de passer en revue les différentes approximations nécessaires pour aboutir aux équations utilisées dans la pratique. En règle générale, ces équations sont bien suivies et permettent de déterminer les éléments issus de la réponse non linéaire (susceptibilité non linéaire d'ordre 2 ou hyperpolarisabilité quadratique). Il peut cependant arriver qu'elles soient mises en défaut lors d'une expérience. Il convient alors de lever l'une des hypothèses afin de décrire au mieux la réalité.

L'une des premières approximations faites dans la description du rayonnement dipolaire électrique est la l'hypothèse de localité. On suppose en effet que le rayonnement d'un dipôle non linéaire placé à une position donnée ne dépend que de l'excitation par le champ fondamental en ce point. Cette hypothèse peut être remise en cause dans certaines expériences. Par exemple, les interfaces air/alcool possède en effet une réponse non locale non négligeable. Il est nécessaire de prendre en compte la contribution quadripolaire non locale afin de décrire leur réponse non linéaire [48].

De plus, dans le cas de la diffusion Hyper-Rayleigh, l'une des hypothèses fortes que l'on suppose en premier lieu est la non cohérence de phase entre les émetteurs. On suppose de plus des émetteurs indépendants, non reliés entre eux. Cette hypothèse quoique forte, se vérifie bien dans le cas de molécules dispersées en solution. Cependant, lorsque le solvant lui même est l'objet d'étude, ces hypothèses ne sont plus forcément vérifiées. En effet, dans [49], ils mettent en évidence au moyen de mesure HRS la présence d'une longueur de corrélation au sein de l'eau. Cette interaction entraîne donc la présence d'une certaine cohérence de phase dans le liquide. L'hypothèse de molécules indépendantes n'est donc pas vérifiée dans l'eau.

Afin de pouvoir embrasser l'ensemble du phénomène de génération de second harmonique, il convient alors de décrire le système théoriquement en prenant en compte la structure microscopique du système étudié. Cette structuration du liquide peut être prise en compte dans les algorithmes d'optimisation comme de la dynamique moléculaire. Ceci est notamment décrit dans [47] dans lequel les valeurs de susceptibilité d'ordre 2 sont déduites de par intégration d'une réponse microscopique prenant en compte à la fois des facteurs de champs locaux permettant de décrire l'environnement proche, ainsi que le profil de densité à l'interface air/eau. De plus, il est possible de calculer les éléments du tenseur de susceptibilité au niveau théorique par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité, de théorie self-consistent field par exemple. Dans ces calculs numériques, il est aussi possible de prendre en compte l'environnement proche de la molécule étudiée comme présenté pour l'eau dans [35] dans lequel les fluctuations du solvant modifient l'hyperpolarisabilité de l'eau.

Ainsi, la S-SHG ainsi que la HRS sont deux pendents d'une même réalité physique dont les contours ne sont pas définis de manière nette et dans les travaux de thèse présentés dans la suite, on choisira la description la plus adapté au système étudié.

Deuxième partie

Profilométrie SHG d'interfaces solide / liquide

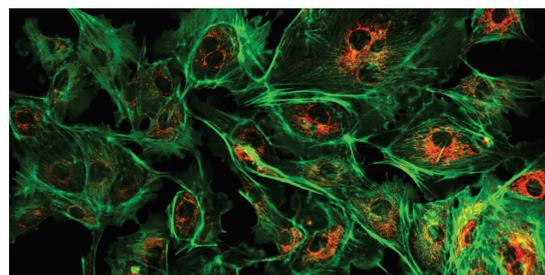
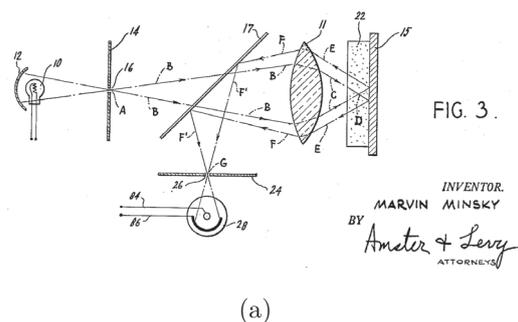
Introduction

On dénombre de nombreuses méthodes d'investigation pour l'étude des interfaces en fonction des informations physiques que l'on souhaite obtenir ainsi que la précision recherchée de la mesure : microscopie électronique en transmission à balayage visualisant l'interface d'échantillons conducteurs à haute résolution [50], microscopie AFM permettant d'avoir un profil de la surface par contact [51], interférométrie acoustique pour la mesure de rugosité, mesures électrochimiques pour la catalyse hétérogène... Parmi ces techniques, les microscopies optiques apportent une réponse d'importance. Elles permettent, en effet, d'effectuer une mesure sans le moindre contact et possèdent une résolution micrométrique de l'ordre de la longueur d'onde. L'une d'entre elles, la microscopie confocale comprend outre ces caractéristiques, une haute résolution dans les trois directions de l'espace [52, 53]. Le principe repose sur l'éclairage d'une petite zone au niveau du point focal d'un objectif et de la collection par ce même objectif de la lumière réfléchi (Fig. 1.11(a)). Un diaphragme placé dans le plan conjugué du plan focal d'excitation permet de garantir que seule la réponse optique du plan imagé est recueillie, permettant ainsi d'effectuer des "coupes optiques" des échantillons volumiques. Dans le plan de l'échantillon (x, y) , la résolution atteint alors la limite de diffraction optique d'environ 500 nm et de 2 μm dans le sens de la profondeur de champ z . Ainsi, cette méthode de mesure permet de connaître l'échantillon à analyser de manière précise et non invasive.

En associant à cette méthode de collection de la lumière, une excitation laser de la fluorescence de molécules - marqueurs, on peut alors mettre en avant les différents éléments d'intérêt d'un échantillon. Cette technique est très largement utilisée pour la visualisation des détails des divers éléments présents dans l'analyse de prélèvements biologiques [54]. Le couplage de la fluorescence associée à la mise en forme de l'excitation permettant d'atteindre une microscopie haute résolution établi par Eric Betzig, Stefan Hell et William Moerner, a notamment été primés au Nobel de 2014.

La génération de second harmonique, grâce à ses nombreuses propriétés physiques semble donc être un outil performant à associer à la microscopie confocale [55, 56]. Tout d'abord, ce phénomène est par essence confocal étant donné que les photons harmoniques créés le sont seulement au niveau du point focal du laser fondamental, l'endroit où le faisceau est suffisamment intense pour permettre d'engendrer une réponse non linéaire de l'échantillon. De plus, la génération de second harmonique permet de façon intrinsèque d'augmenter la résolution spatiale de l'imagerie. En effet, la dépendance du signal harmonique de manière quadratique avec l'intensité source réduit *de facto* le volume d'excitation (Fig. 1.12).

De plus, l'utilisation de faibles dépôts d'énergie ($\sim \text{nJ}$) de manière non résonante dans le domaine des longueurs d'onde proches infrarouges, préserve les différents échantillons de la dégradation. Cette



(a)

(b)

FIGURE 1.11 – (a) Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope confocal, effectué par M. Minsky [52]. (b) Image en microscopie confocale de cellules colorées avec des protéines fluorescentes dérivées de la Green Fluorescent Protein (Source : Futura Science).

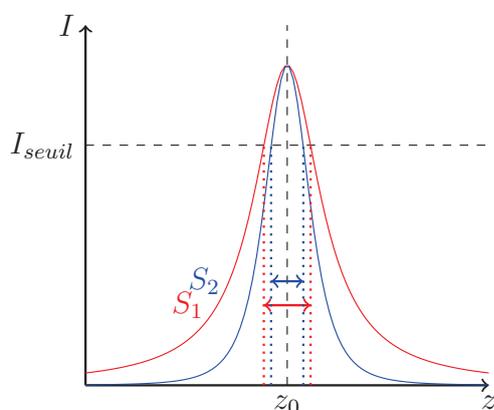


FIGURE 1.12 – Intensité fondamentale normalisée (en rouge) et son carré (en bleu). I_{seuil} : intensité à partir de laquelle on considère que la collection est efficace. Pour un processus linéaire, la réponse se fait sur une surface S_1 alors que pour de la SHG, on a la surface $S_2 < S_1$.

propriété est notamment essentielle en biologie dans l'étude de tissus [57] et plus particulièrement *in vivo* [58]. Enfin, la propriété de génération à la brisure de centrosymétrie en fait une détection précise s'attachant à mettre en avant les détails de l'élément d'intérêt au sein d'une matrice (cristaux, organites...). La sensibilité à l'orientation des molécules de ce phénomène non linéaire commence à se développer en combinaison avec la microscopie [59]. Ainsi, la microscopie SHG s'impose depuis une vingtaine d'années comme un outil d'imagerie et d'analyse incontournable en biologie, mais analyser l'origine et les propriétés non linéaires de l'échantillon reste toutefois un challenge.

C'est sur la combinaison de la détection de coupes optiques et de génération de second harmonique au niveau d'un volume confiné dans l'espace que repose le principe de la profilométrie SHG. La technique présentée dans cette partie se base sur une méthode de "Scanning microscopy" explicitée en linéaire en 1982 [60] dans laquelle on incrémente la position du point focal dans l'axe de propagation et on effectue des balayages dans un plan transverse. Cette technique combinée à de la génération de second harmonique fut notamment mise à profit pour déterminer l'orientation de cristaux non linéaire [61] et d'en faire une image à l'harmonique. De plus, appliquée à des matériaux quelconques, cette méthode optique permet de connaître la réponse harmonique d'un échantillon en fonction de la profondeur avec une résolution micrométrique [62]. Le principe de la profilométrie SHG est le suivant [63] : On focalise le laser impulsionnel fondamental au moyen d'un objectif de microscope, en une

position de l'échantillon et on collecte la réponse harmonique de cet endroit. Sa réponse harmonique possède deux contributions : l'une assez faible provient de la réponse en diffusion volumique (HRS) et l'autre cohérente et intense émane des surfaces rencontrées au niveau du point focal (S-SHG). A la traversée d'une interface entre deux milieux, il est donc à la fois possible de sonder la réponse incohérente volumique et cohérente surfacique au cours d'une même mesure, appelée "profil SHG".

Cette méthode de mesure SHG sera notamment appliquée dans ce travail à l'étude de microbilles de silice. Ces particules de silice possèdent de nombreux intérêts mécaniques dans de nombreux domaines tels que en industrie pour le polissage, en chimie de séparation pour la chromatographie et sont utilisées dans l'alimentaire en antiagglomérant (additif E551). En biologie, leur essor réside dans leur faible toxicité. Elles peuvent donc être utilisées en tant que sonde dans des milieux vivants. C'est cette dernière application qui explique notamment son intérêt grandissant en Optique. En effet, cet objet modèle est à la fois transparent aux longueurs d'onde du visible et sphérique, lui conférant un effet de microlentille. Depuis quelques années, cette propriété optique est à la base de nouvelles techniques d'imagerie de super-résolution [64]. La microlentille focalise plus fortement le faisceau sonde et permet alors d'aller au delà de la limite de diffraction [65]. Par sa proximité avec le milieu d'étude, celle-ci permet notamment de collecter la réponse en champ proche. La partie du faisceau non transmise dans le milieu étudié est piégée au sein de la bille, celle-ci se comporte alors comme un microrésonateur. Cette capacité de microcavité laser connaît elle-aussi un regain d'intérêt en tant que capteur de son environnement proche. La modification de ses modes résonants (Whispering Gallery Modes) en fonction de son environnement, en fait un outil optique d'une grande précision [66]. Cette interaction entre le faisceau sonde et le milieu étudié par l'intermédiaire d'une microsphère de silice est donc un domaine de l'Optique Linéaire en pleine expansion.

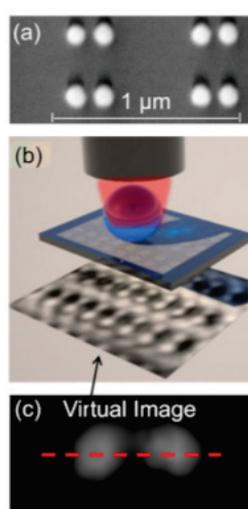


FIGURE 1.13 – *Illustration de l'effet microlentille d'une bille de silice issue de la publication de Astratov et al. [65] : (a) Réseau de dimères de nanoparticules d'or, (b) Microscope utilisé. (c) Image d'un dimère mesuré.*

Du point de vue de l'Optique Non Linéaire, l'utilisation de particules de silice en est encore à son commencement. Néanmoins, ce matériau peu cher et déjà utilisé dans l'élaboration de fibres optiques, possède les qualités requises comme sa résistance au flux, et sa faible absorption, pour en faire un dispositif photonique non linéaire dans le cadre des réseaux optiques "on-chip". Sa capacité d'exalter

la génération de troisième harmonique a été démontrée récemment [67]. Cependant, du fait de la centrosymétrie inhérente à la structure amorphe de la silice, la génération de second harmonique semble compromise. Cet objet modèle possède pourtant, comme démontré dans cette thèse, une réponse harmonique. Celle-ci peut provenir des défauts structurés dans la matrice de silice amorphe [68] ou de sa surface.

Dans cette partie, l'outil de mesure de la réponse harmonique sera donc un microscope inversé réalisant des profils SHG de diverses interfaces. Cet outil de mesure de la réponse harmonique a été utilisé précédemment dans l'équipe dans l'étude de traversées d'interfaces entre deux fluides [63, 69].

Dans le premier chapitre, on exposera premièrement le dispositif expérimental développé au cours de la thèse et son fonctionnement. Pour cela, on s'intéressera à comprendre la réponse harmonique lors de la traversée de l'interface verre/air. Cet échantillon possède à la fois, des contributions de surface provenant du dioptre air/verre mais aussi des termes de volume provenant de la matrice de verre. On s'attachera à comprendre comment ces deux apports au signal de SHG permettent d'expliquer l'allure du profil SHG. Dans la suite, on étudiera comment ce profil est modifié lors du changement du fluide déposé et les aspects géométriques engendrés par les changements d'indice.

Le second chapitre sera axé sur le profil SHG d'une microbille de silice déposée sur une lamelle de verre. On constatera que la présence d'une microsphère déposée modifie grandement le profil SHG de la lamelle de verre nue. La réponse harmonique de cet objet complexe par de nombreux aspects sera étudié à la fois dans l'air et dans l'eau. Enfin, on alimentera la discussion sur la provenance d'un tel profil SHG transverse et longitudinal tant du point de vue de l'optique linéaire que non linéaire.

Dans le contexte plus large de la thèse, la microsphère de silice constitue l'objet modèle utilisé dans l'élaboration du montage de pince optique. La microbille permet ainsi d'effectuer des premières mesures avec un tel dispositif expérimental.

Chapitre 1

Profilométrie d'une interface plane de verre

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à sonder la réponse harmonique obtenue avec un balayage longitudinal de deux milieux centrosymétriques séparés par une interface plane. Le montage, développé au cours de ce travail de thèse, permet la mesure d'un profil SHG qui sera décrit dans un premier temps. On présentera par la suite, la réponse harmonique à la traversée des différents milieux et un premier modèle macroscopique de celle-ci. Enfin, l'étude de différents milieux nous permettra de mettre en avant les différents paramètres jouant un rôle dans le profil du signal recueilli en fonction de la position longitudinale.

1.2 Dispositif expérimental de profilométrie

Afin de mesurer la réponse harmonique d'un ensemble de deux milieux séparés par une interface avec une résolution suffisante, un dispositif optique basé sur le principe du microscope a été développé dans cette thèse. Ce microscope non linéaire, confocal par essence, est constitué d'un objectif de microscope par lequel se fait à la fois l'excitation par le faisceau fondamental et la collection de l'intensité harmonique. On commencera par présenter le principe de la mesure d'un profil SHG et les moyens mis en place pour le réaliser.

1.2.1 Principe de la mesure

L'établissement d'un profil SHG repose sur deux éléments clefs de la réponse harmonique. Chaque milieu traversé, ainsi que l'interface, possède une réponse harmonique, quelle soit cohérente ou incohérente. On utilisera une description macroscopique à l'aide d'une susceptibilité non linéaire d'ordre 2, différente pour chacun des milieux (χ_{v1} , χ_{v2} , χ_S). On verra en effet qu'il est possible de conserver une approche avec des susceptibilités même dans le cas incohérent. Par le profil mesuré, on montrera que la réponse SHG recueillie provient majoritairement du point focal du laser femtoseconde.

Le principe de la mesure est le suivant (Fig. 1.1) : le faisceau femtoseconde est injecté verticalement dans un objectif de microscope et arrive en incidence normale sur l'échantillon. L'objectif de microscope permet une forte focalisation du faisceau fondamental dans l'échantillon afin de permettre la génération de second harmonique. Les photons harmoniques créés sont ensuite collectés en réflexion par ce même objectif. L'échantillon se déplace ensuite selon l'axe de propagation z du faisceau. Cette configuration expérimentale n'est pas la seule existante. Il est en effet possible de déplacer l'objectif plutôt que l'échantillon dans certains dispositifs [63].

Le point focal du laser se trouve alors successivement dans le milieu 1 (Fig. 1.1(a)) possédant une réponse modélisée par χ_{v1} , puis à l'interface (Fig. 1.1(b)) de susceptibilité χ_S et enfin dans le milieu 2 (Fig. 1.1(c)) ajoutant une contribution χ_{v2} .

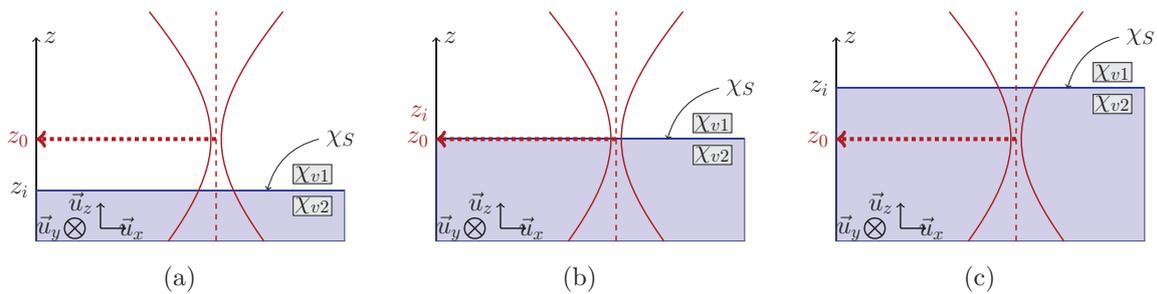


FIGURE 1.1 – Principe de la mesure de profils SHG par succession d'étapes : l'interface de position z_i se déplace verticalement à travers le point focal de (a) à (c). La position z_0 renseigne sur la position du point focal du laser fondamental.

On considère le profil SHG de l'interface Verre/Air correspondant à une microscopie inversée, étudiée par la suite :

- Tout d'abord, lorsque l'échantillon se trouve accolé à l'objectif de microscope ($z_i < z_0$), le point focal du laser femtoseconde se situe dans l'air (Fig. 1.1(a)). La diffusion volumique de second harmonique est nulle : $\chi_{v1} = 0$.
- On déplace ensuite l'échantillon vers le haut ($z_i = z_0$). La surface du verre se situe au niveau du point focal (Fig. 1.1(b)). La zone sondée est donc principalement l'interface Air/Verre dont la génération de second harmonique cohérente est représentée par χ_S .
- Enfin, l'échantillon est éloigné au maximum de l'objectif ($z_i > z_0$). La zone focale se trouve alors dans le verre. La réponse harmonique en diffusion, *a priori* non nulle dans le verre est modélisée par χ_{v2} .

Cette succession d'étapes, sondant à la suite, les réponses harmoniques des différents milieux, constitue le profil SHG d'une interface air/verre [63].

Pour effectuer ces profils, le montage de profilométrie développé dans cette thèse est basé sur un microscope inversé¹. Ce dernier possède plusieurs parties : une première partie dans laquelle le faisceau

1. Basé sur le statif du Modular Optical Tweezer Kit, Thorlabs.

fondamental est mis en forme, sa puissance et sa taille contrôlées; une partie correspondant à la zone d'expérience basée sur le principe d'un microscope inversé avec un objectif à fort grossissement permettant d'avoir une meilleure résolution le long de la profondeur de l'échantillon; et la partie de la détection collectant les photons harmoniques.

Dans cette section, on s'attachera à décrire avec précision l'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour faire des profils d'interfaces.

1.2.2 Zone d'expérience et échantillons

Le but du montage de profilométrie est de pouvoir relier la réponse harmonique de l'échantillon en fonction de la position de celui-ci par rapport au point focal du faisceau femtoseconde. La réponse provenant essentiellement de la zone du point focal, on peut alors réaliser un profil SHG des milieux successifs.

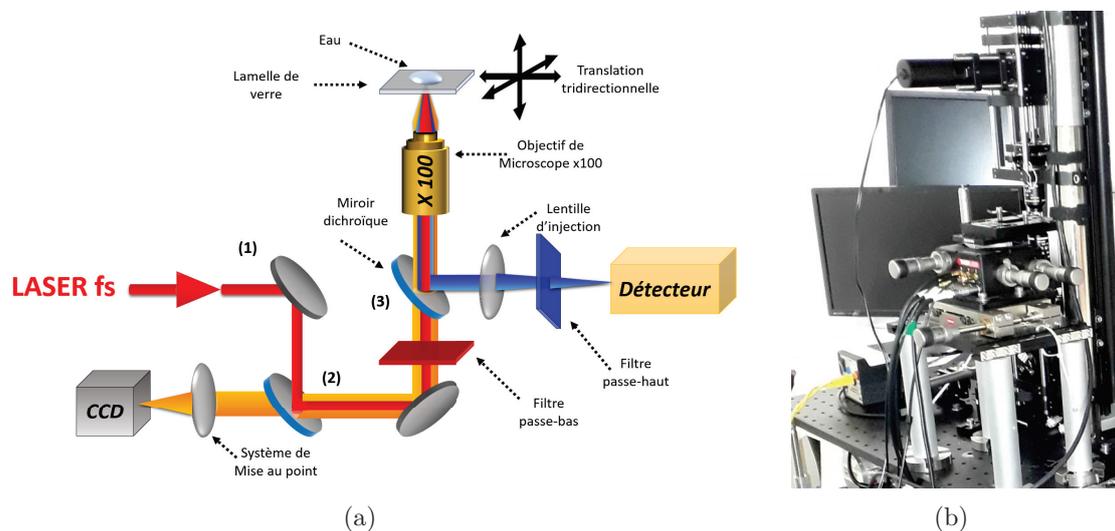


FIGURE 1.2 – (a) Schéma représentant la zone d'expérience comportant un objectif de microscope, une platine de translation permettant de bouger l'échantillon selon x , y et z . (b) Photographie du profilomètre.

Pour se faire, on développe un microscope non linéaire. Celui-ci comporte un faisceau fondamental à $\lambda \sim 810$ nm, mis en forme au préalable, traversant un filtre rouge puis un miroir dichroïque (3) pour être ensuite injecté dans un objectif de microscope à immersion² de grossissement $\times 100$. La forte focalisation dans l'échantillon permet à la fois d'avoir une intensité suffisante pour engendrer une forte réponse harmonique, et d'accroître la résolution spatiale selon l'axe de propagation vertical z . Cependant, cette forte focalisation engendre aussi des complications. Si celui-ci est corrigé pour pouvoir accepter un large spectre de lumière, en pratique, la dispersion chromatique au sein de la succession de lentilles qui le compose, entraîne un décalage longitudinal entre le point focal pour une

2. Objectif : E Plan, N.A.=1.25 à huile, G= $\times 100$, W.D.=0.23 mm, Nikon.

lumière bleue et pour une lumière rouge. Pour une dispersion normale, le point focal pour le bleu se trouve alors en avant du point focal pour le rouge.

Suite à la focalisation, un faible pourcentage du laser femtoseconde est réfléchi sur l'échantillon et traverse les miroirs dichroïques (3) puis (2) et parvient jusqu'à la caméra CCD³. Les photons harmoniques générés au niveau de la zone focale sont ensuite récupérés par le même objectif. Ils sont séparés du faisceau fondamental par le miroir dichroïque (3) sur lequel ils se réfléchissent pour être décelés par le système de détection.

Pour effectuer un profil, l'échantillon est placé sur une platine de translation⁴ permettant un mouvement selon les 3 directions de l'espace. Les moteurs piézoélectriques⁵ sont préalablement étalonnés afin de vérifier leur zone de linéarité et la correspondance avec la valeur de la jauge de mesure de déplacement. Ceux-ci possèdent une résolution d'une dizaine de nanomètres et une plage de déplacement de 20 μm . La platine motorisée, contrôlée au moyen du programme LabVIEW, déplace l'échantillon selon une direction verticale permettant de positionner le point focal soit dans l'un des deux milieux d'intérêt ou au niveau de l'interface. La platine de translation possède une course millimétrique permettant le positionnement manuel de l'échantillon, préalable à la mesure.

Dans l'ensemble des profils effectués, le milieu 2 est constitué de verre. Il s'agit de lamelles de microscope de 170 μm . Celles-ci sont préalablement nettoyées au papier optique avec du méthanol, s'évaporant rapidement. La lamelle de verre repose sur la platine de translation et est en contact avec l'huile d'objectif à immersion⁶, permettant l'adaptation d'indice depuis la pupille de sortie de l'objectif. Le milieu 1 est quant à lui successivement : l'air, l'eau pure MilliQ fraîchement prélevée ou des mélanges eau - glycérol.

Une expérience de profilométrie se déroule comme suit : La première étape consiste à placer l'interface d'intérêt au niveau du point focal du laser en ayant préalablement mis les platines piézoélectriques à mi-course. Cette mise au point se fait à l'aide de la caméra CCD permettant d'imager la réflexion du faisceau fondamental. Celle-ci est préalablement réglée au moyen d'un doublet de lentilles pour faire une image du faisceau à l'infini. On image alors la tâche focale du laser lorsque l'interface se trouve dans le même plan ($z_i = z_0$). On peut ensuite effectuer un profil SHG en déplaçant l'échantillon de part et d'autre du point focal du faisceau fondamental tout en mesurant le signal harmonique rétro-réfléchi.

1.2.3 Mise en forme du faisceau fondamental

Pour réaliser les expériences de profilométrie, le laser d'excitation choisi est un laser impulsif Titane : Saphire⁷ délivrant des impulsions de 180 fs avec un taux de répétition de 76 MHz. La lon-

3. 1280 x 1024 pixel color CMOS camera DCC1240C, Thorlabs

4. NanoMax -Axis Flexure Stage, Thorlabs

5. APT-Piezo Controller : T-Cube TPZ001 ; APT-Strain Gauge Reader : K-Cube KSC101, Thorlabs INC.

6. MOIL-30 Olympus Type F Immersion Oil

7. Laser Chameleon Ultra I de Coherent.

gueur d'onde du laser, choisie pour s'adapter aux différentes longueurs d'onde de travail des optiques ultérieures, est fixée à 810 nm. En sortie de laser est placé un isolateur de Faraday, jouant le rôle de diode optique, permettant d'éviter grâce à un jeu sur la polarisation tout éventuel retour de faisceau au sein de la cavité laser pouvant stopper le blocage de modes requis pour fonctionner en régime femtoseconde. Suite à cet isolateur optique, la polarisation du faisceau laser est donc rectiligne. On peut alors, par le biais d'un polariseur { lame $\lambda/2$ + Cube séparateur de polarisation } contrôler la puissance laser envoyée dans l'objectif (Fig. 1.3).

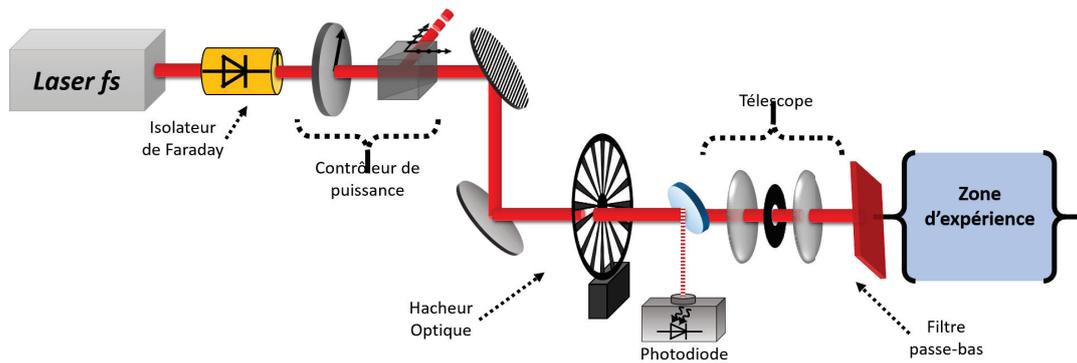


FIGURE 1.3 – Mise en forme du faisceau fondamental avec le contrôleur de puissance, le télescope pour l'ajustement de la taille du faisceau et le hacheur optique utilisé pour la détection.

La puissance du faisceau laser fondamental arrivant sur l'échantillon est mesurée grâce à une photodiode⁸. Cette photodiode est associée à un montage passe-bas, permettant de ne récupérer que la valeur moyenne du signal, et non pas les impulsions laser femtosecondes. La tension relative au faible pourcentage d'intensité du faisceau prélevée par une lamelle de verre, dépend alors de la puissance moyenne lumineuse. Suite à un étalonnage, on peut relier cette tension à la puissance en sortie d'objectif. Celle-ci sera fixée pour être de l'ordre d'une vingtaine de milliwatts au niveau de l'échantillon lors des profils SHG.

Un télescope permet de recollimater le faisceau laser légèrement divergent et de faire correspondre la taille du faisceau à la pupille d'entrée de l'objectif de microscope $\times 100$ utilisé dans la zone d'expérience.

Un filtre⁹ permettant de couper l'ensemble des hautes fréquences du spectre lumineux est ensuite placé juste en amont de l'injection dans le microscope. Celui-ci permet de couper les photons parasites à 2ω générés à la traversée des optiques précédant la chambre d'expérience, qui viendrait polluer la réponse de l'échantillon d'intérêt.

8. Photodiode BPX65, condensateur $C = 100$ nF, résistance = 500Ω .)

9. Filtre rouge : FGL630

1.2.4 Collection du signal en rétro réflexion

Les photons harmoniques, créés au niveau de l'échantillon sont collectés en rétro réflexion par le même objectif que celui permettant de focaliser le faisceau excitateur. Ceux-ci sont ensuite réfléchis par le miroir dichroïque (3) pour être envoyé dans la branche de détection. Dans celle-ci, on trouve un jeu de miroirs¹⁰ et une lentille de focalisation permettant l'injection dans un spectromètre¹¹. On ajoute un filtre¹² passe-haut, juste en entrée de spectromètre. Celui-ci renforce le filtrage en autorisant le passage des photons bleus tout en limitant celui des photons fondamentaux diffusés pouvant accompagner le signal d'intérêt.

Le spectromètre utilisé possède un réseau blasé à l'ordre 1 pour 500 nm gravé de 1200 traits/mm et une plage de détection allant de 350 nm à 850 nm. Il se compose d'une fente d'entrée ajustable de 10 μm à 5 mm. Le choix de la largeur de la fente s'établit sur deux critères : D'un côté, une fente assez fermée entraîne, une bonne résolution spectrale, un faible niveau de bruit de photons et un filtrage spatial du faisceau en configuration confocale. De l'autre, des fentes plus ouvertes permettent de détecter plus de photons harmoniques. Deux arguments sont à écarter puisque l'on travaille en SHG : l'aspect confocal est inhérent au processus de conversion harmonique et la raie SHG ne porte pas d'information supplémentaire puisque étant par définition fixée à 2ω . On travaille donc avec des fentes suffisamment ouvertes pour garantir un bon signal/bruit, en l'occurrence à 2 mm.

L'utilisation d'un spectromètre permet alors de vérifier que le signal détecté est bien un signal de second harmonique tout en accentuant le filtrage du bruit lumineux.

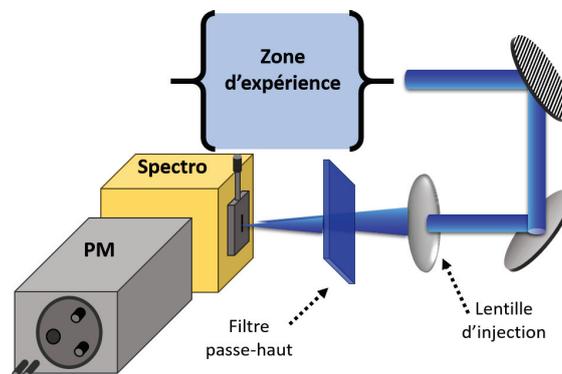


FIGURE 1.4 – Collection des photons harmoniques en sortie de miroir dichroïque n°3.

La bande spectrale d'intérêt est envoyée dans un photomultiplicateur¹³ (PM) refroidi à -30°C par effet Peltier¹⁴. Ce PM comporte une plage de sensibilité spectrale allant de 160 nm à 930 nm. Lors de la détection d'un photon qu'il soit de signal ou de bruit une impulsion de courant est générée. Ce pulse amplifié par la suite, est comptabilisé par un compteur de photons¹⁵. Pour la mesure du signal,

10. BB1-E02, Thorlabs

11. Acton SectraPro-150, focale =150 mm

12. Filtre : FGB37F

13. Photomultiplier tube R943-02

14. Thermoelectric cooler C4877, Hamamatsu

15. Gated photon counter SR400, Stanford research Systems

on met en place une détection à deux voies : l'une collectera l'ensemble des photons lorsque le laser excitateur sera envoyé sur l'échantillon, et l'autre seulement le niveau de bruit ambiant.

Pour cela, on place sur le chemin optique du laser femtoseconde un hacheur optique¹⁶, permettant d'agir comme un interrupteur contrôlé. L'ensemble des paramétrages électroniques permettant la mesure de SHG en conduisant à une détection optimale seront discutés dans la partie suivante. Les différents signaux sont enfin enregistrés via un programme d'interface LabVIEW développé pour l'ensemble de l'expérience. On obtient donc en sortie un comptage des photons I sur une durée définie T_{int} auquel on soustrait le bruit, et la donnée de la position z de la platine. En centrant la détection du spectromètre sur la raie fondamentale ou la raie harmonique, on peut donc effectuer des profils longitudinaux des milieux traversés à ω ou 2ω .

1.3 Caractérisation du montage expérimental

On procède à quelques mesures et réglages préliminaires nécessaires pour la description de nos expériences.

1.3.1 Mesure du waist du laser femtoseconde

Une des grandeurs importantes en microscopie est la résolution que l'on peut attendre en sortie de montage optique. Ayant un laser excitateur de profil transverse gaussien TEM 00, il s'agit donc de caractériser la tâche focale du faisceau fondamental en sortie d'objectif $\times 100$. Cette focalisation est nécessaire pour obtenir une résolution spatiale du scan la plus optimale selon l'axe de propagation vertical z . En effet, dans le plan (x, y) , la résolution est de l'ordre du rayon w_0 du point focal (appelé "col du faisceau" ou *waist* en anglais), alors que selon la verticale celle-ci est plus grande et est de l'ordre de la longueur de Rayleigh $z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ (Fig. 1.5). Il s'agit donc ici de déterminer ces deux grandeurs.

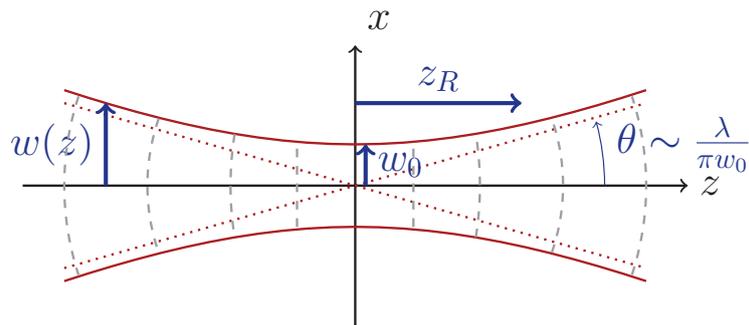


FIGURE 1.5 – Schéma d'un faisceau laser gaussien TEM00, avec les grandeurs caractéristiques suivantes : le waist ou col du faisceau w_0 , la divergence asymptotique θ et la longueur de Rayleigh z_R .

16. Optical Chopper MC2000, Thorlabs

Pour connaître cette résolution, on mesure la taille du faisceau au moyen de la technique usuelle de la lame de rasoir (Fig. 1.6). Celle-ci consiste en la mesure de la puissance lumineuse en fonction de la position de la lame de rasoir dans une direction horizontale (perpendiculaire à la direction de propagation), occultant une partie du faisceau incident.

Pour se faire, on place une photodiode¹⁷ qui mesure la puissance du faisceau laser en transmission. On pose ensuite, en guise d'échantillon, une lamelle de microscope sur laquelle est collée une lame de rasoir. Cette lamelle de verre de microscope est placée au contact de l'huile de silicone permettant l'adaptation d'indice entre l'objectif à immersion et le verre. Celle-ci peut être alors translatée grâce à la platine de déplacement micrométrique¹⁸ dans les directions transverse x et longitudinale z . On peut alors, à une hauteur z donnée, réaliser une "coupe" en x du faisceau en balayant la largeur du faisceau avec la lame de rasoir tout en en mesurant la puissance lumineuse arrivant sur la photodiode (Fig. 1.7).

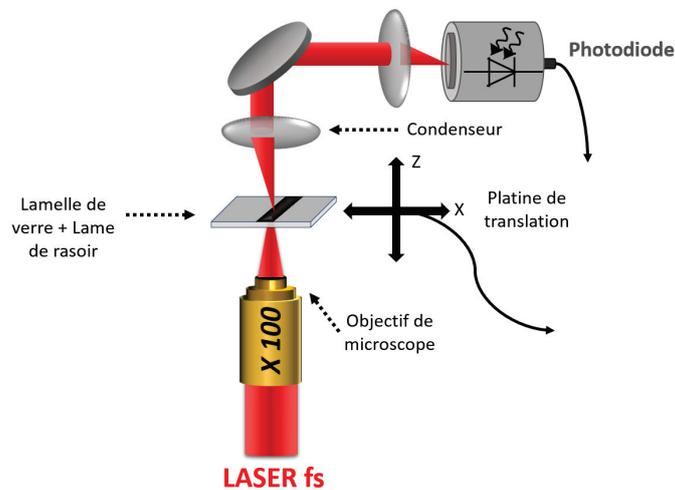


FIGURE 1.6 – Principe de la mesure du waist par la méthode de la lame de rasoir. Le faisceau coupé par la lame de rasoir déposée sur la platine de translation est recueilli par la photodiode en aval.

La tension de la photodiode U , directement proportionnelle à la puissance lumineuse, est mesurée en fonction de la coupe transversale x du faisceau. Mathématiquement, la mesure correspond à l'intégrale du profil d'intensité I entre $-\infty$, zone libre, et la position de la lame x . Pour un profil spatial laser gaussien (Fig. 1.5), on peut alors écrire la mesure de la puissance mesurée par la photodiode $P_L(x, z)$

17. Photodiode : OSD 1000-6 Centronic AQ2, $R=50 \Omega$, $C=1\mu F$.

18. APT-Piezo Controller : T-Cube TPZ001 ; APT-Strain Gauge Reader : K-Cube KSC101, Thorlabs INC.

comme suit :

$$P_L(x, z) \propto \int_{-\infty}^x I(u, z) du \quad (1.1)$$

$$\propto \int_{-\infty}^x I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right) e^{-\frac{2u^2}{w^2(z)}} du \quad (1.2)$$

$$\propto A(z) \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{2}x}{w(z)} \right) \right] \quad (1.3)$$

$$(1.4)$$

Avec :

$$\operatorname{erf}(v) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^v e^{-t^2} dt \quad \text{et} \quad w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2} \quad (1.5)$$

Cette dernière équation fait apparaître $w(z)$, la taille du faisceau en fonction de la position verticale z de la coupe. Pour pouvoir déterminer w_0 précisément, on effectue plusieurs coupes laser en fonction de la position z . On ajuste ensuite chacun des profils d'intensité transverse avec la fonction déterminée ci-dessus (Fig. 1.7). L'ajustement est effectué directement sur la mesure expérimentale avec la fonction erreur pour éviter les problèmes inhérents à la dérivation numérique.

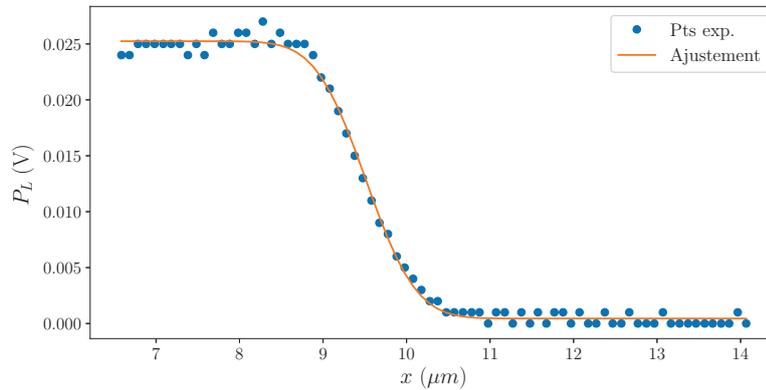


FIGURE 1.7 – Mesure typique de la variation de la puissance lumineuse du laser en fonction de la position latérale (en x) de la lame de rasoir et ajustement par $P_L(x, z)$ pour une position fixée de $z = 13.5 \mu\text{m}$.

On obtient alors comme paramètre d'ajustement, la valeur de $w(z)$, que l'on trace en fonction de z (Fig. 1.8). Un ajustement de cette dernière nous donne alors la position z_0 du point focal et la taille de celui-ci.

La détermination du waist semble ici compliquée (Fig. 1.8). En effet, on remarque que la fonction extraite des ajustements n'est pas symétrique par rapport à son minimum. On note que la décroissance est plus brusque en sortie d'objectif, avant la position du col qu'après. L'ajustement ne se fait donc pas parfaitement pour l'ensemble de la courbe. On peut supposer que plus l'on s'éloigne du point focal, plus l'huile de contact optique est étirée, on crée alors probablement des aberrations géométriques dû

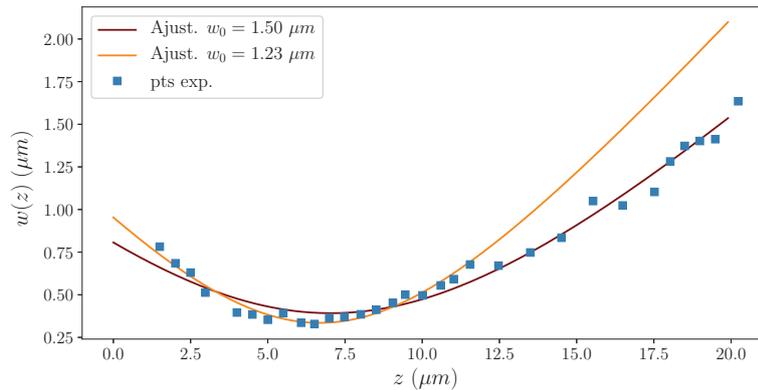


FIGURE 1.8 – Évolution de la taille du faisceau en fonction de z et ajustement par la fonction $w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z-z_0}{z_R}\right)^2}$.

à la propagation dans les différents milieux. On garde alors la valeur du waist qui ajuste les données plus proche de la sortie de l'objectif soit : $w_0 = 1.23 \pm 0.02 \mu\text{m}$. Cette valeur est proche des données constructeurs de $1.1 \mu\text{m}$ en sortie d'objectif.

Cette valeur renseigne sur la résolution attendue pour les mesures de profilométrie, à savoir $z_R = 5.9 \mu\text{m}$. On notera tout de même que cette valeur n'est valable que dans le cas d'une interface verre/air, et susceptible de changer par dispersion dans d'autres milieux. De plus, afin de réaliser un ajustement plus proche de la mesure expérimentale, il faudrait prendre en compte la traversée des dioptries dans la modélisation.

1.3.2 Paramétrage du compteur de photons

Afin d'avoir un signal mesuré correspondant effectivement à des photons provenant effectivement de génération de second harmonique, il est nécessaire de choisir les bons paramètres pour la chaîne de détection. En sortie de spectromètre, le photomultiplicateur reçoit les photons qu'il convertit en impulsion de courant. Dans l'ensemble des expériences, pour garantir un bon ratio signal/bruit malgré le faible nombre de photons issus de la SHG, on fixe une haute tension de -2100 V à la photocathode du photomultiplicateur. Cette impulsion d'intensité est ensuite envoyée dans un compteur de photons, passant préalablement dans un pré-amplificateur¹⁹, pour être détectable (Fig. 1.9).

Le compteur de photons reçoit une série de pulses négatifs dont il compte le nombre pendant une durée prédéfinie T_{int} . Pour éviter de compter des pulses correspondant au bruit électronique, on ajuste un seuil de comptage en dessous duquel les impulsions sont comptées comme étant des photons réels. Au moyen du signal TTL provenant du hacheur optique, on réalise alors un comptage à deux voies (Fig. 1.10) :

- Voie (A) : mesure le nombre d'impulsions lorsque le faisceau laser traverse la roue dentée. Le

¹⁹. Amplifier SR445A, Stanford Research Systems

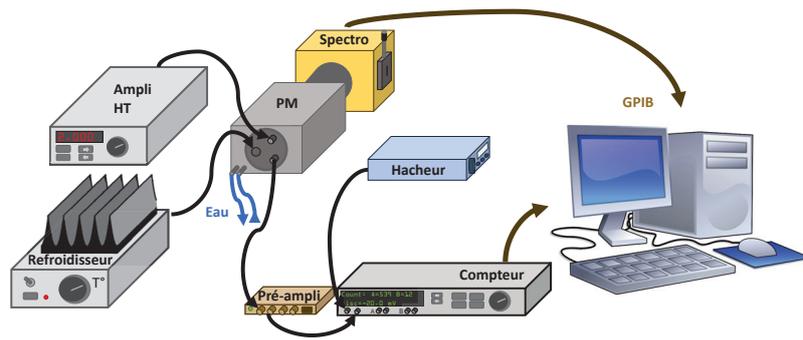


FIGURE 1.9 – Schéma de l'électronique utilisé dans la détection de photons. Le signal de sortie donnant le nombre de photons mesurés, est ensuite envoyé via GPIB au programme de contrôle LabVIEW.

nombre de photons ainsi déterminé correspond à la somme du signal harmonique provenant de l'expérience et des photons parasites.

- Voie (B) : mesure le nombre de pulse lorsque le laser femtoseconde est coupé par le hacheur. On compte alors seulement le bruit de photons ambiant.

La durée d'ouverture τ de la porte de comptage est prise inférieure à la moitié de la période du hacheur optique. Ceci permet d'éviter les effets de bords de porte comme les fluctuations de décalages temporels des signaux au sein de l'électronique.

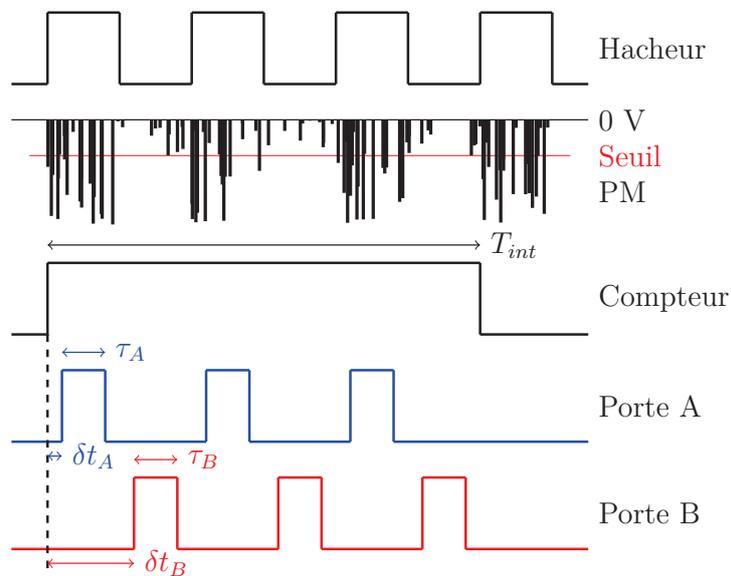


FIGURE 1.10 – Schéma illustrant les différents signaux : du signal délivré par le hacheur optique aux voies de comptage du compteur de photons.

Pour avoir le signal d'intérêt correspondant effectivement au processus non linéaire de SHG, il suffit alors d'effectuer la différence entre les deux voies de comptage ($A - B$). Cependant, ces deux mesures sont prises à des temps différents, le niveau de bruit entre les deux temps peut ne pas être le même. Pour éviter ce biais, on effectue la mesure sur un grand nombre de comptage $N_c \sim 100$, dont la somme correspond au temps d'intégration du signal $T_{int} = N_c \tau \sim 100$ ns. Ce temps d'intégration du signal est donc très supérieur à la durée des impulsions du laser femtoseconde $\delta t \sim 100$ fs, et grand devant sa période de répétition $T = 1/80$ MHz. De plus, pour éviter des artefacts dans les prises de mesures, la fréquence du hacheur optique est de 135 Hz, choisie pour ne pas être un multiple de 50 Hz.

Ce pré-réglage du compteur permet de n'afficher par la suite que l'intensité lumineuse issue du phénomène étudié et de s'affranchir du bruit.

1.4 Profilométrie de l'interface air/verre

Le dispositif optique ainsi constitué permet d'effectuer des mesures de profils SHG. Ceux-ci renseignent sur les contributions des différents milieux étudiés à l'intensité SHG et leur importance relative. En outre, ces profils serviront de base pour la compréhension des mesures effectuées sur une bille de silice que l'on étudiera par la suite.

On s'intéresse dans cette partie, à la traversée entre deux milieux l'air et le verre. Le premier, l'air, est fluide isotrope de faible densité volumique et ayant donc une réponse harmonique nulle. Le second est constitué par le verre d'une lamelle de microscope se composant de silice amorphe *a priori* centrosymétrique. Il possède donc une faible réponse HRS. Entre les deux, l'interface dispose d'une réponse harmonique SHG cohérente donnée par la susceptibilité d'ordre 2 χ_S .

Dans un premier temps, on s'attachera à comprendre de manière qualitative la forme du profil SHG obtenu et dans un second temps, on présentera un modèle macroscopique permettant de rendre compte des observations.

1.4.1 Profils SHG expérimentaux

Préalablement, il convient de vérifier si l'on observe bien de la génération de second harmonique dans du verre et non pas un autre phénomène photonique engendré par le laser. Pour se faire, on mesure un spectre dans la gamme spectrale dans laquelle se trouve la raie SHG. En effet, si la puissance laser est trop intense, on pourrait engendrer de l'absorption multiphotonique excessive, exhibant un spectre plat sur une large gamme spectrale. Le spectre est donc un moyen de vérifier que l'intensité mesurée est bien de l'harmonique. De plus, on sait que le processus de SHG contrairement à de la fluorescence dépend de l'intensité fondamentale de manière quadratique. Ceci se contrôle par le biais d'un spectre autour de la longueur d'onde harmonique en augmentant la puissance lumineuse du laser progressivement (Fig. 1.11(a)).

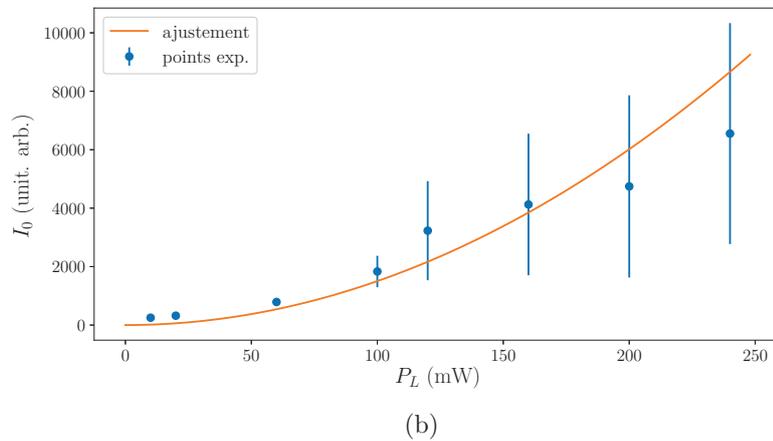
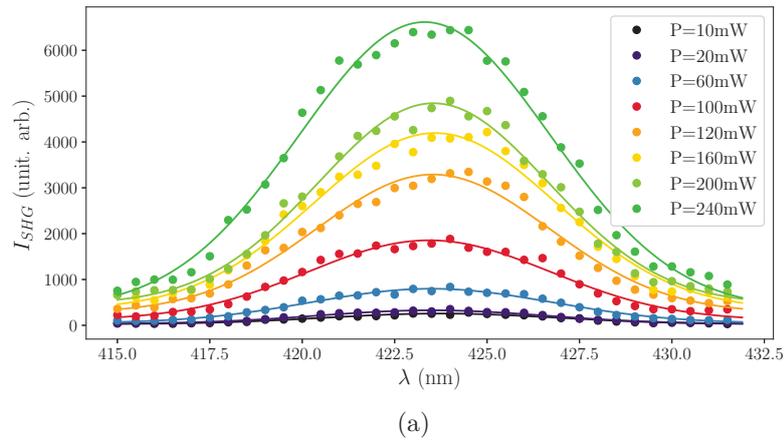


FIGURE 1.11 – (a) Spectre SHG en fonction de la puissance du laser mesurée en début de montage (Miroir dichroïque 1), avec un objectif $\times 40$ et ajustement gaussien. (b) Tracé de l'amplitude des gaussiennes en fonction de la puissance du laser et régression quadratique.

On observe bien un spectre gaussien, sans fond de fluorescence et exhibant une dépendance quadratique avec l'intensité du laser fondamental. Ainsi, on peut garantir que le signal mesuré provient bien de la génération de second harmonique sur du verre 1.11(b). Avant toute expérience de SHG, on effectue donc au préalable un tel spectre. Celui-ci permet de vérifier que l'on a bien une réponse harmonique et de placer la détection sur le maximum du spectre.

Suite à ces vérifications, on effectue un profil SHG de l'interface air/verre en translatant verticalement la lamelle de microscope à travers la zone de forte focalisation (Fig. 1.12). Au préalable, on règle manuellement la position de la lamelle de verre de sorte que en $z \sim 10 \mu\text{m}$, le point focal du laser se trouve sur l'interface air/verre. Le faisceau laser en sortie d'objectif, traverse donc l'huile d'adaptation d'indice, la lamelle de verre et finit dans l'air. Au cours d'un scan dans lequel on remonte l'échantillon

de position z_i , le point focal du laser femtoseconde se trouve successivement dans l'air, puis sur l'interface, et enfin dans la silice.

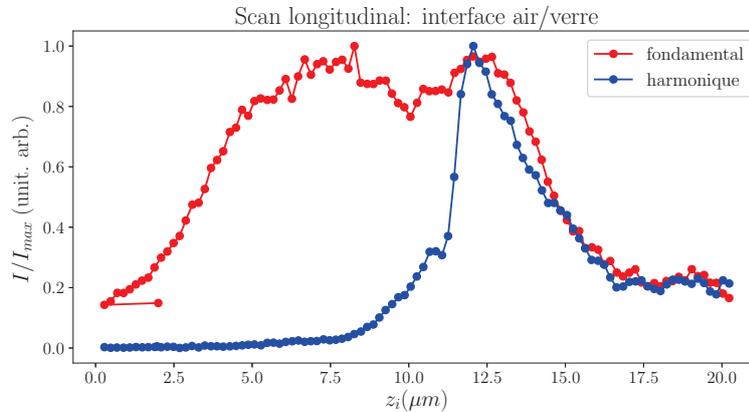


FIGURE 1.12 – Profil longitudinal d'une interface air/verre : évolution de l'intensité collectée en fonction de la position de l'interface z_i . En rouge, l'intensité réfléchie par la surface du faisceau fondamental et en bleu, la réponse harmonique de l'ensemble collectée en rétro réflexion. Les intensités sont renormalisées par leur maximum.

On obtient bien une réponse à la fois sur le fondamental et sur l'harmonique qui dépend de la position de l'interface par rapport au point focal. Le fondamental présente une courbe en cloche avec un plateau d'une taille de 6 μm environ. Son milieu semble centré par rapport au déplacement de la platine mise à mi-course au niveau de la réflexion maximale du fondamental sur la caméra. Le signal harmonique ne présente pas la même allure. Lorsque le point focal du laser se trouve dans l'air, l'intensité harmonique est très faible. La courbe présente ensuite un pic dont le maximum semble décalé par rapport au centre du plateau de la courbe rouge. Ensuite, la courbe montre une décroissance plus lente pour enfin se stabiliser jusqu'à un plateau lorsque le point focal se trouve dans le verre.

Pour comprendre la forme des profils au fondamental et à l'harmonique, on commence par décrire qualitativement les courbes au regard des trois contributions attendues :

- Lorsque le point focal de l'excitation se trouve dans l'air ($\overline{\chi}^{(2)} = 0$), loin de l'interface, la réponse harmonique est négligeable. Le signal faible mesuré à 2ω correspond au bruit de photons. Le faisceau fondamental se réfléchit déjà en partie sur l'interface Air/Verre, mais seule une faible partie est collectée.
- Lorsque l'interface Air/Verre se rapproche du point focal, l'intensité du fondamental semble devenir suffisante pour générer quelques photons harmoniques. Le signal SHG augmente alors jusqu'à ce que le point focal arrive sur l'interface. A cet endroit, la réponse est maximale pour l'harmonique comme pour le fondamental dont la collection en réflexion est optimale. Lorsque l'interface s'éloigne du point focal, la réponse surfacique décroît peu à peu pour le faisceau fondamental et plus rapidement pour l'harmonique.
- Dans la suite, le waist du laser entre alors dans le verre. En considérant l'interface suffisamment

lointaine, l'intensité harmonique provient uniquement de la réponse diffusée par la matrice de silice. Celle-ci est plus faible que la réponse interfaciale, mais non nulle et constante quelque soit la position du point focal dans le volume. On observe donc un plateau sur la mesure de l'harmonique. La réflexion du fondamental devient de plus en plus faible.

Pour finir, on peut ajouter que le profil effectué à $\lambda = 800$ nm semble globalement constant sur une plage importante de z alors qu'à $\lambda = 400$ nm, la courbe exhibe un pic assez fin lors du passage de l'interface dans le point focal. On a donc comme attendu, une meilleure résolution sur l'harmonique par rapport au fondamental, intrinsèque au processus de conversion harmonique. On est ici dans le régime de faible dépletion de pompe, la quantité de photons harmoniques créés n'est pas à même de diminuer l'intensité du faisceau fondamental. Les variations d'intensité du faisceau fondamental ne sont donc dues qu'à des effets géométriques lors de la propagation de celui-ci.

1.4.2 Description qualitative des courbes

Une première analyse consiste à décrire la génération de second harmonique au cours du déplacement comme une superposition de trois effets : celui des volumes (diffusion HRS), celui de la surface (SHG de surface), et l'effet géométrique de la réflexion sur l'interface. Il est légitime de séparer les contributions à l'intensité harmonique de chacun des milieux, car celles-ci sont incohérentes entre elles. Pour ne pas perdre en généralité, on s'attache à décrire le phénomène avec deux milieux quelconques 1 et 2 (qui s'apparenteront à l'air et le verre pour l'expérience précédente) séparés par une interface.

Effet des deux volumes :

Les deux milieux étant isotropes (ici d'un côté l'air et de l'autre le verre), on ne considère qu'une réponse HRS donnant un rayonnement harmonique relativement faible (voire nulle pour l'air). On passe alors d'un milieu 1 (air) à un milieu 2 (verre) ayant chacun une susceptibilité harmonique différente. On pourrait s'attendre alors à ce que la génération de l'harmonique en fonction de la position z_i prenne une forme de marche. En effet, si le faisceau fondamental avait une intensité suffisante pour la conversion harmonique dans une section dz très localisée uniquement, seule cette région participerait au signal mesuré. On aurait alors $I_{2\omega}(1)$ lorsque le point focal est dans le milieu 1, et on passerait immédiatement après dans le milieu 2 avec $I_{2\omega}(2)$.

En réalité, étant donné qu'il s'agit d'un faisceau gaussien, la section $S(z)$ n'est pas constante le long de l'axe longitudinal z . L'intensité harmonique étant proportionnelle au carré de l'intensité d'excitation, on a donc à une abscisse z donnée : $I(2\omega) \propto 1/S^2(z)$. Chaque tranche $dz(z)$ rayonne donc une intensité harmonique $dI(z)$. La contribution à l'intensité harmonique totale d'une couche dz se trouvant loin du point focal sera donc plus faible qu'une même couche au niveau du point focal. De plus, étant donné qu'il s'agit de HRS, on ne considère pas la cohérence de phase entre les différentes sections dz . La réponse volumique résultante correspond donc à la somme de chaque contribution des tranches du milieu, revenant donc à prendre en compte l'ensemble de la partie excitée par le faisceau

fondamental.

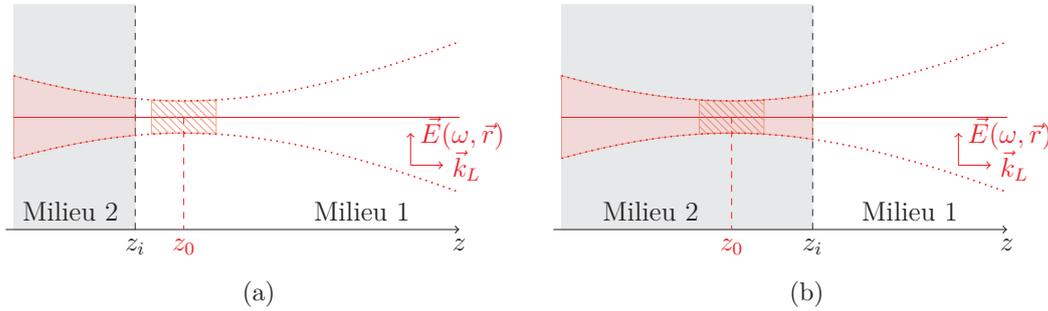


FIGURE 1.13 – Schéma illustrant la zone dans laquelle il y a création de photons harmoniques (en rouge) et là où celle-ci est la plus efficace en hachures. Le milieu 1 (ici l'air de réponse nulle) possède une réponse I_1 et le milieu 2, I_2 (ici le verre). On déplace l'interface d'abscisse z_i le long de la direction longitudinale de propagation du laser z . Le faisceau gaussien est focalisé en z_0 .

On choisit pour les besoins de la démonstration, deux réponses arbitraires volumiques notées I_1 pour le milieu 1 et $I_2 > I_1$ pour le second. Lorsque l'on bouge l'interface z_i par rapport au point focal z_0 , on a donc une intensité volumique I_1 faible au départ lorsque $z_i \ll z_0$ (Fig. 1.13(a)). En pratique, le point focal se trouve dans le milieu 1, de réponse faible, la majorité du signal provient alors de la "queue" du faisceau se trouvant dans le milieu 2 de réponse plus importante. Cependant, la section du faisceau fondamental est grande, son intensité excitatrice faible et donc la génération de l'harmonique peu intense. Lorsque l'interface se rapproche du point focal ($z_i \simeq z_0$), la somme des contributions à l'intensité harmonique provenant du milieu 2 est de plus en plus importante. Le signal augmente alors de plus en plus vite, jusqu'à ce que le point focal se trouve au niveau de l'interface. Une fois que $z_i > z_0$ (Fig. 1.13(b)), l'augmentation du signal SHG se poursuit car il y a de plus en plus de couches dz participant à l'intensité globale, mais cette augmentation est de plus en plus lente.

On s'attend donc à avoir une marche lissée sur la longueur z_R du faisceau laser correspondant à la zone de forte intensité fondamentale permettant la SHG, et inclinée provenant de l'aspect cumulatif des contributions SHG du volume (Fig. 1.14). Il y a donc convolution du profil d'intensité en $1/S^2$ et du profil de réponse des milieux soit une marche.

Par rapport au profil expérimental précédent (Fig. 1.12), la zone $z_i < z_0$, correspond au faisceau focalisé dans l'air, la marche lissée au passage de l'interface et la partie $z_i > z_0$ à l'intensité attendue lorsque le point focal se trouve dans le verre.

Effet de la surface :

Désormais, on considère seulement le champ harmonique créé par l'interface, de réponse notée χ_S . Celle-ci est localisée en z_i , dans une région de l'espace suffisamment fine pour pouvoir en négliger l'épaisseur ($e \sim \text{qq}10 \text{ nm}$) devant la longueur caractéristique de variation spatiale du faisceau fondamental $z_R \sim \text{qq} \mu\text{m}$. Le signal obtenu dépend donc seulement de la section du faisceau excitateur à l'endroit même de l'interface z_i (Fig.1.15(a)). Il s'agit donc d'une convolution entre $I_\omega \sim 1/S^2$ et une fonction delta de Dirac représentant la réponse de l'interface. On a donc dans ce cas, un signal

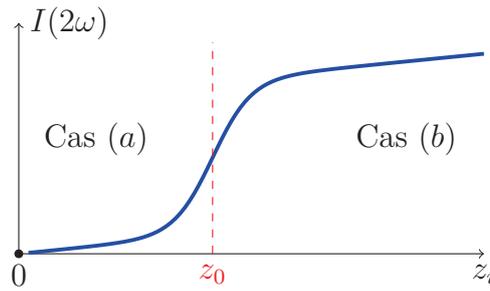


FIGURE 1.14 – Allure de la courbe attendue lorsque l'on a qu'une réponse volumique dans le cadre d'un dioptre entre deux milieux avec une réponse $I_1 < I_2$. Les deux cas limites (a) et (b) sont donnés Fig. 1.13(a) et Fig. 1.13(b).

symétrique de part et d'autre de la position du point focal (Fig. 1.15(b)).

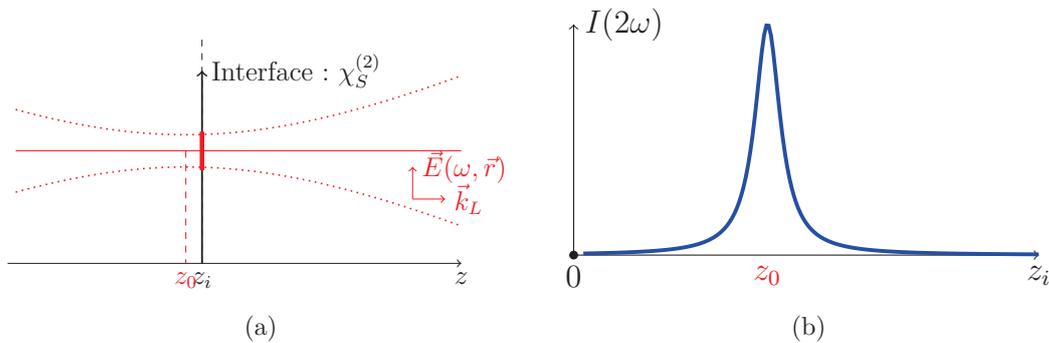


FIGURE 1.15 – (a) Schéma illustrant le lieu de création de photons harmoniques en gras rouge, situé à l'abscisse z_i . (b) Allure de la courbe attendue en ne considérant qu'une interface.

On s'attend donc dans le cadre de la présence d'une interface possédant une susceptibilité suffisamment forte pour être détectée, à avoir une courbe en forme de cloche donnée par $1/S^2$ centrée sur la position du point focal z_0 , d'une largeur équivalente à la longueur de résolution longitudinale du laser, à savoir z_R .

Le signal créé par l'ensemble des contributions à la fois volumique et surfacique est donc la somme des deux courbes précédemment tracées. Si la réponse surfacique est plus importante que la réponse HRS des volumes, on s'attend donc à avoir un signal présentant une pointe dépassant de la marche issue du volume. Expérimentalement (Fig. 1.12), on observe bien une décroissance du signal lorsque z_i se situe de part et d'autre du point focal z_0 . De plus, lorsque $z_i \gg z_0$, l'interface cesse de participer à l'intensité harmonique mesurée, et l'on détecte la marche due à la génération d'harmonique dans le verre.

Collection en rétro réflexion :

Les photons harmoniques sont détectés en rétro réflexion par le même objectif permettant la focali-

sation du faisceau femtoseconde. La propagation du faisceau fondamental se faisant dans la direction des z positifs, la majeure partie du signal harmonique créé se fait dans la même direction. Cependant, le dioptre joue un rôle de miroir pour les faisceaux rouge et bleu et ajoute à la partie création du signal une "fonction réponse" en fonction de z_i due à la collection.

Lorsque $z_i > z_0$, une partie du faisceau gaussien est réfléchié en dehors de l'objectif, plus on se rapproche du point focal, plus grand est le pourcentage de collection. Au niveau du point focal, on a donc le rendement optimal puisque le faisceau réfléchi se superposant au faisceau incident, le faisceau rétro-réfléchi est donc parallèle en sortie d'objectif et arrive jusqu'à la lentille d'injection dans le spectromètre. Lorsque $z_i < z_0$, le faisceau de retour focalise alors après l'objectif et est donc divergent sur la lentille du spectromètre, on a donc à nouveau une perte de photons.

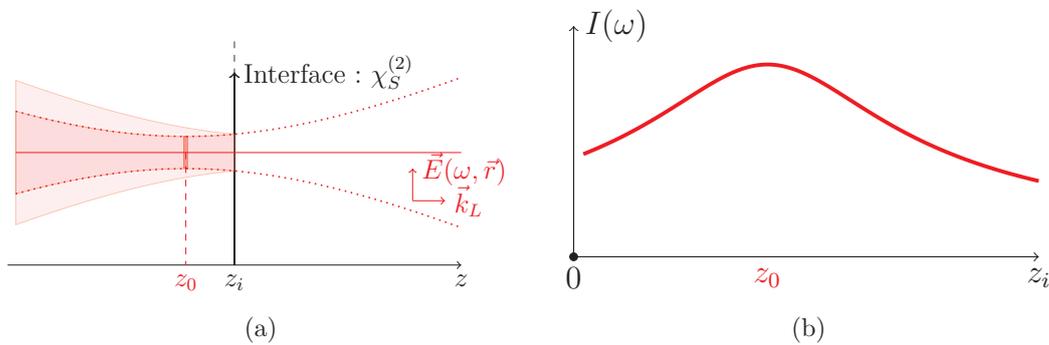


FIGURE 1.16 – (a) Schéma illustrant la réflexion du faisceau fondamental sur le dioptre verre/air (en rouge). (b) Allure de la courbe attendue du fait de cette réflexion.

Cet effet de rétro-collection des photons par l'objectif peut s'évaluer en regardant la mesure du faisceau femtoseconde réfléchi par le dioptre au cours du déplacement z_i de l'interface (Fig. 1.16). On a bien une courbe en cloche attendue. Le même comportement, visualisé ici grâce au faisceau fondamental, s'ajoute à la modulation du faisceau de second harmonique.

A partir de ces éléments, on développe un modèle macroscopique du problème permettant de rendre compte des profils d'intensité SHG recueillie.

1.4.3 Modélisation macroscopique de la SHG à la traversée d'une interface

On cherche ici à décrire la réponse harmonique macroscopique d'un ensemble de deux milieux séparés par une interface. Chacun de ces deux milieux isotropes et homogènes possède une réponse non linéaire de diffusion incohérente appelée HRS. Du point de vue macroscopique, on peut associer, par abus de langage, un scalaire représentant cette réponse volumique effective que l'on notera $\chi_v^{(2)}$. L'interface en revanche, du fait de la brisure de centrosymétrie, possède une réponse plus forte notée par un scalaire : $\chi_S^{(2)}$. Sachant que les différentes contributions sont incohérentes entre elles, on somme leurs intensités.

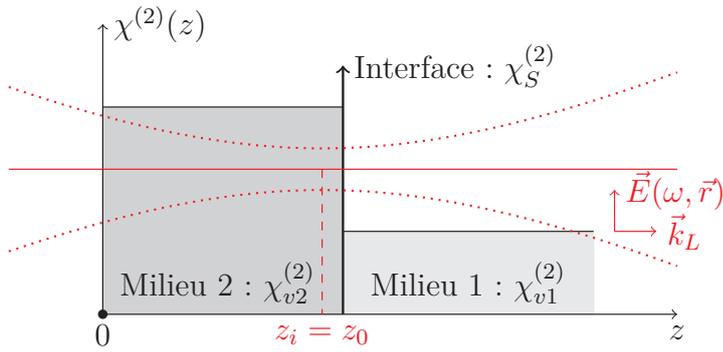


FIGURE 1.17 – Schéma décrivant la jonction entre les deux milieux possédant un tenseur de susceptibilité d'ordre 2 effectif provenant de la réponse du volume $\chi_v^{(2)}$, et une interface possédant un $\chi_S^{(2)}$. Le faisceau gaussien en rouge, focalise en z_0 se déplaçant au cours de la traversée des milieux le long de l'axe de propagation z .

On rappelle ici le champ électrique harmonique infinitésimal $d\vec{E}(2\omega, N, M)$ en M créé par un petit élément de volume dV autour de la position du point N . On utilise la formule du rayonnement dipolaire électrique avec pour source, un dipôle non linéaire.

$$d\vec{E}(2\omega, N, M) = \left(\frac{k_h^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{e^{ik_h NM}}{NM} [\vec{n} \times \vec{p}] \times \vec{n} dV$$

On effectue plusieurs simplifications pour la suite du modèle :

- Étant donné que l'on travaille avec un faisceau gaussien et non pas en onde plane, on ne considérera qu'un coefficient χ_{eff} effectif, prenant en compte la globalité de l'interaction du faisceau et des différents éléments du tenseur de susceptibilité non linéaire.
- L'ensemble des milieux traversés ne conserve pas la cohérence de phase du faisceau fondamental lors de la réponse harmonique. Suite au moyennage temporel effectué lors de la mesure, le facteur $e^{-ik_h NM}$ disparaîtra. On n'en tiendra donc pas compte dans le développement du calcul.
- On remarque que le préfacteur $k_h = \frac{2\omega n_{2\omega}(N)}{\lambda_0}$ contient une dépendance en l'indice optique du milieu considéré. Pour ne pas devoir s'encombrer de préfacteur, cette dépendance sera reléguée dans la valeur du $\chi_{\text{eff}}(N)$. Ce modèle a pour but de rendre compte de l'allure de la courbe et non pas donner des valeurs absolues des paramètres, l'ensemble des formules sera donc écrit comme étant proportionnel à la grandeur réelle.
- Ne faisant pas d'étude en polarisation, on utilisera dans la suite un modèle scalaire de la lumière. Le terme source infinitésimal sera donc écrit comme suit : $a_{\text{inc}}(N) \propto \chi_{\text{eff}}(N) E(\omega, N)E(\omega, N)$.

Le champ provenant des différents milieux, recueilli au niveau du détecteur s'écrit avec les simplifications précédentes comme :

$$\underline{a}_f(M) \propto \int_{N \in \mathcal{V}} \frac{a_{\text{inc}}(N)}{z} dV_N \quad (1.6)$$

$$\text{avec : } a_{\text{inc}}(N) \propto \chi_{\text{eff}}(N) E(\omega, N)E(\omega, N) \quad (1.7)$$

Pour aboutir à intensité harmonique recueillie au niveau du spectromètre, on prend alors la moyenne temporelle du module au carré du champ précédent. Étant donné que l'on ne considère ici que des contributions non linéaires non cohérentes entre elles, les différents points N possèdent donc une phase aléatoire. La moyenne temporelle de la différence de phase entre des points distincts sera donc

nulle.

$$I(2\omega, M) \propto \langle |a_f(M)|^2 \rangle \quad (1.8)$$

$$\propto \int_{N \in \mathcal{V}} \langle |\chi_{\text{eff}}^{(2)}(N) E(\omega, N) E(\omega, N)|^2 \rangle dV_N \quad (1.9)$$

$$\propto \int_{N \in \mathcal{V}} \frac{|\chi_{\text{eff}}^{(2)}(N)|^2 I^2(\omega, N)}{z_N^2} dV_N \quad (1.10)$$

Dans la suite du calcul présenté, la dépendance en $1/z$ sera négligée. Cette distance permet de prendre en compte l'éloignement entre le lieu de la génération harmonique et la collection. Étant donné que les profils se font sur une petite plage longitudinale de $\delta z \sim 20 \mu\text{m}$, et que la collection par la pupille de l'objectif se fait à la distance de travail $W.D. \sim 230 \mu\text{m} \gg \delta z$, on supposera négligeable les variations de $1/z$ au cours du profil. Cette approximation sera cependant illustrée en comparant les profils modélisés avec la dépendance en $1/z$ et ceux où elle est négligée.

Dans l'intensité infinitésimale harmonique créée par le petit volume en $N \equiv (\vec{\rho} = \sqrt{x^2 + y^2}, z)$, on voit apparaître l'intensité du faisceau fondamental au carré. On explicite alors la forme du faisceau femtoseconde gaussien dans l'écriture de l'intensité source en N .

$$I(\omega, N) = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z - z_0)} \right)^2 e^{\frac{-2\rho^2}{w^2(z - z_0)}} \quad (1.11)$$

$$\text{Avec : } w(z - z_0) = \sqrt{1 + \left(\frac{z - z_0}{z_R} \right)^2} \quad (1.12)$$

Il s'agit donc dans la suite de faire la somme de l'ensemble des contributions en N à l'intensité harmonique. La réponse harmonique totale s'écrit donc comme une intégrale sur les composantes transverses et longitudinales du faisceau :

$$I_{\text{tot}}(2\omega) \propto \int_z \int_\rho \frac{|\chi_{\text{eff}}(z)|^2 e^{\frac{-2\rho^2}{w^2(z - z_0)}}}{w^4(z - z_0)} 2\pi\rho d\rho dz \quad (1.13)$$

Pour déterminer la réponse harmonique totale, on effectue alors l'intégration transverse, de la partie radiale.

$$\int_0^{+\infty} e^{\frac{-2\rho^2}{w^2(z - z_0)}} \rho d\rho = \frac{w^2(z - z_0)}{4} \quad (1.14)$$

On injecte ce résultat dans l'équation globale 1.13 en explicitant l'écriture de w (Eq. 1.12). L'intensité harmonique collectée est la résultante de l'ensemble des contributions provenant des milieux, depuis la sortie de la lentille jusqu'à ce que l'intensité fondamentale devienne négligeable pour créer de l'harmonique. Ainsi, la variable z parcourt *a priori* toute la région depuis le centre de la lentille de l'objectif notée ici en $z = 0$ à tout l'ensemble du milieu, que l'on admet comme étant l'infini pour simplifier le calcul.

$$I_{\text{tot}}(2\omega) \propto \int_z \frac{|\chi_{\text{eff}}(z)|^2}{w^2(z - z_0)} dz = \int_0^{+\infty} \frac{|\chi_{\text{eff}}(z)|^2}{1 + \frac{(z - z_0)^2}{z_R^2}} dz \quad (1.15)$$

Pour aller plus loin, on explicite le terme de réponse non linéaire. Dans ce modèle, le $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(z)$ est une fonction continue par morceau selon les différents milieux qui se succèdent selon l'axe de propagation z : le milieu 1 avec $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(z < z_i) = \chi_{v1}^{(2)}$, l'interface ayant $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) = \chi_S^{(2)}\delta(z_i)$, et le milieu 2 de $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(z > z_i) = \chi_{v2}^{(2)}$.

$$I_{\text{tot}}(2\omega) \propto \underbrace{\int_0^{z_i^-} \frac{|\chi_{v2}|^2}{1 + \frac{(z-z_0)^2}{z_R^2}} dz}_{(a)} + \underbrace{\int_{z_i^-}^{z_i^+} \frac{|\chi_S|^2 \delta(z-z_i)}{1 + \frac{(z-z_0)^2}{z_R^2}} dz}_{(b)} + \underbrace{\int_{z_i^+}^{+\infty} \frac{|\chi_{v1}|^2}{1 + \frac{(z-z_0)^2}{z_R^2}} dz}_{(c)} \quad (1.16)$$

On calcule ensuite l'intégrale pour les différentes parties, ce qui donne tout calcul fait :

$$(a) = \chi_{v2}^2 \arctan\left(\frac{z_i - z_0}{z_R}\right) \quad (1.17)$$

$$(b) = \frac{\chi_S^2}{1 + \frac{(z_i - z_0)^2}{z_R^2}} \quad (1.18)$$

$$(c) = \chi_{v1}^2 \left(\frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{z_i - z_0}{z_R}\right) \right) \quad (1.19)$$

En résumant le calcul, on obtient finalement :

$$I(2\omega) \propto C + (\chi_{v2}^2 - \chi_{v1}^2) \arctan\left(\frac{z_i - z_0}{z_R}\right) + \frac{\chi_S^2}{1 + \frac{(z_i - z_0)^2}{z_R^2}} \quad (1.20)$$

Avec C une constante. On trace alors le profil obtenu par ce calcul en fixant le point focal du laser z_0 en 0 et en bougeant l'interface z_i de telle sorte que l'on passe de l'air pour $z_i < z_0$ au verre pour $z_i > z_0$ (Fig. 1.18).

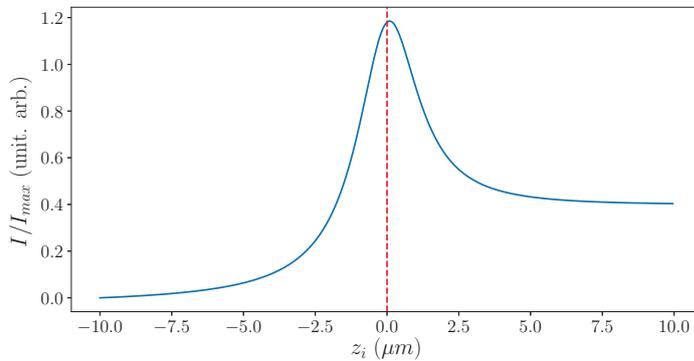


FIGURE 1.18 – Courbe représentant le profil de SHG calculé lors de la variation de la position de l'interface, se déplaçant à travers le point focal du laser femtoseconde en $z_0 = 0$ matérialisé par la ligne rouge, au cours du déplacement le long de l'axe de propagation z de l'interface. Paramètres : $\chi_{v2} = 0$; $\chi_{v1} = 50$, $\chi_S = 100$, $z_R = 2.5 \mu\text{m}$.

Plusieurs limites de ce modèle peuvent être soulignées. En particulier, on admet que le faisceau harmonique est entièrement collecté en rétro réflexion par l'objectif de focalisation, et on ne tient pas compte de la pupille d'entrée de l'objectif ainsi que son ouverture numérique. De plus, on ne tient pas compte de la dispersion chromatique au sein et en sortie d'objectif qui pourraient être importants,

et pourrait notamment changer la valeur de la longueur de Rayleigh dépendant de l'indice optique. Les effets d'aberrations géométriques ne sont pas pris en compte ici, alors que pour un objectif à fort grossissement, ceux-ci peuvent être non négligeables, d'autant que le profil d'intensité $w(z)$ mesuré semble en contenir certains effets. D'autre part, le terme d'éloignement en $1/z$ n'est pas non plus représenté. Pour se convaincre que la dernière approximation est légitime, on effectue l'ensemble des calculs en gardant ce terme et l'on trace les différences entre les deux modèles (Fig. 1.19). Cette différence est donc minimale dans le cas d'un balayage longitudinal de $20\ \mu\text{m}$ correspondant à la configuration expérimentale utilisée, et sera donc totalement négligée.

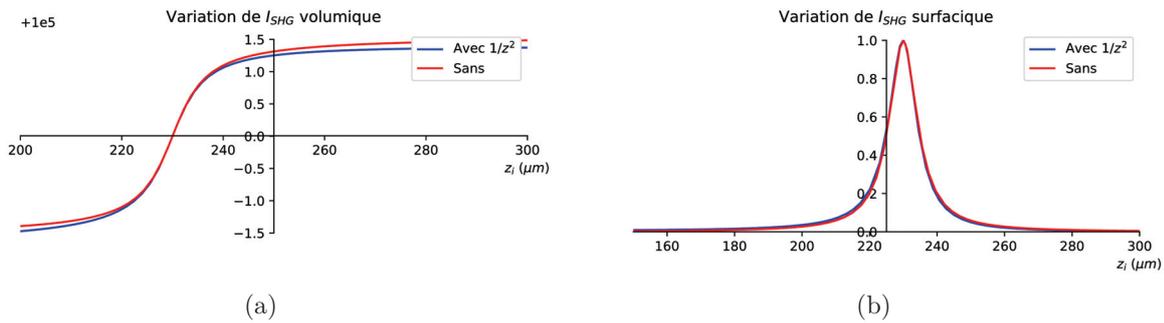


FIGURE 1.19 – Tracés théoriques des profils SHG en fonction de la position du dioptre z_i : (a) Réponse volumique des milieux 1 et 2 ; (b) Réponse surfacique. Le point focal z_0 se trouve à la distance focale effective de l'objectif à savoir $230\ \mu\text{m}$. On déplace la position de l'interface sur une distance de $150\ \mu\text{m}$, relativement importante par rapport à l'expérience, dont l'excursion n'est que de $20\ \mu\text{m}$. Le faisceau possède ici une longueur de Rayleigh de $5\ \mu\text{m}$.

Malgré ces approximations, ce modèle permet donc d'ajuster les courbes issues de l'expérience. On peut en effectuant la régression non linéaire avec la formule 1.20, déterminer les constantes $\chi_{\mathcal{S}}^2$ et la différence de la réponse volumique $\chi_{v1}^2 - \chi_{v2}^2$.

On remarque que l'ajustement calculé retrace globalement bien les variations du profil SHG. On note cependant que l'on a un pic expérimental dissymétrique et qui n'est pas retracé par la régression. Cette déviation du modèle par rapport à l'expérience réside probablement dans le fait que le faisceau fondamental, comme la mesure de la figure 1.8 le montre, n'est pas symétrique par rapport à z_0 . Pour aller plus loin, il serait possible de prendre en compte le profil du laser mesuré dans le calcul de l'intensité harmonique.

L'intérêt de ce modèle réside dans la comparaison quantitative, au sein d'un même ensemble de données expérimentales, des valeurs des χ déterminées. Les valeurs de χ dépendent en effet beaucoup des facteurs A et C . Il n'est donc pas possible de les extraire de manière absolue. Cependant, de manière relative, on peut effectuer des comparaisons sur les valeurs de χ . Seul les rapports des χ possèdent un sens physique. On peut en effet remarquer que la valeur de la réponse de l'interface est environ trois fois plus élevée que la réponse volumique du verre. Cette valeur peut contenir à la fois les aspects correspondant à la différence de réponse harmonique mais aussi un effet possible du dioptre lui-même. De plus, grâce à cette méthode, on peut évaluer directement la valeur moyenne de

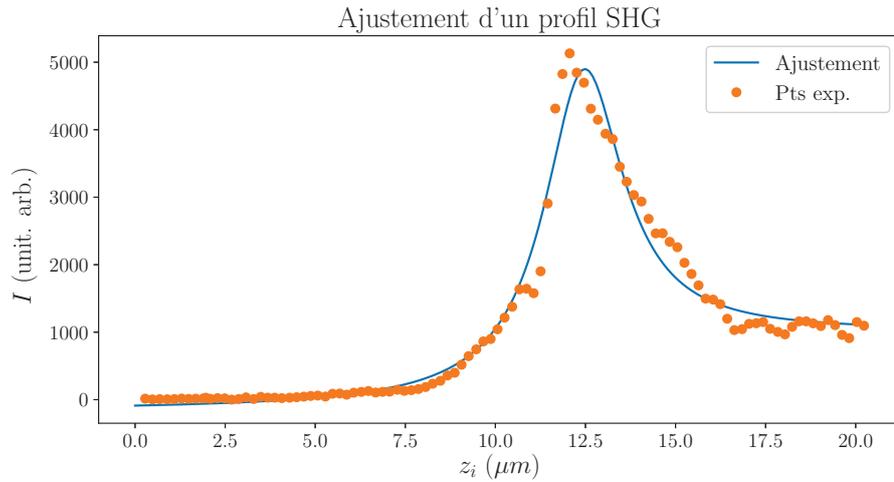


FIGURE 1.20 – Régression non linéaire d'un profil SHG mesuré sur l'interface air/verre par l'équation 1.20. Les paramètres obtenus sont les suivants : ceux correspondant au milieu ($\chi_S = 12$, $\chi_{verre} = 4$), au laser ($z_R = 1.3 \mu m$, $z_0 = 12.4 \mu m$) et le facteur de proportionnalité $A = 30$, et la constante $C = 15$.

la longueur de Rayleigh du laser. Celle-ci semble être par l'ajustement de $z_R \sim 1.3 \mu m$. On retrouve bien l'ordre de grandeur mais la valeur elle-même est sous-estimée.

1.5 Effet du milieu surjacent

Dans le modèle macroscopique exposé précédemment, on effectue deux approximations majeures. La première consiste à ne pas considérer que l'interface entre les deux milieux constitue un dioptre sur lequel peuvent se réfléchir les photons harmoniques créés dans le sens z positifs et être finalement collectés. La seconde consiste à ne pas prendre en compte explicitement les indices optiques des deux milieux dans le calcul du profil. Ceux-ci devraient être en facteurs des valeurs de χ dans le modèle. On s'intéresse au cours de cette section à la modification des profils SHG lorsque l'on change le milieu supérieur. Dans un premier temps, on s'intéresse à l'interface eau/verre, configuration particulièrement intéressante pour la suite du travail. En deuxième partie, on étudiera comment les profils sont impactés par le changement d'indice du fluide déposé via un gradient d'indice au moyen du mélange eau - glycérol.

1.5.1 Profils SHG à l'interface eau/verre

Dans cette partie, on remplace le milieu air de réponse harmonique nulle par de l'eau ayant une réponse HRS non nulle. On change alors la réponse volumique du milieu 1 ainsi que celle de l'interface.

Lorsque l'on effectue un profil SHG au niveau de cette interface, on remarque quelques différences avec le profil sur l'interface air/verre. Tout d'abord, on n'observe pas de pic provenant de la réponse

interfaciale. On retrouve tout de même les allures des profils attendus, à la fois sur le fondamental et sur l'harmonique (Fig. 1.21).

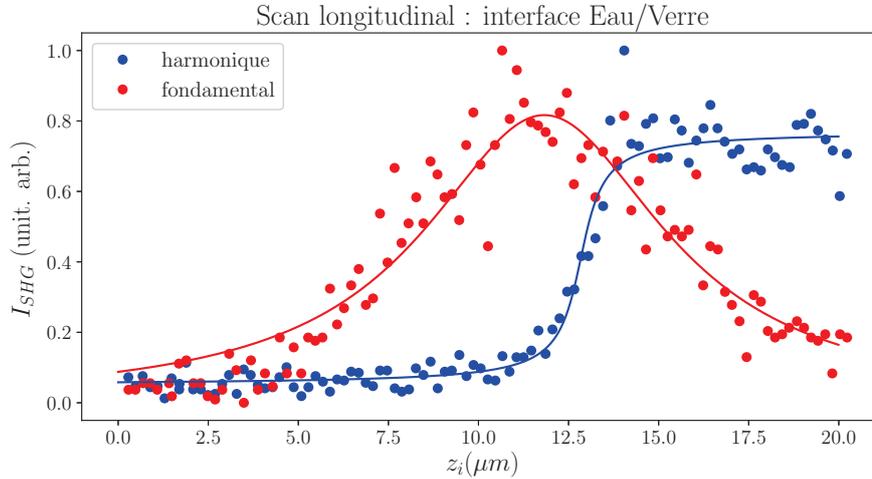


FIGURE 1.21 – Profil longitudinal du faisceau femtoseconde avec une interface Eau/Verre. En rouge, l'intensité faisceau fondamental réfléchi et en bleu, la réponse harmonique des milieux traversés : l'eau puis le verre. Les intensités sont renormalisées par leur maximum.

La réflexion du fondamental affiche bien une forme de cloche comme pour la réflexion sur le dioptre air/verre, et comme décrit qualitativement dans 1.4.2. On peut par ailleurs modéliser cette réponse par un ratio de collection d'intensité. L'intensité maximale est obtenue au niveau du point focal z_0 correspondant à une section transverse du faisceau de πw_0^2 . La partie réfléchi lorsque l'interface se trouve en z_i est proportionnelle à la section du faisceau sur celle-ci, soit : $\pi w(2z_i - z_0)^2$.

La modélisation présentée correspond bien au profil de réflexion obtenu sur un point focal se situant en $z_0 = 11.8 \mu\text{m}$. L'ajustement donne aussi une longueur de Rayleigh du faisceau fondamental de $z_R = 4.1 \mu\text{m}$. Cette valeur est bien en accord avec un faisceau ayant un waist $w_0 = \sqrt{\lambda z_R / \pi}$ autour de 1 micron.

Pour ce qui est de la réponse à $\lambda = 400 \text{ nm}$, on retrouve bien deux plateaux correspondant aux deux milieux traversés. D'un côté, le signal HRS de l'eau reste masqué dans le bruit de la mesure. De l'autre, on note que le plateau correspondant à la diffusion harmonique dans le verre est plus faible lorsque l'on a de l'eau alors que le χ_v doit être le même. De plus, le pic correspondant à l'interface sur les profils air/eau a disparu, mais on note un flan assez abrupte, dans lequel peut tout de même se cacher une réponse interfaciale plus faible. Cette contribution interfaciale est donc fortement diminuée pour un système liquide/verre, par rapport au système air/verre.

Lors des différentes expériences ayant de l'eau en tant que milieu supérieur, on observe que les intensités sont globalement plus faibles que ce que l'on avait pour le même profil sans eau. Ces mesures sont donc plus sensibles au bruit ambiant. Quantitativement, le ratio des intensités mesurées lorsque

le point focal se trouve dans le verre $I_{2\omega}(\text{air/verre})/I_{2\omega}(\text{eau/verre})$ est assez variable d'une expérience à une autre et varie d'une diminution d'un facteur 6 à un facteur 1.5. Cette brusque diminution pourrait provenir de la différence de réflexion des photons harmoniques sur l'interface liquide/verre par rapport à celle sur l'interface air/verre. La variabilité des valeurs pourrait avoir plusieurs origines comme le défaut de parallélisme de la lamelle de verre, de son état de surface ou de la sensibilité à l'alignement optique.

Le changement d'intensité global cependant tant pour le faisceau fondamental que pour la diffusion harmonique ne remet pas en cause le modèle sus-cité mais appelle à prendre en compte d'autres paramètres pour comparer les réponses des différents milieux. Dans la partie suivante, on s'intéresse à l'effet de la modification de l'indice optique grâce à un mélange eau-glycérol formant une échelle d'indice.

1.5.2 Modification de l'indice optique

Dans cette section, on étudie l'influence de l'indice optique du milieu 1 sur l'intensité lumineuse mesurée tant sur le fondamental que l'harmonique. Pour se faire, on utilise une même surface de verre couverte par une goutte de liquides de différents indices optiques. En effet, plusieurs effets d'optique linéaire peuvent ainsi s'ajouter à la réponse harmonique, et perturber le profil SHG. On peut énumérer quelques effets :

- La courbure de la goutte déposée peut changer la réflexion du faisceau fondamental et du faisceau harmonique sur l'interface supérieure liquide/air.
- La modification de l'indice optique au niveau de l'interface liquide/verre change les coefficients de Fresnel et peut alors entraîner une meilleure transmission ou réflexion du faisceau fondamental ou des photons harmoniques.
- L'indice optique du fluide peut changer la focalisation du laser (z_0) ou la taille de son point focal w_0 et donc modifier la génération de second harmonique en conséquence.
- La réponse de SHG de surface provenant de la brisure de symétrie modélisée par un $\chi^{(2)}$ global possède différentes origines dont une est relative au gradient de champ fondamental au niveau de l'interface [42, 70], la réponse de SHG de surface peut donc être modifiée par l'indice optique du milieu 1. D'une manière générale, l'interface n'étant pas la même son χ_s en est aussi affecté.

Il est donc intéressant de déterminer si ceux-ci sont importants, ou au contraire négligeables.

Pour étudier cette influence, on effectue une échelle d'indice optique allant de l'eau pure ($n_e \sim 1.33$) au glycérol pur ($n_g \sim 1.47$). Les mélanges eau-glycérol sont connus pour être miscibles et transparents dans la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse [71]. On mesure l'indice optique de chacun des mélanges à l'aide d'un réfractomètre (Table 1.1).

Enfin, on dépose une goutte de ce mélange sur la lamelle de verre. On s'affranchit des effets liés à la courbure de la goutte en la faisant suffisamment grande (diamètre $\Phi \sim \text{cm} \gg w_0 \sim 1 \mu\text{m}$, épaisseur $e \sim \text{mm} \gg z_R \sim \text{qq} \mu\text{m}$). Enfin, on effectue les profils longitudinaux de l'interface fluide/verre considérée à $\lambda = 800 \text{ nm}$ et à $\lambda = 400 \text{ nm}$.

Milieu Supérieur	$n(\omega)$	$n(2\omega)$
Air	1.0	1.0
Eau pure	1.33	1.34
Mélange 1	1.36	1.37
Mélange 2	1.39	1.40
Mélange 3	1.42	1.43
Mélange 4	1.44	1.46
Mélange 5	1.46	1.48

TABLE 1.1 – Indices optiques à l'harmonique et au fondamental pour différents mélanges eau-glycérol.

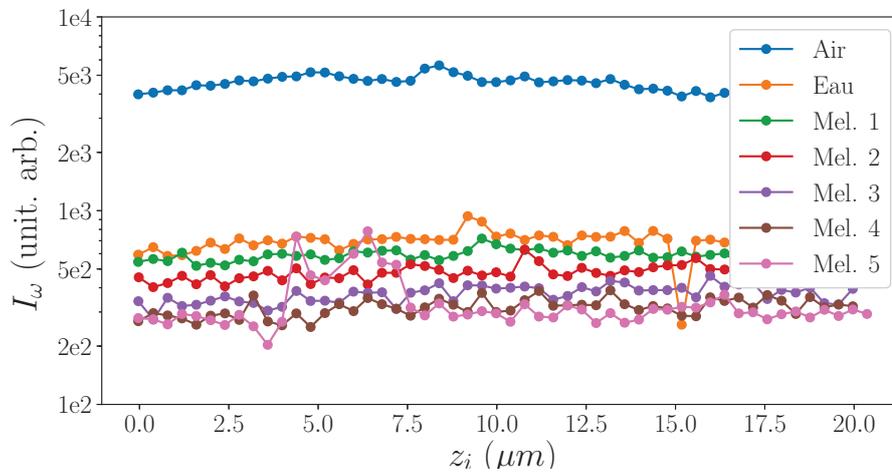


FIGURE 1.22 – Profils interfaciaux du faisceau fondamental pour différents indices optiques effectués avec une puissance moyenne du faisceau femtoseconde de $P_L \sim 40$ mW, pour un temps de collection des photons au photomultiplicateur de $T_{int} = 1$ s.

On s'intéresse en premier lieu à la mesure de l'intensité du fondamental en fonction de la hauteur z . Comme précédemment, on observe une brusque chute du signal entre la rétroreflexion par l'interface air/verre et celle sur l'interface Liquide/ verre. Entre les différents liquides on n'observe pas de modification drastique de la forme du signal (Fig. 1.22). La valeur moyenne de l'intensité diminue au fur et à mesure que l'indice optique du liquide surjacent se rapproche de celui de la lamelle de verre. En effet, plus on s'approche de l'adaptation d'indice, plus la transmission du faisceau est élevée et plus le signal réfléchi diminue. Le signal réfléchi serait donc dépendant du coefficient de réflexion en intensité du dioptre. En incidence normale, la réflectance est donnée par : $R_f = \left(\frac{n_V - n_f}{n_V + n_f}\right)^2$ avec n_V l'indice optique de la lamelle de verre et n_f , celui du fluide.

Afin de vérifier cette hypothèse, on moyenne l'intensité de chaque signaux et on trace l'évolution de cette dernière en fonction de l'indice optique du fluide (Fig. 1.23). Enfin, on ajuste cette courbe avec le coefficient de réflexion en intensité $R(n_f)$. Cette dépendance se retrouve bien expérimentalement : l'ajustement donne un indice du verre de $n_V = 1.6 \pm 0.02$, ce qui est cohérent pour $\lambda = 800$ nm. De

plus, ceci explique la forte variation d'intensité collectée entre l'interface eau/verre et air/verre. Pour de l'air, le coefficient de réflexion est de $R_a = 0.05$ alors qu'avec de l'eau, on atteint les $R_e = 0.008$, ce qui donne bien une variation brutale sur l'intensité globale de 1/5.

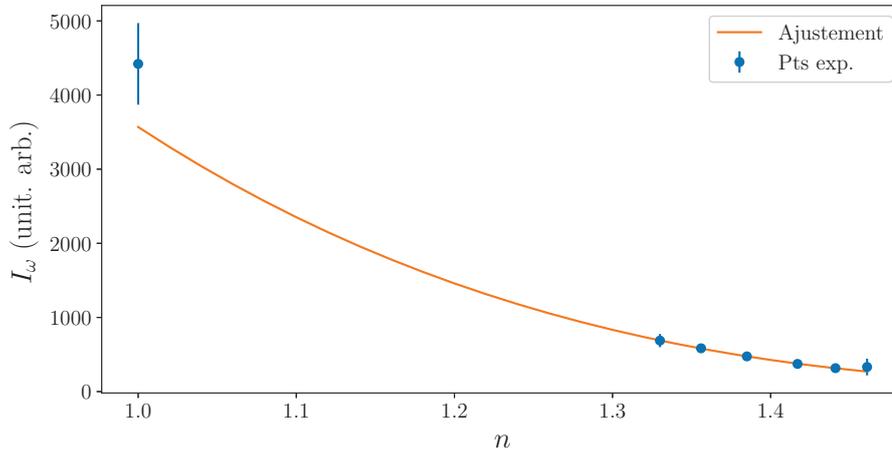


FIGURE 1.23 – Valeur moyenne des profils en fonction de l'indice optique et ajustement dépendant du coefficient de réflexion R : $f(n) = I_0 \times R(n, n_V) + Cst$: $Cst = 130$ u.arb. $I_0 = 6400$ u. arb. et $n_V = 1.6$.

Lorsque l'on s'intéresse aux scans longitudinaux à l'harmonique, on observe le même comportement global (Fig. 1.24) : le signal de l'interface air/verre est beaucoup plus élevé que ceux sur les interfaces liquide/verre. Si on regarde le plateau à droite, provenant de la réponse volumique du verre, on remarque que dans l'air le signal est d'environ 300 coups alors qu'il est dans les 100 avec les liquides : on a un facteur 1/3 du même ordre de grandeur que le ratio entre les coefficients de réflexion.

Entre les différents liquides, on n'observe cependant pas de variation de l'intensité provenant des parties volumiques. D'une part, au sein du liquide (à gauche), la réponse volumique χ_{v1} devrait être affectée par sa composition. Or, pour chacun des mélanges, on observe une même valeur de l'intensité. La différence de χ_{v1} entre les différents fluides n'apparaît pas être suffisante pour être détectée.

D'autre part, dans le verre, on s'attendrait à ce que la valeur de la réponse harmonique diminue, jusqu'à s'éteindre lorsque les indices optiques du liquide et de la silice soit adapté. En effet, la modification du coefficient de réflexion sur le dioptre dépend de l'indice optique du fluide déposé. De plus, une partie des photons harmoniques créés et diffusés dans tout l'espace, peuvent être réfléchis sur le dioptre avant d'être détectés. La valeur de l'intensité harmonique détectée contient alors cette contribution. Celle-ci pourrait donc être *a priori* affectée par la modification de l'indice optique du fluide. On ne note cependant pas de différence. Il est possible que, se trouvant dans le bruit de la mesure, on ne distingue pas ces variations fines. L'intensité recueillie provenant alors seulement de la valeur de χ_{v2} reste constante.

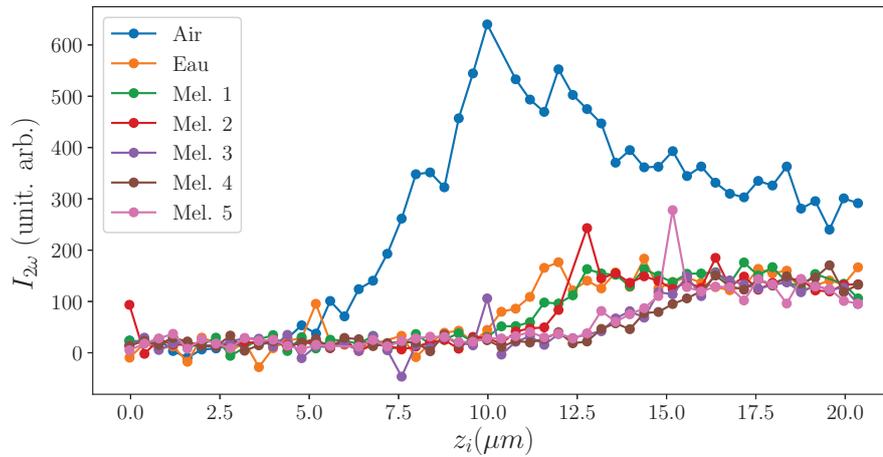


FIGURE 1.24 – Profils SHG moyennés pour différents indices optiques des gouttes déposées effectués dans les mêmes conditions expérimentales (Table 1.1).

Le pic provenant de l'interface est fortement atténué lors du passage air \rightarrow liquide. Au sein même des différents liquides, les courbes ne présentent plus de pic visible. La pente correspondant à l'interface entre le fluide et le verre est atténuée au fur et à mesure que l'on s'approche de l'indice optique de la silice. Il est possible donc que la réponse de l'interface χ_s soit de plus en plus faible en fonction de sa composition. Une autre possibilité est que la réponse surfacique n'étant pas déjà visible dans l'eau, elle ne le soit toujours pas dans les mélanges. La modification de la pente serait alors due à un effet de propagation du laser fondamental.

De plus, on remarque que le point d'inflexion dans la marche provenant du changement de milieu ne se situe pas toujours au même endroit.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'indice optique sur le signal SHG, on effectue un ajustement de la courbe de profil en supposant une interface nulle et l'on ajuste avec les deux paramètres comme le décalage z_0 du point focal et la longueur de Rayleigh z_R , témoin du changement d'angle provenant de la réfraction.

Pour quantifier les différences entre les profils effectués avec un liquide déposé, on effectue au moyen du modèle macroscopique (cf. Eq. 1.20), un ajustement des courbes. Dans celui-ci, on néglige la réponse surfacique χ_s n'ayant pas de pic à ajuster. De plus, ne voyant pas de variation des hauteurs des plateaux dans le liquide ou dans le verre, on supposera que les χ_v correspondant sont constants en fonction des mélanges. La fonction permettant la régression devient alors $y(z) = A \arctan\left(\frac{z-z_0}{z_R}\right)$. En ajustant chacun des profils SHG, on peut alors connaître le décalage du point focal dans le milieu dû à la dispersion, et l'évolution de la longueur de Rayleigh du laser.

On s'intéresse en premier lieu à l'évolution de la longueur de Rayleigh (Fig. 1.25). On peut remarquer que celle-ci s'allonge au fur et à mesure que l'indice augmente. On a donc une focalisation plus faible

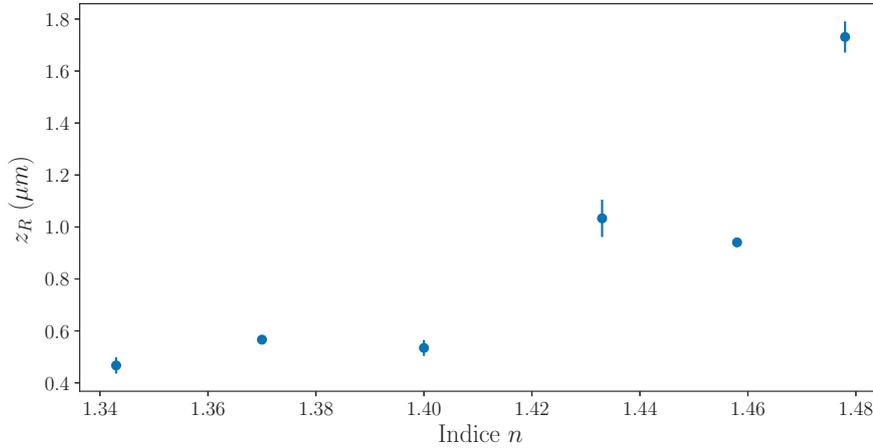


FIGURE 1.25 – Evolution de la longueur de Rayleigh z_R déduite des ajustements des courbes de la figure 1.24, en fonction des indices optiques.

dans le milieu 1 plus l'indice est important. On peut avancer des effets purement géométriques dus à la dispersion. On considère un modèle simplifié du faisceau gaussien, en ne prenant compte que l'angle de divergence θ correspondant à l'enveloppe du faisceau. Les rayons extrêmes du faisceau ayant une incidence θ_V dans le verre, se réfractent avec un angle $\theta_f = n_V/n_f$ en supposant les angles faibles. De plus, on sait que $\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0}$ et $z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$. En remplaçant dans la loi de la réfraction, on trouve une évolution quadratique de la longueur de Rayleigh avec l'indice optique : $z_R(n) = z_R^V \left(\frac{n_f}{n_V}\right)^2$. Cette évolution se retrouve qualitativement dans la courbe présentée (Fig. 1.25).

On peut rappeler que la valeur du waist donnée lors de la mesure du faisceau fondamental, n'est valable que dans l'air. La mesure était en effet réalisée dans l'air juste à l'émergence du faisceau de la lame de verre ayant un indice proche de l'adaptation d'indice requise en sortie de microscope. Le waist est cependant modifié lorsque l'on change le milieu à cause de la dispersion, comme z_R . Le waist s'élargit dans un milieu plus réfringent et entraîne alors une diminution de l'intensité fondamentale excitatrice au niveau du point focal. Cet effet de défocalisation peut expliquer la chute d'intensité observée.

Lorsque l'on s'intéresse au décalage du point focal (Fig. 1.26), on remarque une évolution croissante en fonction de l'indice optique. On peut évaluer le décalage du point focal au moyen de l'ouverture numérique en sortie d'objectif qui s'écrit comme suit : $N.A. = n_f \sin \theta_f$ avec le sinus donné par : $\sin \theta_f = \frac{d}{\sqrt{z_0^2 + d^2}}$, d étant le diamètre de la pupille de sortie de l'objectif de microscope, qui reste donc constante. En combinant les deux, on obtient une évolution donnée par :

$$z_0 = d \sqrt{\left(\frac{n_f}{N.A.}\right)^2 - 1} \quad (1.21)$$

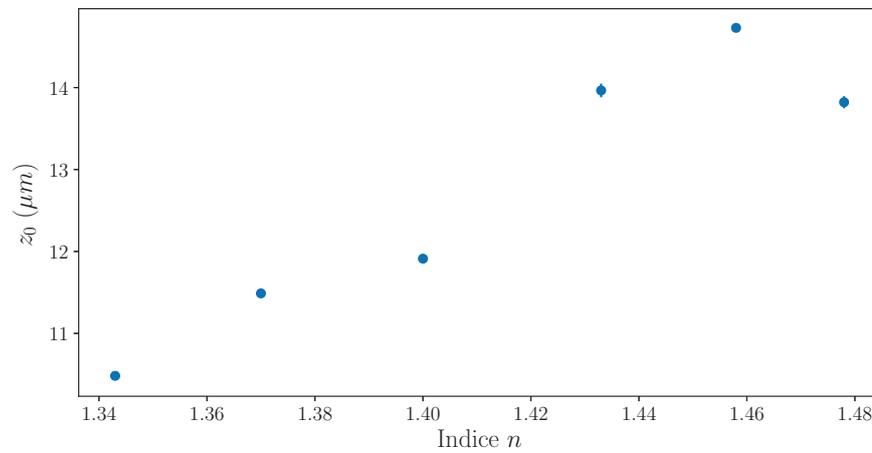


FIGURE 1.26 – Décalage du point focal z_0 , déduit des ajustements des courbes de la figure 1.24, en fonction de l'indice optique.

Cette équation donne bien une évolution croissante du décalage du point focal pour des indices $n_f > N.A. = 1.23$.

Le signal de réponse harmonique en rétro réflexion est donc globalement affectée par la présence d'un milieu d'indice optique se rapprochant de celui du verre.

1.6 Conclusion

Ce chapitre expose les expériences de profilométrie SHG réalisées sur une interface plane entre deux diélectriques. Ces expériences ont été réalisées au moyen du dispositif expérimental développé au cours de la thèse. Dans un premier temps, on a décrit les caractéristiques de ce montage optique basé sur le principe d'un microscope inversé. Ce dispositif comprend notamment une détection synchrone afin de soustraire le bruit de photons et une platine de déplacement munie d'une jauge permettant de connaître avec précision la position de l'échantillon.

Dans un second temps, on présente des mesures de profils SHG effectués sur une interface air/verre. Cette interface présente un profil que l'on décrit théoriquement au moyen d'un modèle macroscopique. Celui-ci permet de déterminer des valeurs de susceptibilité effectives au cours d'une même mesure. En réalisant cette même expérience sur une interface eau/verre, on remarque une différence de profils qui se retrouve ensuite dans les profils SHG d'un mélange eau-glycérol. En étudiant en parallèle les intensités à l'harmonique et au fondamental pour différents indices optiques, on relève que l'effet de la réfraction et réflexion lors du passage du dioptre possède une importance non négligeable. Cette évolution du signal en fonction de l'indice optique est ainsi étudiée.

Ce chapitre nous a donc permis d'aborder différents éléments de la profilométrie SHG. Sa sensibilité à la fois aux effets linéaire et non linéaire en fait un outil précis dans l'étude des interfaces. La modélisation permet dans le cas d'une interface de comparer la réponse harmonique des deux milieux. Ses paramètres sont cependant à modifier pour prendre en compte l'indice optique des milieux dans le cas de changement d'interface.

Après avoir étudié l'interface air/verre et l'interface eau/verre, on s'intéressera à changer de géométrie en introduisant une bille de silice déposée sur ces interfaces. Dans le cas de la bille, on ne s'intéressera pas à déterminer l'origine volumique ou surfacique de sa réponse harmonique. Il s'agit de savoir de façon plus globale si celle-ci possède bien une réponse SHG en vue de son utilisation en tant qu'objet modèle dans la pince optique.

Chapitre 2

Profilométrie de billes collées sur un substrat

2.1 Introduction

Après avoir fait les étalonnages et vérifications préalables, à savoir obtenir un profil SHG d'une interface diélectrique non résonante et en comprendre l'allure théorique, nous nous intéressons à l'objet modèle suivant : une microbille de silice. Cet objet, sphérique et ne possédant pas de chromophores résonants, est une première étape dans l'étude de systèmes similaires comme les bulles de savon. En effet, les microsphères ne possèdent pas non plus de réponse harmonique volumique importante, en raison de la nature centrosymétrique de la silice et par conséquent le signal créé provient essentiellement de sa surface.

Les microbilles de silice possèdent toutefois un intérêt intrinsèque. Celles-ci peu coûteuses et n'ayant qu'un impact faible sur l'environnement et sur le vivant, sont notamment utilisées, fonctionnalisées, pour de la microscopie par fluorescence en biologie [72], comme marqueurs de processus d'extraction [73], ou en tant que résonateur optique pour détecter des changements d'indice optique dans les milieux biologiques [66, 74]. Du fait de leur forme sphérique et de leur matériau transparent dans le spectre du visible, les microsphères de silice possèdent des propriétés s'apparentant à celles de petites lentilles. Récemment, ces microlentilles ont été utilisées en microscopie pour leur propriétés de très fine refocalisation du faisceau appelée *Photonic nanojets*, permettant ainsi d'atteindre des résolutions sub-longueur d'onde [64, 75, 65].

Dans notre cas, la détection d'une microbille de silice déposée sur une lamelle de verre est un préalable, plus aisément atteignable, à celle de la bille en lévitation dans un piège optique que nous verrons par la suite. On commence par décrire l'appareillage mis en place pour permettre la localisation de la microbille de façon visuelle sur une caméra. Ensuite, grâce à cette visualisation, on présentera des profils SHG dans l'air et dans l'eau que l'on discutera dans une dernière partie.

2.2 Procédure expérimentale

L'ensemble des mesures présentées dans ce chapitre a été effectué au moyen du montage expérimental présenté dans le chapitre précédent. Dans cette partie, on se contentera d'un bref rappel du dispositif préalablement décrit. On détaillera cependant les échantillons utilisés et les ajouts au montage optique spécifiques à la détection de ces particules déposées.

2.2.1 Visualisation de la bille étudiée

Afin de contrôler l'échantillon et de placer la microbille à étudier au niveau du point focal du laser femtoseconde, on ajoute au montage précédent un éclairage en amont (Fig. 2.1).

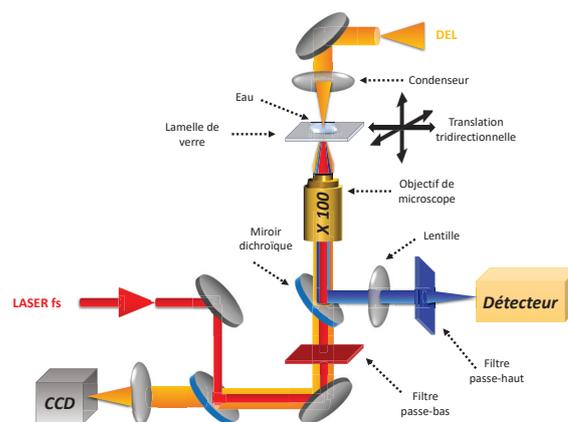


FIGURE 2.1 – Schéma du montage optique : on ajoute au microscope inversé présenté précédemment une ligne de visualisation à 680 nm.

L'illumination est obtenue au moyen d'une diode électroluminescente¹ (DEL) éclairant à 680 nm, longueur d'onde choisie afin de permettre de passer à travers les nombreux miroirs dichroïques sur son chemin jusqu'à la caméra. Afin de régler l'intensité parvenant sur l'échantillon, on ajoute un iris dans le tube contenant la DEL.

Pour permettre un éclairage uniforme et une bonne visualisation de la particule sur la caméra située en aval, on construit un système optique se rapprochant de la méthode Köhler largement utilisée en microscopie [76]. Celle-ci repose sur l'établissement d'un éclairage parallèle sur l'échantillon en conjuguant le diaphragme de champ de la DEL munie de sa lentille avec la pupille d'entrée du condensenseur $\times 10$. Le condensenseur et l'objectif de focalisation $\times 100$ sont espacés de façon à constituer un doublet afocal. La lumière en sortie de l'objectif est alors collimatée. L'image de l'échantillon est ensuite faite par une lentille de mise au point sur la caméra CCD.

Dans notre cas, la présence de plusieurs miroirs dichroïques entraîne une forte perte de lumière au cours du chemin optique. On déplace alors légèrement la lentille de la DEL de sorte que la lumière, au

1. LED680L, Thorlabs.

lieu d'arriver collimatée au niveau de l'échantillon, parvient faiblement convergente afin de ne pas être diaphragmée par la pupille de l'objectif $\times 100$. On obtient alors plus de lumière, mais qui diverge en sortie de l'objectif. Le chemin déplié de la zone d'expérience à la caméra CCD étant de l'ordre de 1 m, il est nécessaire d'ajouter des lentilles pour recollimater la lumière sortante et pouvoir faire une image claire de l'échantillon. On ajoute alors une lentille de grande focale derrière le dernier dichroïque pour collecter les rayons lumineux divergents. Cette lentille de champ réalise une image intermédiaire. On ajoute une deuxième lentille de plus courte focale pour faire l'image de l'objet secondaire sur l'écran de la CCD. Pour pouvoir aligner l'ensemble, on effectue la mise au point sur la caméra au moyen de la réflexion du faisceau femtoseconde.

Une remarque cependant qui aura son importance pour les expériences menées dans la suite. La diode pour l'éclairage a été choisie pour éclairer uniquement dans le rouge de sorte qu'elle ait une intensité nulle dans la bande de longueurs d'onde autour de la fréquence harmonique. L'intérêt est ici de pouvoir imager la bille tout en effectuant une mesure de SHG sans polluer la détection. Pour vérifier les spécificités techniques données par le constructeur, on effectue un spectre de la lumière de la DEL (Fig. 2.2).

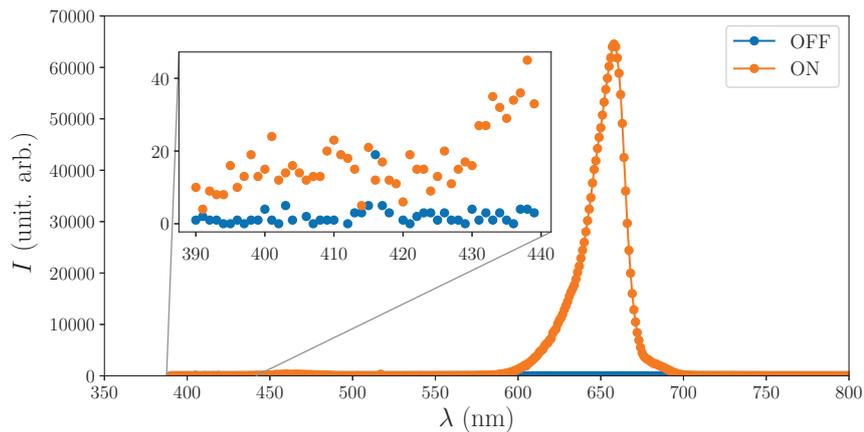


FIGURE 2.2 – Spectre de la diode électroluminescente effectuée avec un temps d'intégration de 0.5 s.

On remarque qu'elle a bien une forte réponse dans le rouge, mais elle présente aussi une petite contribution aux alentours de 480 nm qui se poursuit autour de 400 nm. Le nombre de photons créés est négligeable dans le cas de mesure ayant une réponse supérieure à 100 photons/s, comme nombre des expériences mesurées dans cette partie. Ce ne sera cependant pas le cas dans le chapitre suivant. Pour atténuer son effet, on ajoute en plus un filtre² rejetant ce signal parasite.

2. Thorlabs FGL530 : Colored glass longpass filter $\lambda_{\text{cutoff}}=530$ nm.

2.2.2 Préparation et positionnement des échantillons

Dépôt de billes de silice :

Afin d'effectuer des profils des billes de silice, il convient de les fixer sur un support. Les lamelles utilisées comme substrat sont des lamelles de microscopie de $170\ \mu\text{m}$ d'épaisseur identiques à celles étudiées dans le chapitre précédent. Celles-ci sont nettoyées au papier optique imbibé de méthanol.

Pour les dépôts, on utilise une solution³ à 5% en masse de particules de SiO_2 d'indice optique $n_b = 1.45$. Ces microbilles de $1.0 \pm 0.04\ \mu\text{m}$ de diamètre sont dispersées dans de l'eau distillée en tant que solution mère. Cette solution est ensuite diluée 10 000 fois pour éviter qu'en séchant les billes, trop nombreuses ne s'agrègent. On prélève ensuite une goutte de la solution que l'on dépose sur la lamelle de verre. On laisse sécher couvert à l'abri de la poussière.

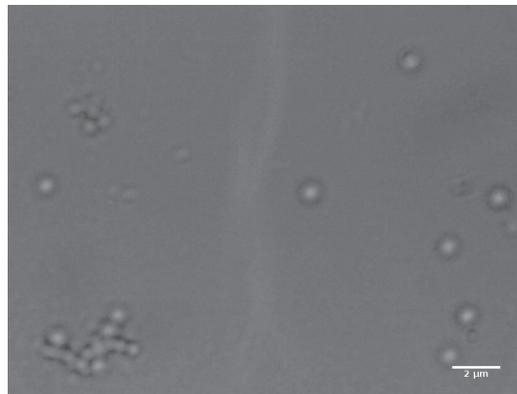


FIGURE 2.3 – Image de la répartition des billes de silice de $1\ \mu\text{m}$ sur une lamelle de microscope, prise à la caméra CCD en nuance de gris. On observe des amas de billes et des billes seules.

Avec la mise en place d'une visualisation de l'échantillon, il n'est pas nécessaire de prendre des précautions supplémentaires, il sera aisé d'isoler une bille seule pour l'étude, des autres regroupements aléatoires de billes.

Une fois l'échantillon préparé, on place la lamelle de verre au contact de l'huile de microscope sur la platine de déplacement micrométrique. Lors des diverses expériences, on sera amené à ajouter de l'eau sur les billes déposées. On vérifie sur la bille étudiée que son adhérence est suffisante et qu'elle ne se décolle pas au cours de l'expérience par visualisation directe.

Protocole de focalisation :

Afin de réaliser les différents profils, on dépose des billes sur une lamelle de verre que l'on pose sur la platine de déplacement (x, y, z) , la mise au point est effectuée par vision directe à la caméra CCD. En effet, en enlevant le filtre infrarouge protégeant la CCD de la saturation, on peut à la fois

3. Sigma Aldrich : 56798-5ML-F

observer sur la caméra le point focal du laser femtoseconde et la microbille que l'on veut imager. Ce réglage permet de fixer manuellement la position de la bille en transverse (x, y) . Pour se placer à la hauteur z , telle que l'on ait de la SHG sur la lamelle de verre, on effectue le même protocole que dans le chapitre précédent. On place le piézo vertical à mi-course et on cherche à observer de nouveau la réflexion du point focal du faisceau femtoseconde. On est alors, à la dispersion chromatique au sein de l'objectif près, proche de l'endroit où l'on mesure le pic de SHG dû à la surface.

Dans la suite, on utilisera la réponse harmonique de la bille elle-même pour se placer au centre des signaux par symétrie. Cela permettra en outre de prendre en compte la dispersion de l'objectif.

2.3 Profil vertical à travers la bille collée

Une bille faite de silice amorphe, constitue un milieu isotrope centrosymétrique, dans lequel la génération harmonique est *a priori* dépendante de manière quasi exclusive de la réponse interfaciale. De plus, sa taille micrométrique et donc sa petite surface rend la réponse SHG attendue très faible. Pour pouvoir évaluer sa réponse, on procède tout d'abord par comparaison avec les signaux obtenus sur une lamelle de verre nue. Dans un second temps, on étudiera son influence sur le faisceau fondamental.

2.3.1 Effet de la bille sur le profil SHG

Après avoir préparé les échantillons et placé la bille sur le point focal du faisceau femtoseconde, on effectue un spectre pour vérifier la présence de SHG. On réalise ensuite deux types de profils : lorsque la bille se trouve dans le point focal et lorsque la bille se situe en dehors. On peut alors effectuer une comparaison entre les profils obtenus hors de la microbille comme dans le chapitre précédent et la modification effectuée par cette dernière à la fois pour une interface air/verre (Fig. 2.4) et pour une interface eau/verre (Fig. 2.6).

Interface air/verre :

Sur la forme générale de la courbe de profil en l'absence de la bille, on retrouve bien les mesures présentées précédemment : une ligne de base gouvernée par le bruit lorsque le point focal est dans l'air, puis un pic correspondant au passage de l'interface, et enfin une lente décroissance pour aboutir à un plateau provenant de la réponse volumique dans le verre. On note que l'arrivée sur le plateau correspondant à la réponse harmonique du volume de la lamelle de verre, est lentement décroissant. Il est possible que ceci soit dû à des aberrations géométriques en sortie d'objectif à fort grandissement. Comme vu dans le chapitre précédent, le profil du faisceau laser le long de l'axe de propagation était asymétrique de part et d'autre du point focal (cf. Fig. 1.8). Lorsque l'on réalise le profil centré sur la bille, on a deux différences notables. On observe en amont du pic de l'interface, un petit rebond puis un creux avant d'atteindre de nouveau le pic provenant de l'interface. Afin de clarifier le propos, on appellera dans "pic" le sommet provenant de la réponse de l'interface (I_p, z_p) et "rebond" la petite prééminence en amont de l'interface (I_b, z_b) . On remarque aussi un décalage entre les deux courbes

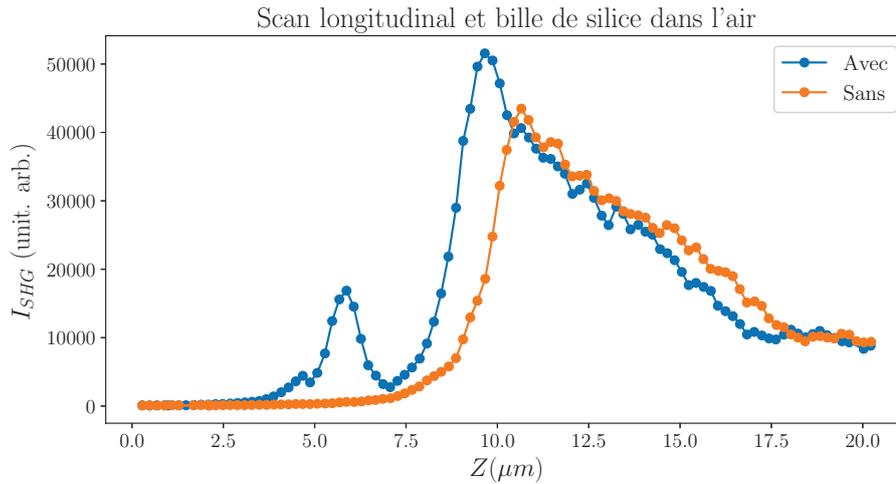


FIGURE 2.4 – Profils SHG sur l’interface air/verre en l’absence ou la présence d’une bille de SiO_2 de diamètre $1 \mu\text{m}$ déposée sur une lamelle de microscope. Mesures réalisées avec une puissance laser moyenne de 20 mW et un temps d’intégration de 1 s .

Objet	I_p (u. arb.)	z_p (μm)	I_b (u. arb.)	z_b (μm)
Lamelle seule	43480	10.7	\emptyset	\emptyset
Lamelle + bille	51560	9.7	16870	5.9
Commun	Décalage : $\Delta = 9.9 - 8.8 = 1.1 \mu\text{m}$		Plateau : $I_V = 9950$ (u. arb.)	

TABLE 2.1 – Récapitulatif des grandeurs relevées sur le profil de l’interface air/verre en présence ou l’absence de bille (Fig. 2.4)

que l’on notera Δ .

On récapitule les grandeurs mesurées dans un tableau :

La présence de la bille dans le parcours du faisceau femtoseconde modifie bien le profil SHG. La modification la plus marquante est la présence d’un rebond. Celui-ci est située à $3.8 \mu\text{m}$ environ en amont du pic de l’interface. De plus, ce rebond n’a pas la même réponse harmonique que la lamelle. Pour comparer les deux courbes, on prendra comme référence la réponse volumique du verre I_V . Cette valeur est en effet identique sur les deux courbes et correspond à la valeur du plateau entre la position $z = 18 \mu\text{m}$ et $z = 20 \mu\text{m}$. L’amplitude maximale du rebond correspond à $1.7I_V$. Elle n’est pas aussi importante que l’interface de la lamelle seule $4.4I_V$, mais plus importante que la réponse volumique de cette dernière. Au niveau de l’interface de la lamelle, deux choses sont à noter. Tout d’abord, l’interface semble décalée de $\Delta = 1.1 \mu\text{m}$ (équivalent au diamètre de la bille). De plus, la présence de la bille amplifie la réponse harmonique à cet endroit, pour passer de $4.4I_V$ sans la bille à $5.2I_V$ avec. On remarque cependant qu’on n’a pas simplement la somme des deux contributions mais $I_p(\text{bille+lamelle}) < I_p(\text{lamelle}) + I_b$.

Pour illustrer, on trace les ajustements des courbes expérimentales avec le modèle macroscopique du profil du chapitre précédent (Fig. 2.5). On remarque que le profil SHG obtenu sur la bille n’est pas

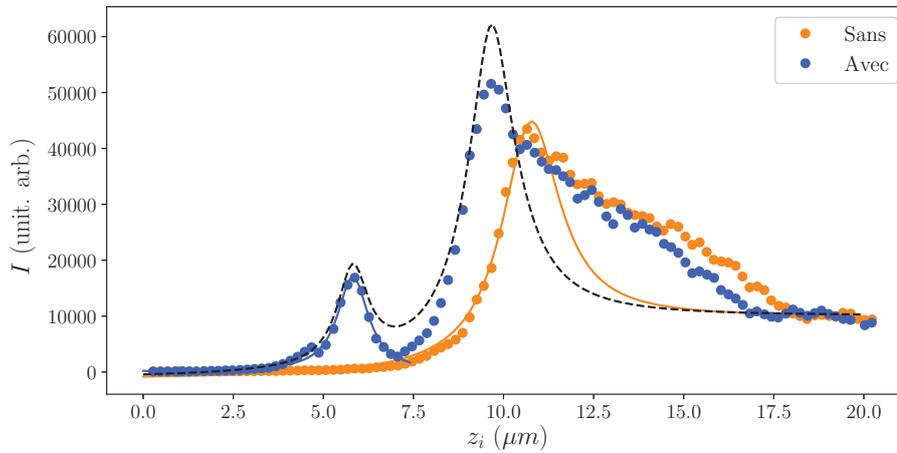


FIGURE 2.5 – Profils SHG sur l’interface air/verre et ajustement des courbes expérimentales avec le modèle macroscopique. En jaune, on ajuste le profil de l’interface en ne prenant pas en compte la décroissance dû au profil gaussien asymétrique du faisceau fondamental $I_{\text{lam}}(z_R, z_0^L, \chi_S^L, \chi_v)$. En bleu, la régression $I_{\text{bille}}(z_R, z_0^b, \chi_S^b)$ du rebond du profil avec la bille ne prend en compte qu’un terme d’interface correspondant à une lorentzienne. En noir, on superpose les deux ajustements tels que $I_{\text{lam}}(z_R, z_0^L - \Delta, \chi_S^L, \chi_v) + I_{\text{lam}}(z_R, z_0^b, \chi_S^b)$.

la simple superposition d’une contribution liée à la bille seule d’une part (que l’on prend en compte avec la régression du rebond) et du profil de l’interface nue d’autre part. En effet, le creux entre le rebond et le pic n’est pas bien restitué par le tracé noir, et le pic de l’ensemble {Bille + Lame} n’est pas égal à la superposition des deux. On trouve avec l’ajustement du rebond par une réponse uniquement surfacique un paramètre correspondant à la longueur de Rayleigh $z_R = 0.5\mu\text{m}$, plus faible que la valeur véritable du laser.

Pour savoir comment le profil à travers une bille évolue en présence d’un fluide possédant un indice optique différent, on effectue les mêmes expériences dans de l’eau.

Interface eau/verre :

Dans un premier temps, on retrouve bien la forme du profil SHG d’une interface eau/verre (Fig. 2.6). Le taux de photons harmoniques détectables étant plus faible dans le cas de l’eau, les profils expérimentaux sont plus soumis au bruit. Les profils suivants n’ont pas été réalisés à la suite de ceux sur l’air. N’étant donc pas exactement dans les mêmes conditions expérimentales, on ne peut pas conclure quant à l’amplitude relatives des signaux entre les figures 2.4 et 2.6. Pour comparer, on discutera donc en valeur relative par rapport à I_V , la réponse volumique dans le verre, servant ici de référence.

De la même façon que précédemment, on note la présence d’un rebond située en amont de l’interface eau/lamelle, à une distance de $2.9\mu\text{m}$. Son maximum est égal à $0.27I_V$, plus faible que la valeur du

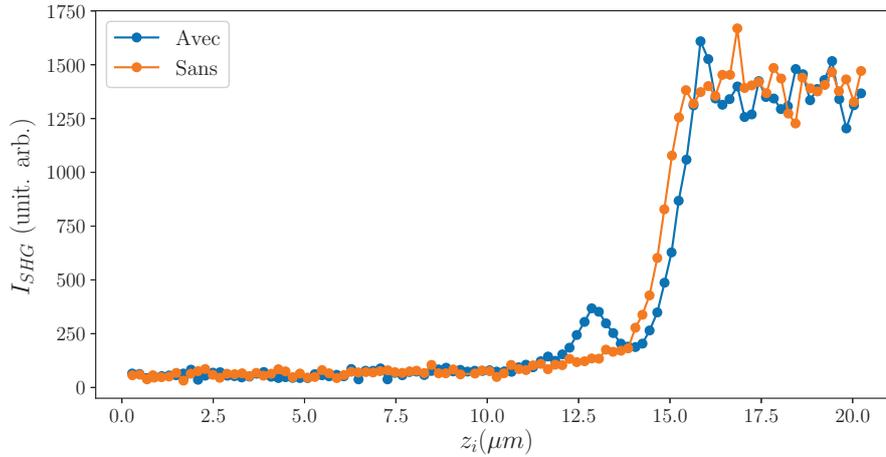


FIGURE 2.6 – Profils SHG de l’interface eau/verre en l’absence ou la présence d’une bille de SiO_2 de diamètre $1 \mu\text{m}$ déposée sur une lamelle de microscope. Mesures réalisées avec une puissance laser de $P_L \sim 20 \text{ mW}$.

plateau, ce qui n’était pas le cas pour air/verre. En outre, on ne retrouve pas à l’instar du profil dans l’air, une bosse supplémentaire sur le pic de l’interface. La présence de la bille semble juste ajouter un décalage du bord du plateau de $\Delta \sim -0.4 \mu\text{m}$. Cette fois, le décalage est dans l’autre sens, la pente correspondant à l’interface en présence de la bille se situe après celle en son absence. On récapitule les données mesurées dans le tableau suivant :

Objet	z_p (μm)	I_b (u. arb.)	z_b (μm)
Lamelle seule	15.44	\emptyset	\emptyset
Lamelle + bille	15.84	368	12.87
Décalage : $\Delta = 0.4 \mu\text{m}$		Plateau : $I_V = 1382$ (u. arb.)	

De plus, comme dans le cas de l’air, on effectue un ajustement au moyen d’une lorentzienne sur le rebond provenant de la réponse de la bille. Cette fois encore on trouve une largeur $z_R = 0.6 \mu\text{m}$, proche de celle trouvée dans l’air.

Comparaisons des mesures :

On récapitule les mesures effectuées sur les graphes précédents dans les milieux air et eau. Pour pouvoir comparer les deux, l’intensité du rebond est normalisée par la réponse volumique au sein de la lame de verre.

	Δ (μm)	$z_b - z_p$ (μm)	$I_b (/I_V)$
Air	1.1	3.8	1.7
Eau	0.4	2.9	0.27

Malgré les similitudes dans les profils expérimentaux, il n'est pas aisé d'obtenir quantitativement des points communs. Au niveau des données, on remarque tout de même que les variations de tailles sont toutes plus faibles dans l'eau que dans l'air mais restent du même ordre de grandeur.

Dans une première approche, on peut considérer que au vue de la centrosymétrie des matrices de silice de la lamelle de verre et de la microbille, seuls les surfaces sont à même de créer du second harmonique. Le rebond et le pic seraient donc dus à la présence de la surface de la bille. Avec les ajustements lorentziens, on a bien la forme requise pour une réponse de surface. On peut alors voir la bille selon z , comme étant deux interfaces planes parallèles espacées d'un diamètre. On aurait alors une première réponse provenant de l'interface libre en z_b , et une seconde issue de l'interface collée à la lamelle en z_c qui s'ajouterait à celle de la surface de la lame de verre. La différence $z_c - z_b$ entre les deux serait donc d'un diamètre, ce qui n'est pas ici le cas. On ne peut donc pas supposer que le faisceau ne "voit" que deux interfaces planes de la bille. En effet, la taille du faisceau w_0 n'est pas négligeable devant le rayon a de la bille, puisqu'étant tout deux du même ordre de grandeur.

De plus, la variation du signe de Δ entre les deux milieux met en évidence que les effets purement géométriques de propagation des rayons lumineux ne sont ici pas négligeables. Ainsi, il est compliqué de décorrélérer ce qui est de la réponse SHG de la bille et ce qui correspond à une modification des chemins optiques aux fréquences fondamentales et harmoniques. Les modifications provenant d'optique linéaire peuvent être sondées au moyen de la réflexion du faisceau fondamental.

2.3.2 Profils verticaux à l'harmonique et au fondamental

Dans cette partie, on met en parallèle les mesures d'intensité à l'harmonique comme fait précédemment, avec celles au fondamental. Ce dernier est rétro réfléchi au niveau de l'échantillon. La présence de la bille modifie la courbe en cloche obtenue lors de la réflexion sur une lamelle de verre nue (Fig. 2.7). Dans un premier temps, on constate que les profils à l'harmonique sont bien semblables à ceux présentés précédemment.

Dans le cas de l'interface air/verre, le profil harmonique présente bien un rebond dénotant la présence de la bille et un pic intense au niveau de l'interface avec la lamelle. On note toutefois que la présence du rebond est beaucoup moins marquée. En particulier la décroissance n'est ici pas observée. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'un autre échantillon et donc une particule et un séchage différents. Il est aussi possible que l'alignement de l'axe optique sur le point de contact de la bille sur la surface ne soit pas optimal. Le profil au fondamental ne possède pas une simple allure en cloche que l'on avait en l'absence de la bille. En effet, la courbe révèle un creux dans la lorentzienne, mais pas tout à fait centré. Ce creux semble coïncider avec l'endroit où se trouve l'interface entre la lamelle de verre et la bille. La réflexion du fondamental perd alors 70% de son intensité.

Cette observation se retrouve aussi dans une moindre mesure dans le profil au fondamental dans l'eau. L'appréciation des variations de la courbe est cependant plus complexe étant donné les fluctuations du signal dues au bruit en raison de sa plus faible valeur moyenne. Le creux est ici moins marqué mais semble correspondre à l'endroit du creux entre le rebond et le pic de l'interface.

Il est compliqué d'établir un positionnement absolu des courbes effectuées à l'harmonique et au fondamental étant donné la dispersion chromatique se produisant au sein de l'objectif.

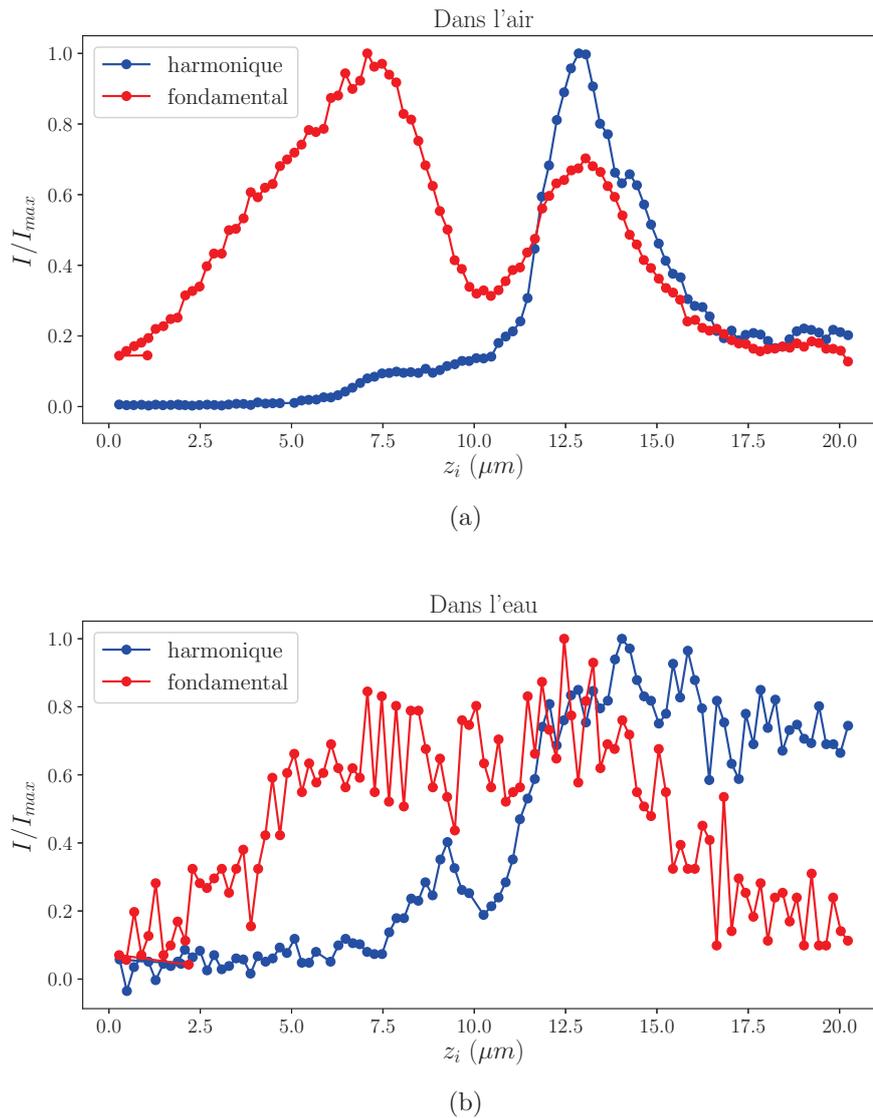


FIGURE 2.7 – Profils SHG en présence d’une microbille déposée sur une lamelle de microscope au fondamental et à l’harmonique. Les intensités sont normalisées par leur maximum. (a) Mesures dans l’air. (b) Mesures dans l’eau.

Pour interpréter ces mesures, on commence par s’intéresser au différents effets que peut produire la bille sur le faisceau fondamental.

Modification du faisceau par une bille :

Une bille de silice est un objet transparent mais pouvant introduire de nombreux effets géométriques.

- Un objet transparent présentant une courbure possède un effet focalisant sur un faisceau lumineux. A cet égard, la bille se comporte comme une lentille boule ayant une focale effective dépendant à la fois de son rayon a et de la différence d’indice optique entre le milieu extérieur

n_m et son volume n_b . Celle-ci s'écrit $f' = \frac{an_b}{2(n_b - n_m)}$ [77]. On remarque notamment que la lentille épaisse correspondant à la bille possède une plus grande focale dans le cas de l'eau que dans le cas de l'air.

- La surface de la bille correspond à un dioptre sphérique entre un milieu extérieur et l'intérieur. Ce dioptre possède deux effets : celui de déviation des rayons lumineux transmis exposés précédemment, et celui de réfléchir sur sa surface. Les coefficients de réflexion de Fresnel dépendent alors de l'incidence du rayon sur la bille. Cette réflexion peut donc permettre de renvoyer le faisceau incident à l'angle de rétro réflexion, ce que l'on collecte lors des expériences. Elle peut aussi agir comme un résonateur et piéger ce faisceau dans la particule.

Plus généralement, l'interaction entre une bille et un faisceau est compliquée [78]. La microbille est un objet de phase possédant une taille caractéristique telle que $a \sim \lambda \sim w_0$. On est alors dans un régime intermédiaire, le régime de Mie, dans lequel l'optique géométrique ne suffit plus. Le faisceau arrivant sur la bille est à la fois focalisé en sortie et diffusé dans tout l'espace. Pour illustrer, on utilise un programme en accès libre *ABSphere* développés par Kuan F. Ren, Gérard Grédhan et Gérard Gouesbet [79, 80]. Le calcul effectué par cette application repose sur la Théorie de Lorenz-Mie⁴ généralisée appliquée à une sphère dans un faisceau gaussien [81].

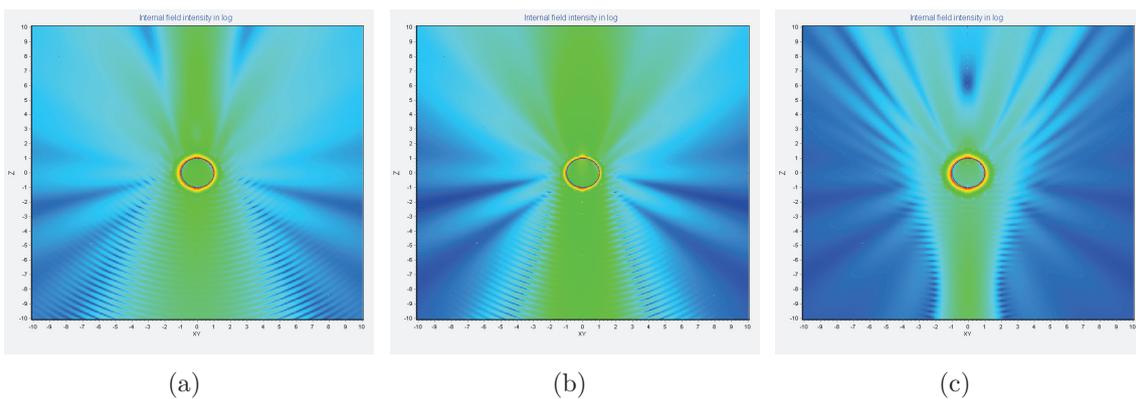


FIGURE 2.8 – Cartographies effectuées par *ABSphere* d'un champ gaussien se propageant selon z , diffusé par une bille de silice dans l'air dont le diamètre est de la même taille que le col du faisceau : (a) Focalisation du champ incident au dessus de la bille en $z = 4a$; (b) Bille centrée au niveau du point focal ; (c) focalisation avant la bille en $z = -4a$. L'intensité du champ est donnée par l'échelle de couleur de bleu (moins intense) à rouge (plus intense).

On peut donc mettre en parallèle ces cartographies de champ et les effets énoncés précédemment. D'une part, le champ diffracté par la bille est bien refocalisé après la traversée de celle-ci. On note aussi que le champ fondamental se localise fortement à la surface de la bille de manière globale, on ne peut donc pas supposer que la bille est une superposition de deux interfaces excitées de manière indépendante en fonction d'où se place le point focal. On aurait donc une réponse harmonique globale de la bille.

4. La théorie de Lorenz-Mie décrit la diffraction d'une onde plane linéairement polarisée par une sphère. Il s'agit de résoudre les équations de Maxwell dans une base mieux adaptée à la géométrie de la particule.

Comme on l'a vu précédemment, la bille se comporte à la fois comme une lentille boule pouvant refocaliser le laser fondamental mais aussi comme un objet réfléchissant pouvant éventuellement donner une figure de diffraction en fonction de sa place dans le faisceau. Supposant que ces effets tels que la figure de diffraction sont aussi valables à l'harmonique, il est intéressant de sonder la réponse transversale d'une bille de silice collée.

2.4 Balayage transverse de la bille collée

Dans les profils longitudinaux précédents, la présence de la bille se manifeste notamment par un petit rebond suivi d'un creux avant l'arrivée sur l'interface. Lors des différentes expériences réalisées, ces deux manifestations dépendent sensiblement du centrage de la bille. On étudie alors dans cette partie, la réponse harmonique d'une bille lors de balayages dans le plan (x, y) . Dans une section transverse, le profil d'intensité du faisceau laser est gaussien. Selon les directions x ou y , la résolution du microscope est ainsi donnée par la taille du waist du faisceau w .

Dans cette partie, on étudie la réponse harmonique transverse pour les deux positions critiques en z à savoir z_b le rebond, et z_c le creux identifié lors du profil SHG en présence de la bille.

2.4.1 Cartographie transverse à l'harmonique

Afin de se situer au bon endroit, on met les platines de déplacement en (x, y) à mi-course et on se positionne par vision directe à la caméra CCD sur la bille. Pour se placer au niveau des hauteurs pertinentes, on effectue un profil SHG sur la bille. Cela permet de connaître les positions z_b et z_c . On peut alors faire deux cartographies SHG. Pour se faire, on effectue des pas selon une des directions transverses (*e.g.* y) et pour chacune d'entre elles, on réalise un scan selon la directions orthogonales (*e.g.* x). On obtient alors la réponse transverse d'une bille déposée sur une plaque de verre dans l'air.

Cartographie transverse du rebond :

Dans un premier temps, on se place au niveau du rebond et on effectue une cartographie (Fig. 2.9) Lorsque l'on se place sur le rebond en z , on remarque que la cartographie SHG à cet endroit présente un sommet selon les deux directions transverses. A cette position z_b , la réponse harmonique semble gaussienne en transverse, comme l'est la section transverse du faisceau fondamental exciteur. Pour s'en convaincre, on réalise un ajustement gaussien d'une section de la carte 2D passant par le sommet (Fig. 2.10).

Cet ajustement montre deux choses : d'une part, on a bien une évolution gaussienne du signal selon une direction transverse. L'un des paramètres d'ajustement δ correspondrait à la résolution transverse du microscope et serait donc le waist du faisceau. Ceci semble correspondre bien aux données constructeurs d'un diamètre de $\Phi = 2w \simeq 1.1 \mu\text{m}$. Cependant, étant donnée la taille de la bille d'un micron de diamètre, il n'est pas exclu que cette grandeur soit une convolution des deux. On peut aussi noter d'autre part que la ligne de base du signal n'est pas droite. Une raison possible pour

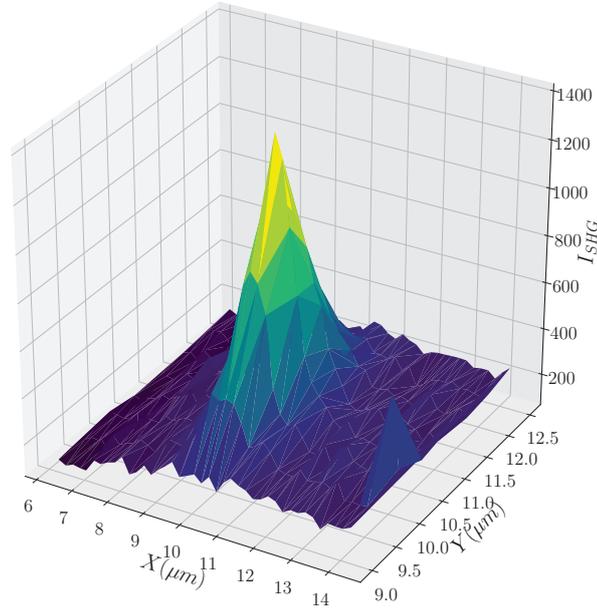


FIGURE 2.9 – Cartes SHG transverses d’une bille de SiO_2 de diamètre $1 \mu\text{m}$ déposée sur une lamelle de microscope dans l’air, pour une hauteur z_b , correspondant au rebond.

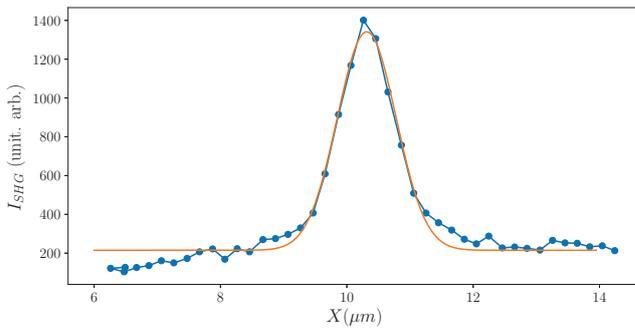


FIGURE 2.10 – Section transverse de la réponse SHG en présence d’une microbille de silice à l’abscisse z_b et ajustement gaussien par $I(X) = Ae^{-\frac{(X-X_0)^2}{\delta^2}} + C$. Paramètres : $A = 1130 \text{ unit. arb.}$, $X_0 = 10.3 \mu\text{m}$, $C = 215 \text{ unit. arb.}$, $\delta = 0.66 \pm 0.001 \mu\text{m}$.

cette pente est une inclinaison de l’échantillon sur la platine de déplacement. En effet, en dehors du signal harmonique provenant de la bille, on devrait retrouver le signal provenant de la lamelle de verre uniquement. Celle-ci n’a donc pas de raison de changer au cours de la translation selon x , sauf en cas de défaut de planéité.

Cartographie transverse du creux :

On s’intéresse désormais à la réponse transverse au niveau du creux, qui *a priori* ne présente pas

de variation avec la présence de la bille (Fig. 2.11).

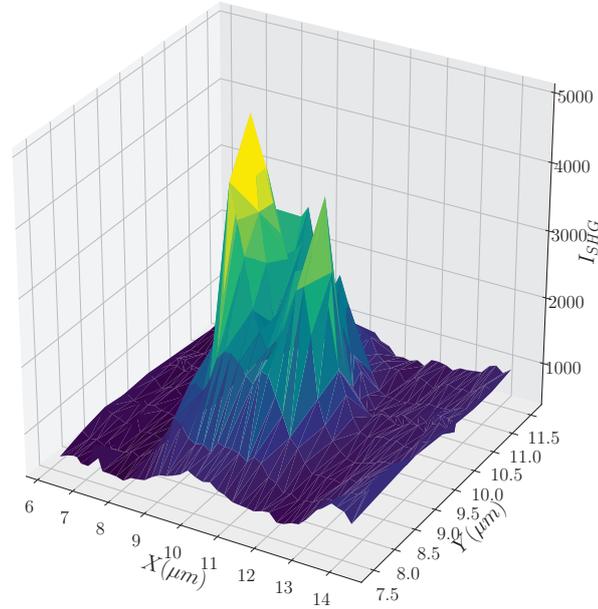


FIGURE 2.11 – Cartes SHG transverses d’une bille de SiO_2 de diamètre $1 \mu\text{m}$ déposée sur une lamelle de microscope dans l’air en z_c , attitude correspondante au creux.

Tout d’abord, la première observation est que les deux cartographies SHG transverses pour les deux hauteurs différentes z_b et z_c , présentent des réponses totalement différentes. A la hauteur correspondant à z_c , on note que la réponse au centre en $(x, y) \sim (10, 10)$ est plus faible, ce qui correspond bien à la présence d’un creux dans le profil SHG. En revanche, on note une couronne ayant un signal non négligeable, avec deux pics d’intensité plus forte diamétralement opposés.

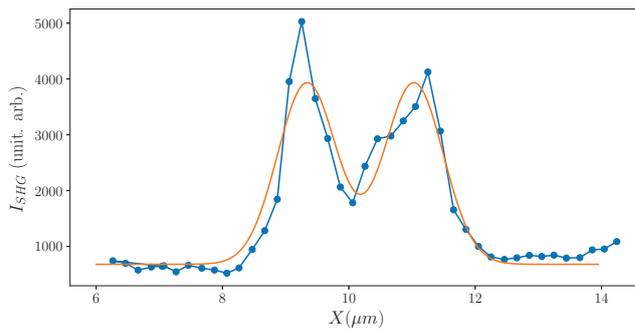


FIGURE 2.12 – Section transverse de la réponse SHG en présence d’une microbille de silice à l’abscisse z_c et ajustement gaussien par $I(X) = Ae^{-\frac{(X-X_{01})^2}{\delta^2}} + Ae^{-\frac{(X-X_{02})^2}{\delta^2}} + C$, la taille δ fixée précédemment. Paramètres : $A = 3254$ unit. arb., $X_{01} = 9.34 \mu\text{m}$, $X_{02} = 11.03 \mu\text{m}$, $C = 679$ unit. arb.

On effectue cette fois un ajustement pour déterminer l'emplacement des deux sommets. On suppose ici que la résolution spatiale reste la même que celle déterminée précédemment. On fixe alors l'épaisseur de la gaussienne à δ de l'ajustement précédent et on laisse libre les autres paramètres. On trouve que l'espacement entre les deux sommets de $1.6 \mu\text{m}$, ce qui est proche de la taille de la bille de $1 \mu\text{m}$.

Cartographie dans l'eau :

On vérifie que ces deux comportements distincts se retrouvent bien lorsque l'on change de milieu. Avec l'eau, les intensités récupérées sont plus faibles et donc les signaux plus bruités (Fig. 2.13).

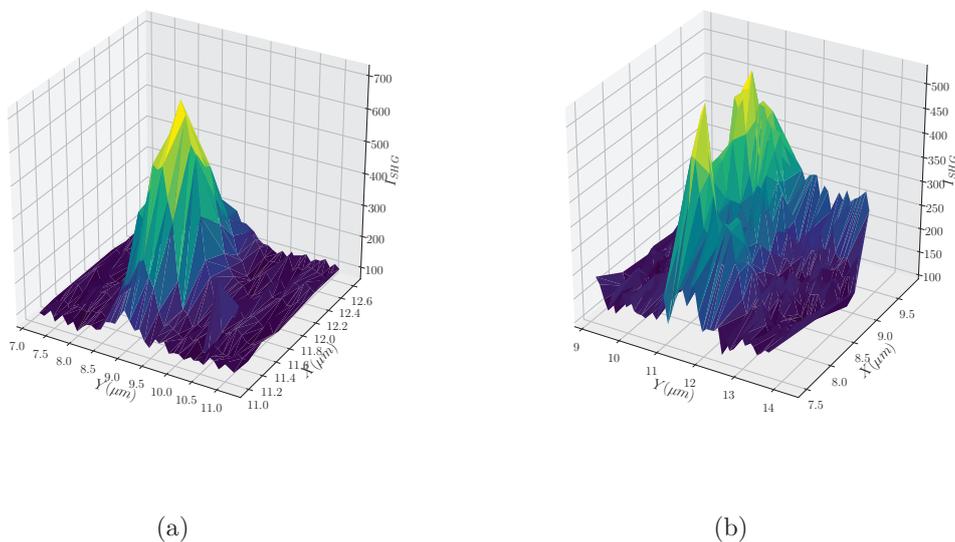


FIGURE 2.13 – Cartes SHG transverses d'une bille de SiO_2 de diamètre $1 \mu\text{m}$ déposée sur une lamelle de microscope dans l'eau en z_b (a) et en z_c (b).

On constate bien que les deux comportements se retrouvent en changeant de milieu, mis à part les échelles d'intensité. On remarque encore la présence d'une couronne d'intensité avec deux sommets diamétralement opposés selon la direction X . Cette anisotropie, alors que la bille est sphérique et que le faisceau est à symétrie circulaire, proviendrait de la polarisation rectiligne du faisceau. Ces deux pics sont là encore séparés d'une distance d'environ $1 \mu\text{m}$.

2.4.2 Coupe SHG le long de la propagation

On a vu que la réponse à l'harmonique dépend à la fois de la direction longitudinale avec les profils SHG et pour deux hauteurs, des directions transverses lors des cartographies SHG. Pour obtenir une vision d'ensemble de la réponse SHG de la bille sur un support de verre, on effectue une coupe SHG

selon les directions (x, z) . Pour chaque hauteur z , on réalise un déplacement transverse x à travers la bille et l'on mesure la réponse harmonique (Fig. 2.14).

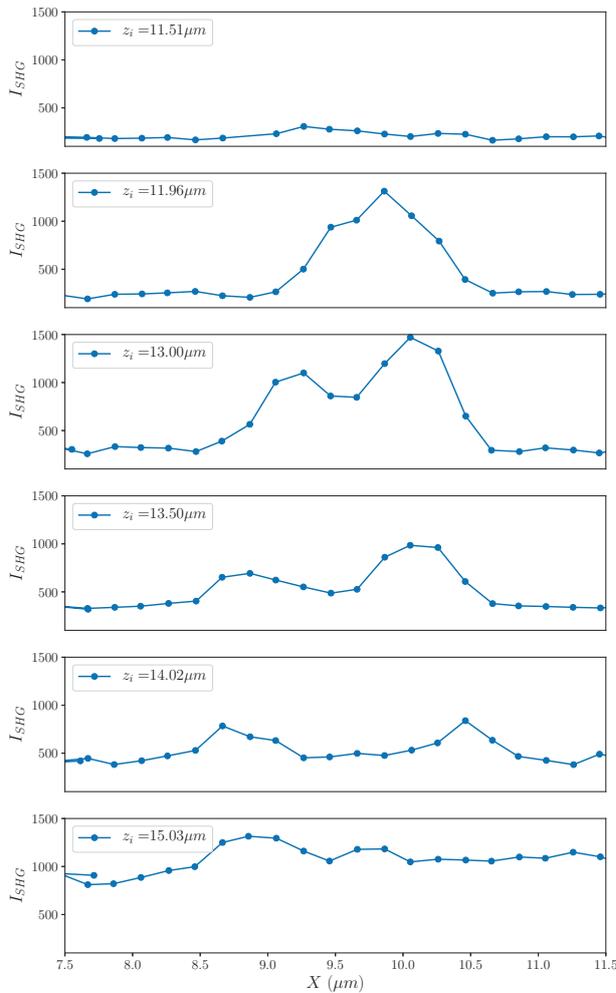


FIGURE 2.14 – Profils SHG transverses pour différentes positions du point focal du faisceau fondamental. Ces mesures sont effectuées sur une bille de SiO_2 d'un micron de diamètre immergée dans de l'eau. Les hauteurs z_i , sont celles du déplacement de la platine et ne sont donc pas données en absolu. On se déplace de la première figure à la dernière, en passant du milieu aqueux en haut au verre de la lamelle de microscope en bas.

Dans cette expérience (Fig. 2.14), chaque profil correspond à une hauteur différente de l'échantillon z_i . La réponse harmonique rassemble donc plusieurs contributions à savoir : celle de la bille, celle de la surface de la lamelle et celle de son volume. On peut distinguer deux effets.

- Sur chacun des graphes, le nombre de coups en intensité de la ligne de base en dehors des effets provenant de la bille augmente plus z_i augmente. En effet, plus le point focal du laser se trouve au niveau de la lamelle de verre, plus la réponse de la lame de verre se trouve exacerbée. Sa réponse est donc de plus en plus importante. Dans la figure du bas, on se trouve donc majoritairement "pollué" par la réponse harmonique de la lamelle de verre. Plus on descend dans les figures, plus sa contribution est importante et plus le contraste entre le signal provenant de la bille et celui inhérent à la lamelle est mauvais.
- De haut en bas, on constate que la figure mesurée au cours du balayage dépend donc bien de

la profondeur à laquelle on effectue le scan selon X . Lorsque l'on se trouve en haut, au niveau du rebond, on retrouve une évolution gaussienne, avec un seul sommet. Lorsque l'on descend pour parcourir la particule jusqu'à l'arrivée dans la lamelle de verre, la courbe montre deux sommets. Ceux-ci s'écartent au cours de la progression dans la bille, jusqu'à ce que sa réponse soit dominée par celle de la lame de verre.

Quantitativement, on remarque qu'entre le scan exhibant un seul sommet et l'endroit où l'on ne distingue plus la réponse de la bille, on a une distance de $\Delta z_i \sim 3 \mu\text{m}$. Cette distance est bien comparable à celles mesurées lors des profils SHG longitudinaux.

On a vu précédemment, que la microparticule possède une capacité à réfléchir la lumière au niveau de ses surfaces. On peut supposer que la génération de photons harmoniques se fait en majorité au niveau de l'interface de la lamelle et que du fait de l'accord de phase, cette conversion crée des photons plus efficacement dans le même sens de propagation que le faisceau fondamental. Le faisceau bleu généré au niveau de l'interface de la lamelle, se propage ensuite dans la bille. Celui-ci arrive alors sur le dioptre silice/eau au niveau de l'interface libre de la bille et se rétro-réfléchit. Cette réflexion sur un dioptre concave pourrait agir comme un collecteur de photons harmoniques issu de la SHG au niveau du verre et augmenter l'intensité recueillie. Les rayons lumineux bleus parcourraient alors un aller-retour dans la bille correspondant à un chemin optique de : $\delta = 2 \times n_{SiO_2} \times (2a) \sim 3 \mu\text{m}$, en accord avec les ordres de grandeur mesurés.

Au niveau de la progression vers le bas, les deux pics semblent s'écarter au fur et à mesure. Cette séparation atteint au maximum une distance de $1.8 \mu\text{m}$, ce qui est du même ordre de grandeur que la taille de la bille. On pourrait penser que l'on mesure alors une coupe optique d'une bille générant de l'harmonique uniquement en surface. La première image en $z_i = 11.96 \mu\text{m}$ correspondant à la SHG au niveau de l'apex (Fig. 2.14), puis les suivantes lorsque le faisceau se trouve dans la bille, pour enfin arriver dans la lamelle de verre sur laquelle elle est posée.



FIGURE 2.15 – *Reconstruction de mesures expérimentales sur une bille creuse de $10 \mu\text{m}$ ayant des fluorophores en surface, en prenant en compte la Point Spread Fonction mesurée de l'objectif à immersion à huile $\times 100$. En (d) cartographie transverse (x, y) et en (h) coupe optique dans le plan (x, z) emprunté dans l'article de N. McNally et al. [82].*

On peut alors mettre en parallèle les mesures effectuées sur des billes de silice dopées en surface de fluorophores [82]. Les expériences de coupes optiques au microscope effectuées par McNally, consistent à effectuer des balayages transverses à travers la particule sphérique pour différentes hauteurs de focalisation (Fig. 2.15). La réponse en fluorescence en fonction de la position dans l'axe z est étudiée comme calibration en microscopie par section optique. Son étude met en évidence une réponse semblable aux mesures effectuées dans la figure 2.14. Une microbille possédant des fluorophores en surface possède une réponse en fonction de z donnant deux pics, correspondant, aux deux interfaces de part en part se rejoignant à l'apex en un seul sommet. Dans notre cas, l'une des interfaces serait confondue avec celle de la lamelle de microscope, et la réponse harmonique de la lamelle de verre pourrait cacher le signal dans lequel les deux pics se rejoignent de nouveau vers le bas.

Cependant, dans le cas étudié présentement, la particule de silice est du même ordre de grandeur que les longueurs caractéristiques du faisceau laser (w_0, z_R) contrairement à leurs mesures. On ne peut donc pas ici simplement décorréler la réponse SHG de la bille et ses effets d'optique linéaire.

2.4.3 Rétro réflexion à l'harmonique et au fondamental

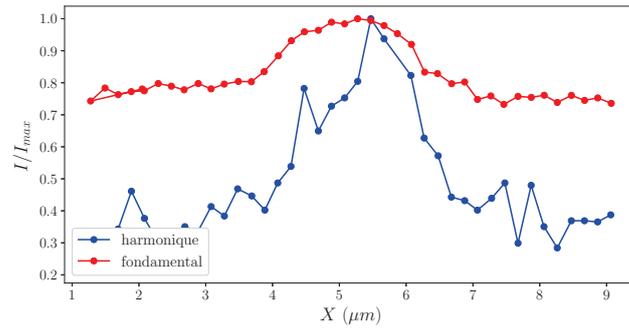
Ces différents profils semblent appuyer la thèse de la détection de la surface de la sphère, malgré sa petite taille. On peut ensuite voir si le faisceau fondamental est aussi affecté comme on le suppose d'après les simulations par la bille, en ne faisant que réfléchir le faisceau (Fig. 2.16).

Lors de cette expérience, on constate le même comportement que ce que l'on observait sur le signal harmonique : un seul sommet lorsque l'on se trouve en z_b et un creux pour une hauteur de z_c .

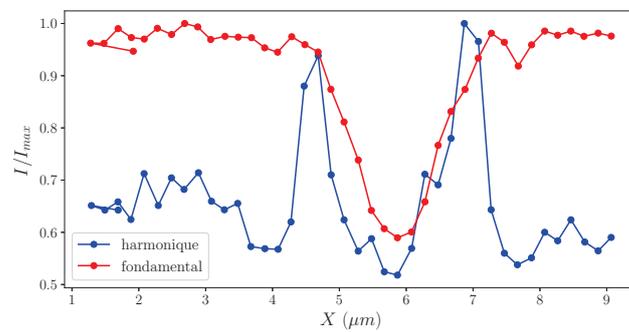
On note sur la figure 2.16(a) que le signal harmonique possède un meilleur signal sur bruit que le faisceau harmonique, et que par conséquent, le pic détecté est plus important. On remarque aussi que celui-ci est plus fin, ce qui confirme le fait que la résolution à deux photons est meilleure que celle obtenue en optique linéaire.

Sur la figure 2.16(b) en revanche, on voit que le profil fondamental n'est pas celui attendu. On pourrait s'attendre à avoir un profil gaussien comme pour la figure précédente, mais à la place on a un creux de celui-ci lorsque l'on est dans la bille. Plusieurs explications sont possible pour avoir cette forme de signal.

- Dans les hypothèses précédentes, on n'a pas pris en compte la présence du point de contact entre la lamelle de verre et la microbille. On peut penser qu'au niveau de ce point de contact, il y a adaptation d'indice entre les deux verres de la bille et de la lame. On a donc éventuellement une meilleure transmission du signal (et donc une faible réflexion) dans la sphère ce qui expliquerait ce creux. La sphère diélectrique pourrait aussi se comporter comme un micro-résonateur piégeant le laser fondamental au niveau de sa paroi et donc donner un signal SHG non nul que au niveau de sa surface, ce qui pourrait expliquer la présence de deux pics.
- D'un autre côté, l'origine des deux pics du signal harmonique de la bille serait peut-être lié à la relative "absence" du faisceau fondamental excitateur. En effet, si le laser fondamental est mieux transmis par la bille au reste du milieu environnant, l'intensité dans la bille pourrait être faible. La zone ainsi déplétée pourrait donc fournir moins de génération de second harmonique



(a)



(b)

FIGURE 2.16 – Profils transverse à l'harmonique et au fondamental effectué sur une bille collée sur une lamelle de verre dans l'air pour deux hauteurs différentes : (a) au niveau du rebond z_b ; (b) au niveau du creux z_c . Les intensités sont renormalisées par leur maximum.

que lorsque le faisceau se réfléchit sur la surface de la bille, expliquant ainsi les deux sommets. Au vue des distances relevés entre les deux pics de $2 \mu\text{m}$ environ, on trouve une longueur caractéristique deux fois plus grande que le diamètre de la bille. On pourrait donc penser que cette valeur est moins liée à la réponse surfacique de la bille que à des effets géométriques.

Cette étude de profils deux couleurs met en lumière la difficulté à déterminer exactement la provenance du signal SHG dans la particule. Son origine est enchevêtrée avec des effets géométriques d'optique linéaire à la fois sur le fondamental et sur l'harmonique.

2.5 Conclusion

Ce chapitre constitue une étude préliminaire de la réponse harmonique de billes de silice déposées sur un substrat de verre. L'étude précédente d'une interface plane air/verre ou eau/verre met en avant la possibilité de mesurer du signal harmonique sur de la silice. Les résultats exposés ici mettent donc en avant l'influence de l'ajout d'une microparticule sphérique dans le trajet du faisceau laser. Pour étudier les modifications engendrée par la présence d'une particule sphérique, on effectue des profils transverses et longitudinaux à travers elle. Ces mesures montrent un effet de la présence de la bille à la fois en linéaire visualisé au moyen des profils au fondamental et à l'harmonique. En fonction de la position du point focal le long de l'axe optique, le signal transverse de la bille exhibe deux profils distincts, l'un en forme de gaussienne et l'autre montre deux pics espacés d'un creux. Si le premier profil peut se rapprocher de mesures de microscopie de fluorescence, le second en revanche met en avant la complexité de la provenance du signal de SHG. Les signaux effectués à la longueur d'onde fondamentale mettent en relief l'importance de prendre en compte des aspects de propagation linéaire.

La provenance du signal de SHG au sein d'une particule de silice déposée, malgré son apparente simplicité, reste un problème discuté dans la littérature. Dans une étude de 2015, Choudhury et collègues étudient la réponse harmonique de micro-piliers de silice [83]. Ceux-ci démontrent une grande sensibilité du signal de SHG avec les propriétés géométriques de taille et d'angle du pilier. Pour expliquer les points chauds trouvés lors des balayages transverses, ils avancent des arguments de propagation de la lumière et de réflexion interne, responsable d'une localisation du champ fondamental et *a fortiori* de l'harmonique. Une étude semblable sur des billes de silice de taille sub-micrométrique explique l'origine du signal de SHG par la présence d'une structure multigrain dans le volume donnant une réponse harmonique d'origine quadripolaire et une réponse surfacique dipolaire [68]. Ces réponses sont ensuite exaltées par des résonances de Mie dans la particule.

La profilométrie SHG sur une microparticule de silice s'inscrit donc dans cette suite d'étude. Afin de comprendre plus profondément le système en question, il serait intéressant de calculer numériquement la réponse harmonique en prenant en compte une description en théorie de Mie pour les éventuelles résonances du faisceau fondamental. Du point de vue expérimental, il serait intéressant de conduire des expériences résolues en polarisation et en longueur d'onde pour pouvoir évaluer l'importance des points chauds du champ fondamental sur la réponse à l'harmonique.

Conclusion de la partie

Cette division de la thèse sur la profilométrie SHG a permis la présentation d'une partie du dispositif expérimental développé au cours de la thèse. Ce montage optique basé sur un microscope inversé permet ainsi de combiner la mesure de la réponse SHG de l'échantillon, de la réflexion du faisceau sonde et une imagerie en lumière non cohérente. Ce dispositif présente l'avantage d'une forte focalisation utilisée ici pour réaliser de la microscopie SHG à laquelle s'ajoutera la nécessité d'une grande ouverture numérique pour le piégeage optique effectué par la suite.

Dans le premier chapitre, ce montage optique a été mis à profit pour réaliser des profils SHG d'interfaces verre/air et verre/eau. On vérifie par la mesure la possibilité de détecter la réponse harmonique d'un diélectrique *a priori* centrosymétrique en volume tel qu'une matrice de verre. L'allure du signal collecté est celle attendue par le modèle macroscopique présenté. Ce dernier décrit une superposition de contributions non cohérentes entre elles provenant de l'interface d'une part, et des milieux alentours d'autre part. Ce modèle permet en outre de bien reconstruire le profil SHG de l'interface air/verre, avec la réponse HRS constante au sein de la lame de verre et le pic correspondant à l'interface. Avec l'expérience sur la variation d'indice optique du milieu liquide, on remarque que le changement de comportement est dû à des aspects de propagation linéaire du faisceau fondamental et de l'harmonique créé. Ce premier modèle pourrait donc être enrichi d'aspects géométriques prenant en compte la propagation de la lumière à travers les différents dioptries.

Dans le second chapitre, on met à profit la connaissance de la réponse harmonique de l'interface plane verre/air ou verre/eau, pour étudier le profil SHG d'une microparticule de silice déposée sur celle-ci. Le but principal de la mesure, étant de savoir s'il est possible d'obtenir de la génération de second harmonique d'un tel objet, est rempli. Les nombreux profils SHG transversaux et longitudinaux montrent que la provenance des modulations du signal harmonique n'est pas évidente. Il semblerait que la détection de la surface de la bille soit prépondérante. La modification de la propagation du laser femtoseconde par la présence de cet objet rend toutefois l'interprétation complexe. De plus, la microparticule comporte une taille intermédiaire et par conséquent se trouve entre plusieurs régimes de description optique. Afin de rendre compte de l'interaction entre la particule et les faisceaux fondamental et harmonique, l'application de la théorie de Mie pourrait être avancée, malgré les approximations faites pour les faisceaux gaussiens fortement focalisés ainsi que l'ajout d'une interface plane sur laquelle la bille repose.

La difficulté d'appréhender l'origine de la réponse ne doit pas éclipser le fait que de la génération de

second harmonique *a priori* interdite par symétrie a bien été mesurée sur une microbille de silice. Cette mesure constitue donc une première étape dans la détection d'une unique particule piégée au delà de toute interface. Ce premier pas sur une bille de silice déposée est avant tout une vérification qu'une telle expérience de sonde SHG couplée à un piège optique peut donc être envisagée. Ces étapes sont en effet nécessaires dans l'élaboration de l'expérience de bulles piégées qui constituent le but final de ce développement technologique.

Par ailleurs, cette expérience de profilométrie d'une bille de silice, encore préliminaire, pourrait se développer selon deux axes. D'une part, tirant avantage de la capacité de la silice à se fonctionnaliser, il pourrait être intéressant d'ajouter sur son pourtour différents composants chimiques tels que les tensioactifs afin de pourvoir se rapprocher d'une réponse attendue pour une bulle. En effet, la fonctionnalisation de microparticules commencent à se développer en optique, comme par exemple afin de réaliser des cavités résonantes et des effets laser [72] ou pour en faire des sondes dans les milieux biologiques [73]. Le second axe de développement pourrait s'attacher à la réponse collective d'un réseau de billes [83, 74]. Des réseaux d'antennes SHG pourraient alors permettre d'exalter le champ harmonique créé dans une direction de l'espace.

Cette expérience de microscopie SHG constitue une première étape prometteuse ouvrant sur de nombreuses possibilités d'évolution. Dans la suite, on s'intéresse à l'une d'entre elle, le piégeage optique combiné à une détection SHG de la particule unique.

Troisième partie

Génération de second harmonique de particules uniques

Introduction

C'est en 1969 par Arthur Ashkin dans les laboratoires Bell que, pour la première fois, fût mis en évidence la possibilité de piéger des objets au moyen de la lumière [84]. Dans l'expérience pionnière, les forces induites par la lumière provenant de deux faisceaux laser contra-propageants permettaient d'attirer des microparticules de silice en solution, pour ensuite les immobiliser dans la zone de plus forte intensité (Fig. 2.17(a)). Quelques années plus tard, Arthur Ashkin et Joseph M. Dziedzic démontrèrent la possibilité d'effectuer un piège optique au moyen d'un seul faisceau très focalisé permettant de maintenir des particules diélectriques stables dans les trois dimensions de l'espace [85]. C'est cette configuration particulière qui est depuis utilisée sous le nom de pince optique.

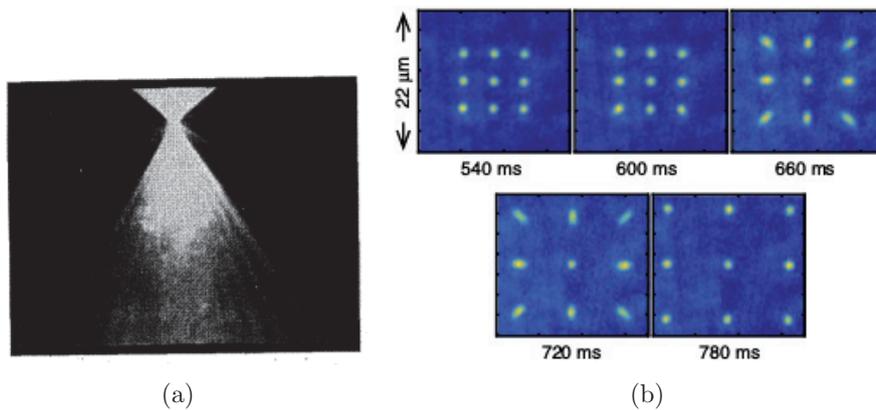


FIGURE 2.17 – Images prises lors de piégeage optique : (a) Photographie de la fluorescence montrant les rayons lumineux permettant le piégeage d'une particule de $10\ \mu\text{m}$ dans l'eau de la publication initiale de A. Ashkin [84]; (b) Visualisation in-situ de déplacements d'atomes uniques via un multi-piège holographique [86].

Si cette découverte a inspiré S. Chu pour le piégeage optique d'atomes neutres, c'est en biologie que son utilisation s'est grandement popularisée suite à la démonstration par A. Ashkin et collègues de la possibilité de piéger des virus et des bactéries [85]. La micromanipulation d'organismes unicellulaires par pince optique, primé au Nobel de Physique de 2018, devient alors un outil supplémentaire dans l'étude du vivant. En outre, leur capacité à exercer des forces de l'ordre de quelques centaines de piconewton, est très largement utilisée dans l'étude des moteurs moléculaires et des propriétés mécaniques de macromolécules [87]. Leur couplage avec des ciseaux optiques et une détection de fluorescence permet aussi de suivre la progression de protéines au sein d'une cellule piégée [88, 89].

L'essor de la manipulation optique n'est cependant pas cantonnée à la biologie. Depuis une vingtaine d'années, la capacité de déplacer et d'organiser la matière de manière non invasive séduit aussi de nombreuses disciplines de la Physique. En parallèle des études théoriques et fondamentales des propriétés de piégeage de la lumière [90], plusieurs axes de recherche se développent autour de cet outil. En matière molle, la micromanipulation par pince optique permet notamment l'étude de colloïdes et le transport dans des canaux microfluidiques [91].

L'absence de contact mécanique lors du piégeage optique permet l'étude d'une particule unique au sein d'un environnement contrôlé [92, 93]. Pour déterminer sa réponse à des excitations mécaniques ou optiques comme pour la détection de sa fluorescence, on peut alors ajouter d'autres faisceaux laser sondes [76]. En outre, cette particule au sein d'un potentiel harmonique peut aussi servir de simulateur comme en physique statistique pour l'étude de phénomènes stochastiques [94]. Depuis l'avènement des modulateurs optiques holographiques, on peut désormais contrôler la phase, l'ellipticité et l'amplitude des faisceaux optiques utilisés pour le piégeage. Une étape supplémentaire est alors franchie dans la manipulation optique. Il est désormais possible de créer des réseaux de puits optiques contrôlables indépendamment permettant l'investigation des interactions entre objets microscopiques piégés [13], l'étude d'échange de moments entre la lumière et la matière [95, 96] jusqu'à l'assemblage d'atomes un à un dans le vide (Fig. 2.17(b)).

De nos jours, le piégeage optique est devenu un outil d'importance dans de nombreux domaines des Sciences pour l'étude et le contrôle d'objets allant de quelques nanomètres à une dizaine de microns [97]. L'étude préliminaire proposée dans cette thèse s'inscrit dans la caractérisation d'un objet piégé par un faisceau sonde ajouté. L'intérêt d'un tel objet réside dans l'étude de celui-ci loin de tout substrat pouvant le perturber. Cette particule piégée peut alors servir d'observateur de son environnement proche. Le couplage d'une détection par un faisceau sonde en parallèle d'un piégeage optique commence à se développer depuis une quinzaine d'années. En biologie, les "Fleezers" combinent dans le même temps, une mesure de force provenant de la pince optique et une détection de fluorescence [89, 98]. Afin de réaliser ces mesures de fluorescence, on ajoute un faisceau laser continu et de faible puissance. Pour procéder à de la fluorescence à deux photons, une plus grande puissance est nécessaire et donc compliquée avec des lasers continus [99]. L'ajout de faisceaux femtosecondes, afin de générer une fluorescence à deux photons plus efficace, n'est toujours pas une technique routinière et poursuit son développement [100, 101]. L'ensemble de ces détections reposent sur la mesure de la réponse résonante d'un composé étudié. La réalisation d'une mesure de génération de second harmonique non résonante sur une particule diélectrique, bien qu'esquissée par Fontes *et al.* [102, 103], n'est pas encore une technique de sonde aboutie.

Dans ce chapitre, on s'intéressera au couplage entre un piège optique contenant une microbille de silice et une détection de second harmonique généré par un faisceau femtoseconde. On commencera par

décrire le principe théorique de la pince optique, et les paramètres influant sur la force de piégeage. Dans un second temps, on exposera le montage optique utilisé afin d'effectuer le piégeage par un faisceau laser dans le proche infrarouge fortement focalisé et la sonde avec le faisceau femtoseconde. Après avoir vérifié que la détection d'une microparticule de silice dans de l'eau est possible *via* la génération de second harmonique, on mettra en place les outils permettant la calibration de la pince optique. Enfin, on exposera les mesures de SHG effectuées sur une microbille de silice piégée ainsi que la modification de l'intensité harmonique lorsque deux billes se trouvent dans le piège optique.

Chapitre 1

Assemblage d'un piégeage optique et d'une détection SHG

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéressera au couplage entre un piège optique d'une particule et une détection de second harmonique généré par un second faisceau sonde. On commencera par décrire le principe théorique de la pince optique, et les paramètres modifiant la force de piégeage. Dans un second temps, on décrira le montage optique utilisé afin d'effectuer le piégeage par un faisceau laser dans le proche infrarouge fortement focalisé et la sonde avec le faisceau femtoseconde. Dans la dernière partie, les mesures de génération de second harmonique montreront un effet du piégeage dans la dynamique des particules en solution et nous exposerons une méthode permettant de corrélérer la présence de ces dernières dans le piège et la mesure de SHG.

1.2 Principe théorique du piégeage optique

Le principe du piégeage optique repose sur l'interaction entre la lumière du laser fortement focalisée et la particule diélectrique [104, 84, 105]. A son contact, la lumière réfractée ou diffusée communique à la particule une impulsion globale. Au vu de la symétrie du système, on se placera pour simplifier en deux dimensions : l'une correspond à la propagation du laser selon z et l'autre une direction transverse selon laquelle on considère le déplacement de la particule x .

La résultante de force provenant du transfert de quantité de mouvement des photons du faisceau à la particule se décompose alors en deux parties (Fig. 1.1) :

- La force de pression de radiation F_s ou force diffusive : Les photons incidents se réfléchissant sur les interfaces entre le milieu environnant et la bille, lui transmettent une quantité de mouvement la poussant dans le sens de propagation du faisceau laser. Cette force dissipative est proportionnelle à l'intensité lumineuse.
- La force de gradient F_g : La réfraction dans la sphère changeant la direction de propagation des photons transmis, entraîne, par conservation du moment cinétique global le mouvement de la particule. Si l'intensité lumineuse est homogène, la résultante est nulle par symétrie sur

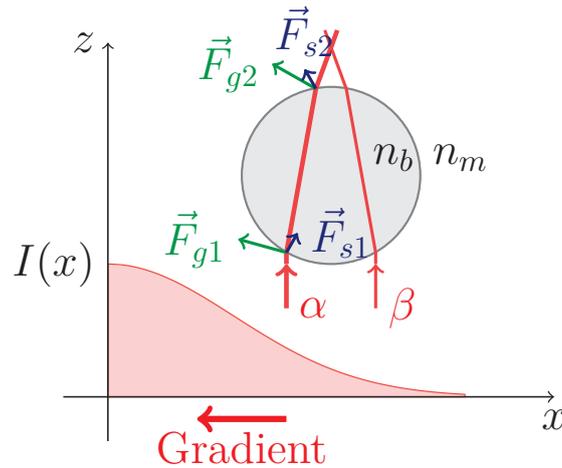


FIGURE 1.1 – Schéma représentant la propagation de deux rayons lumineux de part et d'autre de la bille α et β . Ceux-ci portent une intensité différentes en fonction du profil d'intensité laser $I(x)$. On représente la force de pression de radiation \vec{F}_s et la force de gradient \vec{F}_g pour un seul rayon α , les forces correspondantes pour β se déduisant par symétrie. Reproduction de [84]

les deux côtés de la bille. En revanche, si le faisceau possède un gradient d'intensité (e. g. un faisceau gaussien représenté Fig. 1.1), les parties possédant un fort flux de photons (rayon α) auront une contribution supérieure dans le bilan de quantité de mouvement par rapport aux zones de faibles intensités (rayon β). Ainsi, il en résulte un déplacement de la particule vers les régions du faisceau les plus intenses.

La particule ressent alors, de la part du faisceau, deux composantes dont l'une F_g , nécessaire au piégeage, tend à ramener la particule vers les zones de plus fortes intensités, alors que l'autre F_s , déstabilisatrice, cherche à l'éjecter hors du faisceau selon la direction de propagation de celui-ci. Pour avoir un piège optique stable, il s'agit donc de faire en sorte que la force de gradient soit supérieure à la force diffusive. Leurs amplitudes dépendent de paramètres tels que la différence d'indice optique entre la particule n_b et le milieu n_m dans lequel elle se trouve, le diamètre focal du faisceau w_0 et l'intensité incidente I_0 .

Pour modéliser l'effet de la lumière sur la particule, on peut alors s'appuyer sur deux modèles correspondant à deux cas limites distincts. Le premier, le modèle de Rayleigh s'intéresse à l'interaction lumière matière pour une particule polarisable très petite devant la longueur d'onde du laser. De l'autre, pour des particules massives, on peut s'appuyer sur l'approximation d'optique géométrique utilisant les rayons lumineux. Dans cette thèse, on s'intéresse à des microparticules de silice (le rayon $a \sim 1 \mu\text{m}$), ayant donc une taille intermédiaire par rapport aux longueurs d'onde optique utilisées. Cependant, la description des deux modèles limites s'appuyant sur des approximations distinctes, permet de comprendre le mode d'action des forces optiques mises en jeu.

1.2.1 Présentation des modèles limites

Approximation de Rayleigh ($a \ll \lambda$) :

Dans le cas où la particule est petite devant la longueur d'onde du laser utilisé pour le piégeage, on peut appliquer l'approximation dipolaire. Cette particule se polarise sous l'effet du champ électrique. Le petit dipôle induit $\vec{\mu}$ rayonne ensuite à la même longueur d'onde que le champ incident, dans toutes les directions de l'espace.

Les photons incidents possèdent une direction bien définie selon un vecteur d'onde \vec{k}_i alors que les photons diffusés par la particule possèdent eux une direction aléatoire (avec \vec{k}_d dans toutes les directions de l'espace). La particule subit alors le recul dû au transfert de moment entre les photons incidents $\hbar\vec{k}_i$ et les photons diffusés $\hbar\vec{k}_d$. En moyenne, on aboutit à une résultante de force $\vec{F}_s \propto \langle \hbar\vec{k}_i \rangle - \langle \hbar\vec{k}_d \rangle \propto N\hbar\vec{k}_i$, avec la moyenne sur le vecteur de direction aléatoire nulle, et la première proportionnelle au nombre N de photons, donc l'intensité. En écrivant l'ensemble des facteurs, la force de pression de radiation provenant de la diffusion Rayleigh est donnée par [106, 107] :

$$F_s = \frac{n_m I_0}{c} \underbrace{\frac{128\pi^5 a^6}{3\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2}_{\sigma} = \sigma \frac{n_m I_0}{c} \quad \text{Avec : } m = \frac{n_b}{n_m} \quad (1.1)$$

Avec n_b l'indice optique de la bille et n_m celui du milieu dans lequel elle se trouve. On note σ la section efficace de collision des photons, donnant la capacité du système à ressentir cette force. On remarque notamment la dépendance en $1/\lambda^4$ caractéristique de la diffusion Rayleigh.

De plus, le dipôle induit $\vec{\mu}$ situé dans le champ électrique \vec{E} du laser tend à minimiser son énergie potentielle $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\alpha E^2$ ($\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ aligné sur le champ exciteur, α la polarisabilité du dipôle). Le dipôle se déplace alors pour aller vers les zones ayant des amplitudes de champ les plus grandes. La force dérivant de ce potentiel $\vec{F}_g = -\vec{\nabla}U \propto \vec{\nabla}E^2 \propto \vec{\nabla}I_0$, est donc la force de gradient :

$$\vec{F}_g = -\frac{n_m^3 a^3}{2} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \vec{\nabla}I_0 \quad (1.2)$$

Dans ces deux formules mathématiques, on lit distinctement la dépendance avec l'intensité du faisceau lumineux en gradient ∇I_0 pour la force de piégeage et proportionnelle à I_0 pour la force diffusive.

Ces équations prévoient aussi une dépendance avec la taille de la particule. Celle-ci se retrouve en a^6 , pour la force de pression de radiation et en a^3 pour la force de gradient. Ainsi, plus la particule est grosse, plus elle subit la pression de radiation qui tend à la faire sortir du piège. La force de gradient la ramenant vers le centre du piège au contraire évolue plus lentement avec le rayon.

En outre, on note un effet drastique de l'indice optique pour la force de gradient : si le rapport m est plus petit que 1 *i.e.* si la particule a un indice optique inférieur à celui du milieu environnant, alors la force de gradient n'est plus attractive mais répulsive, la particule est éjectée des lieux de plus fortes intensités. Pour la force de diffusion, plus m sera grand plus celle-ci sera forte et augmentera plus vite que la force de piégeage, ce qui aura pour conséquence de déstabiliser le piège.

Ainsi, pour piéger des particules ayant un indice tel que $n_b < n_m$, on utilise un faisceau en anneau, dit "donut", ayant une zone sombre au centre et une couronne lumineuse autour. Le piège optique constitué est alors répulsif, les zones de fortes intensités agissant comme les murs d'une boîte. C'est en effet, l'une des difficultés inhérentes au piégeage de bulles de savon ayant un indice optique interne égale à celui de l'air dans un milieu aqueux [15]. Dans les travaux de la thèse, la première étape est de constituer un piège optique pour des particules de taille micrométrique. On choisit alors une configuration plus simple avec des particules de silice $n_b = 1.45$ ($m = 1.09$).

Le calcul des forces sous cette approximation de petites particules est bien vérifié lorsque le rayon est d'un ordre de grandeur en dessous de la longueur d'onde du faisceau de piégeage. En revanche, la section efficace calculée dans l'approximation dipolaire devient fautive pour des particules dont le rayon excède 200 nm pour une lumière visible [108, 107].

Bien que n'étant pas soumis à cette approximation de petite taille de particule dans le cas d'une bille micrométrique, son modèle à l'avantage de proposer des équations donnant directement la force de gradient et la pression de radiation qu'exerce la lumière sur la particule. Ces dépendances avec l'intensité et l'indice optique restent néanmoins acceptables lorsque l'on s'éloigne de manière modérée du régime de Rayleigh.

Régime de l'optique géométrique ($a \gg \lambda$) :

Dans le second cas limite, pour des particules grandes devant la longueur d'onde utilisée, les composantes des forces peuvent être dérivées d'un bilan de quantité de mouvement via le tracé de rayons lumineux. On modélise le faisceau laser incident par une collection de rayons lumineux incohérents entre eux portant une portion de la puissance lumineuse totale du faisceau et une direction. On ignore alors tout phénomène d'interférence et de diffraction. Dans un milieu homogène et isotrope, ces rayons se propagent en ligne droite jusqu'à leur rencontre avec un dioptré. Ils interagissent avec la sphère diélectrique transparente, via les lois de la réfraction et de la réflexion de Snell-Descartes (Fig. 1.2). La déviation de ces rayons entraînent un changement d'impulsion, poussant la particule de la quantité opposée.

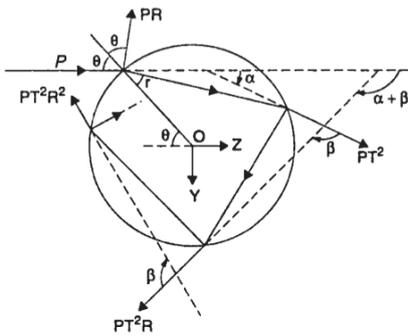


FIGURE 1.2 – Schéma issu de la publication de A. Ashkin [84], donnant le principe de calcul des forces optiques, pour un rayon horizontal arrivant sur la bille par la gauche. R et T correspondent aux coefficients de réflexion et transmission en énergie, et P la puissance du rayon.

On considère un rayon lumineux de puissance associée $d\mathcal{P}$. Afin de déterminer la force infinitésimale dF résultant de l'interaction entre ce pinceau lumineux et la bille, on effectue un bilan de quantité

de mouvement.

$$\delta\vec{F} = \frac{\partial\vec{p}}{\partial t} \quad \text{avec : } \vec{p} = \frac{n}{c}\mathcal{E}\hat{u} \quad (1.3)$$

avec \vec{p} la quantité de mouvement portée par un rayon lumineux pouvant s'écrire en fonction de l'énergie lumineuse \mathcal{E} , avec \hat{u} la direction du rayon, et n l'indice optique dans lequel il se propage. On reconnaît dans l'expression de la force (Eq. 1.3), la puissance lumineuse associée au rayon : $d\mathcal{P} = \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial t}$. Pour avoir la force appliquée à la bille, il convient alors de faire le bilan des différents changements de direction du rayon au cours de sa propagation dans la bille et le milieu environnant.

On calcule les composantes de cette force issue de la déviation du rayon arrivant en incidence θ_i sur la particule et réfracté selon θ_r . Les projections selon la direction du rayon donne alors une force F_s et selon la direction perpendiculaire F_g [84].

$$\begin{cases} dF_s = \frac{n_m d\mathcal{P}}{c} \left[1 + R \cos(2\theta_i) - T^2 \frac{\cos(2\theta_i - 2\theta_r) + R \cos(2\theta_i)}{1 + R^2 + 2R \cos(2\theta_r)} \right] \\ dF_g = \frac{n_m d\mathcal{P}}{c} \left[R \sin(2\theta_i) - T^2 \frac{\sin(2\theta_i - 2\theta_r) + R \sin(2\theta_i)}{1 + R^2 + 2R \cos(2\theta_r)} \right] \end{cases} \quad (1.4)$$

Pour avoir la force globale qu'exerce le faisceau lumineux sur la bille, il suffit alors d'intégrer ces deux composantes sur l'ensemble des rayons lumineux qui le composent en tenant en compte la dépendance $d\mathcal{P}$ avec le profil d'intensité du laser. En effet, dans le cas où le profil est homogène, le bilan de la force de gradient dF_g est nul sur l'ensemble de la bille, chaque pinceau lumineux de part et d'autre du centre de la bille renvoie une impulsion opposée. Seule la force de pression de radiation se fait sentir et pousse alors la bille en avant. Au contraire, lorsque le faisceau possède un gradient d'intensité, chaque rayon n'a plus la même importance : ce déséquilibre entraîne une force de rappel vers les plus fortes intensités.

La différence majeure de ce régime par rapport au régime de Rayleigh est l'indépendance des composantes de forces par rapport à la taille de la particule. Ici, la force de piégeage est meilleure pour une taille de faisceau w_0 comparable à la taille de la particule à piéger. L'approximation d'optique géométrique devient valable à partir du moment où le rayon de la particule est tel que $a > 5m\lambda/\pi$ [107]. Cependant, cette approximation reste tout de même valide pour des microparticules dans le domaine optique visible et notamment facile à mettre en œuvre numériquement pour étudier l'influence de différents paramètres sur la force de piégeage.

Dans notre cas, la particule étudiée est une bille de silice d'indice optique $n_b = 1.45$ d'un micron de diamètre. Celle-ci se situe donc entre les deux régimes présentés. Dans ce cas, il est nécessaire de passer à la théorie générale décrivant l'interaction entre la particule et le champ de manière plus globale, la théorie de Mie. Cependant, ces calculs sont beaucoup plus complexes : décrire un champ gaussien dans la base sphérique adaptée à la géométrie de la bille n'est pas aisé et repose sur de nombreuses approximations. Dans cette partie, on se contente donc d'énoncer des propriétés générales valables pour différents systèmes microscopiques.

1.2.2 Étude des paramètres influençant le piégeage

Dans cette partie, on utilisera le modèle des rayons lumineux plus facile à implémenter numériquement et restant valable pour des particules de tailles micrométriques. On commence par réécrire les formules donnant la force de piégeage totale analytiquement pour en discuter les principales caractéristiques. Ensuite, cette force sera codée pour être évaluée numériquement en fonction des paramètres comme l'intensité I_0 , la focalisation w_0 et l'indice optique.

Développement limité et piège harmonique :

Lorsque la particule se trouvant dans la pince optique, se décale d'une quantité x par rapport au point le plus lumineux, celle-ci est alors soumise à une force de rappel provenant de la force de gradient. On écrit tout d'abord la force totale correspondant à la somme des contributions (Eq. 1.4) de l'ensemble des rayons lumineux composant le faisceau. Le profil d'intensité du faisceau choisi est gaussien centré en $x = 0$ de puissance maximale \mathcal{P}_0 et de taille transverse w .

$$F_g = \frac{n_m}{c} \int_{\theta_i = -\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} dF_g(\theta_i) d\theta_i \quad (1.5)$$

$$\text{Et : } d\mathcal{P}(u) = \mathcal{P}_0 e^{-u^2/w^2} \quad (1.6)$$

La position d'un rayon lumineux sur la particule est donné par $u = x + a \sin(\theta_i)$ pour une incidence θ_i sur la bille, pouvant aller de l'incidence normale à l'incidence rasante. On peut désormais effectuer un développement limité de la force à l'ordre 1 par rapport à la position d'équilibre $x = 0$. Afin de simplifier les écritures, on note $f(\theta_i)$ le facteur géométrique de la force de gradient de l'équation 1.4, qui ne dépend pas de la puissance lumineuse.

$$\text{D.L.}_1[F_g](0) = \text{D.L.}_1 \left[\frac{n_m}{c} \int_{\theta = -\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \mathcal{P}_0 e^{-(x+a \sin(\theta))^2/w^2} f(\theta) d\theta \right] (x \sim 0) \quad (1.7)$$

$$= \frac{n_m \mathcal{P}_0}{c} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \left(1 - \frac{(x + a \sin \theta)^2}{w^2} \right) f(\theta) d\theta \quad (1.8)$$

$$= -\frac{n_m \mathcal{P}_0}{w^2 c} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} 2xa \sin \theta f(\theta) d\theta \quad (1.9)$$

$$= -\frac{2n_m a \mathcal{P}_0}{w^2 c} x \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta f(\theta) d\theta = -k_{\text{eff}} x \quad (1.10)$$

Le piège optique peut alors se voir comme un potentiel harmonique auquel on associe une raideur k_{eff} . Pour un petit déplacement transverse x du centre de la bille par rapport à la position d'équilibre du piège à savoir le centre du faisceau, on peut écrire la force de gradient sous la forme : $F_g = -k_{\text{eff}} x$. Il s'agit bien d'une force de rappel, avec une constante de raideur proportionnelle au gradient de la puissance du faisceau $\nabla \mathcal{P} \sim \frac{\mathcal{P}_0}{w}$ et dépendant des indices optiques des milieux traversés.

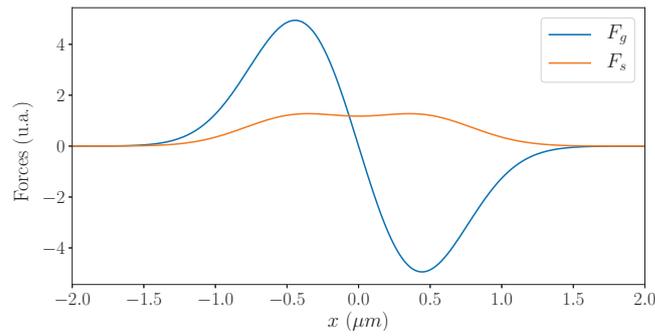
Piégeage transverse et longitudinal :

Pour visualiser l'influence des paramètres, on calcule numériquement la force de gradient pour tout

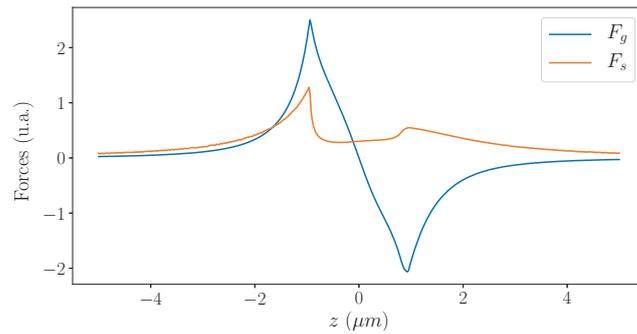
déplacement de la particule. Au vu de la symétrie cylindrique du problème, on se contente d'évaluer les forces dans une coupe 2D (x, z) selon un diamètre de la bille. De plus, on suppose le faisceau gaussien centré en 0, chacun des rayons lumineux correspondants possèdent un poids dépendant de leur position par rapport à la répartition gaussienne de l'intensité. On choisit arbitrairement un faisceau laser ayant une polarisation dans le plan (x, z) afin de calculer les coefficients de Fresnel correspondants.

On calcule de deux manières les deux résultantes des forces [84] :

- Dans la direction transverse x à la propagation et proche du point focal (région entre $-z_R$ et $+z_R$), les plans d'onde du faisceau piègeur sont perpendiculaires à la propagation, on peut donc supposer que le faisceau est décomposable en rayons lumineux parallèles entre eux. L'incrément de l'incidence sur la surface de la bille dépend seulement de leur position.
- Dans la direction longitudinale, pour une bille sur l'axe z de propagation du faisceau, les rayons lumineux sont focalisés en $z = 0$ et possèdent une divergence dont l'angle maximal est pris à $\theta_{\max} = \frac{\lambda}{\pi w_0}$ pour le faisceau gaussien de piégeage.



(a)



(b)

FIGURE 1.3 – Forces de piégeage et de pression de radiation calculées numériquement avec le modèle de l'optique géométrique [84] : (a) Forces dans la direction transverse ; (b) Forces dans la direction longitudinale. L'abscisse représente le décalage entre la particule ($a = 0.5 \mu\text{m}$) et le centre du faisceau (waist $w_0 = 0.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 975 \text{ nm}$).

Tout d'abord, on peut noter que la force de diffusion est toujours positive et à tendance à pousser

la bille hors de la position d'équilibre en 0. La force de gradient affiche bien une variation quasi linéaire proche de 0 pour les deux directions transverse et longitudinale, conforme à l'équation 1.10. Par exemple, lorsque la bille se décale vers les valeurs négatives, la force de gradient est positive en opposition : Elle ramène donc la bille vers le centre du piège. Pour évaluer la raideur du piège que ressent la bille, on peut examiner la pente en 0 de la courbe donnant la force de piégeage. On remarque que la pente de la force de gradient transversale est plus forte que la pente de la force longitudinale. En effet, on a un piège plus resserré dans le plan en (x, y) que dans le sens de la propagation z , étant donnée la forme du faisceau gaussien ayant un gradient transverse de $\nabla I \sim \frac{I_0}{w_0}$ différent du gradient longitudinal de $\nabla I \sim \frac{I_0}{z_R}$.

Dans un second temps, on observe que les deux directions de déplacement de la bille en x ou en z , font apparaître les mêmes évolutions sur les forces de piégeage et de pression de radiation. Dans le cas d'un déplacement transversal (Fig. 1.3(a)), les forces sont symétriques ou antisymétriques par rapport à la position centrale du faisceau. Dans le cas de mouvement longitudinal, les forces sont exacerbées lorsque la bille se trouve en dessous du point focal par rapport à lorsque celle-ci se trouve au dessus. Cette absence de symétrie alors que le profil d'intensité du laser l'est, provient de l'effet lentille de la bille. En effet, lorsque la bille se trouve en dessous du point focal, les rayons lumineux sont alors convergents. La réfraction dans le milieu plus réfringent de la bille amplifie alors cette convergence. La déviation angulaire des rayons émergents est alors plus grande, et les forces s'en trouvent renforcées. Lorsque la bille est au dessus du point focal en revanche, les rayons lumineux sont divergents, l'effet de focalisation de la bille est donc antagoniste et diminue leur déviation à l'émergence. La force est donc plus faible. A noter, l'aspect brutal des variations n'est pas physique, celui-ci dépend du nombre de rayons considérés dans la simulation.

Pour avoir un piégeage effectif, il convient d'avoir l'amplitude de la force de piégeage supérieure à celle de la force de pression de radiation. Ceci est globalement le cas en dehors d'une faible zone au niveau du point focal, l'intensité étant très importante et la force de gradient s'annulant. La particule peut donc être poussée légèrement par la force de pression de radiation, avant d'être rattrapée par la force de rappel. En pratique, on a bien le zéro du potentiel harmonique se situant légèrement plus haut que la tâche focale.

Évolution du piège longitudinal en fonction des paramètres laser :

On s'attache maintenant à étudier le piège transverse en fonction des paramètres du faisceau de piégeage tels que son intensité et sa taille.

Tout d'abord, on discute le rôle de l'intensité du laser (Fig. 1.4). On remarque que pour une taille de faisceau donnée, plus l'intensité est importante plus l'amplitude de la pression de radiation est grande. La présence d'un petit creux au centre du profil de la force de pression de radiation provient de la valeur des coefficients de Fresnel. En effet, en incidence quasi normale, le coefficient de transmission est plus important par rapport au coefficient de réflexion. La poussée des photons se réfléchissant est donc moindre, d'où la diminution de la force de pression de radiation. Cependant, la force de gradient est elle aussi affectée : Plus la puissance du faisceau est importante, plus la dérivée en 0 est grande, donc plus la raideur de la force de rappel effective est grande. On remarque de plus, que malgré

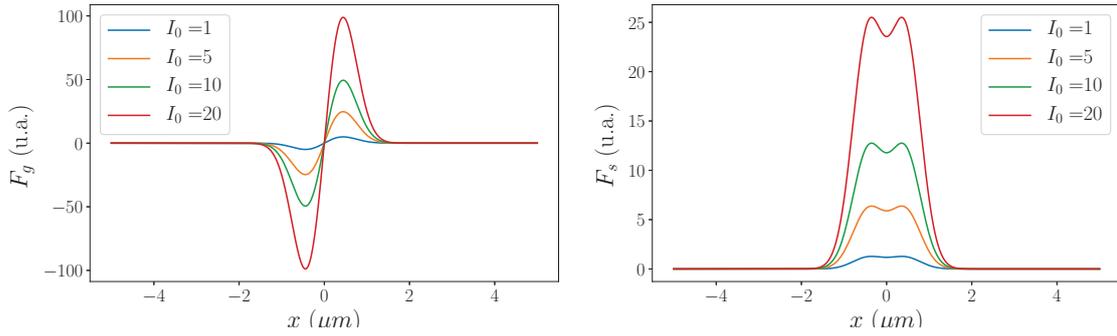


FIGURE 1.4 – Forces de piégeage et de pression de radiation calculées numériquement en fonction de la puissance du faisceau de longueur d'onde $\lambda = 975 \text{ nm}$, pour un waist fixé à $w_0 = 0.5 \mu\text{m}$ et une bille de $a = 0.5 \mu\text{m}$.

l'augmentation de la force de pression de radiation, la force de piégeage lui reste supérieure. On a donc toujours un potentiel attractif en $x = 0$ pour la bille dans le plan transverse, mais la position du piège dans la direction de propagation en z peut être modifiée.

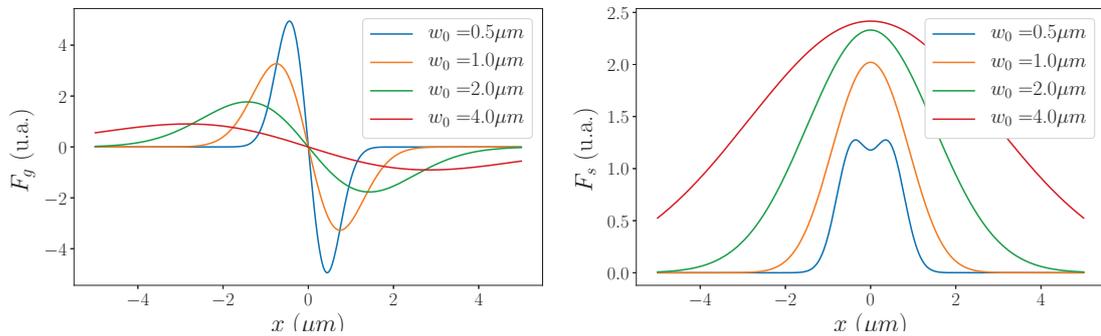


FIGURE 1.5 – Forces de piégeage et de pression de radiation calculées numériquement en fonction de la focalisation du faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 975 \text{ nm}$, pour une intensité fixe $I_0 = 5$ sur une bille $a = 0.5 \mu\text{m}$.

Pour ce qui est du second paramètre, à savoir la taille du faisceau dans le milieu (Fig. 1.5), celle-ci n'est pas aussi aisément modulable expérimentalement et dépend drastiquement de l'objectif de microscope choisi. Sur les graphes simulés, on remarque que le waist w_0 constitue un choix d'importance. En effet, plus celui-ci est grand, plus la force de pression de radiation est forte et moins la profondeur du piège est importante. Par exemple, pour un waist de $w_0 = 4 \mu\text{m}$, la force de pression de radiation devient supérieure à l'amplitude de la force de piégeage : la particule n'est plus retenue par le gradient d'intensité et est donc expulsée. Pour résumer, plus le waist est grand, moins la particule est susceptible d'être piégée. Pour avoir un piégeage efficace, il est donc crucial d'avoir une forte focalisation, ce qui est réalisé avec le choix d'un objectif $\times 100$ dans cette thèse.

Influence de la particule sur son piégeage :

Cependant, l'efficacité du piégeage n'est pas seulement une question de faisceau laser, la particule piégée joue elle-aussi un rôle important. On étudie donc dans un second temps, l'effet des paramètres inhérents à la particule comme son indice de réfraction et son rayon.

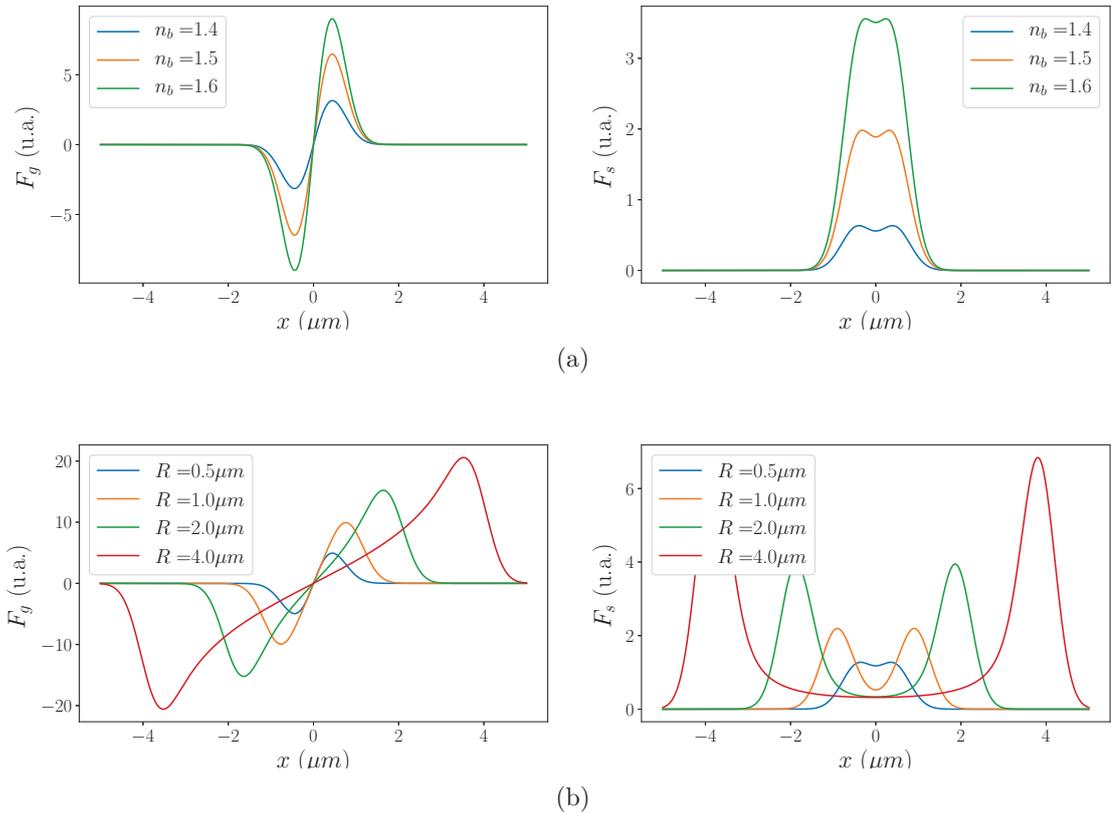


FIGURE 1.6 – Graphes représentant les forces de piégeage et de pression de radiation calculées numériquement ($w_0 = 0.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 975 \text{ nm}$) : (a) En fonction de l'indice de la particule à $a = 0.5 \mu\text{m}$ fixé ; (b) En fonction de son rayon à $n = 1.45$ fixé.

L'indice de la particule est un paramètre crucial pour la stabilité du piège optique. On ne peut donc pas facilement interchanger des particules dans une même expérience. Augmenter l'indice optique de la particule change le piège de deux façons (Fig. 1.6(a)) : il est plus raide, comme le dénote la pente des courbes de force de gradient, et la pression de radiation plus grande. En effet, la déviation des rayons lumineux est amplifiée à la traversée d'une particule faite d'un milieu plus réfringent. Ainsi, une particule ayant un fort indice peut se trouver plus facilement accélérée par la pente du piège et en être expulsée par la suite. Pour avoir un piège stable, il convient donc d'ajuster l'intensité du faisceau de piégeage en conséquence.

La modification du rayon de la particule change aussi le piégeage par deux aspects : Dans un premier temps, on note un aplatissement de la force de rappel avec une pente qui diminue en fonction de

l'augmentation de la taille. L'effet sur la force de pression de radiation provient essentiellement de la courbure de la bille. En effet, plus la particule est grosse, plus le creux dans la force s'accroît. Ceci provient de la zone dans laquelle on peut considérer qu'étant donnée la courbure de la bille, on se trouve toujours dans une incidence quasi-normale avec un coefficient de réflexion faible. Enfin, comme l'usage des pinces optiques pour des études de particules biologiques de taille micrométrique le démontre, il est plus facile de piéger des objets ayant des grandes tailles. En effet, malgré l'aplatissement de la courbe de force de piégeage, la pression de radiation ressentie est moins forte, et, en bord de piège, la force de gradient reste suffisamment importante pour empêcher la particule de s'échapper.

1.3 Dispositif expérimental de pince optique

Le montage expérimental réalisé afin de permettre la détection de second harmonique sur une microbille diélectrique piégée repose sur le principe du microscope inversé décrit dans les chapitres précédents (2,??).

Le dispositif expérimental de la pince optique se compose donc de plusieurs parties dont la plupart exposées précédemment ne seront pas rappelées ici (Fig. 1.7). Pour résumer, on dispose donc d'un laser femtoseconde mis en forme par un télescope dont la puissance moyenne sera fixée à $P_L \sim 20$ mW (partie rouge) focalisé par un objectif à grande ouverture numérique conduisant à une tâche focale de $1 \mu\text{m}$ au niveau de l'échantillon. Celui-ci est haché optiquement afin d'effectuer une détection synchrone de la génération de second harmonique. La chaîne de détection (en bleu) se compose comme précédemment, d'un photomultiplicateur et d'un spectromètre sélectionnant une bande spectrale autour de 400 nm . Une caméra CCD doublée d'un éclairage continu rouge permet de faire l'image des particules de SiO_2 immergées dans de l'eau (en vert). Les intensités mesurées expérimentalement étant un ordre de grandeur plus faibles que celles exposées en profilométrie, l'ensemble de ce montage est entouré d'un capotage permettant de minimiser le bruit lumineux détecté.

A ce montage précédemment décrit, on ajoute un faisceau de piégeage dans le proche infrarouge et une détection par photodiode à cadrans. Celle-ci est montée dans l'alignement du faisceau de piégeage grâce à un système de cage¹. La partie verticale de la pince optique est très sensible aux vibrations. Afin de les atténuer, un second pilier vertical a été ajouté pour stabiliser le système.

1.3.1 Faisceaux laser et piégeage

Deux sources laser différentes sont associées dans ce montage : pour le piégeage, un laser infrarouge continu, et pour la génération de second harmonique le laser impulsionnel à 800 nm , tous deux possédant des longueurs d'onde non absorbées dans les milieux d'intérêt (eau et verre). Ces deux faisceaux sont mis en forme sur deux bras différents puis combinés au moyen d'un miroir dichroïque²,

1. Basé sur Optical Trapping Kit, Thorlabs.

2. DMSPP805R, Thorlabs.

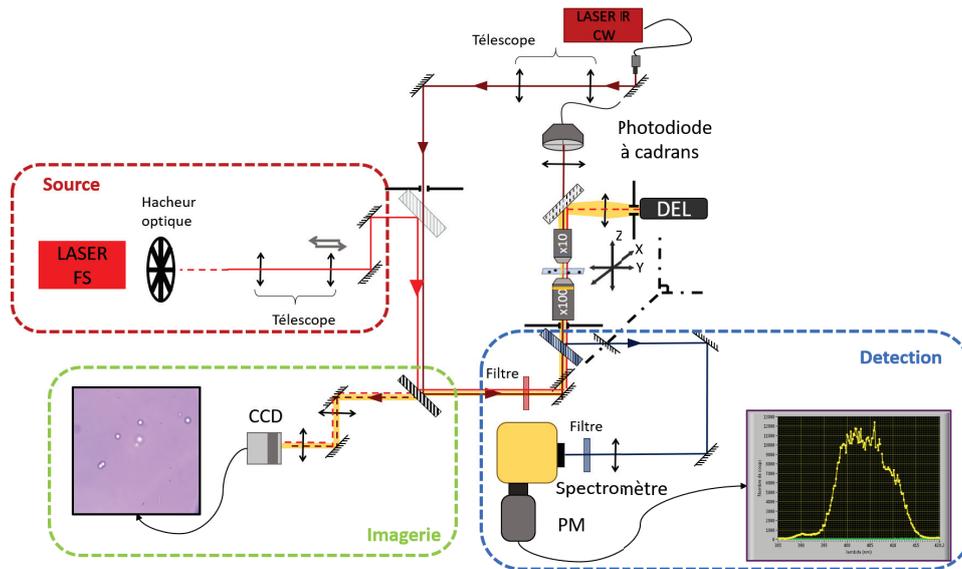


FIGURE 1.7 – Schéma optique global de la pince optique. Les miroirs dichroïques sont représentés par des rectangles hachurés.

pour être ensuite injectés dans le même objectif $\times 100$. Cette forte focalisation a deux buts : le premier est de créer un profil d'intensité exhibant un fort gradient pour obtenir une force de piégeage supérieure à la pression de radiation, et le second, permettant d'atteindre une intensité suffisamment forte pour la génération de second harmonique.

Le faisceau de piégeage ajouté au microscope inversé, est fourni par une diode laser³ fibrée prodiguant un mode fondamental gaussien collimaté à 975 nm, dont la puissance peut aller jusqu'à 150 mW en bout de fibre optique. A la sortie de la fibre, le faisceau est agrandi par un télescope de grandissement 3 permettant d'avoir un faisceau dont le diamètre remplit la pupille d'entrée de l'objectif de microscope. En effet, les spécifications attendues de l'objectif $\times 100$ à savoir $N.A. = 1.23$, $w_0 = 0.5 \mu\text{m}$ et d'une distance de travail $W.D. = 230 \mu\text{m}$, sont données pour un faisceau collimaté d'un diamètre de 5 mm en entrée d'objectif. Cet objectif produit une focalisation suffisamment forte pour garantir un piégeage optique [84].

Les deux faisceaux sont envoyés dans l'objectif de microscope pour être focalisés sur l'échantillon. Afin de garantir un bon recouvrement des faisceaux, l'infrarouge permettant le positionnement de la particule et le faisceau impulsionnel la sonde SHG, on utilise encore une fois la réflexion des faisceaux sur une lamelle de microscope. La superposition des images de ces deux points focaux au niveau de la caméra CCD permet un alignement dans le plan transverse (x, y) . Ne faisant l'image que d'un plan, cette méthode ne permet pas de réaliser la superposition des points focaux selon l'axe de propagation. De plus, l'objectif Plan Fluor $\times 100$, n'est pas un objectif achromat : il engendre donc des aberrations chromatiques longitudinales *i.e.* deux positions différentes pour les points focaux des deux lasers uti-

3. Laser Diode Controller 1A LDC 210C + Thermoelectric Temperature Controller TED 200C, Thorlabs

lisés dont la longueur d'onde diffère.

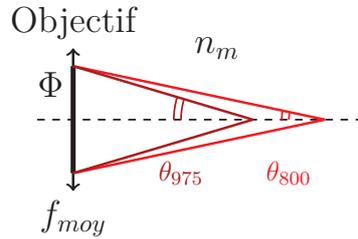


FIGURE 1.8 – Schéma représentant l'effet de la dispersion en sortie d'objectif. Φ représente le diamètre de la pupille de sortie et f_{moy} la focale effective.

La différence d'indices optiques entre l'infrarouge à $\lambda = 975$ nm et le rouge à $\lambda = 800$ nm pour des milieux à dispersion normale comme la silice ou l'eau, est certes faible, mais non négligeable. En effet, le laser infrarouge focalisera légèrement plus loin que le laser femtoseconde. En prenant en compte la différence de dispersion dans l'eau de $\Delta n = 0.002$, pour une même pupille de sortie de diamètre Φ et une ouverture numérique identique $N.A.$ (Fig. 1.8), on évalue l'erreur relative entre les deux points focaux comme suit :

$$N.A. = n_e(\lambda_i) \sin \theta_i \quad \text{et} \quad \tan \theta_i = \frac{\Phi}{2f_i} \quad (1.11)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta f}{f_{moy}} = \left(\frac{\tan \theta_{975}}{\tan \theta_{800}} - 1 \right) = 1\% \quad (1.12)$$

Si l'on prend comme distance moyenne de focalisation $f_{moy} = W.D.$, la distance de travail de l'objectif, on aboutit à une différence $\Delta f = 2.3$ μm , ce qui par rapport à une taille de particule d'un micron, devient substantiel. La distance de travail n'est cependant pas rigoureusement égale à la focale effective d'un objectif de microscope.

Afin d'évaluer cette différence de focalisation, on effectue la mesure de la taille du faisceau $w(z)$ pour les deux lasers simultanément (cf. 1.3.1). On utilise pour cela en sortie de condenseur $\times 10$ un miroir dichroïque qui sépare le faisceau femtoseconde allant sur une photodiode dans le bras horizontal et faisceau infrarouge recueilli en transmission par la photodiode à cadrans. Pour chaque hauteur z de la lame de rasoir, on effectue une coupe des deux faisceaux en x . Chaque coupe est ensuite ajustée par le profil de la fonction erreur permettant d'obtenir $w(z)$ (Fig. 1.9). Le waist w_0 ainsi que sa position z_0 sont enfin déterminés en effectuant l'ajustement des courbes par $w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z-z_0}{z_R} \right)^2}$. Cependant, le profil des faisceaux laser n'est pas symétrique par rapport au point focal. L'ajustement n'est donc pas optimum mais permet de mettre en évidence la dispersion chromatique.

Cette mesure met bien en avant le décalage entre les deux positions des minima de $\Delta z \sim 5$ μm . En revanche, on remarque que le waist de chacun des faisceaux est sensiblement le même, donnant un diamètre d'1 micron environ. Cette mesure est réalisée dans l'air et peut-être un peu différente lorsque l'on se placera dans l'eau pour le piégeage.

Pour pallier ce défaut, on choisit d'allonger la distance de focalisation du faisceau femtoseconde en rajoutant une platine de déplacement sur l'une des lentilles du télescope. En modifiant la divergence du faisceau en entrée d'objectif, on translate alors son point focal le long de l'axe optique. En effet, pour un faisceau gaussien, la distance z_0 à laquelle focalise le laser après une lentille de focale f est

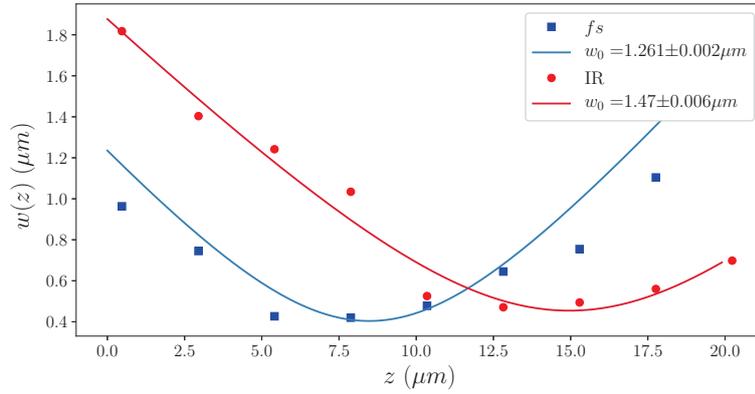


FIGURE 1.9 – Mesures conjointes de la taille des faisceaux de piégeage (en bleu) et de sonde (en rouge) par la méthode de la lame de rasoir.

donnée par :

$$z_0 = \frac{f}{1 + \left(\frac{f}{z_R}\right)^2} \quad (1.13)$$

avec z_R la longueur de Rayleigh. Pour un faisceau arrivant sur la lentille collimaté *i.e.* $z_R \rightarrow \infty$, le laser focalise à sa distance focale ($z_0 = f$). Cependant, lorsque celui-ci arrive légèrement convergent, z_R du même ordre de grandeur que f , le lieu où celui-ci est focalisé, est plus proche ($z_0 < f$). On peut alors par cette méthode décaler légèrement le point focal [109].

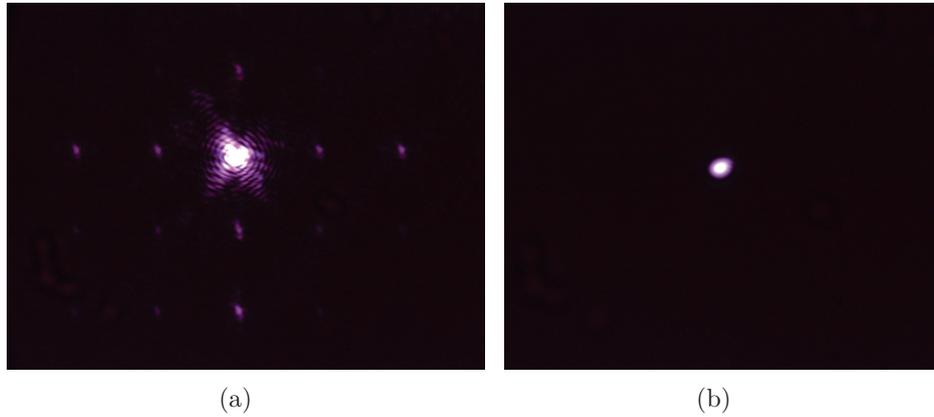


FIGURE 1.10 – Images prises à la caméra de la réflexion des faisceaux sur la lamelle de verre : (a) du faisceau femtoseconde : (b) du faisceau infrarouge. Les tâches répétées correspondent à des réflexions dans le miroir dichroïque de sélection des photons harmoniques. Elles sont présentes sur les deux faisceaux mais moins distinguables sur le faisceau infrarouge.

Pour pouvoir régler le changement de la distance entre les deux lentilles, on commence par évaluer celle-ci au moyen de l'image des points focaux à l'imagerie CCD (Fig. 1.10). En bougeant la platine de translation sur laquelle est déposée une lamelle de verre, on effectue la mise au point de la réflexion

des deux faisceaux, l'un après l'autre. On mesure préalablement le décalage entre la focalisation sur la lame de verre pour le laser impulsif et pour le laser de piégeage à l'aide de la jauge en z : $\Delta z = 5 \mu\text{m}$. Cette distance est du même ordre de grandeur que celle obtenue par la mesure des deux faisceaux. On place alors la lamelle de verre au niveau du point focal du faisceau IR et on modifie la distance entre les deux lentilles du télescope, jusqu'à ce que l'on obtienne la focalisation dans le même plan.

Cependant, la visualisation de la mise au point des deux faisceaux est réalisée à l'œil, et est susceptible d'être entachée d'erreur. De plus, en changeant la divergence du faisceau au niveau de l'entrée de l'objectif, on modifie la taille du waist w_0 en sortie. Il y a aussi une possibilité de diaphragmer le faisceau et ainsi perdre en intensité sur le faisceau femtoseconde. On pourra par la suite réajuster la translation de la lentille du télescope au moyen de la visualisation directe d'une bille piégée.

1.3.2 Échantillon et éclairage

Les particules utilisées pour le piégeage optique sont des particules de SiO_2 ayant pour diamètre $2a = 1.0 \pm 0.04 \mu\text{m}$ fournies par *Sigma-Aldrich*. La solution commerciale étant trop concentrée, on dilue cette suspension à l'eau pure MilliQ de sorte à avoir une concentration faible (ici environ 10^8 particule/L). Cette solution est ensuite injectée dans un canal microfluidique maintenu sur le porte échantillon de la platine x, y, z du dispositif optique (Fig. 1.11).

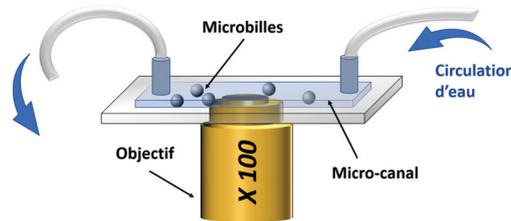


FIGURE 1.11 – Schéma de l'échantillon permettant de maintenir la solution de billes de silice.

Les billes sont alors libres de se déplacer sous l'effet du mouvement brownien. Lorsque celles-ci finissent par ressentir le potentiel optique, elles sont attirées vers le centre et s'accumulent alors dans le point focal. Pour éviter que plusieurs billes n'arrivent en même temps dans le piège, on réalise une circulation d'eau permettant d'enlever les billes en surplus. Pour se faire, on connecte alors les deux bouts du canal avec des tubes, l'un permettant la vidange et le second relié à une seringue remplie d'eau pure. Cette dernière est maintenue sur un pousse-seringue⁴ réalisant un débit d'eau au sein du canal. Ce flux d'eau permet alors, une fois une bille placée au sein du piège, d'écartier les autres et de nettoyer la zone par dilution. L'écoulement est ensuite arrêté une fois les billes voisines susceptibles de se piéger écartées de la zone de visualisation.

La surveillance des billes avoisinantes ainsi que le piégeage de l'une d'entre elles est réalisée à

4. Pilote A2 de chez Fresenius Vial.

l'aide de la caméra CCD. L'éclairage de la zone d'expérience est effectué au moyen de la diode électroluminescente rouge dont le spectre est exposé au chapitre précédent (Fig. 2.2). La mise au point de la lentille devant la CCD est effectuée en imageant la réflexion du faisceau infrarouge sur la lamelle de microscope de la base de l'échantillon. Cependant, la mise au point ainsi faite ne correspond pas *a priori* à la zone dans laquelle seront piégées les billes. En effet, comme vu précédemment, du fait de la pression de radiation, le centre du piège ne se trouve pas au niveau du waist mais légèrement au dessus et donc ne coïncide pas avec le plan image [109]. On peut alors déplacer la lentille de mise au point de la caméra pour faire une image plus nette de la particule piégée.

La bille piégée se distingue des autres puisque celle-ci est située à une position fixe par rapport au plan objet que l'on regarde à la CCD. Les autres billes de la solution, animées de mouvements aléatoires, bougent lorsque l'on déplace l'échantillon par rapport au faisceau laser (Fig. 1.12).

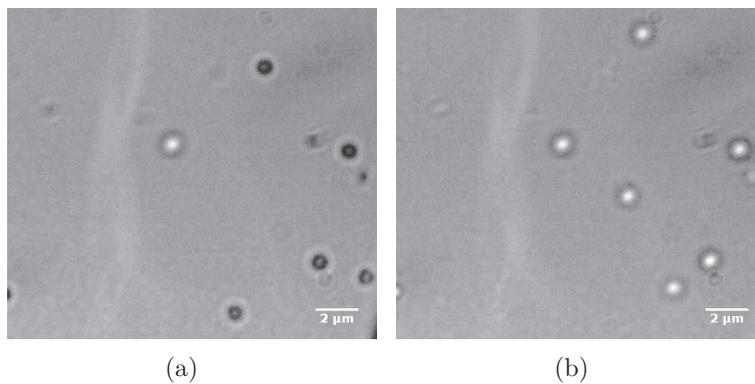


FIGURE 1.12 – Images prises à la caméra pour deux positions de l'échantillon : (a) déplacement vers le bas ; (b) déplacement vers le haut. La bille piégée correspond à la bille lumineuse sur (a).

En changeant la position verticale de l'échantillon, on observe que l'image des billes présentent deux figures de diffraction : soit une forme de billes lumineuses et pleines en (b), soit un anneau sombre comme en (a). Cependant, la bille apparaissant lumineuse sur l'image de gauche reste toujours au même endroit. En effet, cette bille est piégée à une position fixe à la fois en transverse (x, y) et en profondeur z par rapport au plan imagé sur la CCD.

Cette imagerie permet donc de vérifier qu'une bille est bien dans le piège. Cependant, cette visualisation ne pourra pas être utilisée en parallèle des mesures SHG. En effet, du fait de la plus grande sensibilité des mesures de cette partie, la DEL sera éteinte au cours des expériences pour ne pas perturber les acquisitions. On a donc recouru au faisceau de piégeage infrarouge pour détecter la présence d'une bille dans le piège.

1.3.3 Calibration de la diode à cadrans

La partie supérieure du montage optique comporte deux voies : l'une horizontale comportant le dispositif d'éclairage de la zone de piégeage et l'autre verticale contient une photodiode à cadrans

permettant une calibration de la pince optique. On détaille à présent ce deuxième bras de diagnostic.

Dispositif de détection de position :

Le faisceau infrarouge focalisé par l'objectif $\times 100$ traverse l'échantillon et est collecté par le condenseur $\times 10$. Il est ensuite transmis par le miroir dichroïque permettant le renvoi de la lumière de la DEL, et enfin une lentille permet de focaliser sur la photodiode à cadrans (Fig. 1.13).

Lorsqu'une bille se trouve dans le trajet du faisceau infrarouge, celui-ci est défléchi par l'effet lentille inhérent à la particule. Cette déviation du faisceau peut alors être mesurée pour servir de détection de la position de la bille. Afin de relier la position d'une bille à une mesurande, on utilise un photodétecteur différentiel accompagnée d'un jeu de lentille pour la collection du faisceau défléchi : En amont, la déviation du faisceau de piégeage se traduit par une image décentrée dans le plan focal image du condenseur. A sa suite, la lentille de focalisation permet d'imager le plan focal image arrière du condenseur sur la photodiode à cadrans. Cette conjugaison permet alors de transcrire la déflexion par un signal mesurable[110]. Cette configuration optique, après un alignement préalable plaçant le spot laser sans la bille au centre du photodétecteur, permet de mesurer la position relative de la particule par rapport au centre du piège [94, 76].

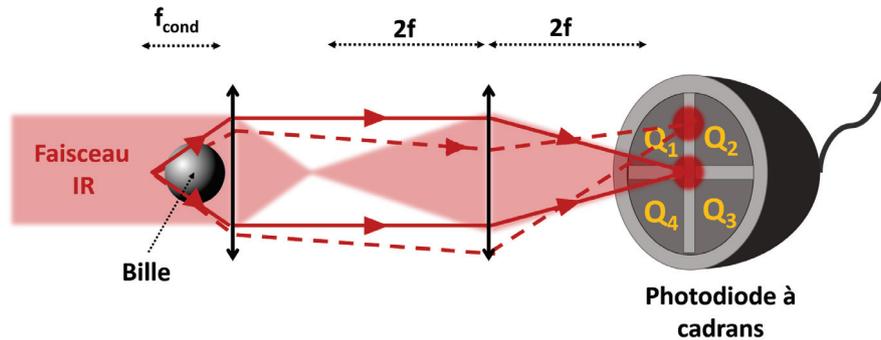


FIGURE 1.13 – Schéma optique de la détection du déplacement de la bille par la photodiode à cadrans : la première lentille correspond au condenseur (objectif $\times 10$) et la seconde à la lentille de focalisation sur la photodiode composée de 4 cadrans notés Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4 .)

La photodiode à cadrans comporte quatre détecteurs photosensibles (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4). Le boîtier associé⁵ renvoie les grandeurs suivantes : la somme de l'intensité lumineuse sur les quatre cadrans $I_{\text{SUM}} = I_1 + I_2 + I_3 + I_4$, la différence selon un axe $I_{\text{XDiff}} = I_1 + I_2 - I_3 - I_4$ et celle selon l'axe orthogonal $I_{\text{YDiff}} = I_1 - I_2 - I_3 + I_4$. La photodiode à cadrans permet alors de quantifier la déviation du faisceau infrarouge par rapport à un faisceau centré sur les 4 cadrans. Par ailleurs, il est à noter que l'on n'utilise cette détection que sur le faisceau infrarouge. Le faisceau femtoseconde, filtré par un miroir dichroïque, est beaucoup trop intense pour être envoyé sur la photodiode à cadrans, malgré la densité atténuatrice placée devant celle-ci.

5. T-Cube Quadrant Detector Reader

Afin de réaliser la calibration de la photodiode à cadrans, c'est-à-dire faire la correspondance entre les signaux (I_{XDiff} , I_{YDiff}) et la position (x , y) de la bille, il est nécessaire de comprendre comment ceux-ci sont modifiés au cours de son déplacement. On peut alors raisonner par symétrie en terme de rayons lumineux pour comprendre son influence :

- Lorsque le faisceau est centré dans la bille, celle-ci refocalise le faisceau IR sur son axe. La collection du faisceau transmis par le collecteur est plus grande. Ainsi, le signal de somme I_{SUM} est maximum. Le faisceau n'est alors pas dévié, et les deux signaux de différences I_{XDiff} et I_{YDiff} nuls.
- Lorsque le laser IR frappe la bille sur un côté (côté positif par exemple) dans l'axe des x (resp. y), la lentille dévie le faisceau selon le même axe, mais du côté opposé *e.g.* négatif. L'ensemble du faisceau n'est pas recollecté en sortie de bille, et l'intensité globale I_{SUM} diminue. En revanche, sur son axe de déplacement, la déviation entraîne le déséquilibre de l'intensité sur les demi-cadrans : On a donc I_{XDiff} qui diminue. Selon l'axe opposé y (resp. x), l'intensité reste centrée sur les demi-cadrans et I_{YDiff} reste donc nulle (resp. I_{XDiff}). Cette diminution s'accroît jusqu'au moment où le faisceau sort de la bille et n'est donc plus dévié.

— Si le laser IR est cette fois dévié du côté positif, et donc frappe la bille du côté négatif, le signal correspondant I_{XDiff} diminuera, pour enfin remonter lorsque le faisceau sort de la bille. Lors de la traversée d'une bille dans le faisceau selon l'axe x , on s'attend donc à obtenir une courbe en forme de vague, passant par 0 en 0 pour I_{XDIFF} , pas de variation sur I_{YDIFF} , et une courbe en cloche pour I_{SUM} .

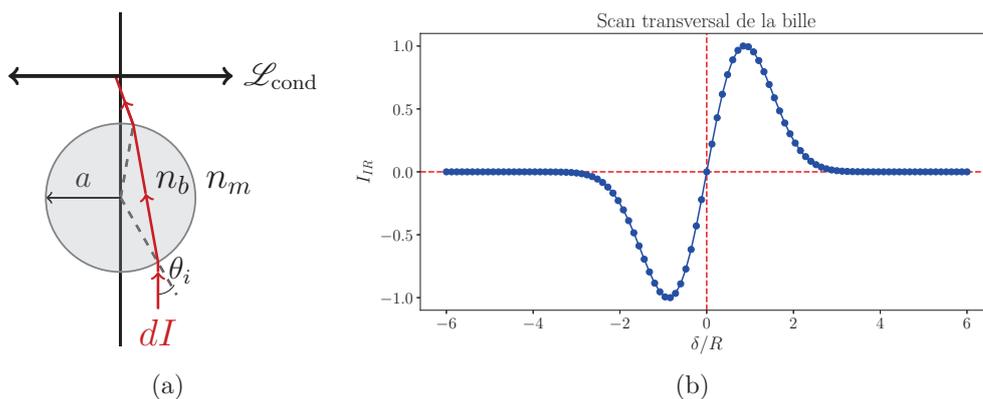


FIGURE 1.14 – (a) Déviation d'un rayon lumineux du faisceau infrarouge traversant la bille. On note dI son intensité lumineuse associée et θ_i son angle d'incidence. (b) Simulation numérique du signal de déviation I_{XDIFF} au cours d'une translation selon x d'une bille de diamètre $2a = 1 \mu\text{m}$ à travers le faisceau $2w_0 = 1 \mu\text{m}$.

Modélisation du signal de déviation :

Pour simplifier le problème, on se place dans le régime d'optique géométrique en ne considérant pas le signal sur la photodiode comme issu d'interférences [111, 110]. On modélise la déviation des rayons lumineux, de la même manière que pour obtenir la force de piégeage (Fig. 1.14(a)). Le faisceau gaussien incident est décomposé en un ensemble de rayons lumineux parallèles ayant une intensité attachée correspondant à leur position dans le faisceau. Plus le rayon choisi est au centre, plus son poids est important. Ceux-ci arrivent sur la bille avec une incidence différente θ_i et sortent ensuite avec des angles θ_f issu de la réfraction [112]. La propagation de la lumière émergente depuis le plan focal image du condenseur jusqu'aux cadrans *via* la lentille de focalisation fait apparaître un facteur multiplicatif : le grossissement $G = f_{cond}/f$. Comme il s'agit simplement de comprendre le processus, on prendra $G = 1$. On effectue alors la somme des rayons lumineux arrivant en un lieu du détecteur. Numériquement, on déplace la bille dans le faisceau de piégeage selon une direction x et on recueille la déviation produite I_{XDiff} au niveau du photodétecteur (Fig. 1.14(b)).

Étalonnage du détecteur :

On effectue la même expérience en pratique. Pour cela, on dépose des billes sur une lamelle de verre. On se place à mi-course sur la platine en x et on vérifie au préalable que la photodiode est bien alignée avec le centre du faisceau infrarouge. La photodiode à cadrans affiche alors un signal de différence nul pour chacune des directions $XDiff$ et $YDiff$.

Pour avoir une détection effective de la déviation, la taille du faisceau sur le photodétecteur doit être choisie avec précaution. Celle-ci doit être suffisamment fine pour ne pas éclairer l'ensemble des quatre cadrans, mais rester millimétrique pour éviter d'avoir un signal nul lorsque celui-ci se trouve à la jonction entre les quatre zones actives.

Enfin, on place alors une bille collée au support au niveau du point focal du faisceau et on effectue un déplacement transverse avec la platine de translation (Fig. 1.15). On mesure dans le même temps les signaux $XDiff$, $YDiff$ et SUM fournis par la photodiode.

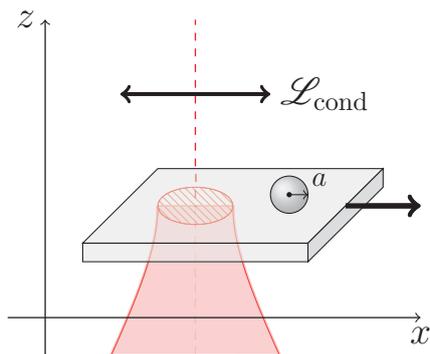


FIGURE 1.15 – Schéma représentant le déplacement d'une bille de rayon a posée sur une plaque de verre, passant sur le faisceau infrarouge. La déviation de ce dernier est recueillie par le condenseur \mathcal{L}_{cond} .

Dans les mesures expérimentales de balayage longitudinal, on note trois comportements distincts (Fig. 1.16) :

- La mesure de l'ensemble de l'intensité du faisceau de piégeage diffusé par la particule (le signal SUM), montre un creux quand celle-ci passe devant le faisceau. La bille, agissant comme une lentille boule, refocalise en effet le faisceau IR plus loin que le plan conjugué avec la surface de la photodiode à cadrans. L'intensité collectée par le condenseur est donc moindre et il s'ensuit

- une baisse du signal sur la photodiode à cadrans [94].
- Le signal YDiff ne présente comme attendu, aucune variation au cours du déplacement de la bille selon la direction x .
 - La courbe expérimentale de XDiff suit bien le profil théorique attendu. On observe bien une vague négative puis positive et passant par 0 lorsque la bille se trouve au centre du faisceau. On peut aussi noter quelques rebonds de part et d'autre du centre du signal, provenant des effets diaphragmant de la pupille de l'objectif, ou des effets en bord de bille qui ne sont pas codés dans la simulation. La déviation est linéaire pour un petit déplacement de la bille par rapport au centre du faisceau puis sature et diminue de part et d'autre [110].

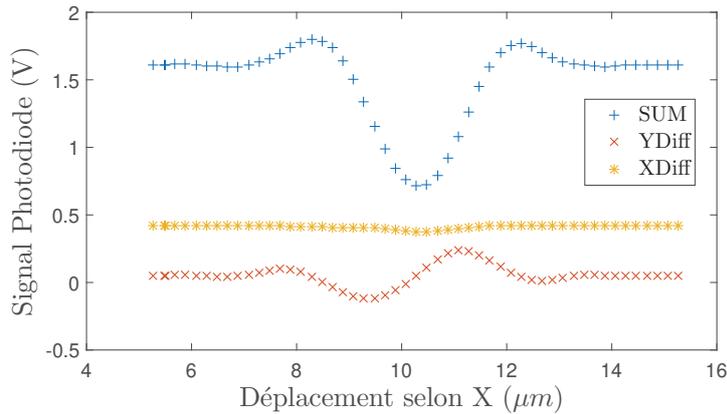


FIGURE 1.16 – Acquisition de l'intensité recueillie par la photodiode à cadrans au cours d'un balayage transverse à travers une bille de silice. Paramètres expérimentaux suivants : Puissance laser infrarouge de 30 mW, fréquence d'échantillonnage $f_{ech} = 50$ kHz, $N = 10000$ points à la carte d'acquisition NI.

On détermine la sensibilité du détecteur de position dans la limite de petits déplacements, *via* la pente en 0. Cette valeur sera utilisée par la suite afin de calibrer le piège optique. En pratique, la particule même piégée est agitée d'un mouvement aléatoire. Cependant, contrainte par le piège, elle n'effectue que de faibles déplacements. Sa position reste donc dans la partie linéaire du détecteur.

On obtient alors une correspondance de $A = 0.24$ mV/μm entre la tension mesurée du signal de déviation de la photodiode à cadrans I_{XDIF} et le déplacement effectif de la bille x . Cet étalonnage est très sensible au défaut d'alignement ainsi que la position longitudinale z de la bille par rapport au point focal en z_0 . Il faudrait pouvoir réaliser cet étalonnage dans les conditions expérimentales de piégeage et notamment au niveau de la position que tient la bille lorsqu'elle est piégée [76].

1.4 Détection harmonique et infrarouge

Après avoir décrit l'ensemble du dispositif expérimental permettant d'effectuer des mesures de SHG sur des billes piégées, il convient de tester ces outils. Étant donné le faible signal de second harmonique attendu sur une particule diélectrique non résonante centrosymétrique, la première étape consiste à

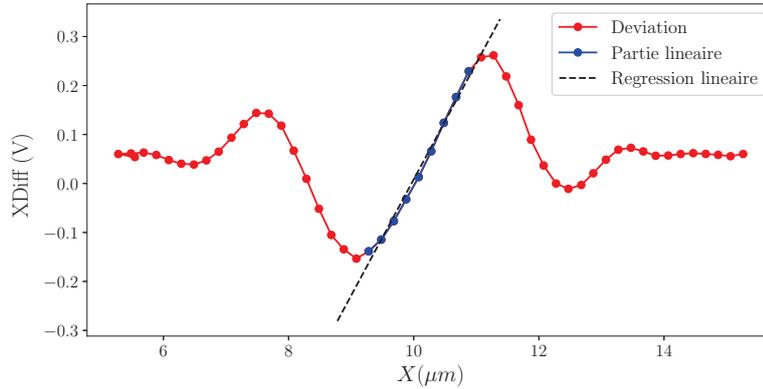


FIGURE 1.17 – Mesure de la déviation du faisceau infrarouge diffusé par une particule au cours d'un balayage transverse et ajustement de la partie linéaire : $XDiff(X) = AX + B$ avec les paramètres déterminés : $A = 0.24 \text{ mV}/\mu\text{m}$ et $B = -2.43 \text{ mV}$.

vérifier si la sensibilité du dispositif est suffisante pour leur détection. On commence donc par mesurer le signal SHG au cours du temps et du passage des billes en solution. Dans un second temps, il sera question de la détection de la présence d'une bille dans le piège optique. On s'intéressera alors à la corrélation du signal de SHG mesuré avec le signal SUM de la photodiode à cadrans.

1.4.1 Évolution temporelle et passage de billes

Dans cette partie, on étudie les variations du signal SHG au cours du temps. Pour se faire, on allume à la fois le laser de piégeage permettant d'attirer les particules dans le faisceau et le laser de sonde sur une solution concentrée contenant des billes de silice d'un micron de diamètre. La lumière de visualisation est ici éteinte pour éviter le bruit de photons provenant de son éclairage.

Mesure de SHG :

Comme vu précédemment, pour obtenir un bon rapport signal/bruit pour la mesure de SHG, il s'agit de prendre des temps d'intégration du signal suffisamment longs ($\gtrsim 10 \text{ s}$). Cependant, ceci moyenne alors la dynamique de passage des billes dans le faisceau sonde. On doit alors trouver un optimum pour pouvoir détecter le passage de particules. Lors d'expériences comparables mais dans le cas d'une détection de fluorescence [113, 114, 101], les temps de détection sont très faibles et de l'ordre de la dizaine de millisecondes. Ici, on choisit alors un temps d'intégration de T_{int} inférieur à la seconde. De plus, la durée entre deux prises de mesure est doublée dans le cas d'une détection synchrone mesurant d'une part le signal et de l'autre le bruit. Un signal typique de cette mesure temporelle est ainsi exposée en Figure 1.18.

On recense de nombreux pics de signal harmonique de diverses hauteurs au cours du temps (de 20 à 400 coups pour 0.5 s). De plus, ces pics n'ont pas toujours une même largeur : on observe en effet des

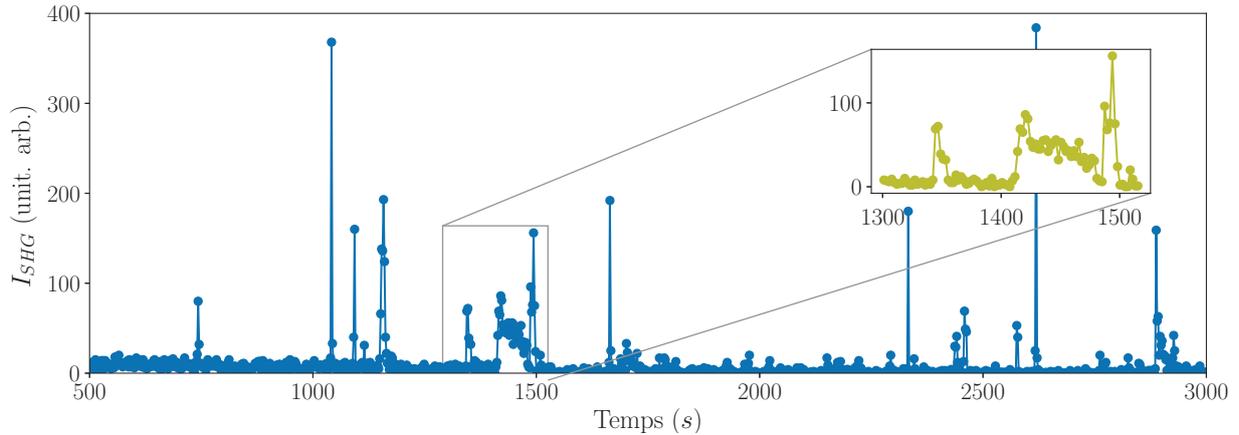


FIGURE 1.18 – Intensité du signal de génération de second harmonique au cours du temps en présence de billes de silice de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre en solution : $P_{IR} \sim 80\text{mW}$, $P_{sonde} \sim 50\text{mW}$, $T_{int} \sim 0.5\text{s}$. Le graphe en insert correspond à un zoom d'une partie de la courbe.

pics fins contenant de 1 à 2 points de mesures ($\Delta t \sim 1\ \text{s}$), et des pics plus larges ($\Delta t \sim 1\ \text{min}$). Par exemple, on peut noter la présence d'une marche d'une valeur de 50 coups environ et durant près de 200 s (zoom en insert). De plus, on peut aussi remarquer que sur le début du signal, le nombre de photons harmoniques détectés semble plus grand que la ligne de base bruitée du reste du signal.

La mesure d'un signal de second harmonique sur les particules en solution permet de vérifier que le dispositif expérimental développé possède bien la sensibilité voulue. On remarque dans cette mesure que les billes semblent donner un pic de signal à leur passage dans le faisceau femtoseconde. On note cependant des temps de résidence plus long pour certains pics. Ceci pourrait être lié à l'effet du faisceau de piégeage.

Diffusion frustrée par piégeage optique :

Dans cette expérience, le faisceau infrarouge est allumé en parallèle du faisceau femtoseconde. Cependant, étant donné l'éclairage éteint, il n'est pas possible de savoir si une ou plusieurs billes sont en effet piégées dans le faisceau infrarouge. Ce signal SHG mesuré semble présenter des pics de photons harmoniques *a priori* aléatoires. En négligeant l'effet du second faisceau, on pourrait alors l'interpréter comme suit : Les particules libres en solution sont animées d'un mouvement brownien aléatoire dépendant de leur diffusion dans l'eau (de coefficient $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \sim 4.4 \times 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{s}$, pour les paramètres utilisés ici). Celles-ci peuvent alors entrer dans le volume sondé par le laser femtoseconde de diamètre $2w_0 \sim 1\ \mu\text{m}$. A leur passage, elles créent une brusque augmentation de l'intensité SHG mesurée. A la vue de la multitude de billes dans la solution, il est aussi possible que plusieurs d'entre elles passent dans la tâche laser en même temps, pouvant ainsi justifier les différences de hauteurs de pics.

Afin de savoir si la présence du faisceau de piégeage en plus du faisceau femtoseconde, possède une action sur les billes en solution, on évalue alors la durée des pics. Si les billes ne faisaient que passer à

travers le faisceau, les pics dureraient alors le temps caractéristique équivalent à la traversée diffusive de la tâche focale de la particule donc $\tau_{\text{diff}} \sim \frac{(2w_0)^2}{D} \sim 2$ s. Cependant, on note que la durée des pics est souvent supérieure à 2 s, le faisceau de piégeage semble garder la particule plus longtemps sous l'éclairage du faisceau sonde.

Afin de quantifier cette différence de comportement entre une diffusion brownienne et une diffusion frustrée par le potentiel de piégeage, on s'intéresse à la distribution temporelle de pics au cours d'un intervalle de temps Δt comme fait dans [113]. On binarise alors le signal afin de ne garder que l'information sur la présence d'une particule ou non au niveau du point focal. On suppose que toute particule passant au niveau du laser de sonde donne un pic. Ainsi, chaque pic supérieur au seuil de bruit vaudra 1 alors que le reste prendra une valeur nulle. On cherche alors à quantifier la probabilité d'avoir une particule au niveau du laser ($x = 1$) en $t + \Delta t$ sachant que l'on avait déjà un pic de présence en t . Cette probabilité s'apparente donc en cas de processus indépendants (comme pour un mouvement aléatoire brownien) à l'autocorrélation du signal : $f(\Delta t) = \langle x(t)x(t + \Delta t) \rangle$ [115]. On détermine alors cette distribution (Fig. 1.19).

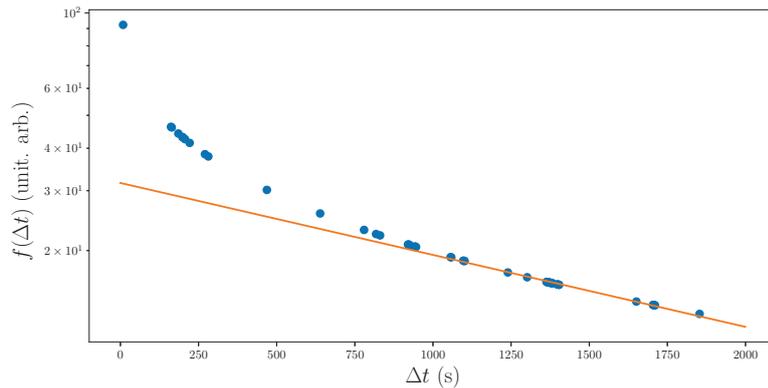


FIGURE 1.19 – *Logarithme de la densité de probabilité de trouver deux pics dans un intervalle Δt .*

Tout d'abord, on remarque que cette fonction présente deux régimes : l'un au temps longs linéaire en échelle logarithmique, et l'autre qui se détache de cette droite. On retrouve le comportement d'une diffusion frustrée [113]. Lorsque la particule est animée d'un mouvement de diffusion brownienne, son entrée dans la tâche focale est supposée suivre une statistique de Poisson qui caractérise des événements aléatoires non corrélés. Ce comportement temporel aléatoire se distingue par une droite en échelle logarithmique.

Au temps longs, on peut noter une évolution linéaire en bon accord avec le modèle de statistique de Poisson dans lequel la distribution d'intervalle d'entrée dans le volume sondé par le laser décroît exponentiellement avec le temps. Au temps courts cependant, on observe une déviation importante à ce modèle : la probabilité d'avoir encore une particule dans le volume focal après Δt est plus importante que si celle-ci était animée par un mouvement brownien. On a donc un temps de retenue de la bille

du fait du piégeage.

Pour conclure quand à cette expérience, on peut constater que l'on mesure bien de la génération de second harmonique provenant du passage d'une multitude de billes de silice retardées par le piège optique. On s'intéresse désormais à la corrélation de la mesure du signal infrarouge détenant l'information du piégeage d'une unique particule et la mesure de SHG.

1.4.2 Détection d'une particule piégée

Dans cette section, on présente la méthode utilisée pour détecter le signal harmonique provenant uniquement d'une particule piégée.

Cette fois, on ne cherche qu'à avoir un nombre limité de particules en solution, afin de n'en piéger qu'une seule. On utilise pour cela, une solution diluée de particules que l'on place dans le canal microfluidique. Au moyen de la visualisation sur la caméra CCD, on trouve une microbille que l'on piège avec le laser infrarouge. On ajoute ensuite le faisceau femtoseconde et l'on vérifie que la bille reste bien en place et n'est pas expulsée par ce dernier. On place le point focal des lasers au milieu du canal pour éviter d'avoir des effets de bords lors de l'expérience (SHG de la lame de verre, collage de particule sur la paroi supérieure du canal). On mesure enfin l'intensité SHG au cours du temps, ainsi que le signal SUM donnant l'intensité infrarouge transmise à travers le canal. Pour être certain que le signal provient uniquement de la bille piégée (et non pas du milieu environnant), on commence par mesurer le signal lorsque la bille n'est pas dans le faisceau et ensuite lorsque celle-ci se trouve piégée (Fig. 1.20).

Lorsque la bille arrive par diffusion dans le faisceau de piégeage, on remarque que l'intensité collectée par la photodiode à cadrans, baisse rapidement (Fig. 1.20(a)). On retrouve une baisse du signal SUM comme dans le cas de la bille collée lorsque celle-ci était centrée dans le faisceau (Fig. 1.15).

Simultanément, le signal SHG présente lui aussi une marche, mais positive (Fig. 1.20(b)). La marche dans le signal I_{SUM} est donc corrélée avec le palier du signal harmonique collecté : ainsi, on note une augmentation de l'intensité SHG lors du piégeage d'une bille. Afin de quantifier la différence de signal entre le signal SHG de base recueilli en l'absence de la particule, et celui correspondant à la présence de la bille, on effectue la moyenne des deux paliers. Ce palier compte une trentaine de photons par seconde, ce qui correspond à une augmentation de deux fois la valeur sans bille. Cette différence de signal est en effet très faible par rapport aux signaux mesurés jusqu'à présent. Cette détection synchrone par corrélation du signal infrarouge et du signal de SHG lors de la présence ou non de la bille permet ainsi d'améliorer le rapport signal/ bruit grâce à des temps d'intégrations plus long (plusieurs minutes). Cependant, la durée de l'expérience n'est en général pas choisie : l'arrivée d'une autre particule, ou d'une poussière dans le piège perturbe la mesure.

On peut alors effectuer cette mesure pour plusieurs billes se piégeant dans le faisceau, en prenant soin entre chaque expérience, de nettoyer la zone d'expérience de billes en trop grand nombre pouvant entrer en même temps dans le piège.

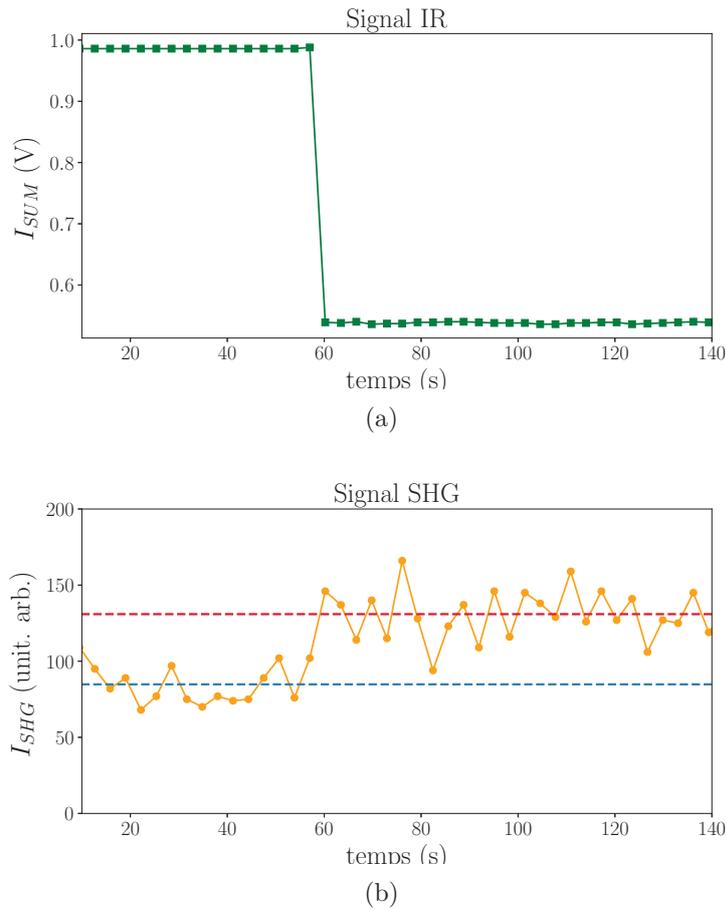


FIGURE 1.20 – Mesures de l'entrée de la bille dans le piègeage : (a) par l'intensité du faisceau IR diffusé par la bille ; (b) sur le signal harmonique détecté. Paramètres expérimentaux : $P_{IR} \sim 20mW$, $P_{femto} \sim 15mW$, $T_{int} = 0.7 s$.

On a donc une méthode permettant la détection d'une bille piégée d'une part et la mesure de sa réponse harmonique de l'autre.

1.5 Conclusion

Ce chapitre expose le développement expérimental effectué afin de réaliser le couplage d'un faisceau femtoseconde permettant la génération de second harmonique avec un piège optique réalisé au moyen d'un faisceau infrarouge. Dans un premier temps, on a réalisé une revue succincte de la théorie du piégeage pour mettre en évidence les paramètres importants permettant un piégeage efficace comme la forte focalisation du laser. Dans un second temps, on a mis en place les différents outils nécessaires au piégeage à savoir l'ajout d'un second faisceau et d'un réservoir de particules dans lequel il est possible d'effectuer un rinçage d'eau pour retirer les particules parasites. La mesure conjointe des deux faisceaux a permis de mettre en évidence le décalage des points focaux des deux faisceaux. Ce décalage s'avérera important dans le cas de la détection par l'un des faisceaux d'une particule piégée

par l'autre. Afin de palier ce décalage, il pourrait être intéressant de réaliser un piège et une sonde SHG croisée en tant que perspective du montage expérimental.

Suite aux mesures de piégeage et de génération de second harmonique probantes exposées dans la dernière partie, on s'attache alors dans le chapitre suivant à les caractériser plus en détails. Il s'agira donc d'étudier la calibration du piège optique et en exploitant la méthode de détection de la bille piégée, d'approfondir les mesures de SHG.

Chapitre 2

Piégeage optique de microparticules et SHG

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, on approfondit l'étude du montage optique développé dans le chapitre précédent permettant de réaliser la mesure de la génération de second harmonique d'une particule au sein d'un piège optique. Les approfondissements plus exploratoires permettront de mettre en avant les possibilités du dispositif optique nouvellement créé. Deux axes d'étude sont ainsi mis en avant : dans un premier temps on s'attachera à caractériser le piège optique testé dans le montage précédent et dans un second temps on exposera plus en détail les mesures de SHG réalisées sur des microparticules piégées.

2.2 Calibration du piège optique

Précédemment, on a établi par quels mécanismes une particule diélectrique interagissant avec la lumière d'un faisceau focalisé se retrouvait piégée au niveau du point focal. On a de plus réalisé un piégeage effectif d'une particule au moyen du faisceau laser infrarouge. Il convient alors d'en approfondir l'étude.

L'un des paramètres clef de cette force de piégeage est la constante de raideur k associée au potentiel optique ressenti. On cherche à quantifier cette raideur dans le cadre du dispositif optique développé ici. On suppose dans un premier temps que l'on peut étudier séparément les deux faisceaux. On fait alors l'hypothèse que le piégeage est constitué par le faisceau infrarouge uniquement, et sera étudié seul. Le faisceau femtoseconde sera considéré dans un premier temps, comme un faisceau de sonde dont le piégeage n'est pas l'effet majeur.

Afin de savoir comment déduire cette grandeur de la détection de la position décrite précédemment, il est important de connaître les autres forces influant la dynamique de la particule. Par soucis de simplicité, on se restreindra à une seule dimension.

2.2.1 Dynamique d'une particule dans un piège optique

Une particule (dont le rayon est compris typiquement entre 1 nm et 50 μm) immergée dans un fluide de viscosité η , est animée d'un mouvement brownien, résultant de ses nombreuses collisions avec les molécules du liquide. Les temps associés aux chocs aléatoires issus du liquide environnant sont beaucoup trop rapides (de l'ordre de 10^{-12} s) pour être résolus de manière déterministe. On décrit alors l'effet de cet ensemble d'impacts sur la particule au moyen d'une force aléatoire instantanée notée $\xi(t)$. Par ailleurs, le fluide exerce un effet d'amortisseur sur le déplacement de la particule. En effet, une force de friction visqueuse $-\gamma v(t)$, avec $\gamma = 6\pi\eta a$ donnée par la loi de Stokes à faible nombre de Reynolds, s'applique sur la microsphère de rayon a .

Considérant que la force de piégeage, dans la limite des faibles déplacements, peut se modéliser comme une force de rappel harmonique, $F = -kx(t)$ s'ajoute aussi au bilan des forces.

Ainsi, la dynamique amortie de la particule soumise à la fois, au forçage stochastique de l'agitation thermique représentée par une force $\xi(t)$ et à la contrainte du piège optique, peut s'écrire grâce à l'équation de Langevin suivante [115, 94] :

$$\underbrace{m\ddot{x}(t)}_{\text{inertie}} = \underbrace{-\gamma\dot{x}(t)}_{\text{friction}} \underbrace{-kx(t)}_{\text{optique}} + \underbrace{\xi(t)}_{\text{Brownien}} \quad (2.1)$$

On décrit les propriétés de la force de forçage permettant de modéliser le mouvement brownien. Au niveau microscopique, celle-ci représente la résultante des forces que chacune des molécules du liquide exerce sur la particule. On a donc une force dépendant du temps, qui de manière macroscopique semble aléatoire. On a donc accès, non pas à la force instantanée mais à ses propriétés moyennes. Celle-ci possède les caractéristiques suivantes, associée à un bruit blanc gaussien [115] :

$$\begin{cases} \langle \xi(t) \rangle = 0 \\ \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t - t') \end{cases} \quad (2.2)$$

Avec $\langle \dots \rangle$ la moyenne d'ensemble, k_B la constante de Boltzmann et γ la constante de friction du fluide. La première équation rend compte du fait que la moyenne statistique de la force associée aux fluctuations aléatoires est bien nulle, et la seconde met en lumière qu'il n'y a aucune corrélation entre deux impacts se déroulant à des temps différents.

La dynamique donnée par l'équation de Langevin 2.1 est complexe et nécessite une résolution numérique [90]. Cependant, il est tout de même possible de simplifier cette équation en négligeant le terme d'inertie. En effet, le nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho v R}{\eta} = \frac{\tau_{im}}{\tau_{diff}}$ comparant l'importance entre le terme d'inertie et le terme de diffusion visqueuse, est très faible. Pour une bille de silice de diamètre 1 μm de masse $m \sim 10^{-14}$ kg dans de l'eau $\eta = 10^{-3}$ Pa.s, le temps associé au terme d'inertie vaut alors $\tau_i \sim m/\gamma \sim 10^{-6}$ s. Le temps associé à la diffusion visqueuse lui est nettement supérieur valant $\tau_{diff} \sim D/R^2 \sim 0.2$ s, avec $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ le coefficient de diffusion donné par la loi d'Einstein. On aboutit alors à :

$$\boxed{\gamma \frac{dx}{dt} = -kx(t) + \xi(t)} \quad (2.3)$$

Ainsi, on obtient une équation décrivant le mouvement amorti d'une particule hors équilibre soumise aux fluctuations du milieu et à la force de rappel optique.

2.2.2 Calibration par équipartition de l'énergie

A l'équilibre thermodynamique, l'ensemble des positions de la particule dans le piège suit une distribution gaussienne définie par la loi de Boltzmann [116] : $P(x) \propto e^{-\frac{V(x)}{k_B T}}$, avec $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, le potentiel harmonique.

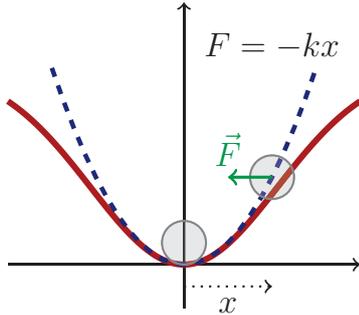


FIGURE 2.1 – Potentiel harmonique (bleu) dérivant du potentiel optique (rouge) pour des petits déplacements de la particule.

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, à chaque terme quadratique de l'énergie correspond une quantité d'énergie thermique $\frac{1}{2}k_B T$. On peut alors déterminer la raideur effective de la partie harmonique du piège en déterminant la variance de la distribution des positions de la bille :

$$\frac{1}{2}k\langle(x - \langle x \rangle)^2\rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.4)$$

De manière intuitive, on juge que, pour une température fixée, plus la raideur du piège est faible, plus le potentiel harmonique autorise des grandes fluctuations autour de sa position d'équilibre. Afin d'avoir une position bien définie de la particule, il convient donc d'avoir une forte raideur de piège. Cette équation permet de connaître directement la raideur du piège si tant est que l'on connaisse la température du milieu et la position de manière absolue [117, 107]. En supposant que le laser de piégeage ne modifie pas localement la température par rapport à la température extérieure de la salle, celle-ci est connue. La position, elle, est déterminée par la photodiode à cadrans. Ce détecteur de position est donc étalonné au préalable via la mesure de la déflexion du faisceau de piégeage par une bille fixe (cf. Partie 1.3.3). Ainsi, cet étalonnage permet de donner la correspondance entre le signal électrique mesuré du fait de la déflexion du faisceau infrarouge et la position effective de la bille. On rappelle la sensibilité du détecteur de position : $A = 0.24 \text{ mV}/\mu\text{m}$.

Expérimentalement, on commence par piéger une particule micrométrique avec le faisceau infrarouge à une puissance de 10 mW. On vérifie à la caméra que celle-ci reste bien seule dans le piège au cours de l'ensemble de la mesure. On acquiert alors la déviation du faisceau infrarouge diffusé XDiff (resp. YDiff) par celle-ci. Cette grandeur est ensuite normalisée par le signal SUM , permettant de s'affranchir des éventuelles fluctuations de puissance du laser. On détermine ensuite la moyenne $\langle XDiff \rangle$ et l'écart-type du signal $\sigma = \sqrt{\langle (XDiff - \langle XDiff \rangle)^2 \rangle}$ mesuré. On présente un exemple type de

mesure des fluctuations temporelles (Fig. 2.2).

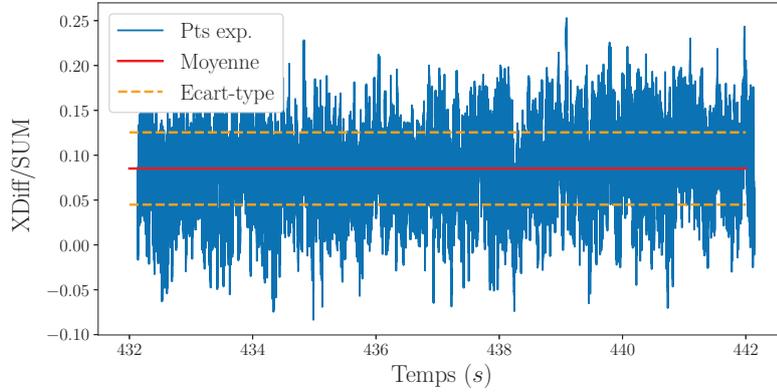


FIGURE 2.2 – Déviation $XDiff$ normalisée en fonction du temps pour une puissance laser de 10 mW. Paramètres : $\langle XDiff \rangle = 0.09$ et $\sigma = 0.04$.

Afin de déterminer la raideur du potentiel de piégeage, on utilise le coefficient directeur A trouvé au préalable sur une bille collée, que l'on estime pour une puissance de 10 mW et l'on déduit alors les fluctuations de position de la bille piégée autour de la position d'équilibre : $\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{A}$. On obtient alors : $k = \frac{k_B T}{\tilde{\sigma}^2} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ N/m.

Cette méthode de calibration est très sensible à la calibration du photodétecteur puisque son coefficient d'étalonnage est au carré pour la détermination de k . C'est cette dernière qui peut entraîner une erreur importante sur l'estimation de k . Afin de ne pas prendre en compte un étalonnage extérieur, on peut utiliser, non pas la position directement mais la répartition des fréquences de ce signal de déviation.

2.2.3 Calibration par densité spectrale de puissance

Une autre méthode classique de calibration repose sur l'analyse fréquentielle du signal temporel précédent afin de s'affranchir de l'étalonnage de la photodiode. On rappelle que la position de la bille est régie par l'équation du mouvement suivante dans le domaine temporel :

$$\gamma \frac{dx}{dt} = -kx(t) + \xi(t)$$

Afin de connaître non pas la dépendance temporelle du mouvement, mais l'évolution fréquentielle attendue, on résout l'équation du mouvement dans le domaine de Fourier [117, 107] :

$$i\gamma\omega\tilde{x}(\omega) = -k\tilde{x}(\omega) + \tilde{\xi}(\omega) \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow \tilde{x}(\omega) = \frac{\tilde{\xi}(\omega)}{k + i\gamma\omega} \quad (2.6)$$

Avec la tilde représentant la transformée de Fourier.

L'analogie de la raideur du ressort caractérisant la force du piège est jouée par une fréquence de coupure du piège harmonique. Afin de déterminer cette fréquence caractéristique, on utilise la densité spectrale de puissance $\Gamma_x(\omega)$. Celle-ci est définie comme étant la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation, et représente la répartition de puissance sur l'axe des fréquences pour un processus aléatoire stationnaire dans le temps. On trouve alors :

$$\Gamma_x(\omega) = \mathcal{F} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} x(t)x(t-\tau)d\tau \right] = |\tilde{x}(\omega)|^2 = 2\gamma k_B T \frac{1}{k^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.7)$$

En réécrivant les facteurs pour faire apparaître le coefficient de diffusion et des fréquences plutôt que des pulsations, on a [117] :

$$\Gamma_x(f) = \frac{D}{2\pi^2} \frac{1}{f_c^2 + f^2} \quad \text{avec : } f_c = \frac{k}{2\pi\gamma} \quad (2.8)$$

Cette équation est analogue à une fonction de transfert d'un filtre passe-bas et par analogie on donne alors la fréquence de coupure : f_c .

En théorie, la fonction d'autocorrélation dont on prend la transformée de Fourier est évaluée sur une durée infinie (intégration sur $\tau : -\infty \rightarrow +\infty$). Lorsqu'un signal n'est pas déterministe, on suppose que sur une durée T donnée le système explore l'ensemble des valeurs accessibles. Ainsi, dans notre expérience, les fluctuations de position sont rapides, on se limite ainsi à une certaine durée d'observation T , avec T suffisamment long pour que la particule parcourt toutes les positions qui lui sont possibles. La notion de densité spectrale d'un signal infini est alors remplacée par celle de la moyenne des densités spectrales obtenues sur plusieurs intervalles d'observations. Expérimentalement, on mesure donc : $\Gamma_x = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \langle |x(\omega)|^2 \rangle$.

Expérimentalement, on acquiert la déviation du faisceau infrarouge au cours du temps lorsqu'une bille se trouve dans le piège. Pour ce faire, on choisit les paramètres d'échantillonnage du signal suivant : $f_{\text{ech}} = 100$ kHz, $T_{\text{acq}} = 10$ s [117]. La fréquence d'échantillonnage est choisie très grande devant la fréquence attendue pour le piégeage ($f_c \sim 20$ Hz, avec la calibration temporelle), afin de garantir le respect du critère de Shannon. La durée est choisie afin d'avoir l'ensemble des fluctuations possibles du signal pour la PSD et un bon échantillonnage dans l'espace fréquentiel. De plus, on vérifie par les spécifications techniques, que les instruments de mesure ne sont pas limitants. Ainsi, la photodiode à cadrans possède des détecteurs ayant un temps de réponse de 40 ns et une fréquence de coupure de 150 kHz. Ces grandeurs sont par la suite échantillonnées dans la carte d'acquisition possédant une fréquence de coupure à 10 MHz largement supérieure à celle de la photodiode. L'ensemble du système d'acquisition n'entraînera donc pas une fréquence de coupure parasite.

Après la mesure de la déviation en fonction du temps, on effectue ensuite sa transformée de Fourier et on prend alors son module (Fig. 2.3). On répète ensuite l'opération 10 fois et on moyenne sur les différentes acquisitions temporelles obtenues.

On remarque que le piège optique se comporte bien comme un filtre passe-bas, autorisant des

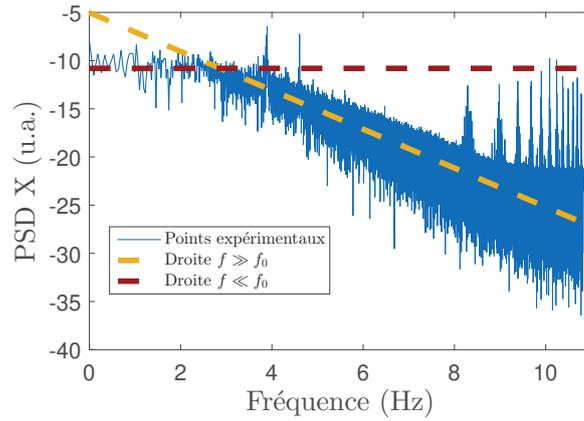


FIGURE 2.3 – Densité spectrale de puissance en échelle logarithmique pour une bille piégée dans un faisceau infrarouge à $P_{IR} \sim 20 \text{ mW}$.

fréquences basses (régime limite $f \ll f_0$: pointillés rouges) et limitant avec une pente de -20 dB/dec, les fluctuations de positions ayant des fréquences supérieures à la fréquence de coupure (régime limite $f \gg f_0$: pointillés jaunes). Les mouvements de la particule rappelée au centre du piège par la force optique sont amortis par les frottements visqueux. On remarque aussi sur la PSD, plusieurs pics répétés dans le domaine des hautes fréquences. Ces fréquences parasites proviennent de la photodiode à cadrans et de sa chaîne d'acquisition. Elles sont en effet présentes dans les documents techniques du fournisseur Thorlabs.

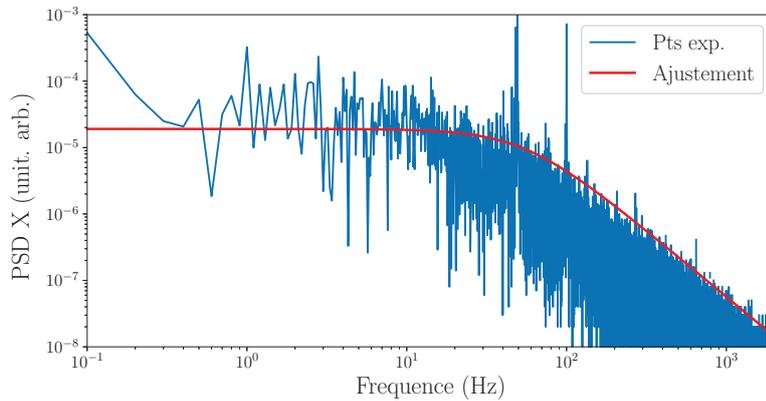


FIGURE 2.4 – Densité spectrale de puissance et ajustement lorentzien $\frac{A}{f^2 + f_c^2}$ donnant : $f_c = 55 \text{ Hz}$.

Pour déterminer la raideur du piège optique, on réalise l'ajustement lorentzien de la loi 2.8, afin de connaître la fréquence de coupure. On trouve alors : $f_c = 55 \text{ Hz}$ pour une puissance laser de 20 mW (Fig. 2.4). On trouve alors une raideur correspondante de : $k = 2\pi\gamma f_c = 3 \times 10^{-6} \text{ N/m}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle déterminé par équirépartition de l'énergie. Dans cette mesure,

la détermination de la raideur *via* la fréquence de coupure ne dépend pas de calibration extérieure contrairement à la méthode précédente. Cependant, cette mesure peut être entachée d'erreur du fait du bruit électronique des divers appareils de la chaîne d'acquisition ainsi que la fluctuation de pointé du laser infrarouge provenant de vibrations mécaniques.

Ces mesures sont sujettes à de nombreux biais de mesure comme l'étalonnage de la photodiode à cadrans ou les vibrations mécaniques. Elles sont aussi très sensibles à la position de la bille dans le piège et la puissance du laser. Il faudrait donc réaliser ces mesures en connaissant plus précisément la configuration expérimentale utilisée dans la suite des mesures de SHG afin de réaliser la calibration de la pince optique dans ces mêmes conditions. De plus, il serait intéressant d'étudier l'effet du faisceau femtoseconde sur la stabilité du piège optique infrarouge. Cependant, la mise en place des outils de calibration de la pince optique constitue une première étape afin de réaliser une étude plus approfondie du couplage piégeage et génération harmonique.

2.3 Réponse harmonique de particules piégées

Après avoir réalisé un piégeage optique effectif de la microparticule de silice grâce au faisceau infrarouge, on s'intéresse désormais à la sonde de cette particule piégée à l'aide de la génération de second harmonique. On a vu, dans le chapitre précédent, qu'il était possible de réaliser la détection de second harmonique sur des billes passants dans le faisceau femtoseconde. On a de plus exposé une méthode de détection basée sur la corrélation du signal de transmission infrarouge avec la mesure de SHG afin de permettre des temps de mesure plus longs.

Dans cette partie, on commence par étudier l'effet de la présence du canal sur le signal de SHG recueilli, afin de pouvoir s'en affranchir par la suite. Dans un second temps, on mettra à profit la méthode d'acquisition corrélée IR/SHG pour la mesure du signal sur une particule unique piégée. Finalement, on présentera les résultats de la mesure de SHG lorsque deux billes sont piégées simultanément.

2.3.1 SHG de billes piégées proche de la paroi

Le signal SHG étant non spécifique, il peut donc provenir à la fois de la bille que l'on piège mais aussi de son environnement. On a vu notamment que la lamelle de verre constituant le support du canal génère une réponse harmonique forte (cf. Chap. 2). Afin de déterminer le domaine dans lequel la détection de la SHG peut être effectivement en provenance de la bille piégée et non pas de la lamelle de verre, on effectue un profil SHG. Contrairement aux chapitres de profilométrie, la bille n'est plus collée à la surface de la lamelle de microscope formant le support de l'échantillon, mais piégée au niveau du point focal z_0 . Elle est donc plus mobile, sa position fluctuant dans le piège optique.

On mesure l'intensité SHG au cours du mouvement vertical de l'échantillon en faisant varier z_i grâce à la platine de translation. On procède à cette mesure lors de la présence et l'absence de bille dans le piège (Fig. 2.5). Au cours du mouvement de translation de la lame de verre, la bille reste piégée à une position fixe. La particule finit enfin par se libérer du piège, lorsque le point focal du faisceau de piégeage arrive dans la lamelle de verre. La force de piégeage n'est alors plus suffisante pour contraindre son mouvement.

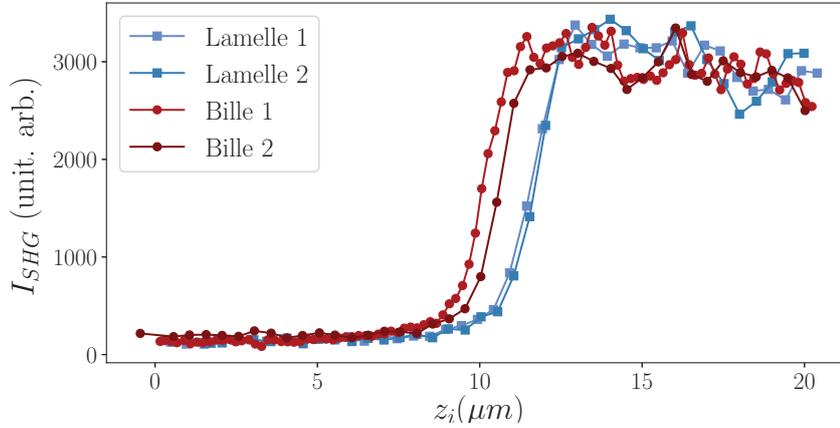


FIGURE 2.5 – Mesures de SHG lors de balayage longitudinal : $I_{SHG} = f(z_i)$. On effectue deux fois de suite la même séquence : traversée de la lamelle de verre puis piégeage d'une bille. Les deux billes sont différentes.

Tout d'abord, en l'absence de bille (points bleus), on retrouve bien la mesure d'un profil SHG de la lame de verre recouverte d'eau (cf. Fig. 1.21). Lorsque le point focal du laser se trouve dans l'eau, le signal SHG mesuré est faible et compris dans le bruit (sur la gauche). À l'arrivée du point focal sur l'interface, on observe une montée puis un palier plus haut correspondant à la génération de second harmonique dans le verre (à droite).

Les profils en présence d'une bille piégée (points rouges), pour deux particules distinctes, présentent le même comportement. Il semble que les profils effectués avec les billes, soient simplement décalés de $1 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$ pour l'une et l'autre des billes. On ne note *a priori* pas de signal supplémentaire inhérent à leur présence, lorsque celles-ci sont loin de l'interface (à gauche). En revanche, ce profil SHG est différent de ceux effectués sur des billes déposées sur l'interface de verre. En effet, on ne retrouve pas de rebond en amont du palier provenant de la surface. Dans cette expérience, la bille reste dans le point focal, ce dernier ne la traverse donc pas. En revanche, on trouve bien un décalage de l'apparition du palier de SHG provenant du verre. Celui-ci est cependant décalé dans le sens opposé. Ce décalage provient probablement d'effets de propagation du faisceau à travers la bille. Lorsque l'interface arrive au niveau du point focal du laser, la bille est bloquée par l'interface, on devrait alors retrouver une configuration identique à celle de profilométrie.

De cette expérience, on peut donc conclure d'une part que la bille reste bien dans le piège tant que le point focal du laser infrarouge se situe dans l'eau, et de l'autre que l'on a bien une signature de sa présence avec le décalage de la courbe. De plus, la présence de la lamelle de verre entraîne un signal de SHG bien plus important que celui provenant des billes piégées qui semble ici inexistant. En effet, la courbe ne semble pas montrer de différence notable du signal SHG entre la présence d'une bille piégée et son absence, lorsque le point focal est dans l'eau. Cette mesure est réalisée en prenant

1 s de temps d'acquisition par point de mesure, lors du déplacement. Afin de n'étudier que le signal de SHG de la bille piégée, il convient donc d'une part, de s'éloigner de la lamelle de verre, et de l'autre d'augmenter les temps d'acquisition. Ceci sera réalisé au moyen de la détection par corrélation explicitée dans le chapitre précédent (cf. partie 1.4.2).

2.3.2 Origine de la SHG d'une particule piégée

Etant donné la non-spécificité du phénomène de génération de second harmonique, l'origine du signal collecté lorsqu'une bille est piégée ne peut pas *a priori* être attribuée uniquement à celle-ci. En effet, lors du balayage transverse d'une bille collée (cf. Chap. ??), lorsque la particule est centrée dans le faisceau, l'intensité collectée peut être plus faible. Le lien entre augmentation de l'intensité SHG rétrodiffusée et génération de second harmonique par la particule n'est donc pas évident.

Pour ce qui est de l'augmentation du signal SHG, plusieurs explications peuvent être avancées :

- La particule elle-même possède une réponse SHG, une des explications possibles de la présence de pic dans les profils SHG,
- La particule, agissant comme une petite lentille, refocalise plus fortement le faisceau femtoseconde et permet d'avoir une réponse harmonique plus intense de l'eau autour,
- La surface de la bille, se comportant comme un petit miroir, reflète l'harmonique créé par la lame de verre constituant le fond du canal.

Afin de tester cette dernière hypothèse, on mesure l'intensité SHG successivement en présence et l'absence d'une bille de silice piégée pour diverses positions de la lame de verre. On utilise alors la méthode de détection corrélée IR/SHG afin d'avoir des temps de mesure plus longs. Ainsi, on peut séparer les deux contributions de la lame d'une part et de la bille de l'autre, qui se situaient toutes deux au niveau du bruit dans l'expérience précédente (cf. Fig. 2.5). De plus, cette fois, on s'attache à rester dans la zone de piégeage *i. e.* lorsque le point focal est dans l'eau. Pour chacune des positions de la lame de verre, on mesure le signal infrarouge transmis à la photodiode en parallèle de la détection SHG au cours du temps. On attend alors qu'une bille vienne se piéger et on mesure la différence d'intensité SHG entre les deux *via* la moyenne des deux paliers de signal (Fig. 2.6). Chaque point est donc réalisé avec une bille différente.

Tout d'abord, on remarque que pour la première partie de la courbe le signal est constant pour les points bleus et rouges, et ne dépend pas de la position de la lamelle de verre. On a alors bien le point focal dans l'eau loin de l'interface de verre. Ces signaux augmentent ensuite lorsque le point focal tend à arriver proche de la lamelle de verre.

Les points rouges donnent la valeur de l'intensité SHG en présence de la bille. Ce signal se situe systématiquement au dessus des points bleus représentant l'intensité SHG lorsqu'il n'y a pas de bille dans le piège. On a donc bien un signal SHG plus important avec la particule au sein du piège. De cette mesure, on peut alors écarter l'explication de l'origine du signal de SHG sur les billes de silice comme étant une simple réflexion du signal harmonique de la lamelle de verre. En effet, si cela avait été le cas, le signal SHG dépendrait de la position de l'interface verre/eau.

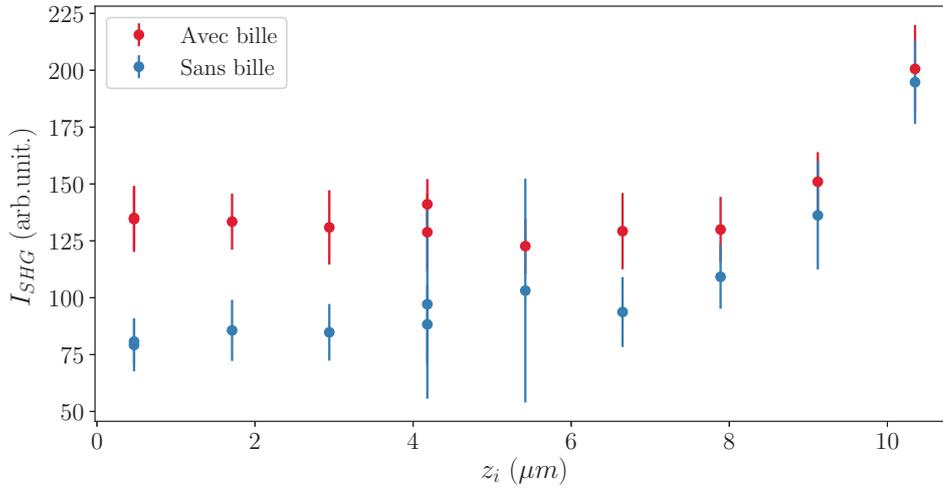


FIGURE 2.6 – *Graphes représentant le niveau d'intensité SHG moyen mesuré en l'absence (points bleus) et la présence (points rouges) d'une bille piégée.*

Ces deux signaux constants au départ, finissent par se rejoindre lorsque le point focal entre dans la lame de verre. Deux explications sont possibles : Soit à l'approche du point focal de la lame de verre, la particule est beaucoup moins piégée et donc plus mobile, sa participation au signal recueilli est plus faible. Soit, le signal SHG de la lamelle de verre étant beaucoup plus important, il écrante la contribution de celui de la particule.

On peut considérer que le signal provient effectivement de la génération de second harmonique de la particule ou du signal HRS de l'eau autour. Cependant, le fait que la différence de signal ne soit pas d'une centaine de photons comme lors des profils, mais que d'une trentaine, pourrait être dû à deux effets. Le premier est le positionnement de la bille par rapport au point focal du faisceau sonde. La SHG étant un phénomène répondant quadratiquement avec l'intensité fondamentale, un petit défaut de centrage de la bille, dont la position est fixée par le faisceau de piégeage, pourrait diminuer fortement la création de photons harmoniques. Le second effet, relié au premier, est la présence de fluctuations de la position de la bille, passant dans des zones plus ou moins intenses du faisceau fondamental. La moyenne sur la durée d'intégration du signal pourrait finalement donner une valeur plus faible que la valeur crête atteignable [90].

2.3.3 Multi-piégeage et SHG

L'un des écueils du piégeage optique dans une solution de microbilles est d'éviter le multi-piégeage. En effet, ce n'est pas parce que le puits harmonique est déjà rempli par la présence d'une particule, qu'une seconde ne va pas ressentir les effets du potentiel, et par diffusion biaisée, finir dans celui-ci. La dynamique d'un ensemble de billes se piégeant et s'expulsant, ainsi que leur organisation dans le piège est compliquée. En outre, on sait que la pente du piège est plus raide dans les directions

transverses x ou y que dans la direction longitudinale z . Une seconde bille arrivant dans le même plan (x, y) ressent une force de rappel forte, elle peut alors acquérir de la vitesse et pousser la bille déjà présente hors du piège. Cet effet de collision est moindre dans la direction longitudinale étant donné que la raideur du piège dans cette direction est plus faible. Il est possible qu'un empilement de billes dans la direction la moins piégeante se fasse [77]. Dans cette partie, on s'intéresse à l'intensité harmonique mesurée lors du piégeage simultané de deux billes.

La procédure expérimentale suivie est identique à la précédente. Cette fois, distinguer les deux billes piégées à la caméra de visualisation n'est pas possible étant donné que l'on n'image qu'un seul plan $z = \text{Cste}$. On se fie donc entièrement au signal de transmission infrarouge I_{SUM} . En pratique, on mesure simultanément le signal infrarouge et SHG au cours du temps, une première bille vient alors se piéger puis une seconde pour une position particulière de la lamelle de verre (Fig. 2.7). On arrête ensuite l'expérience, on nettoie la zone avec un flux d'eau et on recommence par trois fois l'expérience. Il est compliqué, sans avoir la vision des particules alentours de n'avoir qu'un double piégeage avec un temps suffisamment long pour chacun des paliers.

L'addition d'une bille supplémentaire dans le piège fait chuter l'intensité infrarouge transmise jusqu'à la photodiode à cadrans (Fig. 2.7(a)), chaque marche correspondant à l'arrivée d'une nouvelle particule. On a aussi le même signal incrémental pour l'intensité SHG qui présente deux marches (Fig. 2.7(b)). On relève que la marche correspondant à l'arrivée de la première bille est plus faible que celle correspondant à l'arrivée de la seconde. Une première vérification consiste à contrôler que l'on a bien le même comportement lorsque l'on a une seule bille entrant dans le piège. On mesure toujours le même ordre de grandeur pour le premier palier que pour l'expérience précédente (environ 30 coups/s).

Afin de savoir sur quelle plage de données on effectue la moyenne, on corrèle donc le signal de SHG mesuré au cours du temps et les sections données par la transmission du faisceau infrarouge. On effectue sur ces durées, la moyenne et l'écart-type de l'intensité SHG mesurée. On effectue ces mesures par trois fois que l'on moyenne (Fig. 2.8).

Lorsqu'une autre particule s'ajoute, on a alors une marche supplémentaire dans le signal de SHG, qui en comparaison avec la première est plus importante. Plusieurs explications sont possibles pour expliquer cette différence :

- Etant donnée la différence de positions entre les points focaux de la sonde et du faisceau de piégeage, il est possible que le piège ne se situe pas au niveau du waist du faisceau femtoseconde. La première bille se plaçant dans le piège peut alors ne pas ressentir l'intensité maximale du faisceau femtoseconde et donc ne pas avoir une génération de second harmonique maximale. La deuxième bille se plaçant dans le piège peut alors être mieux placée vis à vis du faisceau femtoseconde et ainsi générer plus de second harmonique. Ces infimes différences de positions peuvent entraîner des différences de signal notables étant donnée la dépendance quadratique de l'intensité SHG par rapport à l'intensité source.
- On pourrait aussi prendre en compte l'effet de la première bille sur la seconde. En effet, du point de vue de l'optique linéaire, la première bille agit comme une lentille et peut donc refocaliser le faisceau sonde émergent. La seconde bille se plaçant après elle peut alors bénéficier de

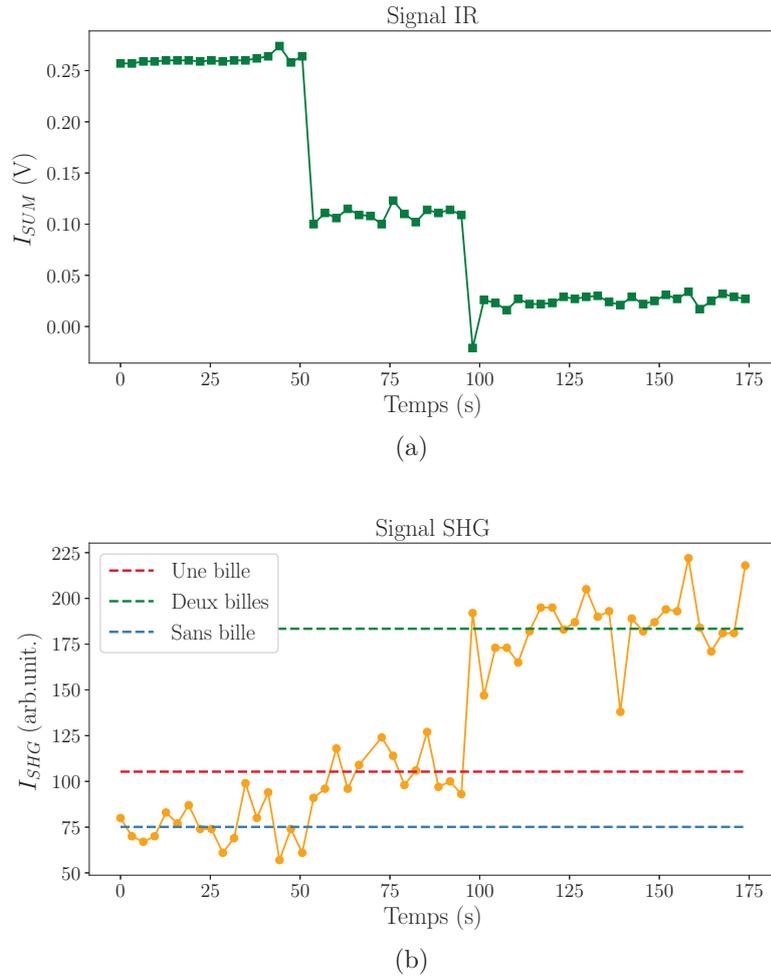


FIGURE 2.7 – (a) Mesures de la transmission du faisceau infrarouge à travers un système de billes à la photodiode à cadrans ; (b) Niveau de signal correspondant à la présence d'une ou deux billes dans le faisceau fondamental. Paramètres : $P_{IR} \sim 60mW$, $P_{femto} \sim 15mW$ $T_{int} = 0.7 s$.

cette plus forte focalisation et donc générer plus d'harmonique. La première particule rendrait alors le processus de SHG plus efficace pour la seconde.

N'ayant pas assez de statistiques sur une chaîne de billes, il est difficile de conclure quant à l'effet d'une particule sur l'autre. On sait cependant que le signal SHG se trouve augmenté par la présence d'une autre bille. On sait de plus que ce signal provient bien des particules de silice piégées. Il est donc possible d'obtenir de la génération de second harmonique en utilisant des billes micrométriques d'un matériau diélectrique. Ces billes semblent posséder une réponse SHG faible intrinsèque, même si lors de la mesure temporelle, certaines de ces réponses étaient intenses. Il s'agit donc de chercher quels sont les ajustements expérimentaux permettant d'augmenter la réponse harmonique de tels objets.

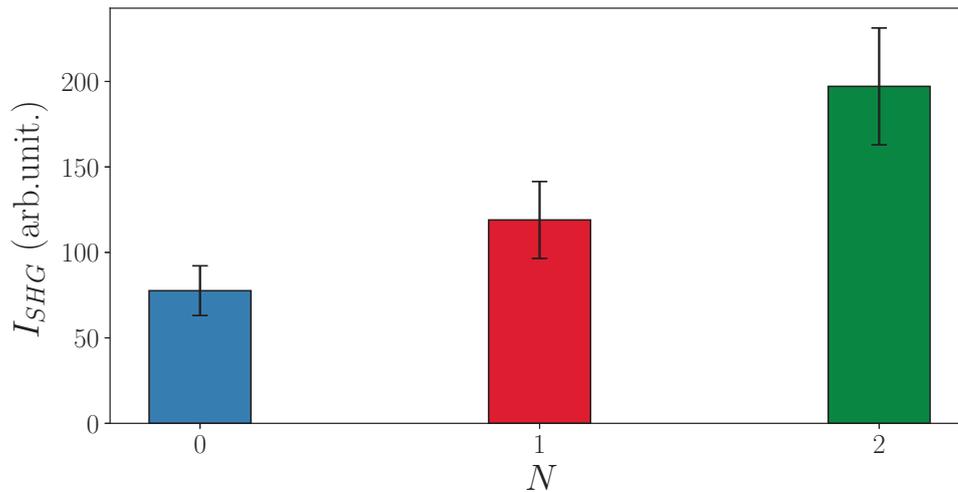


FIGURE 2.8 – Mesures du signal SHG moyenné provenant du multipliégeage en fonction de la position de la lame de verre.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a pu mettre en œuvre les premières expériences avec le nouveau dispositif optique réalisé lors de cette thèse. Dans un premier temps, on a mis en place les outils de calibration de la pince optique et les premières mesures de la raideur du piège optique. Ces expériences nécessiteraient des mesures plus approfondies, notamment pour pouvoir déterminer l'effet du laser de sonde sur le piège optique. Dans un second temps, on mesure pour la première fois, la génération de second harmonique d'une microbille diélectrique unique piégée dans un piège optique. Enfin, la dernière partie amorce l'étude du multipliégeage par génération de second harmonique avec deux particules. Ces expériences constituent des premières étapes prometteuses à approfondir par la suite.

Conclusion de la partie

La première partie de ce chapitre a permis d'exposer les grandes lignes et les différentes approches utilisées dans la théorie du piégeage optique. Celle-ci a mis en évidence l'importance d'une forte focalisation afin que la force de rappel du potentiel optique soit prépondérante devant la force de pression de radiation ayant tendance à expulser la particule. Ce paramètre n'est cependant pas le seul à prendre en compte. L'indice optique et la taille de la particule ont autant d'impact sur l'efficacité du piégeage. Par ailleurs, pour que le piégeage ait lieu, il faut que la particule ait un indice optique plus important que le milieu environnant. Ceci constitue donc un écueil à surmonter afin de réussir le piégeage d'une bulle. En effet, dans ces conditions, les zones de fortes intensités du faisceau lumineux ne sont plus attractives mais répulsives. Il convient donc d'utiliser un faisceau de piégeage cylindrique afin de piéger une bulle.

De plus, on note que les deux régimes limites (Rayleigh et optique géométrique) dans lesquels est modélisé le piégeage optique ne sont que peu adaptés à une particule de taille micrométrique. Afin de décrire plus précisément les interactions entre le faisceau gaussien et la particule, il faudrait utiliser une approche basée sur la théorie de Mie [118, 119]. Ceci pourrait permettre de connaître la position de la bille dans le piège et pouvoir mieux la placer par rapport au faisceau sonde.

La partie suivante s'intéresse cette fois à la détermination de la pince optique du point de vue expérimental. L'ensemble des outils de caractérisation du piège optique ont été mis en place pendant cette thèse. La raideur de ce dernier peut être déterminée au moyen de la détection de la position de la bille piégée par la photodiode à cadrans. La mesure de la raideur se déduit de la calibration de celle-ci couplée à la mesure des fluctuations de positions de la particule en fonction du temps ou à la densité spectrale de puissance de ce signal. Dans cette étude sur le piège optique, on a supposé que le faisceau femtoseconde ne piège pas la particule. En réalité, celui-ci peut aussi participer au piégeage [100, 120, 114]. Dans notre cas, le piégeage par laser femtoseconde haché semblait instable. Il serait cependant intéressant d'étudier l'effet de ce second faisceau et de sa puissance sur le piégeage effectif *via* la mesure de la raideur du piège à la photodiode [121, 122, 123].

Ce chapitre démontre aussi la possibilité d'obtenir un signal de génération de second harmonique provenant d'une microparticule de silice piégée. Cette mesure constitue un résultat en soi, n'ayant pas encore été effectuée dans la littérature à notre connaissance. De plus, cette mesure constitue une avancée en vue de réaliser la même expérience avec une bulle de savon. Cependant, des expériences complémentaires pourraient être effectuées notamment sur les fluctuations du signal de SHG en provenance de la bille. En effet, il serait intéressant de relier celles-ci à la fluctuation de position au sein du

piège optique [124], et de voir si celles-ci sont en effet réduite lorsque la raideur du piège est augmentée.

Enfin, une étude préliminaire a été commencée en étudiant le signal SHG en fonction du nombre de particules dans le piège optique. Cet axe d'étude est en effet à poursuivre en effectuant un multipiégeage plus approfondi et contrôlé. Des particules dans un piège optique tendent à s'auto-organiser [77, 125, 126] et ainsi former un réseau de particules dans lequel il serait intéressant de mesurer le signal harmonique. On pourrait conclure quant à son évolution en fonction du nombre de billes à la file dans le piège.

Quatrième partie

Réponse harmonique de surfactants non résonants

Introduction

De la cosmétique à la lutte anti-incendie en passant par l'industrie métallurgique et la pharmacologie, les tensioactifs (ou surfactants) sont des molécules d'importance. En raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières dont l'aptitude principale est la modification des propriétés interfaciales, ceux-ci possèdent une large variété d'applications tant dans le domaine industriel que dans la vie quotidienne. Ceux-ci possèdent de nombreuses qualités (Fig. 2.9) : Leur solubilisation à la fois dans l'eau et dans un corps gras en fait le composant principal des détergents. Son utilisation court de la lessive permettant de détacher les composants huileux du substrat (ici un vêtement par exemple) et de les évacuer par le flux d'eau, à la transplantation des organes grâce à sa déstabilisation des membranes cellulaires et son affinité pour les protéines [127]. Leur capacité à faire des bulles est, outre l'utilisation récréative de savons, utilisée en industrie pour l'extraction de métaux du broya siliceux, permettant, par flottaison de la matrice siliceuse, une séparation efficace. Enfin, leur capacité de se placer à l'interface entre deux milieux n'ayant que peu d'affinité entre eux, permet de stabiliser des émulsions [128], exploité dans l'industrie cosmétique, mais aussi d'empêcher le démouillage et la formation de gouttelettes lors de l'étalement de produits actifs comme des pesticides par exemple [12].



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.9 – *Illustrations des divers usages des surfactants : (a) Utilisation comme agent de lyse en laboratoire biologique ; (b) Flotation de minerai ; (c) Agent moussant pour le nettoyage domestique.*

Parmi les nombreuses molécules ayant des propriétés tensio-actives, le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS) est un détergent anionique (Fig.1.1), très répandu comme base dans de nombreux savons, du nettoyage automobile, aux mousses à raser [129]. Lors de procédures d'extraction de l'ARN, les laboratoires biologiques ont recours au SDS en tant qu'agent de lyse cellulaire et lors de la préparation de protéines pour une électrophorèse. C'est donc pour sa large utilisation, que le sodium dodécyl sulfate a été et reste considérablement étudié. Ce surfactant possède une chaîne aliphatique de 12 carbones, et une tête anionique formée par un groupe sulfonate $-SO_3^-$. Celui-ci est accompagné par un contre-ion

sodium Na^+ .

Un autre tensioactif, tout aussi fréquemment utilisé, est le Bromure de Tetradecyltriméthylammonium (TTAB), comportant une charge opposée (Fig. 2.10(b)). Son usage court des shampoings pour cheveux à l'utilisation dans la synthèse de nanoparticules d'or permettant de contrôler leur morphologie (*e.g.* pyramidale, bâtonnets,..). Il est en outre très utilisé pour ses propriétés de catalyse hétérogène [130], permettant de stabiliser des émulsions ou de fabriquer des solides inorganiques poreux (*e.g.* silice poreuse). Celui-ci comporte une queue carbonée de 12 carbones, tout comme le SDS, mais une tête cationique composée d'un ion ammonium quaternaire $-N(CH_3)_3^+$ en bout de chaîne. Il est associé avec l'ion bromure Br^- .

Malgré leur différence du point de vue chimique, ces deux tensioactifs partagent de nombreuses propriétés physiques, notamment du point de vue de leur solvatation dans l'eau.

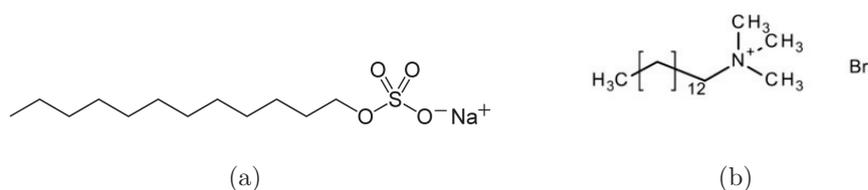


FIGURE 2.10 – Formules topologiques des tensioactifs utilisés : (a) le SDS; (b) le TTAB.

Un surfactant est une molécule comportant deux parties ayant des affinités différentes : une "queue" aliphatique plus ou moins longue constitue la partie hydrophobe, alors que la "tête" polaire et chargée (cation ou anion) possède des affinités hydrophiles. Au vu de son architecture, lors de sa dissolution dans l'eau, celle-ci se placera préférentiellement à l'interface, la partie ionique immergée solvatée par les molécules d'eau alors que la partie apolaire restera, elle, du côté de l'air. La dissolution dans l'eau du surfactant entraîne alors la dissociation de la paire d'ions, dont la partie organique restera majoritairement à la surface alors que son contre-ion sera hydraté dans le volume. Ayant des chaînes carbonées de longueur similaire et un même nombre de charge, les deux tensioactifs possèdent un même degré de solvatation [12]. Ainsi, la molécule de surfactant aura tendance à s'accumuler à l'interface air/eau ou à former des agrégats pour minimiser les interactions défavorables avec le solvant dans le volume.

Ces molécules amphiphiles possèdent donc deux comportements particuliers qu'elles se trouvent dans le volume ou à l'interface. On expose alors dans la suite les grandes caractéristiques de la physico-chimie des tensioactifs.

Lorsque l'on dissout un tensioactif dans de l'eau, celui-ci se place préférentiellement à l'interface air/eau afin d'éviter les interactions défavorables avec la queue aliphatique. Cependant, la molécule peut aussi se trouver en volume, la partie chargée fortement solvatée par l'eau, solvant polaire. Un

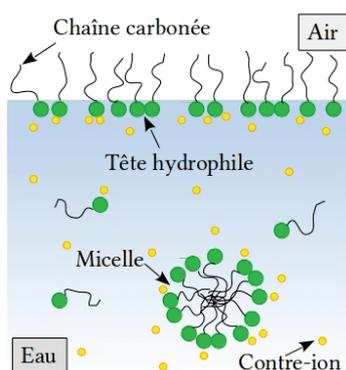


FIGURE 2.11 – Illustrations de l'organisation de tensioactifs en solution aqueuse : libre dans le volume, aggloméré en micelles ou adsorbé à l'interface.

équilibre se met alors en place entre les molécules se positionnant à l'interface et celles restant en volume. Cet équilibre thermodynamique se décrit idéalement par un modèle détaillé en 1918 par I. Langmuir, initialement pour l'adsorption de gaz [131]. Ces isothermes de Langmuir permettent, pour une concentration volumique donnée, de rendre compte de la couverture de surface par les molécules de tensioactifs. Cette formulation dépend notamment des propriétés du surfactant en question, comme les interactions entre les molécules à la surface (*e. g.* répulsion stérique, attraction de Van Der Waals...) et reste très utilisée pour quantifier le nombre de molécules de tensioactif s'adsorbant sur une interface quelconque (*e.g.* SDS sur des particules de latex [132]).

La présence de ces molécules chargées modifie les propriétés physiques de l'interface air/eau à la fois mécaniquement et électriquement.

Dans le cas d'une interface air/eau, les molécules d'eau situées à la surface ressentent la dissymétrie des interactions entre leur partie tournée vers l'air et celle située dans l'eau. La présence de cette discontinuité dans le réseau des liaisons hydrogènes assurant la cohésion du liquide rend la présence d'une interface très défavorable. Les tensioactifs, ayant une affinité à la fois pour l'eau et l'air, diminuent alors l'énergie nécessaire à sa création. Cette propriété physique traduisant le coût en énergie d'une interface, se mesure au moyen de la tension de surface [133]. La présence de surfactants à l'interface air/eau se ressent alors sur la diminution de la tension de surface en fonction de leur couverture de surface, une diminution de près de 30% de la valeur de l'eau pour le TTAB [134] et 40% pour le SDS. Cette mesure sera détaillée par la suite 1.

S'agissant de molécules chargées, la formation d'une monocouche de surfactants s'accompagne de la création d'un fort champ électrostatique à l'interface [133, 135]. Cette accumulation de charges provenant de la tête hydrophile du tensioactif s'ajoute alors au potentiel électrostatique premier de l'interface air/eau. Toute interface, du fait de la discontinuité entre deux milieux possède un potentiel électrostatique. La difficulté de mesurer le potentiel interfacial de l'eau pure dans l'air rend sa valeur sujette à variations dans la littérature [136, 135]. Sa valeur ne fait pas encore consensus au sein de la communauté scientifique, mais elle serait négative. L'ajout de molécules de tensioactifs chargés à la surface vient modifier cette valeur [137]. Une interface chargée peut se décrire par le modèle de Gouy-Chapman dans lequel la présence d'une charge de surface est alors ressentie sur une longueur de pénétration appelée la longueur de Debye $\lambda_D \sim \text{nm}$ [135, 137]. On peut alors décomposer l'interface en deux zones d'influence (Fig. 2.12) :

- la couche de Stern : elle comprend les ions surfactants adsorbés à l'interface Air/Eau et la première couche de molécules d'eau solvatant ces charges,
- la couche diffuse : dans laquelle les contre-ions et les molécules d'eau s'organisent pour finir par écranter totalement le potentiel électrique de l'interface.

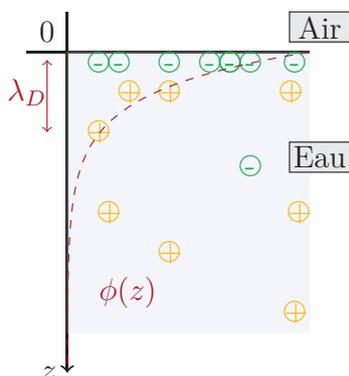


FIGURE 2.12 – Evolution du potentiel électrostatique noté depuis une interface dans l'approximation de Debye-Hückel pour un électrolyte symétrique : $\phi(z) = \phi_0 e^{-z/\lambda_D}$ avec ϕ_0 le potentiel interfacial dépendant de la couverture de surface en tensioactifs.

Ainsi, les tensioactifs se plaçant à l'interface air/eau, perturbent cette dernière selon plusieurs axes : ses propriétés physiques macroscopiques à savoir la tension de surface, et ses propriétés microscopiques telles que l'agencement des molécules d'eau pour solvater les charges présentes.

La modification d'une interface en fonction de la présence de molécules en fait un objet d'étude particulièrement adapté aux techniques optiques surfaciques telles que la génération de second harmonique (SHG) ou la somme de fréquences (SFG). Ainsi, l'interface air/eau savonneuse a fait l'objet de nombreuses études de SFG pour comprendre l'organisation des molécules en surface. La complexité de ce système et la portée industrielle dans l'utilisation des tensioactifs en fait un sujet de recherche toujours d'actualité [138, 139, 140].

C'est dans ce cadre que l'on présentera les mesures de la réponse harmonique obtenus sur des solutions de SDS.

Si les tensioactifs possèdent un effet important sur l'interface air/eau, leur solvatation au sein du liquide entraîne par ailleurs, des comportements particuliers non négligeables.

Une fois la surface saturée en molécules de surfactants, celles-ci tendent alors à s'accumuler en volume. L'interface reste inchangée alors que en volume la concentration en tensioactifs libres continue d'augmenter. Les molécules de surfactants possèdent tout de même un groupement hydrophobe, les interactions avec le solvant ne sont donc pas entièrement favorables. Lorsque les tensioactifs sont alors suffisamment nombreux en solution, ceux-ci tendent à s'agréger pour former des micelles [12]. Les micelles sont des regroupements de molécules de surfactants de telle sorte que les molécules présentent au coeur la partie hydrophobe, et à l'extérieur au contact de l'eau, la partie polaire. Celles-ci sont de forme sensiblement sphérique et sont dispersées dans le volume [141]. Ces micelles de SDS et de TTAB agrègent pour se former, une cinquantaine de molécules de surfactants [133]. Ces dernières apparaissent lorsque la concentration en tensioactif dans le volume devient supérieure à la Concentration Micellaire Critique (CMC). L'ajout de plus de surfactants augmente donc le nombre de micelles

présentes en solution. Si la concentration en micelles devient trop importantes, celles-ci s'agglomèrent pour former des agrégats plus gros, dont la forme tend à se déstabiliser (Fig. 2.13).

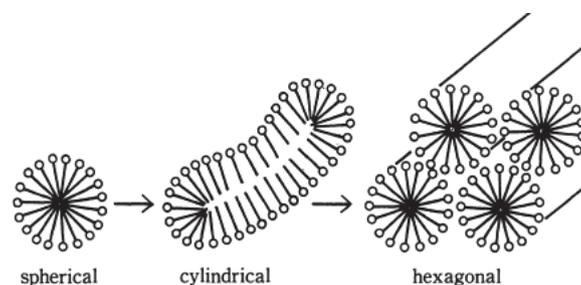


FIGURE 2.13 – Schéma de l'évolution de la forme des micelles au cours de l'augmentation de la concentration en surfactants [142].

La détermination de la CMC ainsi que l'organisation des micelles a fait l'objet de nombreuses études. La CMC est une grandeur macroscopique mesurable par différentes techniques telles que la conductimétrie [143, 144], la tension de surface [145],... En effet, au niveau de la transition micellaire, les grandeurs mesurées montrent une rupture nette de leur évolution en fonction de la concentration et permettent ainsi sa mesure. Ces propriétés volumiques peuvent aussi être suivies par des techniques optiques notamment en optique linéaire avec de la diffusion Rayleigh [146], ou en mesure de fluorescence ou de résonance plasmon de nanoparticules [147]. Dans cette partie, on exposera en quoi la mesure de diffusion Hyper Rayleigh permet elle aussi de déterminer la CMC.

L'étude d'une bulle d'air dans une solution savonneuse fait apparaître deux axes d'étude dans le cadre de sa réponse harmonique. La bulle est constituée de deux milieux : l'air en son sein et la solution qui l'entoure. D'une part, la bulle possède donc une interface air/eau savonneuse pouvant générer *a priori* du second harmonique. L'étude de la génération de second harmonique d'une interface plane air/solution savonneuse s'impose alors comme une première étape avant de passer à la géométrie sphérique de la bulle. D'autre part, la bulle se situe dans une solution savonneuse qui peut donc engendrer elle aussi une réponse harmonique. Il paraît donc important d'en étudier l'origine en utilisant la diffusion Hyper Rayleigh.

Dans le premier chapitre, on explicitera premièrement le montage de SHG de surface utilisé ainsi que la mesure de tension de surface permettant de valider la concentration des solutions de SDS réalisées. Dans un second temps, on explicitera quelles sont les grandeurs mesurables grâce à ce dispositif et l'on exposera les résultats obtenus. Enfin, nous mènerons une discussion sur la provenance du signal de S-SHG sur l'interface air/eau à la lumière de la littérature en SFG sur le sujet.

Le second chapitre sera dédié à la réponse en volume. On s'attachera en premier lieu à décrire le montage expérimental de mesure de la diffusion Hyper Rayleigh (HRS). Ensuite, on mettra en évidence la détection d'une rupture dans l'évolution du signal à la CMC pour les deux surfactants le

TTAB et le SDS. Enfin, il s'agira dans une dernière partie à comparer nos résultats avec les mesures de suivi de concentration à la fois en diffusion Rayleigh et en Hyper-Rayleigh issues de la littérature.

Chapitre 1

Génération de second harmonique de tensioactifs en surface

1.1 Introduction

Les surfactants en solution aqueuse, molécules amphiphiles à la fois hydrophiles et hydrophobes, ont une affinité particulière avec l'interface air/eau. La génération de second harmonique de surface est donc un outil de choix pour sonder l'effet de ses tensioactifs sur l'eau. Dans ce chapitre, on s'intéresse particulièrement à l'effet du Sodium Dodécyl Sulfate (SDS), un surfactant anionique, sur l'interface eau/air par la mesure de la réponse de la solution savonneuse en SHG de surface.

Dans un premier temps, on détaillera la mesure de la tension de surface, une technique courante déterminant la présence du surfactant à l'interface. Cette expérience sera essentiellement un contrôle des solutions préparées et utilisées pour les mesures optiques. Dans un second temps, on exposera le montage de SHG de surface utilisé au cours de cette étude et les signaux que l'on peut obtenir. Dans une dernière partie, on présentera les mesures d'intensité harmonique résolue en polarisation effectuées sur un ensemble de solutions de concentrations croissantes. On étudiera alors l'influence de la présence de la molécule de SDS sur l'intensité SHG mesurée.

1.2 Caractérisation des solutions savonneuses

Le SDS possède à la fois une queue aliphatique carbonée ayant un caractère hydrophobe et un groupe sulfate anionique ayant une forte affinité avec l'eau (Fig. 1.1).

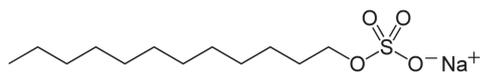


FIGURE 1.1 – *Formule chimique de la molécule de SDS.*

Au vue de son architecture, lors de sa dissolution dans l'eau, cette molécule se placera préférentiellement à l'interface, la partie ionique immergée solvatée par les molécules d'eau alors que la partie apolaire restera, elle, du côté de l'air. Ainsi, lors de la solvatation du composé dans l'eau, l'ion Dodécyl sulfate

$DS_{(aq)}^-$ restera majoritairement à la surface alors que son contre-ion, l'ion sodium $Na_{(aq)}^+$, sera lui en grande partie hydraté dans le volume. Dans l'étude de l'interface air/eau, on commencera par ne pas prendre en compte l'effet du contre-ion, par soucis de simplicité. Ces ions possèdent en effet une réponse harmonique négligeable de part leur centrosymétrie.

1.2.1 Modification de l'interface air/eau

La présence de l'ion SD^- dans l'eau modifie les propriétés physiques de l'interface. Afin de quantifier sa concentration en surface, on peut alors mesurer une grandeur physique associée : la tension de surface.

Tension de surface :

La jonction entre deux milieux (ici l'eau et l'air) est le lieu d'interactions de contact au niveau microscopique entre les deux fluides, apparaissant du fait de la rupture de la continuité du volume. La présence d'une interface se traduit alors par un coût énergétique noté γ , la tension de surface [148]. Celle-ci correspond à la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour augmenter la surface d'une unité. On définit cette grandeur en terme de force par la formule suivante :

$$\delta W = \gamma \cdot dS \quad (1.1)$$

avec δW le travail infinitésimal à fournir pour augmenter la surface de dS .

L'interposition de molécules de tensioactifs entre les deux fluides, ayant à la fois des affinités pour chacun des deux milieux, diminue ce coût énergétique. La tension de surface du mélange savonneux dépend donc de la quantité de molécules de surfactants se plaçant à l'interface air/eau. La tension de surface γ diminue par rapport à celle de l'eau pure ($\gamma_{eau} = 72 \text{ mN/m}$), pour atteindre celle de l'interface saturée en tensio-actifs γ_∞ .

Couverture de surface et concentration :

La tension de surface de la solution savonneuse dépend de la quantité de surfactants présents à l'interface eau/air, à savoir la couverture de surface notée Γ en mol/m^2 . Cependant, en pratique, on ne contrôle que la quantité de tensioactifs dissoute en solution et donc la concentration volumique. Plusieurs modèles existent pour relier ces deux grandeurs à l'équilibre thermodynamique. On choisit d'utiliser la formule des isothermes de Langmuir [135, 116].

$$\Gamma = \Gamma^\infty \frac{K_{SL}[S]}{1 + K_{SL}[S]} \quad (1.2)$$

Avec $[S]$, la concentration de surfactants en solution, K_{SL} correspondant à une constante d'équilibre volumique de la réaction d'adsorption à l'interface. Cette formule permet de quantifier le comportement de la couche adsorbée de particules supposées indépendantes en fonction de la phase volumique sous-jacente. Cette formule ne prend pas en compte la dissociation de la molécule en ions dans l'eau ainsi que les interactions entre les charges. Cependant, les isothermes de Langmuir décrivent bien

l'adsorption d'un tensioactif à l'interface air/eau, si tant est que celui-ci reste suffisamment dilué, ce qui sera le cas dans les travaux présentés.

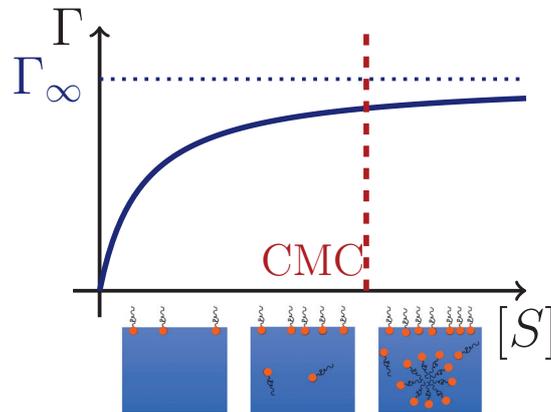


FIGURE 1.2 – Schéma d'un isotherme de Langmuir, avec Γ la couverture de surface qui sature à Γ_∞ décrite en fonction de la concentration de tensioactifs notée $[S]$.

Ainsi, pour une solution aqueuse d'un surfactant soluble, la concentration surfacique Γ dépend de la concentration volumique $[S]$ (Fig. 1.2). Lorsque la concentration est faible, la fraction de surfactants se plaçant à l'interface air/eau est proportionnelle à la quantité dissoute. On a alors un équilibre entre les molécules en volume et celles restant à la surface. Cette quantité de tensioactifs en surface finit par saturer à $\Gamma = \Gamma_\infty$. Une fois cette valeur atteinte, une monocouche de surfactants de densité de surface constante est formée. Les tensioactifs excédentaires s'accumulent ainsi dans le volume lorsque $[S]$ augmente. Enfin, une fois la concentration volumique supérieure à la Concentration Micellaire Critique (CMC), l'ajout de surfactants entraîne alors la formation d'agrégats, appelés micelles, permettant de réduire les interactions défavorables de la chaîne carbonée avec le solvant.

Évolution de la tension de surface avec la concentration :

La tension de surface dépend du nombre de molécules de surfactants s'intercalant entre l'air et l'eau au niveau de l'interface. Si l'on se place avant la saturation de l'interface par les surfactants, on peut ainsi relier la concentration volumique $[S]$ avec la tension de surface γ .

Pour se faire, on écrit la relation surfacique de Gibbs-Duhem pour une interface à l'équilibre sur un isotherme ($dT = 0$) [135] :

$$d\gamma = -\Gamma d\mu$$

$$\Rightarrow \frac{d\gamma}{d \ln[S]} = -RT\Gamma \quad \text{avec le potentiel chimique : } \mu = \mu^0 + RT \ln[S] \text{ (isotherme)}$$

On intègre alors cette équation en injectant l'équation de l'isotherme de Langmuir 1.2, pour aboutir à l'équation d'intérêt :

$$\int \frac{d\gamma}{d[S]} = -RT\Gamma_{\infty}K_{SL} \int \frac{1}{1 + K_{SL}[S]}$$

$$\text{d'où : } \boxed{\gamma = \gamma_{eau} - RT\Gamma_{\infty} \ln(1 + K_{SL}[S])} \quad (1.3)$$

Afin de vérifier si les solutions savonneuses préparées à une concentration $[S]$ donnée sont bien conformes, on mesure la tension de surface γ . On peut alors vérifier la conformité des solutions réalisées en comparant ces mesures aux valeurs données par la relation 1.3 avec les paramètres Γ_{∞} et K_{SL} correspondant au SDS dans la littérature.

1.2.2 Mesure de la tension de surface

Il existe de nombreuses techniques de mesure de la tension de surface reposant soit sur une mesure d'angle de contact ou de taille de gouttes, d'ondes de surface dans une cuve, de montée de liquide dans un capillaire, ou la mesure de forces sur une plaque plongée dans ledit liquide [12, 149]. Ces mesures sont dans l'ensemble, très délicates. En effet, une interface est facilement perturbée par le milieu extérieur : souillée par de la poussière perturbant son organisation atomique, soumise à une fluctuation d'air changeant sa planéité, contaminée par une molécule extérieure... La tension de surface mesurée dépend aussi de la température du milieu.

Les mesures présentées seront donc réalisées sur des solutions fraîchement faites et thermostatées afin de réduire les risques d'erreur.

Méthode de la balance de Wilhelmy :

La méthode utilisée ici pour caractériser les différentes solutions savonneuses est la méthode de la balance de Wilhelmy [150]. Cette méthode s'inscrit dans l'ensemble des méthodes dites d'arrachement dans lesquelles un solide imbibé de la solution d'intérêt est retiré de celle-ci [12]. La différence de forces subies par le solide entre le moment où il touche la surface liquide et le moment où il est décroché, renseigne sur la valeur de la tension de surface (Fig. 1.3).

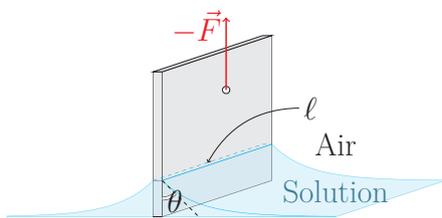


FIGURE 1.3 – Schéma présentant la mesure de tension superficielle par la méthode de la balance de Wilhelmy. Un papier est trempé dans la solution et relié via un crochet au dynamomètre mesurant la force F . On note ℓ le périmètre de la ligne de contact du fluide et θ l'angle associé.

Dans notre dispositif, un papier filtre de Wattman de taille fixe ($2 \times 1 \text{ cm}^2$) en contact avec la solution est relié à un dynamomètre mesurant la force exercée sur celui-ci. Ce papier possède des caractéristiques nécessaires à la mesure comme sa rigidité, ne perdant pas de fibre risquant de polluer la solution. Il possède une porosité permettant de garantir une imbibition homogène, un mouillage

tel que $\theta = 0$ et une rugosité assurant un ancrage fort de la ligne de contact.

La mesure se déroule comme suit : Premièrement, on plonge le papier préalablement humidifié dans la solution à mesurer. On attend que la force mesurée par le dynamomètre soit stable pour démarrer la mesure. La plaque est ensuite retirée du bain de manière quasi-statique, permettant d'assurer au moment de l'arrachement, un angle de mouillage nul. On mesure la force quand le papier est libre (Fig. 1.4).

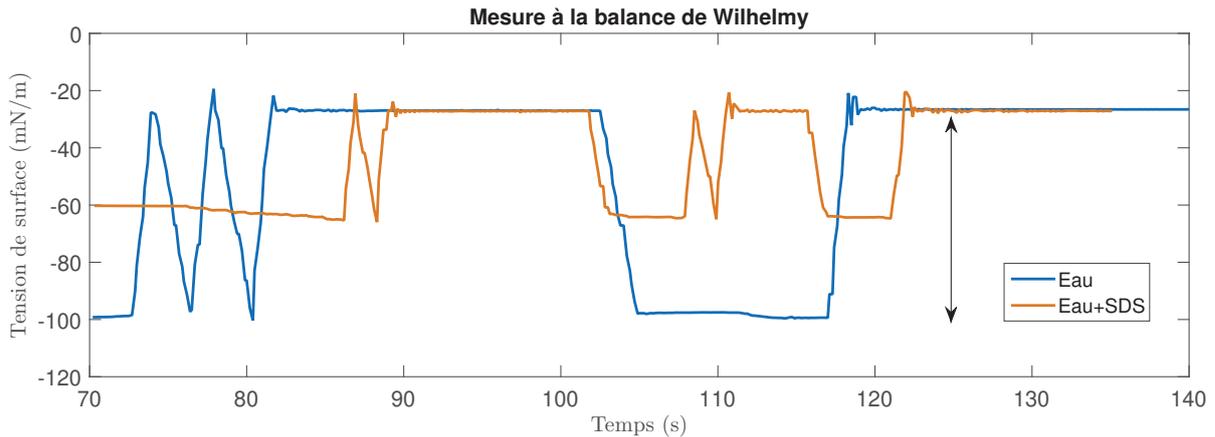


FIGURE 1.4 – *Graphique représentant la tension exercée par le fluide sur le papier de Wilhelmy lors de la remontée de celui-ci (en fonction du temps de relevé).*

Les mouvements en dents de scie apparaissant sur le signal du dynamomètre sont le signe que le papier touche la surface aqueuse plusieurs fois, l'aspect dynamique ne garantit pas d'avoir un angle de contact θ nul à l'arrachée. On ne prend donc pas cette mesure. On remarque notamment que le saut entre la force mesurée lorsque le papier est trempé et lorsque celui-ci est libre est plus petit pour une solution savonneuse que pour l'eau pure. On a donc bien un effet d'abaissement de la tension de surface par le tensioactif SDS.

La tension de surface du fluide est relevée au moyen du différentiel de tension mesurée entre le moment où le papier affleure la solution et celui où le dynamomètre est retourné à son état d'équilibre. En effet, le bilan des forces exercées sur le papier est donc : la force surfacique dépendant de γ , la poussée d'Archimède et son poids P . La force de la ligne de contact, projetée sur la verticale z , est donnée par :

$$F_z = \ell \gamma \cos(\theta) \quad (1.4)$$

avec ℓ le périmètre de la ligne de contact et θ l'angle de mouillage du papier.

Pour obtenir la tension de surface, on calcule alors la différence de forces entre celle mesurée juste avant le décrochage $F_z + P$ et juste après celui-ci P . De plus, les papiers de dimension calibrée fixent la valeur du périmètre ℓ , entrée directement dans le logiciel de mesure. On obtient alors directement la mesure $\gamma = F_z/\ell$ en relevant le saut entre les deux positions d'équilibre.

Mesures des solutions aqueuses de SDS :

On prépare les différentes solutions de SDS par dilution de solutions mères afin d'obtenir une échelle de concentration graduelle cohérente en échelle logarithmique allant de 10^{-3} CMC à 5 CMC. Les solutions mères sont élaborées par solubilisation, d'une masse de SDS¹ pesée précisément par de l'eau ultrapure MilliQ².

La mesure de la tension de surface pour les mélanges savonneux étudiées se fait sur des solutions fraîchement réalisées par ordre croissant de concentration permettant de minimiser la pollution par la solution précédente. Celles-ci sont versées dans une cuve en téflon thermostatée à 17 °C. Ainsi, on mesure la tension de surface de l'ensemble des solutions réalisées et on vérifie que la valeur relevée est bien en accord avec le modèle de Gibbs, dont les constantes (Γ_∞, K_{SL}) proviennent de la littérature [151]. On trace l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration afin de savoir si celle-ci suit bien le modèle théorique (Fig. 1.5).

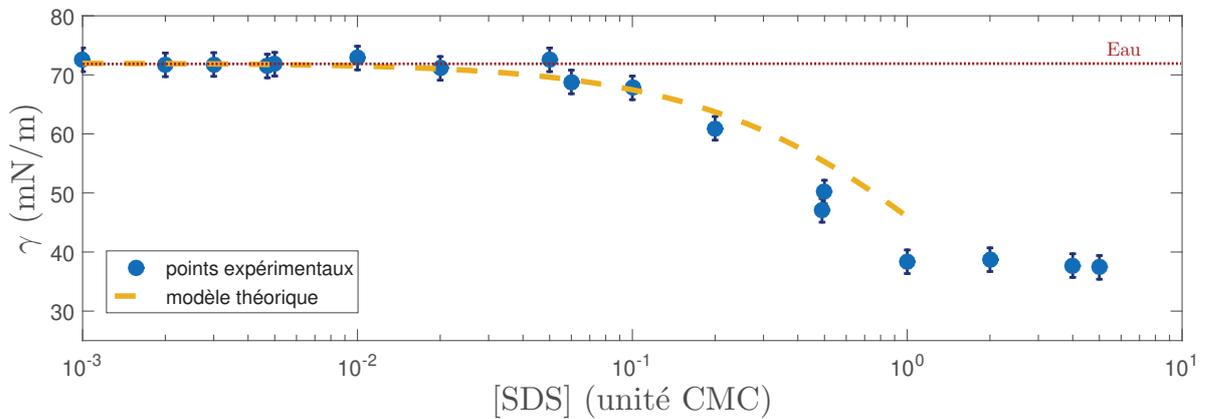


FIGURE 1.5 – Tracé de la tension de surface mesurée en fonction de la concentration en SDS en échelle semi-log en unité CMC. La ligne rouge représente la valeur $\gamma_{eau} = 72$ mN/m, la courbe pointillée orange le modèle d'adsorption de Gibbs (Eq. 1.3) avec les paramètres donnés par la littérature pour le SDS [151]. Paramètres : $\Gamma_\infty = 8.9110^{-6}$ mol.m⁻², la température fixée par le bain thermostaté à 290 K, et $K_{SL} = 0.283$ m³.mol⁻¹.

La courbe expérimentale suit bien l'évolution du modèle d'adsorption de Gibbs. On retrouve bien une diminution de la tension de surface à l'ajout de SDS avant la CMC. Au dessus de la CMC, la surface est saturée et l'ajout de molécules de surfactants supplémentaires n'affecte plus la valeur de la tension de surface, qui reste donc constante.

Le décrochage des points expérimentaux un peu avant la CMC du SDS pourrait être attribué à la présence de traces de dodécanol, une impureté courante dans ce surfactant [139, 152].

Cette mesure de tension de surface est utilisée en tant que vérification des solutions réalisées, afin de garantir la pureté des interfaces que l'on va étudier optiquement par la suite.

1. SDS de pureté à 99%, Sigma Aldrich
2. Eau filtrée MilliQ de résistivité 18 M Ω

1.3 SHG de surface résolue en polarisation

Après avoir vérifié les solutions de SDS produites au moyen de la mesure de leur tension de surface, on procède ensuite à l'étude de la réponse harmonique de l'interface. Dans ce chapitre, on explicitera la mise en œuvre de ce type de mesures optiques. Dans une première partie, on commencera par décrire l'ensemble du dispositif expérimental de SHG de surface et dans une seconde partie, on explicitera le déroulement d'une mesure optique et les grandeurs que l'on peut obtenir.

1.3.1 Montage optique de Surface-SHG

Le montage expérimental utilisé dans cette thèse, se compose principalement de trois parties : la partie source laser et mise en forme du faisceau, la zone dans laquelle est placé l'objet d'étude et la détection du signal harmonique (Fig. 1.6).

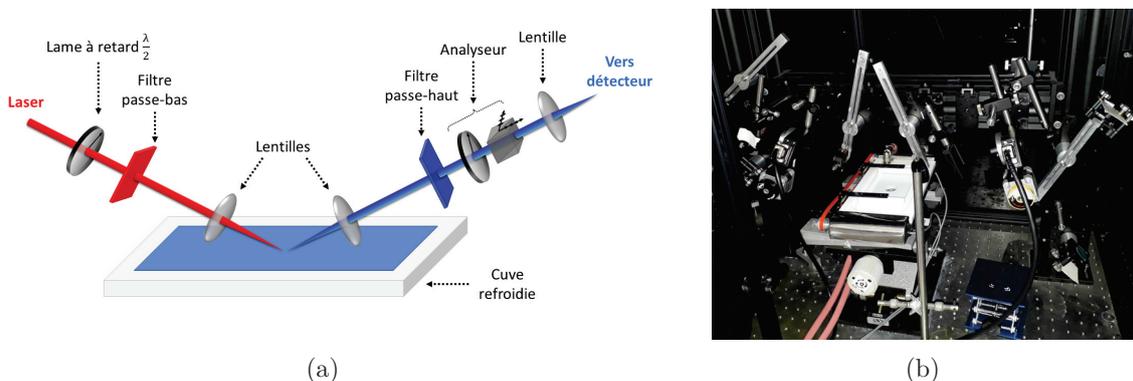


FIGURE 1.6 – Illustrations de l'expérience de SHG de surface : (a) Schéma représentatif de la zone d'expérience [153]; (b) Photographie du montage expérimental sur laquelle on distingue la cuve, le bras de mise en forme du faisceau à droite et la collection à gauche.

Source laser :

Le faisceau fondamental utilisé provient d'un ensemble laser composé d'un laser de pompe³ délivrant un faisceau continu à 532 nm d'une puissance de 10 W pompant le milieu à gain du laser Titane-Saphir⁴ comportant une cavité ajustable. Le verrouillage de modes (mode-locking en anglais) est réalisé grâce à l'ajustement manuel d'un prisme et d'une fente de la cavité laser permettant dans un second temps de choisir la longueur d'onde de travail sur une plage allant de 700 nm à 900 nm, dont l'optimum se trouve à 800 nm.

En sortie de cet ensemble, on obtient un faisceau laser délivrant des impulsions d'une centaine de femtosecondes. On choisit de travailler avec une longueur d'onde de $\lambda = 810$ nm pour être en adéquation avec le choix des optiques, notamment celles contrôlant la polarisation du laser. La polarisation du

3. Millennia 10 W, Spectra Physics

4. Tsunami 1W, Spectra Physics

faisceau fondamental est rectiligne et fixée à l'entrée de la zone d'expérience par un cube séparateur de polarisation. La puissance moyenne laser, ajustée par un ensemble {Lame à retard $\lambda/2$ + Cube polariseur } est choisie à 780 mW.

Zone d'expérience :

La configuration expérimentale classique d'un montage de génération de second harmonique de surface repose sur la collection du faisceau harmonique créé à la réflexion spéculaire sur l'interface. Le faisceau laser fondamental est focalisé sur la surface étudiée selon une incidence oblique θ_i . La loi de la réflexion de Descartes généralisée donne [27] :

$$n(\omega) \sin(\theta_i^\omega) = n(2\omega) \sin(\theta_r^{2\omega})$$

En négligeant la dispersion de l'air, on peut alors collecter le faisceau harmonique sous le même angle que l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Cette incidence de $\theta_i \sim 70^\circ$ est choisie de sorte que celle-ci maximise l'intensité harmonique créé sur une interface en supposant que celle-ci possède une forte réponse non linéaire selon la normale ($\chi_{\perp\perp\perp}$ dominant) [154].

Dans ce dispositif expérimental, le faisceau fondamental est contrôlé en polarisation via une lame cristalline $\lambda/2$ montée sur une platine de rotation motorisée permettant une précision au dixième de degré près. Le faisceau traverse ensuite un filtre passe-bas, ayant pour rôle de couper les résidus de second harmonique potentiellement généré par les différentes optiques le long du trajet.

On focalise ensuite le faisceau à ω au moyen d'une lentille de 5 cm sur l'interface d'étude. L'avantage d'une focalisation moyenne comme celle-ci est d'avoir une latitude de mise au point rendant la position de l'interface au niveau du point focal non critique. Néanmoins, cette focalisation permet d'avoir une tâche focale de $w_0 \sim 10 \mu\text{m}$ de diamètre au niveau de l'échantillon et ainsi de garantir une intensité suffisante pour générer efficacement du second harmonique. Ce champ peut en effet être très intense et dégrader les échantillons à étudier. Il est donc important de bien choisir la puissance moyenne que l'on applique. Cependant, travaillant sur des interfaces non absorbantes, on fixe la puissance moyenne autour de la valeur maximale délivrée par le laser en mode impulsionnel, soit 780 mW. La mise au point de l'interface au niveau du point focal est ajustée au moyen d'une translation verticale de la cuve contenant le liquide d'intérêt.

Système de détection :

La collection des photons harmoniques à 405 nm, générés au niveau de l'interface, est assurée par une lentille de focale 10 cm. À sa suite, on trouve un filtre passe-haut, permettant d'éliminer le faisceau fondamental réfléchi puis un analyseur constitué d'un ensemble { $\lambda/2$ + Cube } permettant de sélectionner la polarisation de sortie du faisceau harmonique. Cette lame demi-onde est elle aussi, enchâssée dans une platine de rotation contrôlable informatiquement. Grâce à cet ensemble, la polarisation sortante du cube reste identique à l'arrivée sur le système de détection évitant ainsi de devoir considérer sa propre réponse en polarisation.

La détection se compose de deux parties : le spectromètre et la caméra CCD. Le monochroma-

teur⁵ possède un réseau de 1200 tr/mm blazé à 500 nm permettant de sélectionner la plage d'intérêt de 400 nm à 410 nm dans laquelle se trouve le signal SHG et d'éliminer ainsi les restes du faisceau fondamental. L'acquisition du spectre du second harmonique se fait au moyen d'une caméra CCD⁶ refroidie à -80 °C. Cette température permet d'accroître la sensibilité de détection au delà du bruit électronique.

Enfin, l'ensemble de l'expérience, à savoir les angles de rotation des platines permettant la sélection en polarisation, la plage de visualisation du spectromètre et le temps d'exposition de la caméra CCD, sont interfacés via un programme développé sous LabVIEW. Celui-ci permet de réaliser des courbes de la réponse harmonique en fonction du temps, de la polarisation d'entrée du faisceau fondamental, et du choix de la polarisation de sortie.

Dans la partie suivante, on rappellera les grandeurs que l'on peut obtenir dans le cas d'un montage de SHG de surface résolue en polarisation et l'analyse que l'on effectue en vue de les déterminer.

1.3.2 Principe de l'acquisition d'un signal de S-SHG

Pour déterminer les valeurs des éléments du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre 2 $\chi_s^{(2)}$ de l'interface étudiée, on effectue plusieurs mesures d'intensité SHG pour différents choix de polarisation. Dans un montage de S-SHG résolu en polarisation, on peut choisir une polarisation rectiligne du laser fondamental désignée par l'angle γ par rapport au plan d'incidence. Les photons harmoniques peuvent aussi être collectés selon deux polarisations orthogonales : p dans le plan d'incidence et s orthogonal à celui-ci.

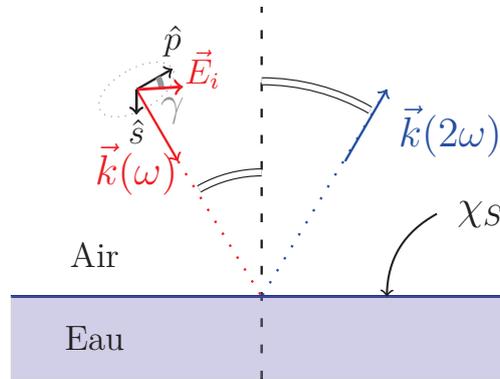


FIGURE 1.7 – Schéma de la configuration expérimentale.

Dans la suite de ce chapitre, on présentera des expériences faites dans des conditions de polarisation particulières à savoir (Fig. 1.7) :

- (p, p) : la polarisation d'entrée du laser ainsi que celle du faisceau harmonique est fixée dans le plan d'incidence. C'est dans cette configuration que l'on mesure l'intensité harmonique la

5. SPEX 500M

6. Andor DU440

- plus grande, cela permet d’avoir la variation globale du signal SHG selon l’interface étudiée.
- (γ, p) ou (γ, s) : Ces deux configurations permettent pour une même interface de déterminer les éléments du tenseur de susceptibilité $\overline{\overline{\chi}}_s^{(2)}$.

L’ensemble de ces mesures permettent d’avoir une vision générale de la réponse interfaciale.

Spectre SHG :

Lorsque l’on étudie des interfaces dont les molécules ne présentent pas de résonance permettant d’exalter la génération de second harmonique, il est difficile de collecter suffisamment de signal de génération de second harmonique. En effet, sur l’interface air/eau, l’intensité reste faible et se compte en centaines de photons/s. Une étape incontournable de l’analyse est donc la séparation du bruit et du signal d’intérêt. Cela se fait au moyen de la mesure d’un spectre de SHG dans la configuration de polarisation (p, p) .

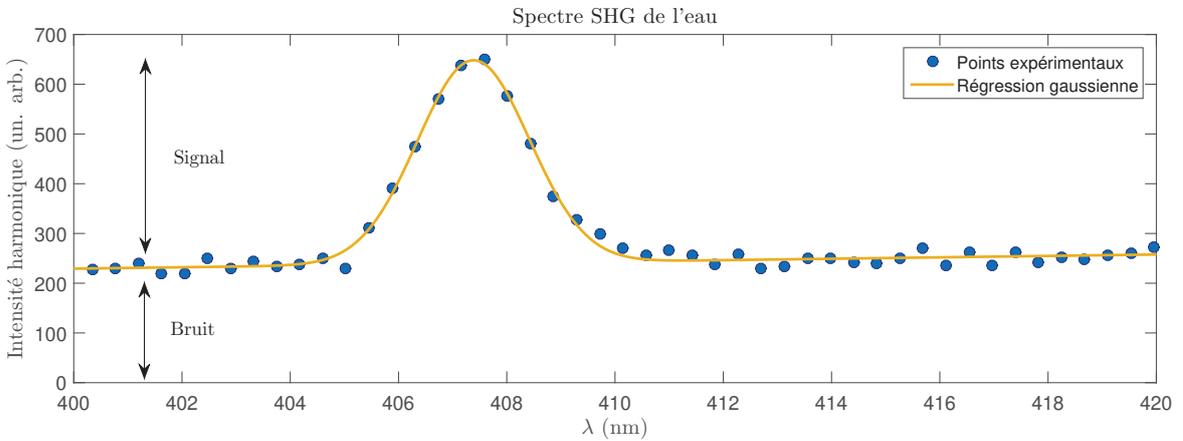


FIGURE 1.8 – Spectre du signal harmonique généré à l’interface air/eau pour un temps d’exposition de 1 s sur la caméra CCD à $P_L \sim 780$ mW.

Ce graphe met en évidence la présence d’un pic d’amplitude de 400 coups/s correspondant à la raie de SHG à 407 nm et un fond spectral plat d’une valeur de 200 coups/s. Pour séparer le signal d’intérêt du bruit spectral représentant sur l’eau près de 30% de la réponse collectée, on effectue un ajustement des données par la formule suivante :

$$I_{mes}(\lambda) = A\lambda + B + Ce^{\alpha(\lambda-\lambda_0)^2} \quad (1.5)$$

On peut décomposer cette régression en deux parties :

- La première partie, une droite : Elle correspond à la présence d’une fluorescence de large bande spectrale se situant dans plus loin que la zone d’intérêt et au bruit lumineux.
- La seconde partie, une gaussienne : Elle représente la bande de second harmonique généré par l’interface. Le pic SHG se caractérise par la longueur d’onde du maximum égale au double du fondamental et par une largeur spectrale fine correspondant à la résolution du spectromètre.

On extrait de cette régression l’amplitude du signal d’intérêt.

Mesures résolues en polarisation :

Cette étape de détermination de l'amplitude du signal de second harmonique est effectuée pour chaque couple de polarisation {entrée, sortie}. On commence par rappeler les équations de SHG de surface donnant la relation entre l'intensité mesurée $I(2\omega)$ pour deux polarisations orthogonales (p, s) du faisceau harmonique en fonction de la polarisation γ du fondamental :

$$\begin{cases} I_p(2\omega) \propto \left| (a_2\chi_{\parallel\parallel\perp} + a_3\chi_{\perp\parallel\parallel} + a_4\chi_{\perp\perp\perp}) \cos^2(\gamma) + a_5\chi_{\perp\perp\parallel} \sin^2(\gamma) \right|^2 \\ I_s(2\omega) \propto \left| a_1\chi_{\parallel\parallel\perp} \sin(2\gamma) \right|^2 \end{cases} \quad (1.6)$$

Avec les coefficients a_k prenant en compte les facteurs géométriques tels que l'incidence θ_i et les indices optiques ($n^\omega, n^{2\omega}$). Ceux-ci sont calculés au préalable pour une interface eau pure /air, on les rappelle en Table 1.1 :

Interface Air/Eau : $\theta_i(\omega) = 70^\circ$				
$a_1 = 0.1712$	$a_2 = -0.1905$	$a_3 = 0.0953$	$a_4 = 0.1613$	$a_5 = 0.1712$

TABLE 1.1 – Valeurs des coefficients géométriques en facteur devant les éléments du tenseur de susceptibilité [47]

En mesurant ces deux intensités et en effectuant un ajustement en fonction de l'angle de polarisation γ , on peut ainsi remonter aux différents éléments non nuls du tenseur de susceptibilité diélectrique quadratique $\overline{\chi}_s^{(2)}$ (Fig. 1.9).

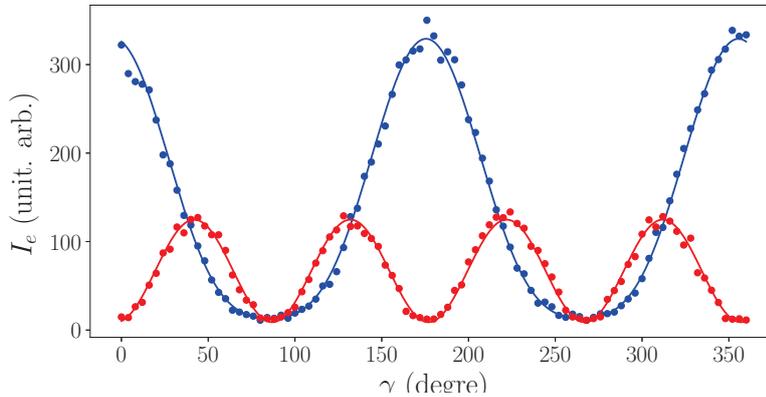


FIGURE 1.9 – Mesures expérimentales de la réponse harmonique en fonction de la polarisation incidente du champ γ pour une détection sur deux polarisations croisées s (en rouge) et p (en bleu) effectuées sur de l'eau pure. Ajustement par l'équation 1.6 de la courbe d'intensité résolue en polarisation.

La mesure en fonction de l'angle de polarisation γ est périodique de période 4γ , on pourrait donc ne faire qu'une acquisition sur 90° , allant de la polarisation p à s pour le faisceau fondamental. Cependant, pour améliorer les incertitudes sur les éléments déterminés par régression, on effectue

une rotation complète permettant d'avoir un plus grand nombre de points pris en compte dans les ajustements.

D'autre part, on remarque que l'intensité du signal harmonique est maximale dans la configuration de polarisation (p, p) correspondant à la réponse dans le plan d'incidence.

Pour obtenir les différents éléments, la procédure consiste à déterminer en premier lieu le $\chi_{\parallel\parallel\perp}$ au moyen de la mesure de I_s . Cette composante correspond à la réponse des dipôles vibrant dans le plan de l'interface. On détermine ensuite les deux autres éléments $\chi_{\perp\perp\perp}$ et $\chi_{\perp\parallel\parallel}$, dénotant de la contribution normale de la réponse harmonique des dipôles. Le triplet d'éléments à déterminer est choisi positif. Ce choix de signe a été préalablement vérifié dans une thèse précédente [153]. L'intensité n'étant pas mesurée dans l'absolu, la valeur des coefficients n'est pas pertinente en tant que tel. On utilise alors l'eau pure en tant que référence dans les mesures de SHG de surface. On pourra alors discuter de la valeur des rapports de coefficients déterminés ou de leur valeur renormalisée par celle de l'eau mesurée au préalable.

Cette procédure permet de prendre en compte les fluctuations possibles de l'intensité laser sur les différentes séries d'expériences et de pouvoir comparer les différentes mesures obtenues.

1.4 Évolution de la SHG avec la concentration à polarisation fixée

Dans cette partie, on présente l'évolution du signal de second harmonique à polarisations fixées pour différentes concentrations de surfactants. Dans un premier temps, on présentera les mesures expérimentales obtenues dans le cas de concentrations de SDS croissantes. Dans une seconde partie, on s'attachera à mettre en avant les différentes contributions des émetteurs présents à la réponse harmonique.

1.4.1 Résultats expérimentaux

Afin de déterminer un isotherme SHG témoin de la couverture de surface $I(2\omega) = f(\Gamma)$, on mesure l'intensité harmonique générée par l'interface pour différentes concentrations en surfactants. Pour n'étudier que l'influence de la présence de tensioactifs en surface sur le signal harmonique, on fixe alors une configuration de polarisation particulière (p, p) . Dans cette configuration, le champ fondamental ainsi que le champ harmonique sont tout deux compris dans le plan d'incidence. Ce choix de polarisation correspond à l'intensité maximale que l'on peut collecter pour l'interface possédant un élément du tenseur de susceptibilité quadratique, $\chi_{\perp\perp\perp}$, dominant [47]. Ceci est notamment bien vérifié pour des solutions aqueuses (Fig. 1.9). L'équation donnant l'intensité en fonction de la polarisation du laser se simplifie avec $\gamma = 0$.

$$I_{pp}^{2\omega}([SDS]) \propto \left| (a_2\chi_{\parallel\parallel\perp} + a_3\chi_{\perp\parallel\parallel} + a_4\chi_{\perp\perp\perp}) \right|^2 \quad (1.7)$$

Cette mesure permet donc de sonder la modification de la réponse harmonique moyenne dans le plan d'incidence en fonction de la concentration en tensioactifs.

Les solutions savonneuses de SDS dans l'eau sont préalablement vérifiées au moyen de la mesure de la tension de surface présentée précédemment (Fig. 1.5). Lorsque la mesure de la tension de surface est bien compatible avec la concentration préparée, on peut ensuite effectuer la mesure optique.

Celle-ci se déroule comme suit : Les platines de polarisation en entrée pour le faisceau fondamental et en sortie sur l'harmonique, sont fixées en (p, p) . Après avoir versé les solutions dans la cuve, on effectue la mise au point de façon à maximiser l'amplitude du spectre SHG. On réalise ensuite l'acquisition du signal SHG au cours du temps. On relève l'intensité SHG pour un temps d'exposition de 1.5 s à la caméra et l'on mesure celui-ci pendant une durée $T_{\text{int}} = 150$ s (équivalent à une centaine de points). On calcule ensuite la moyenne et l'écart-type du signal temporel. De plus, cette acquisition est répétée deux fois pour une même concentration pour vérifier la reproductibilité de la mesure. Ainsi, on peut tracer l'isotherme SHG $I_{pp} = f([SDS])$, à savoir l'évolution de l'intensité SHG moyennée en fonction de la concentration en SDS (Fig. 1.10).

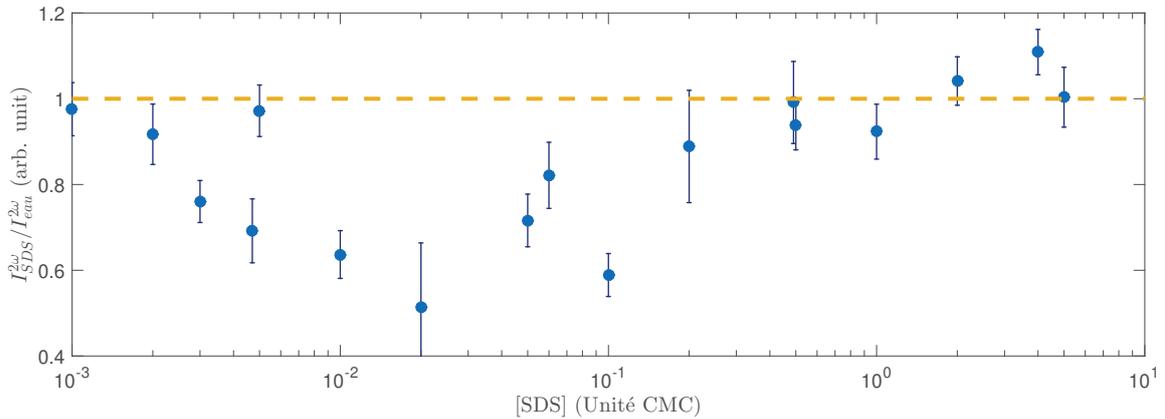


FIGURE 1.10 – Evolution de l'intensité harmonique dans le plan d'incidence en fonction de la concentration de SDS en unité CMC. La ligne pointillée jaune permet de visualiser la valeur de la réponse de l'eau pure.

Tout d'abord, la présence de SDS en solution dans l'eau modifie bien la réponse SHG de l'interface. On remarque de plus que, contrairement à la mesure de tension de surface, l'évolution du signal harmonique avec la concentration n'est pas monotone. En premier lieu, lorsque la concentration en SDS est très faible ($[SDS] = 10^{-3}$ CMC), la valeur de la réponse SHG reste égale à celle de l'eau, aux incertitudes de mesure près. Ensuite, pour des concentrations jusqu'à 10^{-2} CMC environ, on note une diminution du signal mesuré par rapport à la valeur de l'eau pure (en jaune pointillé). Cette décroissance entraîne une perte maximale de près de la moitié du signal SHG de l'eau à la concentration $[SDS] = 2 \times 10^{-2}$ CMC. A partir de cette concentration le signal augmente de nouveau jusqu'à retrouver en 0.5 CMC l'intensité SHG mesurée sur de l'eau pure. Au delà, le signal de second harmonique semble saturer autour de cette valeur jusqu'à une concentration en SDS égale à 10 fois la CMC.

Par ailleurs, on note un point en 5×10^{-3} CMC se situant en dehors de la tendance des autres

points et de leur barre d'erreur. Il semblerait qu'il y ait une erreur sur la valeur de la concentration de la solution réalisée. En effet, l'incertitude sur la concentration lors de la réalisation des différentes solutions est faible (5×10^{-3} unité CMC), mais dans le cas de petites concentrations, celle-ci peut constituer une source d'erreur non négligeable. De plus, pour des concentrations en deçà de 10^{-2} CMC, la courbe donnant la tension de surface en fonction de la concentration $\gamma = f([SDS])$ est relativement plate. Il est donc compliqué de vérifier par ce moyen qu'il n'y a pas d'erreur sur la concentration. En outre, malgré l'ensemble des précautions prises lors des mesures, il n'est pas possible d'écartier une éventuelle souillure d'une des solutions. La mesure de l'intensité harmonique par deux fois sur une même concentration, permet donc d'éviter ce type d'écueil.

Une première remarque quant à l'allure du signal est la saturation de l'intensité apparaissant aux alentours de 0.5 CMC. En effet, quelque soit la quantité de surfactant ajoutée par la suite jusqu'à 10 CMC, l'intensité SHG reste constante aux incertitudes près. On pourrait donc penser que l'interface, partie sondée par la SHG de surface, reste identique malgré les ajouts de SDS. En supposant *a priori* que l'on détecte la présence des tensioactifs par SHG, cette absence d'évolution serait donc un signe que le nombre de tensioactifs en surface reste stable à partir de 0.5 CMC : on atteindrait la saturation de l'interface à Γ_∞ avant la CMC.

Toutefois, la concentration micellaire critique est une définition volumique, fixant la concentration à partir de laquelle des micelles se forment en solution. Cette concentration limite pourrait ne pas coïncider avec le moment où l'on atteint une couverture de surface maximale [155, 156]. Autrement dit, la saturation de l'interface pourrait donc se présenter avant la présence de micelles. Les surfactants libres pourraient alors s'accumuler en solution, lieu où l'observation par S-SHG est interdite par symétrie.

Cependant, cette absence d'évolution du système en surface ne s'observe pas sur le graphe donnant la variation de la tension de surface avec la concentration de SDS (Fig. 1.4). Cette dernière montre bien une cassure de pente à la CMC et une absence d'évolution après celle-ci. On détecte donc par SHG de surface, d'autres phénomènes s'ajoutant à l'équilibre de concentration entre le volume et la surface.

L'isotherme donnant l'évolution de l'intensité harmonique en fonction de la présence des surfactants à l'interface, n'est pas celle que l'on pourrait attendre *a priori* au regard des isothermes de Langmuir (cf. Fig. 1.2). La présence d'un creux ainsi qu'une saturation du signal avant la CMC dénote d'une complexité de la provenance du signal de SHG. Dans la section suivante, on discutera plus en détails de l'origine du signal de SHG sur ces interfaces savonnées.

1.4.2 Réponses harmoniques des différents émetteurs

Dans cette partie, on met en avant les différentes contributions à la SHG pouvant traduire variations du signal mesuré précédemment. Au niveau de l'interface étudiée, plusieurs espèces chimiques en présence sont susceptibles de participer à la réponse harmonique :

- Les ions dodécyl sulfate, le tensioactif déjà responsable de la modification des propriétés physiques de l'interface comme la tension de surface.
- Le contre-ion sodium, pouvant aussi se trouver à l'interface malgré la solvataion efficace de cet ion en solution,
- le solvant eau, molécule restant majoritaire à l'interface.

Pour pouvoir relier l'intensité macroscopique mesurée et la concentration de tensioactifs au sein de la solution, on utilise alors le lien entre les données microscopiques issues de l'hyperpolarisabilité $\overline{\overline{\beta}}$ et le tenseur de susceptibilité $\overline{\overline{\chi}}_s^{(2)}$. Lorsque l'on considère une réponse harmonique cohérente, on peut alors écrire : $\epsilon_0 \overline{\overline{\chi}}^{(2)} = N \langle \overline{\overline{\beta}}_{\text{lab}} \rangle$, pour N émetteurs du même type (cf. 1.5.1). De plus, on a, pour cette configuration expérimentale, une intensité harmonique donnée par $I_{pp}(2\omega) \propto |\chi_{\text{eff}}|^2$ avec $\chi_{\text{eff}} = (a_2 \chi_{\parallel\parallel\perp} + a_3 \chi_{\perp\parallel\parallel} + a_4 \chi_{\perp\perp\perp})$. Si l'on suppose que le solvant eau et le surfactant contribuent chacun à l'intensité de manière indépendante (non cohérente), on aurait alors une évolution de l'intensité donnée par :

$$I_{pp}(2\omega) \propto \underbrace{N_e^2 |\langle \beta_{\text{eff}}^e \rangle|^2}_{\text{eau}} + \underbrace{N_s^2 |\langle \beta_{\text{eff}}^s \rangle|^2}_{\text{SDS}} \quad (1.8)$$

Premières hypothèses :

Une première hypothèse serait de supposer que la contribution de l'eau est constante ($N_e \sim \text{cste}$), et ne dépend donc pas de la concentration de surfactants. Seules les molécules de tensioactifs participent alors à l'évolution du signal : on s'attend donc à avoir une réponse harmonique dépendant de N_s . On pourrait donc penser que plus on augmente le nombre d'émetteurs sur l'interface air/eau, plus l'intensité harmonique collectée augmente. De plus, son augmentation devrait en ce sens, être proportionnelle à N_s^2 , puis saturer au delà de la CMC, le nombre de molécules de surfactants à l'interface N_s n'augmentant plus.

Cependant, on remarque sur le signal expérimental qu'au lieu d'avoir une réponse harmonique qui augmente, les ajouts successifs de SDS font diminuer celle-ci en premier lieu puis ré-augmenter par la suite.

Une autre hypothèse est alors de voir les molécules d'eau comme émettrices et le SDS "silencieux" en SHG. Le terme dominant dans l'équation 1.8, responsable de la variation du signal, serait alors celui correspondant à l'eau (en N_e^2). Les molécules de SDS s'adsorbant en surface viendraient donc prendre la place des molécules d'eau. L'augmentation de la couverture de surface entraînerait donc une diminution de N_e . En supposant une hyperpolarisabilité moyenne constante, ceci résulterait alors en une diminution du signal SHG puis une saturation à une valeur d'intensité plus basse que celle de l'eau pure. Ce n'est pas non plus le cas observé expérimentalement.

Comparaisons des réponses harmoniques :

Afin de déterminer qui de l'eau ou du SDS est responsable de la variation du signal, on effectue un bilan de la valeur des susceptibilités quadratiques des différentes entités.

Les ions sodium étant à géométrie sphérique possèdent une réponse nulle en génération de second

harmonique, et ne seront pas considérés dans la suite [157].

Les ions dodécylsulfates, peu polarisable ne possède pas une réponse intense en second harmonique. En effet, sa chaîne carboné formée de liaisons simples ne permet pas une forte délocalisation électronique et donc *a fortiori* possède une réponse SHG faible. Néanmoins, on peut estimer sa contribution à la réponse interfaciale $\epsilon_0\chi_{SDS}^{(2)} = N_s\langle\beta_{SDS}\rangle$.

Son hyperpolarisabilité est de l'ordre de $\beta_{SDS} \simeq 27.10^{-33}$ esu, estimée au moyen de valeurs données par le groupe de L. Richmond dans le cadre d'étude de SFG [158]. Le nombre N_s de molécules présentes dans le volume étudié peut être évalué en prenant en compte :

- une densité surfacique de SDS à la CMC de $\Gamma_\infty = 2.91 \times 10^{-6}$ mol.m⁻², constantes provenant du modèle des isothermes de Langmuir données dans [151].
- une surface correspondant à la tâche laser de $S = \pi w_0^2 \simeq 100$ μm²

On détermine alors $N_s = \mathcal{N}_A S \Gamma_\infty \simeq 2 \times 10^8$ molécules sous le point focal.

Ces valeurs nous permettent de donner un ordre de grandeur du $\epsilon_0\chi$ attendu de 5×10^{-24} esu.

L'eau, le solvant, possède un dipôle permanent et malgré son absence de forte densité électronique, celle-ci détient une hyperpolarisabilité non négligeable de $\beta_{eau} \simeq 9 \times 10^{-32}$ esu (valeur obtenue de [47]). D'autre part, on cherche à évaluer le nombre de molécules d'eau "présentes" à la surface. S'agissant du solvant, il est compliqué de considérer celui-ci comme deux milieux distincts : l'interface d'un côté et le volume de l'autre. L'épaisseur de l'interface se définit alors par des considérations de symétrie : lieu où les molécules sont structurées afin de briser la centrosymétrie présente en volume. Ainsi, on considère que le solvant participe à la génération de second harmonique *via* son organisation dans une fine couche à l'interface d'une épaisseur d'environ $\eta \simeq 5$ nm [138, 47]. Sachant que la concentration d'eau en volume est de $[eau] = \frac{m_e}{M_e V} = 56$ mol/L, le nombre de molécules d'eau pouvant participer à la réponse de l'interface est d'environ $N_e = [eau] \mathcal{N}_A S \eta \simeq 1.7 \times 10^{10}$ molécules. Ce qui donnerait une contribution au $\epsilon_0\chi$ de 1.5×10^{-21} esu. La réponse du solvant est donc non négligeable, voire dominante, dans ce cas.

Aucune des deux espèces (eau et SDS) en présence à l'interface ne possède de contributions négligeables. La mesure de SHG ne suit pas une évolution dominée par la présence des molécules de surfactants et ne peut donc pas constituer un isotherme témoin de la couverture de surface au même titre que la tension de surface. De plus, la présence d'un creux dans le signal expérimental semble suggérer que leurs deux contributions ne s'ajoutent pas simplement. L'hypothèse selon laquelle les molécules d'eau d'un côté et de tensioactifs de l'autre, seraient indépendantes n'est donc pas vérifiée en pratique.

En effet, selon le groupe de M. Bonn ayant effectué des mesures de génération de second harmonique corrélées avec celles de somme de fréquences, sur des lipides chargés à l'interface air/eau, le signal SHG possède plusieurs contributions [140]. Sans prendre en compte la contribution HRS du volume d'eau sous-jacent, le signal SHG de leur mesure résulte notamment de l'interférence entre la réponse harmonique provenant des lipides (l'équivalent du SDS dans notre étude) et de celle de l'eau.

L'origine de la réponse SHG d'une interface savonnée est un problème complexe. Afin d'apporter plus

d'éléments à la discussion, on s'intéresse dans un second temps à l'évolution de l'intensité résolue en polarisation.

1.5 Évolution de l'orientation par polarisation

Dans cette section, on étudie l'évolution du signal de second harmonique en fonction de la polarisation du laser fondamental pour chaque concentration en SDS. Par ces mesures, se focalisant sur les éléments du tenseur de susceptibilité d'ordre 2, on souhaite étudier l'effet des tensioactifs sur la réponse SHG en fonction d'orientation macroscopique de l'interface. De ces mesures résolues en polarisation, on pourra dans un premier temps extraire les différents éléments du tenseur de susceptibilité et étudier leur variation en fonction des concentrations en surfactant. Dans une seconde partie, on discutera du lien possible entre l'orientation macroscopique mesurée et les différents facteurs influant sur la réponse harmonique. Cette discussion se fera à la lumière de publications portant sur des systèmes similaires en somme de fréquences.

1.5.1 Mesures de SHG résolues en polarisation

Sur l'eau pure et chacune des solutions savonneuses préparées, on effectue une mesure d'intensité harmonique à polarisation fixée p ou s , résolue en polarisation du faisceau fondamental. Au moyen du contrôle des platines de rotation, on incrémente l'angle γ décrivant la polarisation rectiligne incidente. Pour chacun des degrés de la platine de rotation, on relève l'intensité SHG mesurée sur un temps d'exposition de la caméra de 1 s. La mesure pour chaque angle est réalisée deux fois, afin d'éviter les artefacts. Comme précédemment, les courbes de polarisation sont répétées sur deux solutions différentes d'une même concentration (Fig. 1.11).

Tout d'abord, on peut remarquer que les graphes polaires ne sont pas tous identiques. Premièrement, on retrouve une variation d'intensité dans les lobes de la courbe de polarisation p , conforme à l'évolution que l'on avait pour I_{pp} . Dans les graphes présentés, on change l'échelle pour permettre de bien visualiser les changements présents sur la forme des courbes. On note aussi sur cette polarisation $I_p(\gamma)$ un changement de forme pour la figure 1.11(b). On voit en effet apparaître des petits pics à 90° et à 270° , entre les deux grands lobes.

Sur la courbe de polarisation $I_s(\gamma)$, on a bien quatre lobes correspondant à la modulation du signal en $\sin^2(2\gamma)$ prédit par l'équation 1.6. Celle-ci ne représente qu'une faible fraction du signal harmonique total généré par l'interface, dominé par la réponse en p plus importante. Cependant, celui-ci fait montre d'un changement notable : le signal harmonique est nul, compte tenu de la limite de sensibilité du montage, pour les concentrations intermédiaires (Fig. 1.11(b) & Fig. 1.11(c)). En revanche, les concentrations très faible et forte (Fig. 1.11(a) & Fig. 1.11(d)) possèdent bien une réponse non nulle. La disparition de la réponse sur la polarisation s est concomitante à l'apparition de petits lobes sur la polarisation orthogonale p .

Ces graphes polaires montrent bien des différences apparaissant en fonction de la concentration de surfactants ajoutés. La modification de l'interface apparaît donc non pas comme un facteur global d'amplification ou de diminution dépendant de la concentration, mais comme une modification de

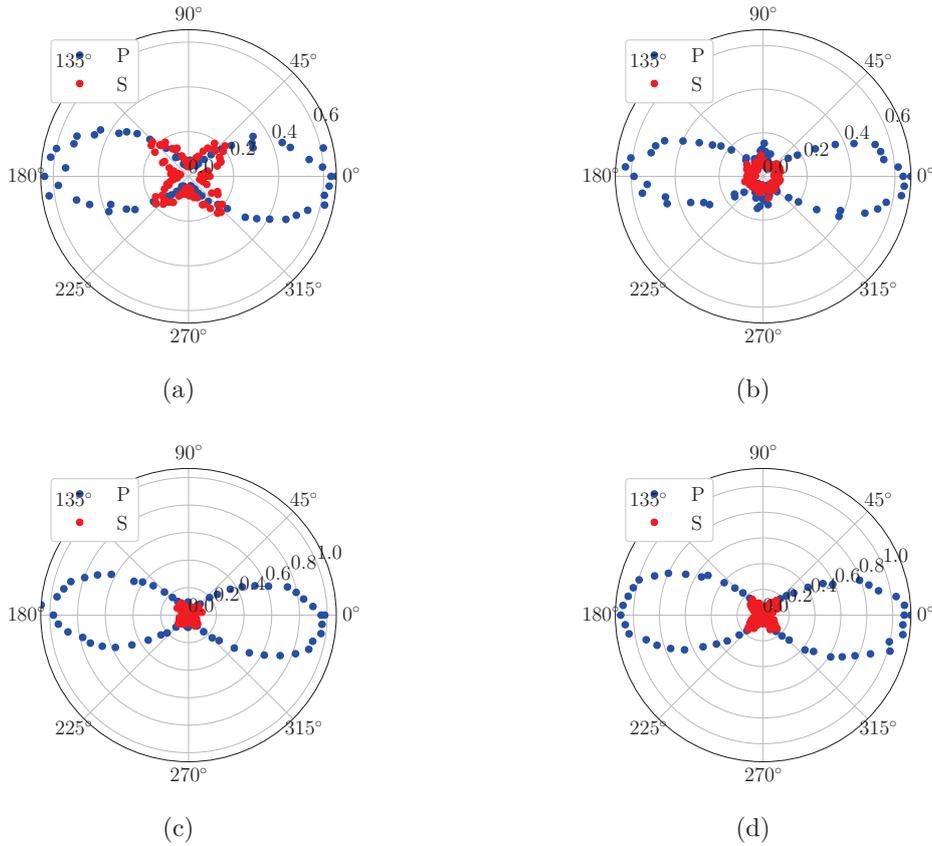


FIGURE 1.11 – Intensité normalisée par le signal sur l'eau, mesurée pour deux polarisations de sortie orthogonales p (en bleu) et s (en rouge) en fonction de l'angle de polarisation d'entrée. Mesures effectuées pour différentes concentrations de SDS : (a) $[SDS] = 0.01\text{ CMC}$; (b) $[SDS] = 0.1\text{ CMC}$; (c) $[SDS] = 0.5\text{ CMC}$; (d) $[SDS] = 2\text{ CMC}$

l'orientation de l'interface. Ainsi, l'évolution notée I_{pp} ne correspondait qu'à une seule partie de la variation du signal, celle correspondant à une variation globale de l'intensité de la réponse de l'interface. Grâce à l'étude en polarisation, on a maintenant accès plus précisément à la redistribution des valeurs de chacun des éléments du tenseur de susceptibilité.

Pour cela, on ajuste chacune des courbes de polarisation par les équations 1.6 donnant (I_p, I_s) en fonction de l'angle γ (Fig. 1.12). Dans ces équations, les coefficients $a_j, j = 1..5$ prenant en compte les éléments optiques linéaires comme les indices de réfraction et l'angle d'incidence sont pris constants et égaux aux valeurs de ceux-ci sur de l'eau pure (cf. Table 1.1). Pour des solutions restant diluées, on suppose la modification des indices optiques comme négligeable. Au moyen de ces ajustements, on détermine les éléments du tenseur de susceptibilité de l'interface : $\chi_{\parallel\parallel\perp}^s$ avec I_s et $\chi_{\perp\parallel\parallel}^s, \chi_{\perp\perp\perp}^s$ avec I_p . Ces trois coefficients sont pris réels et positifs pour l'interface air/eau. Cette hypothèse a été vérifiée au moyen de la mesure de l'intensité résolue en polarisation pour une polarisation de la collection de 45° [153]. Le signe de $\chi_{\parallel\parallel\perp}^s$ par rapport à ceux de $\chi_{\perp\parallel\parallel}^s$ et $\chi_{\perp\perp\perp}^s$ est donc supposé *a priori* et non pas mesuré ici. Etant donné que ce triplet de coefficients est positif pour une interface d'eau pure, on

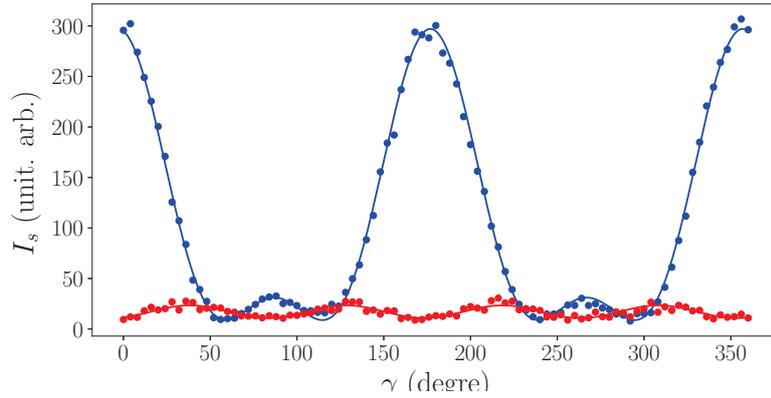


FIGURE 1.12 – Intensité harmonique en fonction de l'angle de polarisation γ du faisceau incident pour une concentration de SDS de 0.2 CMC et régression par les équations 1.6

suppose le même signe pour une interface savonnée, qui dans la limite de faible concentration tend vers celle de l'eau. Enfin, les éléments du tenseur sont normalisés par les éléments correspondant de l'eau pure, dans le but d'étudier leur modification à l'ajout de molécules de surfactants.

On s'intéresse dans un premier temps à l'élément $\chi_{\parallel\perp}^s$ que l'on obtient par l'ajustement de la courbe $I_s(\gamma)$ (Fig. 1.13). Cet élément rend compte de la réponse harmonique de l'interface pour une excitation fondamentale mixte selon la normale à l'interface et dans le plan de celle-ci. Cet élément est le seul responsable d'un rayonnement provenant du plan de l'interface. On remarque que la valeur de cet élément est toujours plus faible que son équivalent sur de l'eau pure. Il montre une évolution en creux identique à celle de la courbe I_{pp} . Le creux semble se situer au niveau de 0.1 CMC. Cependant, il est à noter que du fait de la faiblesse du ratio signal/bruit pour certaines courbes de polarisation I_s dans la gamme de concentrations $[SDS] \in [10^{-2}, 10^{-1}]$ CMC, il nous est impossible de déterminer de manière rigoureuse le coefficient $\chi_{\parallel\perp}^s$. On l'admet donc nul sur cette plage de concentration. Ce manque d'information sur cet élément se répercutera par conséquent sur les valeurs des deux autres, déterminés suite à l'injection de la valeur de $\chi_{\parallel\perp}^s$ dans l'équation donnant I_p .

Désormais, on s'intéresse à $\chi_{\perp\perp}^s$ l'un des deux éléments déterminés par l'ajustement sur l'intensité harmonique I_p et à son évolution au fur et à mesure des ajouts de SDS (Fig. 1.14). Ce coefficient indique la propension de l'interface à répondre perpendiculairement à l'interface pour une excitation dans la même direction. Le champ harmonique déduit de cet élément contribue pour partie à l'intensité rayonnée hors du plan de l'interface. Sa contribution s'ajoute donc au rayonnement provenant de l'élément précédent $\chi_{\parallel\perp}^s$ mais avec une polarisation orthogonale. Son évolution en fonction de la concentration décrit la même variation que le coefficient $\chi_{\parallel\perp}^s$. On note une diminution allant jusqu'à $0.7 \chi_{\perp\perp}^e$ à une concentration en tensioactifs de 0.1 CMC. Après cette valeur, la valeur de l'élément remonte pour enfin saturer au niveau de la valeur de l'élément de l'eau.

On peut remarquer que ce coefficient montre la même évolution que l'intensité I_{pp} en fonction de la

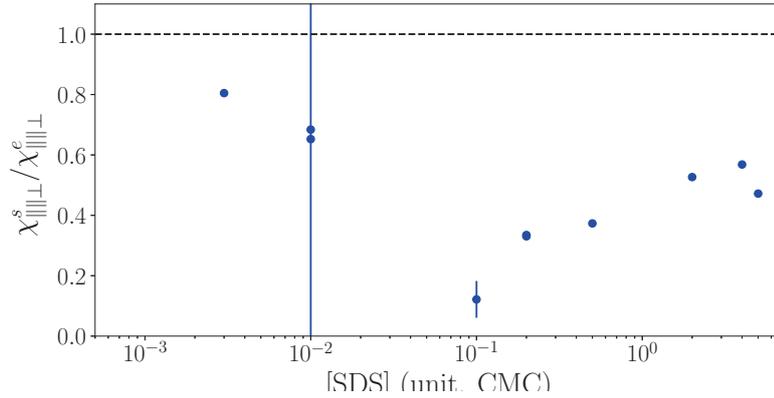


FIGURE 1.13 – Élément $\chi_{||\perp}^s$ normalisé par la valeur sur l'eau pure (ligne pointillée noire) en fonction de la concentration en SDS.

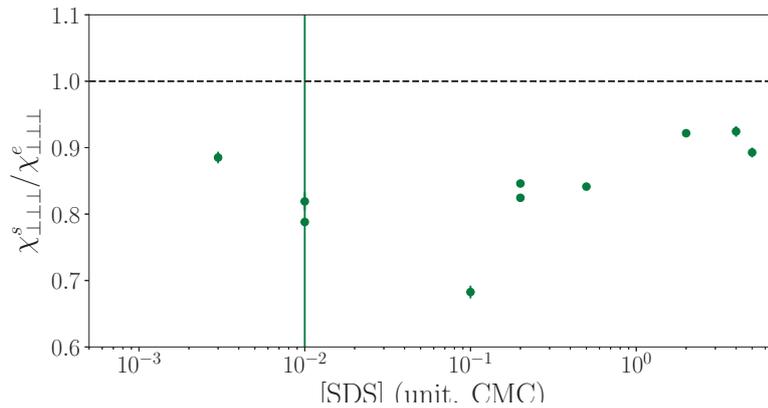


FIGURE 1.14 – Evolution de l'élément $\chi_{\perp\perp\perp}$ en fonction de la concentration en SDS. On le normalise par le même élément pour l'eau (ligne pointillée noire).

concentration de SDS. En effet, étant l'élément prédominant, l'intensité I_{pp} provient en grande partie l'évolution de $\chi_{\perp\perp\perp}$.

Le second coefficient $\chi_{\perp||\perp}$ déduit de l'ajustement de la courbe d'évolution de l'intensité I_p rend aussi compte de l'aptitude de l'interface à répondre hors de son plan, mais pour une excitation à la fréquence fondamentale ayant lieu dans le plan de l'interface (Fig. 1.15). Cet élément participe aussi à l'intensité I_{pp} mais dans une plus faible mesure, sa valeur étant plus faible que celle de $\chi_{\perp\perp\perp}^s$. Cependant, celui-ci exhibe une évolution plus marquée avec la concentration de tensioactifs. En effet, il passe de valeurs positives pour des concentration en dessous de 10^{-2} CMC à des valeurs négatives, allant jusqu'à $-1.5 \chi_{\perp\perp\perp}^e$ pour une concentration de 0.1 CMC. En valeur absolue, c'est le seul élément qui augmente fortement et devient supérieur à la valeur obtenue sur de l'eau pure. Celui-ci doit

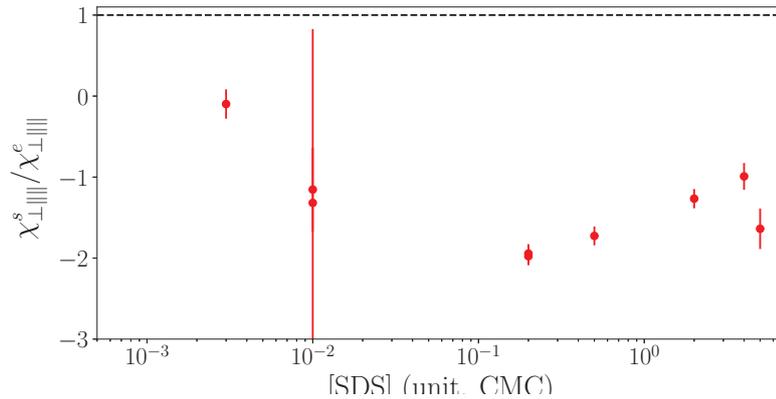


FIGURE 1.15 – Evolution de l'élément $\chi_{\perp\perp\perp}$ en fonction de la concentration en SDS. On le normalise par le même élément pour l'eau (ligne pointillée noire).

aussi vraisemblablement s'annuler aux alentours de 5×10^{-3} CMC. Le couplage entre une excitation dans le plan de l'interface et un rayonnement harmonique dans une direction orthogonale semble donc se renforcer au fur et à mesure de l'ajout de molécules de tensioactifs puis s'atténuer de nouveau.

Pour conclure sur ces observations, la réponse harmonique hors du plan de l'interface, représentée par $\chi_{\perp\perp\perp}^s$ et $\chi_{\perp\perp\perp}^e$, est peu à peu détruite par la présence des molécules de SDS (la valeur des éléments diminue) puis l'ensemble s'agence de nouveau pour retrouver une réponse proche de la valeur initiale. On semble donc observer le résultat de deux comportements antagonistes se superposant : l'un diminuerait le signal SHG orthogonal à l'interface alors que l'autre tendrait à le renforcer.

Une explication simple de ces tendances peut être avancée en considérant l'interface comme un ensemble de dipôles perpendiculaire à l'interface. Ceux-ci pointent par exemple, vers le bas au départ, puis effectuent une rotation pour finir par pointer vers le haut. La réponse hors du plan \perp , ne dépendant pas du sens des dipôles mais que de leur projection sur l'axe normal à l'interface, pourrait être expliquée par ce petit modèle. On a donc une valeur de la réponse hors du plan au départ, qui diminue pour s'annuler lorsque les dipôles se situent dans le plan de l'interface, et enfin réaugmente pour finir par recouvrir la valeur de départ. Si ce modèle possède une certaine validité, on doit alors retrouver une évolution antagoniste sur l'autre axe de projection à savoir dans le plan de l'interface. Cependant, on remarque que la variation de $\chi_{\perp\perp\perp}$ ne présente pas une augmentation puis une diminution. Le modèle de rayonnement selon l'axe d'un dipôle tournant sur lui-même, ne semble donc *a priori* pas valide.

Néanmoins, si l'on considère non plus l'axe de rayonnement, mais l'axe d'excitation du dipôle, on retrouve la bonne évolution. En effet, si l'on considère seulement l'axe orthogonal à l'interface comme axe de rayonnement, les deux éléments du tenseur de susceptibilité à prendre en compte sont : $\chi_{\perp\perp\perp}^s$ qui renseigne sur la réponse harmonique provenant d'une excitation dans le plan de l'interface et $\chi_{\perp\perp\perp}^e$ dont l'excitation se situe le long de la normale au plan de l'interface. L'élément $\chi_{\perp\perp\perp}^e$ montre bien une réponse en forme de creux, en diminuant puis remontant. Celui-ci correspond à la réponse

harmonique traduisant l'efficacité d'une excitation selon l'axe \perp . Selon l'autre axe \parallel , l'élément $\chi_{\perp\parallel}^s$ semble bien avoir une évolution antagoniste en valeur absolue. Ce modèle simple pourrait donc expliquer une variation des coefficients du tenseur de susceptibilité de l'interface de la sorte. On ne sonderait alors que le rayonnement selon la direction perpendiculaire à l'interface, mais l'orientation des dipôles de part l'excitation selon leur axe.

1.5.2 Orientation du solvant et champ statique

Dans ce paragraphe, on énonce les différentes contributions permettant d'expliquer la réorganisation de l'interface au cours de l'ajout de SDS qui semble avoir lieu d'après les mesures de génération de second harmonique résolues en polarisation exposées précédemment. Pour alimenter la discussion sur les différents effets que peuvent avoir les surfactants sur une interface air/eau, on s'appuie sur les résultats de mesures de somme de fréquences (SFG) provenant de la littérature.

Orientation du SDS :

Dans un premier temps, on a supposé que les molécules de SDS se comportaient comme des particules indépendantes. Cette approximation est vérifiée lorsque les concentrations sont faibles et que la couverture de surface Γ l'est aussi. Lors de l'accumulation de tensioactifs à l'interface, les interactions moléculaires peuvent se faire ressentir et structurer la couche moléculaire de surface. Cependant, il apparaît que ce n'est pas le cas des ions dodécyl sulfates. En effet, en étudiant le signal SFG d'une liaison de la queue aliphatique du SDS à l'interface huile/eau, De Aguiar *et al.* trouvent que les molécules de SDS en surface restent très diluées et ne possèdent pas d'organisation intermoléculaire particulière [128]. On peut alors étendre leur observation à l'interface air/eau s'apparentant à l'interface huile/eau en terme d'affinité entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe de la molécule de SDS. De plus, lors de l'évolution de la concentration, il semblerait que l'orientation du groupement $-SO_3^-$ ne change pas au cours de l'augmentation de la concentration, au regard des résultats de SFG portant sur une liaison $S-O$ [139, 159]. De plus, il prouvent aussi que les chaînes aliphatiques ne possèdent, outre le placement préférentiel à l'interface, aucune organisation particulière au sein de la couche organique surfacique [138]. La présence de nombreux défauts dit "gauches" dans la chaîne carbonée montre une image désorganisée de la couche organique [160].

Le SDS semblent toutefois bien suivre un isotherme d'adsorption de Langmuir, d'après une étude en concentration effectuée par C. M. Johnson et E. Tyrode en ciblant une liaison de la tête polaire du SDS [139]. Cependant, aucune structure n'est visible. Ce n'est donc pas le SDS qui serait responsable de la modification de l'orientation de l'interface que l'on visualise lors des mesures de SHG en polarisation, son comportement restant similaire pour toute concentration.

Apparition d'un champ statique :

Les surfactants étant chargés (l'ion dodécyl sulfate chargé négativement), la présence de tensioactifs à l'interface crée un fort champ électrostatique dans les premières couches moléculaires de la solution. Ce champ statique induit s'ajoute alors au champ électrostatique déjà présent au sein de l'interface air/eau.

En effet, l'interface air/eau pure possède déjà un potentiel électrostatique de surface noté ϕ_e . La difficulté de mesurer ce dernier rend les valeurs sujettes à de grosses variations [136]. Malgré la très forte dispersion des valeurs du potentiel ($\phi_e \in [0; -1]$ V), celui-ci semble être négatif et être d'une centaines de millivolts [136, 135]. A ce potentiel de surface provenant de l'interface air/eau, s'ajoute le potentiel dû à la couverture de surface des tensioactifs adsorbés. Celui-ci, correspondant à des valeurs ϕ_0 restant de l'ordre de quelques centaines de millivolts, est comparable à celui d'une interface nue [138]).

L'addition d'électrolytes - ici, les molécules de SDS, modifie le potentiel interfacial, formant une interface chargée (*Electrical Double Layer*) dont le potentiel diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface pour aller dans le volume (Fig. 1.16). On peut décrire ce potentiel au sein de l'interface au moyen du modèle de Gouy-chapman [135]. Celui-ci décrit le potentiel électrostatique $\phi(z)$ en fonction de la distance à l'interface résultant de l'accumulation de charges sur la surface prise en $z = 0$. Il s'agit d'un modèle d'électrostatique ne prenant pas en compte les effets stériques et les interactions entre les molécules et le solvant. En supposant que les molécules de tensioactifs se dissocient totalement dans l'eau, chaque molécule de SDS apporte une charge négative à l'interface. L'ion sodium est considéré comme restant en volume. On peut alors relier le potentiel d'interface et la couverture de surface du SDS.

$$\phi_0 = -\frac{2RT}{\mathcal{F}} \text{sh}^{-1} \left(\frac{\Gamma}{4CMC\lambda_D} \right) \quad (1.9)$$

Avec : $\lambda_D = \frac{1}{\mathcal{F}} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2CMC}}$, la longueur de Debye, longueur caractéristique de décroissance exponentielle du potentiel électrostatique : $\phi(z) = \phi_0 e^{-z/\lambda_D}$. Celle-ci caractérise la longueur sur laquelle les ions présents en solution écrantent le champ électrique créé par les molécules de surfactant à l'interface. Dans l'eau à température ambiante ($\epsilon_r = 80$), on trouve une longueur de Debye d'environ 1 nm. L'interface que l'on considère ici comme étant de l'épaisseur de la longueur de Debye ressent un champ électrostatique très intense $E(0) \simeq 10^7$ V/m.

Ce fort champ électrique statique $\vec{E}(0)$ à l'interface chargée induit une réponse non linéaire d'ordre 3 impliquant le champ électromagnétique fondamental ainsi que le champ statique. Dans la région interfaciale, ce champ statique interagit principalement avec les molécules d'eau, présentes en plus grand nombre. L'hyperpolarisabilité d'ordre 3 pour les contre-ions sodium reste négligeable devant celle de l'eau. Cette dernière affirmation a été vérifiée par le groupe de Eienthal lors de travaux sur la génération de second harmonique d'une interface silice/eau en présence d'ions [157]. Cette contribution à la réponse SHG de l'interface peut ainsi se mettre sous la forme d'un tenseur de susceptibilité d'ordre 2 effectif donné par $\overline{\chi}_{eau}^{(3)} \cdot \vec{E}(0) \simeq 2 \times 10^{-20}$ esu [161, 162]. On peut donc écrire

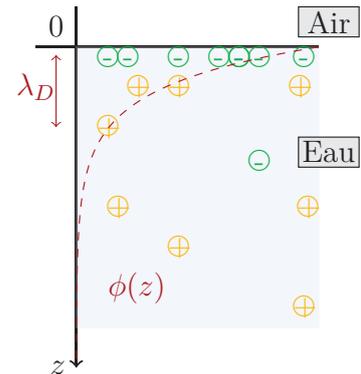


FIGURE 1.16 – Schéma illustrant l'évolution du potentiel interfacial dans l'approximation de Debye-Hückel.

la polarisation résultante comme suit :

$$\vec{P}_{NL}(2\omega) = \epsilon_0 \overline{\overline{\chi}}_{eff}^{(2)} : \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.10)$$

$$\text{avec : } \overline{\overline{\chi}}_{eff}^{(2)} = \overline{\overline{\chi}}^{(2)} + \overline{\overline{\chi}}^{(3)} \cdot \vec{E}(0) \quad (1.11)$$

$$\text{en passant à la limite surfacique : } \overline{\overline{\chi}}_{eff_s}^{(2)} = \int_0^z \overline{\overline{\chi}}_{eff}^{(2)} = \underbrace{\int_0^z \overline{\overline{\chi}}^{(2)}}_{\overline{\overline{\chi}}_s^{(2)}} + \underbrace{\overline{\overline{\chi}}^{(3)} \int_0^z \vec{E}(0)}_{\overline{\overline{\chi}}^{(3)} \phi_{stat}} \quad (1.12)$$

Le potentiel d'interface est alors responsable d'une évolution de la réponse SHG en fonction de la concentration de surfactants. En supposant un $\overline{\overline{\chi}}^{(3)}$ constant pour l'eau, la réponse SHG retrace alors l'évolution du potentiel électrostatique. Si l'on considère que le potentiel interfacial d'une interface air/eau pure est bien négatif, l'ajout de molécules de SDS ne fera que renforcer le potentiel électrostatique. On a donc une évolution croissante du signal en forme de vague suivi d'une saturation. Cette contribution pourrait faire partie de l'un des phénomènes expliquant la remontée du signal SHG de I_{pp} en fonction de la concentration.

Ce champ électrique statique peut aussi induire une réorganisation des molécules d'eau et donc permettre d'expliquer les variations des différents éléments du $\overline{\overline{\chi}}_s^{(2)}$.

Organisation des molécules d'eau à l'interface :

En effet, les propriétés des molécules d'eau situées proche d'une interface dévient fortement des caractéristiques associées au volume homogène. En premier lieu, la présence d'une simple interface Air/Eau interrompt le réseau de liaisons hydrogène installé dans l'ensemble du volume. Des résultats expérimentaux [157] et théoriques [163] provenant notamment de dynamique moléculaire, s'accordent à dire qu'il existe une orientation préférentielle des molécules d'eau à l'interface, fruit du potentiel électrostatique.

Cependant, outre ces simples observations, très peu de descriptions de l'interface air/eau ne s'accordent du point de vue de l'organisation des molécules d'eau à l'interface. Ce potentiel de la surface libre tend donc à instaurer une structure particulière à la première couche de molécules d'eau de sorte que celles-ci présentent un atome d'hydrogène à l'extérieur. Cependant, là encore la structure de l'eau ne fait pas consensus : certains auteurs pensent que les molécules d'eau possèdent une coordination semblable à une sorte de "glace" [164, 165], alors que d'autres semble déduire que l'eau possède un maillage de liaisons H plus fortes dans le plan de l'interface [161]. Il semble tout de même que l'on trouve au voisinage de l'interface, une organisation des dipôles moléculaires à hauteur de 20% d'après Du *et al.* [164], seulement sur les premières couches de molécules d'eau ($\sim 1 - 3 \text{ \AA}$). De plus, de nombreuses études de SFG établissent que l'eau présente une liaison $O - H$ libre, avec un des H à l'extérieur et l'autre, liée par le réseau de liaisons hydrogène. L'angle entre la normale et la liaison $O - H$ libre de l'eau varie selon les auteurs entre 30° [166] et 50° ([164] donne 38° ; [167] trouve 55°). Il semble cependant que la valeur finale se situe aux alentours de 40° .

De cette étude bibliographique, on peut cependant affirmer que les molécules d'eau sont fortement structurées dans les premières couches moléculaires de l'interface air/eau. Ces molécules d'eau par-

ticipient alors de façon cohérente ($\lambda_D \ll \lambda_{laser}$) au signal de second harmonique, et leur réponse s'ajoutant à la réponse HRS de l'eau en volume, n'est pas négligeable. L'organisation de l'interface air/eau est donc susceptible d'être perturbée lors de l'ajout de tensioactif entraînant la présence d'un fort champ statique.

Alignement des molécules d'eau :

Le champ à l'interface créé par les tensioactifs s'y amassant, tend à aligner les molécules d'eau sur quelques couches moléculaires d'une taille caractéristique de λ_D . Cet effet est donc renforcé plus la charge de surface (et donc plus la concentration en SDS) augmente.

Dans cette couche, la valeur du champ électrostatique est suffisamment importante pour induire une organisation des dipôles permanents de l'eau à l'interface. L'eau, molécule possédant un fort moment dipolaire ($\mu = 1.8 \text{ D}$), tend donc à s'aligner selon le champ perçu à l'interface. En effet, les énergies électrostatiques mises en jeu concurrence l'agitation thermique rendant l'organisation des molécules d'eau aléatoire.

Ainsi, la structuration de l'eau fait apparaître une structuration en multicouches possédant :

- un ordre orientationnel ($\mathcal{E}_{or} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \gg \mathcal{E}_{th} = k_B T/2$)⁷ les dipôles moléculaires s'alignent de sorte que les hydrogènes, possédant la charge partielle positive, pointent vers l'interface ;
- un ordre translationnel ($\mathcal{E}_{trans} \sim -\vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{E}) \cdot \lambda_D \gg \mathcal{E}_{th}$) : Le gradient de champ électrique tend à attirer les dipôles vers les zones de plus haut champ, soit en $z = 0$ pouvant arranger les molécules selon des pics de densité. Cet effet est cependant négligeable lorsque l'on considère des calculs de dynamique moléculaire effectués sur de l'eau en présence de sels ioniques à l'interface [168].

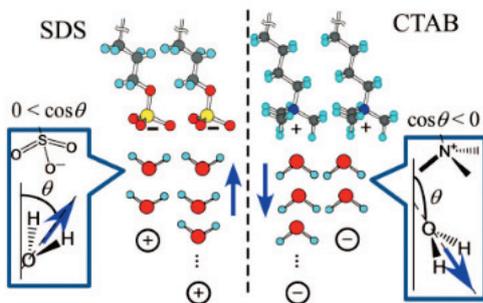
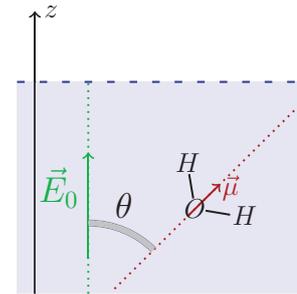


FIGURE 1.17 – Schéma représentant l'orientation de l'eau en présence de tensioactifs : le SDS anionique et le CTAB cationique. Figure issue de [169]

Dans les études de SFG traitant de l'interaction entre une interface chargée et des molécules d'eau montre en effet que l'orientation des dipôles permanents on un effet non négligeable sur le signal de SHG. Dans son étude de l'interface silice/eau, Eisenthal et collègues démontre une diminution du

7. On a : $\mu = 1.85 \text{ D} \Rightarrow \mathcal{E}_{ordre} \sim 6.10^{-9} \text{ J}$ et $\mathcal{E}_{th} \sim 10^{-21} \text{ J}$

signal de génération de second harmonique lors de l'ajout d'ions venant écranter le champ électrique provenant de la surface de la silice. Dans des études de SFG ciblant la liaison $O - H$ de la molécule d'eau, l'ajout d'un tensioactif chargé à l'interface semble entraîner une orientation de l'eau [138, 170]. Il semblerait que lorsque l'on ajoute un surfactant chargé, l'eau se réorganise de manière antagoniste en fonction de la charge de la tête hydrophile du tensioactifs (Fig. 1.17). Cette réorganisation entraînerait donc un effet d'interférences constructives ou destructives sur l'intensité non linéaire mesurée, et dépendrait du potentiel de surface, et donc de la concentration en surfactants [138, 171, 169]. Cet effet pourrait donc expliquer la diminution du signal de génération de second harmonique, lorsque l'organisation de l'eau présente au départ, est en partie détruite par la présence de SDS chargé à l'interface. Par la suite, l'accumulation des tensioactifs pourraient alors structurer l'eau dans le sens opposé. On aurait donc une réorganisation des molécules d'eau à l'interface au cours de l'ajout de SDS.

Au vu de la littérature, on peut alors penser que la réponse harmonique provient essentiellement de la réponse de l'eau. Deux effets dominants sont ainsi à prendre en compte : la réponse d'ordre 3 provenant du champ statique créé par l'accumulation des charges à l'interface provenant des têtes hydrophiles du SDS et l'orientation induite des molécules d'eau brisant la centrosymétrie et participant plus fortement à la réponse non linéaire. Parmi ceux-ci, l'hypothèse de la réorientation des dipôles permanents de l'eau semble la plus adaptée à la variation observée sur les mesures d'intensités résolues en polarisation.

1.6 Conclusion

Ce chapitre présente une étude de génération de second harmonique à l'interface air/eau en présence d'un tensioactif anionique le SDS. L'étude en SHG de molécules ne présentant pas de résonance dans le domaine non linéaire, est particulièrement difficile. Il est donc nécessaire de prendre de grandes précautions lors des mesures. Ainsi, dans un premier temps, on mesure la tension de surface des solutions réalisées afin d'en valider la concentration. Dans un second temps, il est question de réaliser un isotherme optique permettant grâce à la mesure de l'intensité SHG de connaître la couverture de surface du SDS en fonction de la concentration. Cependant, le signal harmonique n'évolue pas de manière monotone avec la concentration de surfactants. On remarque deux effets antagonistes : l'un fait diminuer la réponse harmonique de l'interface à faible concentration et l'autre l'augmente et devient dominant à haute concentration.

Dans une seconde partie, on étudie la réponse harmonique résolue en polarisation. Celle-ci renseigne sur l'orientation des émetteurs à l'interface. La contribution à l'intensité harmonique provenant de l'excitation perpendiculaire au plan de l'interface est diminuée dans un premier temps puis remonte. En revanche, pour une excitation fondamentale dans le plan de l'interface, on remarque une évolution opposée : on a une augmentation de la réponse harmonique puis une diminution. Dans les deux cas, il semblerait que l'on ne détecte pas plus de signal que celui correspondant à l'eau pure.

La liste d'une partie des effets de l'ajout de molécules similaires au SDS est bien documentée dans la

littérature. On y relève ceux pouvant contribuer à la modification de la réponse SHG de l'interface. Parmi ceux-ci, l'effet de réorientation des molécules d'eau suite à une déstructuration de leur organisation en premier lieu, pourrait alors expliquer l'évolution de la courbe présentant un creux. L'effet des molécules de SDS est alors essentiellement de perturber l'interface air/eau.

Cependant, cette liste n'est pas exhaustive. D'autres effets pourraient être pris en compte comme la modification de la longueur de Debye avec la présence du surfactant changeant ainsi le nombre de couches de molécules d'eau structurées ayant un rayonnement harmonique cohérent, ou la destruction par la tête protique du SDS du maillage horizontal des liaisons hydrogène de l'eau à l'interface. Cette dernière hypothèse est à mettre en relation avec une étude récente traitant de la diminution de la longueur de corrélation dans l'eau à l'ajout de sels ioniques [49]. Ces questions restent donc ouvertes dans la littérature du fait de la complexité de démêler les différentes contributions au signal harmonique [140].

1.7 Annexe : Adsorption d'un électrolyte à l'interface

1.7.1 Modèle de Langmuir et tension de surface

Dans ce modèle, on considère deux phases : le volume supposé homogène, considéré comme un réservoir de particules pouvant s'adsorber à l'interface. Cette interface agit alors comme une phase en soi. Cette hypothèse est peu être discutable étant donné la répulsion entre les molécules de surfactants et l'eau : l'anion se placera préférentiellement à l'interface, le volume sera alors plus vide de particules.

On suppose que l'interface contient un nombre N_{max} de sites sur lesquels les particules peuvent se fixer, avec une énergie de liaison notée $e_0 > 0$. On considère N particules libres et indépendantes comme étant ponctuelles et n'ayant pas de degré de liberté supplémentaire, ni d'interaction entre elles. On se place à la limite thermodynamique et dans l'ensemble grand canonique [116]. On calcule alors la fonction de partition Ξ :

$$\Xi = \sum_{(\ell)} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} = \xi^{N_{max}} \quad \text{avec : } \beta = 1/k_B T \quad (1.13)$$

avec ℓ le label correspondant à un microétat du système et ξ , la fonction de partition pour un seul site qui vaut :

$$\xi = 1 + e^{\beta(e_0 + \mu)} \quad (\text{état site vide } N_\ell = 0 \text{ et site à une particule } N_\ell = 1) \quad (1.14)$$

On cherche alors le nombre moyen de particule étant adsorbé sur la surface :

$$\langle N \rangle = \sum_{(\ell)} N_\ell p_\ell \quad (1.15)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \quad (1.16)$$

$$= N_{max} \frac{e^{\beta(e_0 + \mu)}}{1 + e^{\beta(e_0 + \mu)}} \quad (1.17)$$

Le taux d'adsorption est donc : $\eta = \frac{\langle N \rangle}{N_{max}}$, (probabilité pour qu'un piège soit rempli).

On peut mettre en relation ce taux avec le taux de couverture de la surface $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$, grandeur à l'équilibre thermodynamique. En inversant la relation de η on obtient :

$$e^{\beta(e_0 + \mu)} = \frac{\eta}{1 - \eta} \Rightarrow \mu = -e_0 + k_B T \ln\left(\frac{\eta}{1 - \eta}\right) \quad (1.18)$$

Si l'on passe aux grandeurs molaires [135], on obtient l'équation suivante :

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln\left(\frac{\eta}{1 + \eta}\right) \quad \text{avec : } \eta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad (1.19)$$

De plus, on sait que pour un corps en solution, le potentiel chimique s'écrit (avec μ_L^0 , le potentiel

standard, et v_m , le volume molaire) :

$$\mu_L = \mu_L^0 + RT \ln(Cv_m) \quad (1.20)$$

A l'équilibre thermodynamique, on a l'égalité des potentiels chimiques des phases surfacique et volumique : $\mu_L = \mu_S$. En ré-écrivant l'égalité on trouve :

$$\frac{\eta}{1-\eta} = Cv_m e^{\frac{\mu_L^0 - \mu_S^0}{RT}} = Cv_m e^{\frac{-\Delta_{ads}G^0}{RT}} \quad (1.21)$$

Avec $\Delta_{ads}G^0$ l'enthalpie libre d'adsorption. On retrouve ici une loi de Nernst. En notant K_{SL} la constante multiplicative de la concentration, on retrouve alors l'équation de Langmuir :

$$\frac{\eta}{1-\eta} = CK_{SL} \Rightarrow \Gamma = \Gamma^\infty \frac{K_{SL}C}{1 + K_{SL}C} \quad (1.22)$$

Pour aboutir à une relation entre la concentration volumique et la tension de surface, on utilise la relation de Gibbs-Duhem dans le cas d'une interface à l'équilibre :

$$SdT + Ad\gamma + nd\mu = 0$$

En divisant par la surface A l'ensemble de l'équation :

$$d\gamma = -sdT - \Gamma d\mu \text{ ce qui donne pour un isotherme :}$$

$$d\gamma = -\Gamma d\mu \Rightarrow \frac{d\gamma}{d \ln C} = -RT\Gamma$$

On intègre alors cette équation pour avoir la relation donnant $\gamma = f(C)$ en injectant l'équation de l'isotherme de Langmuir.

$$\frac{d\gamma}{d \ln C} = \frac{d\gamma}{dC} \times \frac{dC}{d \ln C} = -RT\Gamma^\infty K_{SL} \frac{C}{1 + K_{SL}C} \quad (1.23)$$

$$\int \frac{d\gamma}{dC} = -RT\Gamma^\infty K_{SL} \int \frac{1}{1 + K_{SL}C} \quad (1.24)$$

$$(1.25)$$

On obtient alors l'équation d'intérêt donnant la variation de la tension de surface γ en fonction de la couverture de surface maximale Γ^∞ dépendant du surfactant considéré et de la concentration de celui-ci dans la solution C :

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma^\infty \ln(1 + K_{SL}C) \quad (1.26)$$

1.7.2 Modèle de Gouy-Chapman et champ statique

Le modèle de Gouy-Chapman [135] se repose sur deux équations principales : l'équation de Poisson qui traduit le potentiel électrostatique interfacial et celle donnant le facteur de Boltzmann. Pour

simplifier le problème et déterminer le potentiel ϕ présent dans la couche diffuse, on fait plusieurs hypothèses :

- Les ions sont ponctuels, chaque membre de la paire a un comportement similaire. Il s'agit d'une hypothèse forte du fait du comportement tensioactif de l'un des ions.
- On ne prend en compte que des interactions de type coulombiennes entre les ions.
- Le solvant ne joue pas de rôle et sa polarisation n'est pas prise en compte. Cette supposition considère que la constante diélectrique relative ϵ_r reste constante. Cette hypothèse peut être mise en défaut dans le cas d'un liquide polaire tel que l'eau, étant donné que celui-ci s'organise drastiquement en présence de charge.

La surface du liquide est donc considérée comme homogène et la concentration de l'électrolyte suffisamment faible pour que les interactions y soient négligeables. Ce modèle permet toutefois de donner des résultats satisfaisants aux premiers abords [135, 157].

Pour une interface plate à l'équilibre thermodynamique (Fig. 1.18), l'équation de Maxwell-Gauss se réduit simplement à :

$$\Delta\phi(z) = -\frac{\rho(z)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (1.27)$$

avec la densité de charge ρ dépendant de la concentration de l'électrolyte, et la permittivité diélectrique du solvant que l'on notera $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$. Pour un surfactant tel que le SDS, possédant seulement un nombre de charge égal à 1 pour le cation et l'anion, on trouve :

$$\rho(z) = \mathcal{F}(c_+(z) - c_-(z)) \text{ avec : } c_{\pm} = c_{\infty} \cdot e^{\mp \frac{\mathcal{F}\phi(z)}{RT}} \quad (1.28)$$

Les concentrations locales ($c_+(z)$ pour le cation et $c_-(z)$ pour l'anion) sont données par la loi de Boltzmann, avec \mathcal{F} le Faraday. En posant, $y = \mathcal{F}\phi(z)/RT$ le facteur de Boltzmann, on trouve l'équation suivante :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{d^2y}{dz^2} = -\frac{\mathcal{F}c_{\infty}}{\epsilon} (e^{-y} - e^y) \text{ ce qui donne : } \boxed{\frac{d^2y}{dz^2} = \frac{1}{\lambda_D^2} \text{sh}(y)} \quad (1.29)$$

avec la longueur de Debye, correspondant à la taille caractéristique de la couche diffuse s'écrivant comme suit $\lambda_D = \frac{1}{\mathcal{F}} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2c_{\infty}}}$. En intégrant une première fois et en appliquant la condition aux limites telles que le champ électrostatique loin de l'interface soit nul, on obtient :

$$E(z) = -\frac{d\phi}{dz} = \sqrt{\frac{8c_{\infty}RT}{\epsilon}} \text{sh}\left(\frac{\mathcal{F}\phi}{2RT}\right) \quad (1.30)$$

On s'intéresse à une interface chargée de charge surfacique $\sigma = \mathcal{F}\Gamma$ (pour un cation et anion monochargés). En appliquant le théorème de Gauss sur un cylindre coupant l'interface, on peut relier le champ électrostatique et la charge de surface. Le champ E est alors seulement dirigé selon z , symétriquement de part et d'autre de l'interface, les termes de surface se simplifient, et on obtient un

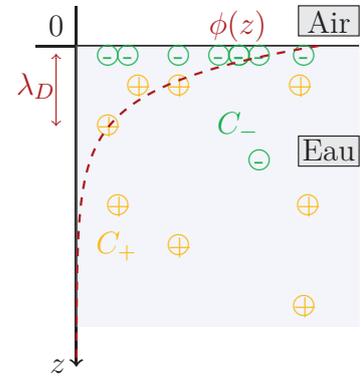


FIGURE 1.18 – Schéma illustrant l'évolution du potentiel interfacial.

champ électrostatique similaire à celui généré par un condensateur plan :

$$E(z \sim 0) = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{d'où} : \Gamma = -\sqrt{\frac{8c_\infty RT \epsilon}{\mathcal{F}}} \operatorname{sh} \left(\frac{\mathcal{F} \phi(z \sim 0)}{2RT} \right) \quad (1.31)$$

En inversant cette formule, on peut déterminer le potentiel de surface ϕ :

$$\boxed{\phi(z \sim 0) = -\frac{2RT}{\mathcal{F}} \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{\Gamma}{4c_\infty \lambda_D} \right)} \quad (1.32)$$

Pour relier cette équation à la concentration, on peut introduire la formule de Langmuir pour l'adsorption, en prenant $c_\infty = [SDS]$, concentration volumique du SDS. Ainsi, on trouve une équation reliant le potentiel de surface à la concentration volumique :

$$\phi(z \sim 0) = -\frac{2RT}{\mathcal{F}} \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{\Gamma_\infty K_{SL}}{4(1 + K_{SL}[SDS])} \right) \quad (1.33)$$

Cette formule donne alors la valeur du potentiel interfacial. Pour en déduire le potentiel dans l'ensemble de la couche diffuse, on résout l'équation 1.7.2 en séparant les variables ϕ et z . En posant ensuite le changement de variable $u = e^{\alpha\phi}$ avec $\alpha = \mathcal{F}/2RT$, on obtient la solution suivante en posant $\beta = \sqrt{8c_\infty RT/\epsilon}$:

$$\ln \left| \frac{u+1}{u-1} \right| = -\alpha\beta z + Cste \quad (1.34)$$

On suppose ensuite que $\alpha\phi \ll 1$ (les forces électrostatiques restent faibles par rapport à l'agitation thermique), et on effectue un développement limité à l'ordre 1 de $u = 1 + \alpha\phi$ que l'on injecte dans le logarithme. On prend ensuite l'exponentielle de celui-ci pour aboutir à l'expression suivante :

$$\phi(z) = \phi(z=0)e^{-\alpha\beta z} \quad \text{ce qui, en remplaçant} : \phi(z) = \phi(z=0)e^{-z/\lambda_D} \quad (1.35)$$

Avec $\phi(0)$, le potentiel interfacial.

On remarque que celui-ci est de plus en plus petit plus on s'éloigne de la surface et que la distance caractéristique de son évolution est donnée par la longueur de Debye λ_D .

Chapitre 2

Diffusion Hyper Rayleigh de tensioactifs en solution

2.1 Introduction

Les surfactants, étudiés précédemment pour leur propriétés optiques en surface, possèdent également des caractéristiques particulières en volume. En effet, ces molécules ont à la fois un caractère hydrophobe donné par leur queue aliphatique, et des propriétés hydrophiles dues à leur tête chargée. Ces tensioactifs peuvent donc être solvatés par l'eau et se trouver en volume. Ces molécules n'y sont cependant pas très stables, et tendent à s'agréger en micelles. Le suivi de cette agrégation spontanée peut être effectué grâce à diverses méthodes telles que des méthodes mécaniques de mesures de tension de surface [172], des méthodes électriques avec un suivi conductimétrique [173] et des mesures optiques de diffusion de la lumière [146] ou de fluorescence [174]. Chacune d'entre elles montre bien une rupture entre deux régimes avant et après la CMC (Fig. 2.1).

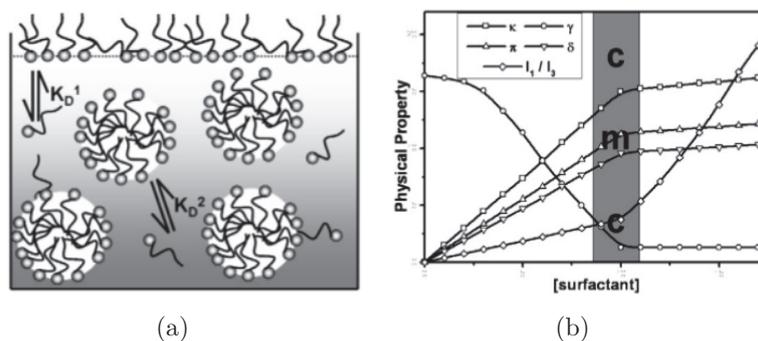


FIGURE 2.1 – Suivi de la transition micellaire, schémas explicatifs issus de [175] : (a) Représentation du volume de la solution savonneuse en présence de micelles, (b) techniques de détermination de la CMC : $\gamma \equiv$ tension de surface ; $\kappa \equiv$ conductivité ; $I \equiv$ fluorescence ; $\delta \equiv$ RMN du proton.

Ce changement de comportement en fonction de la concentration fait toujours l'objet de nombreuses

études. C'est donc cette transition entre des molécules de surfactants libres en solution et un arrangement moléculaire que l'on se propose de suivre au moyen de techniques optiques non linéaires. En volume, on utilise la diffusion Hyper Rayleigh (acronyme HRS pour *Hyper Rayleigh Scattering*) comme sonde optique non intrusive de ce changement de structure.

Dans un premier temps, on présentera le montage expérimental utilisé pour effectuer des mesures de HRS et la méthode d'acquisition de la réponse des solutions savonneuses. Dans un second temps, on présentera les premiers résultats effectués sur ce type de système et on les discutera au regard de mesures sur des tensioactifs présentées dans la littérature.

2.2 Expériences HRS à 90°

L'intensité HRS, processus non linéaire diffusif, dépend de manière linéaire du nombre de molécules en solution. Cette caractéristique intéressante est aussi source de la difficulté d'obtenir un fort signal, notamment sur des molécules n'ayant pas une forte réponse non linéaire. Dans cette section, on présentera tout d'abord, la configuration classique d'un montage de diffusion Hyper Rayleigh à angle droit. Ensuite, on exposera le choix de mesures effectuées pour garantir un ratio signal/bruit suffisant.

2.2.1 Dispositif expérimental

Le montage optique repose sur une excitation fondamentale selon une direction et la collection des photons harmoniques diffusés à 90° . Cette disposition expérimentale à angle droit permet de filtrer l'intensité du faisceau excitateur pour éviter d'éclipser le signal HRS beaucoup plus faible. On peut séparer ce dispositif en trois parties : une partie permettant une mise en forme du faisceau femtoseconde, une seconde dans laquelle l'échantillon est soumis au faisceau focalisé, et une troisième comportant la détection (Fig. 2.2).

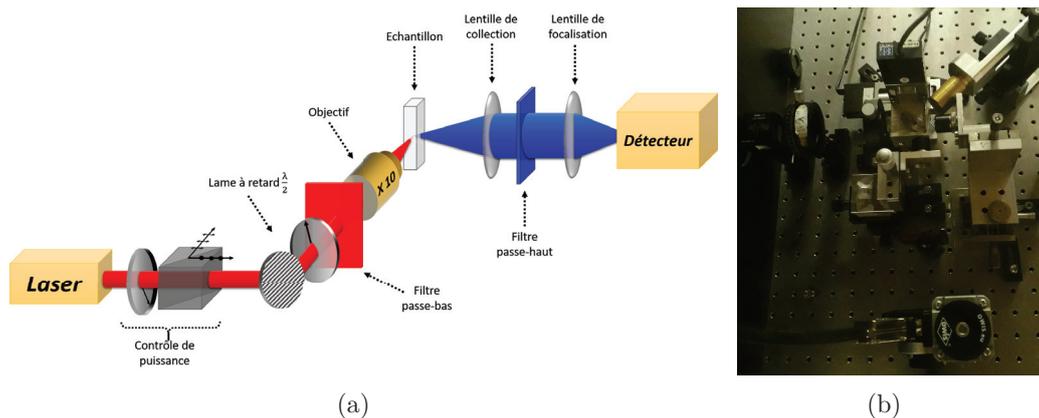


FIGURE 2.2 – (a) Schéma du dispositif expérimental avec une détection à 90° comportant un spectromètre et un photomultiplicateur non représenté. (b) Photographie de la zone expérimentale avec le porte-échantillon au centre et une détection à angle droit.

Source femtoseconde :

De même que le montage de profilométrie explicité dans le chapitre précédent, on utilise pour l'expérience le même laser femtoseconde¹ Titane-Saphir délivrant des impulsions d'une centaine de femtosecondes avec un taux de répétition de 80 MHz. Il peut notamment dispenser une puissance moyenne allant jusqu'à 3 W. Un système² comportant une lame cristalline $\lambda/2$ et un cube séparateur de polarisation permet, tout en fixant une polarisation rectiligne, de choisir la puissance de travail. Dans les mesures effectuées dans ce chapitre, la puissance est fixée en amont du montage à 500 mW pour garantir un signal harmonique suffisant tout en limitant les processus d'ordres supérieurs. Avant d'atteindre l'échantillon, on ajoute une seconde lame $\lambda/2$ permettant un contrôle de l'angle de la polarisation rectiligne incidente. Cette lame est montée sur une platine de rotation³ interfacée par le programme LabVIEW de l'expérience. Juste avant l'objectif de focalisation, on ajoute un filtre rouge permettant d'éliminer tout signal harmonique parasite généré par les optiques en amont de la cellule. Dans les expériences effectuées dans ce chapitre, la polarisation d'entrée du laser sera fixée verticalement.

Focalisation sur les échantillons :

Le faisceau ainsi mis en forme est ensuite focalisé sur l'échantillon au moyen d'un objectif⁴ de microscope $\times 10$, fournissant un point focal d'un diamètre de $\phi \sim 4 \mu\text{m}$. Les échantillons étudiés se trouvant en solution aqueuse, on utilise pour les contenir une cellule de section carrée $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ d'un millilitre environ. Cette cellule de quartz suprasil est transparente aux deux longueurs d'onde de travail. On suppose notamment, au vu de l'étude de profilométrie (cf. Chap. 2), que celle-ci ne produit pas de signal harmonique, le point focal ayant été placé suffisamment loin des parois ($\sim \text{qq mm}$). Afin d'éviter tout biais de mesure pouvant survenir lors du changement de cuve, on utilise pour une même série d'expérience une seule cellule, présentant toujours la même face d'entrée et de sortie.

Les surfactants d'étude sont le SDS (Na^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$) étudié précédemment en SHG de surface et le TTAB ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, Br^-), un surfactant anionique. Le SDS possède une concentration micellaire critique de $8.2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ alors que le TTAB a une CMC de $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Afin de pouvoir comparer leur comportement en fonction de la concentration, l'ensemble des concentrations sont normalisées par la CMC correspondante.

Les échantillons réalisés sont des solutions savonneuses de différentes concentrations en surfactants allant de 10^{-3} CMC à 10 CMC. Au vue de la large plage de concentrations, il est important de prendre quelques précautions pour ne pas engendrer des incertitudes sur les concentrations mesurées. Tout d'abord, on effectue une solution mère pour chaque ordre de grandeur de concentration, au moyen d'une balance de précision. Ceci permet de diminuer les incertitudes au niveau des dilutions successives. Ensuite, la cuve d'expérience est remplie par ordre croissant de concentration. En effet, le volume restant dans la cellule ($\sim 0.05 \text{ mL}$) n'est pas négligeable au regard de la contenance de celle-ci ($\sim 1 \text{ mL}$). Pour illustrer, on considère que l'on effectue un échantillon d'une concentration

1. Laser Chameleon Ultra I, Coherent.

2. Platine de rotation PRM1/MZ8, Thorlabs.

3. Platine de rotation motorisée : ST4018M18-KOW1, Owis

4. Objectif $\times 10$, $N.A. = 0.25$ LMH-10X-1064, Thorlabs.

de $C = 10^{-3}$ CMC juste après un échantillon de $C_g = 10$ CMC. S'il reste une goutte de la solution précédente, on aura alors une concentration de : $C' = C \left(1 + 1\% \frac{C_g}{C}\right) \sim 10^{-1}$ CMC au lieu de la solution de $C = 10^{-3}$ CMC souhaitée. La dilution due à la goutte restante aura donc un impact moindre si celle-ci est composée d'une solution de concentration inférieure.

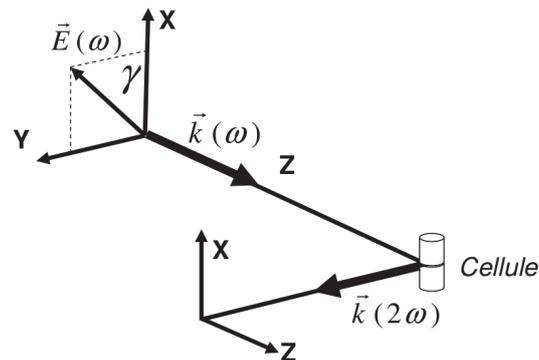


FIGURE 2.3 – Représentation de la disposition usuelle d'un montage de diffusion Hyper Rayleigh, avec excitation et collection à 90° .

Collection à 90° des photons :

Suite à la forte intensité du faisceau fondamental, la réponse harmonique HRS de l'échantillon se fait dans tout l'espace. On récupère l'intensité du signal diffusé à 90° au moyen d'une lentille⁵, placée à distance focale de la zone de focalisation de l'objectif de microscope. Cette lentille possède une grande section afin de maximiser l'angle solide de collection de l'intensité harmonique. En sortie de celle-ci, un filtre bleu est placé pour couper tout photon diffusé à la longueur d'onde fondamentale. Enfin, une lentille de focalisation permet de collecter l'ensemble du faisceau harmonique et de l'injecter dans un spectromètre⁶ muni d'un photomultiplicateur pour la mesure.

Sur la ligne de détection, deux configurations expérimentales sont possibles : l'une avec un ensemble $\{\lambda/2 + \text{Cube}\}$ permettant la sélection de la polarisation de sortie et l'autre sans polariseur. Pour étudier la réponse HRS en fonction de la concentration des tensioactifs, les mesures sont faites sans analyseur sur le signal harmonique. En effet, l'intensité mesurée en fonction de la concentration permet de déterminer une hyperpolarisabilité moyenne des tensioactifs étudiés. Ainsi, on mesure un tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique sommé sur les deux polarisations de sortie.

5. focale = 50 mm

6. iHR320, Jobin-Yvon

2.2.2 Méthode d'acquisition du signal HRS

Le but de la mesure est d'effectuer un suivi des changements structuraux au sein de la solution en fonction de la concentration des surfactants et de déterminer une hyperpolarisabilité moyenne de ces molécules. Le protocole de la mesure est le suivant. On effectue au préalable, une mesure du signal HRS généré dans de l'eau pure MilliQ. Le spectre de l'intensité en fonction de la polarisation permettent à la fois d'effectuer une vérification du bon déroulement de l'expérience, et d'obtenir une référence interne à la mesure HRS. Ensuite, on place une solution à étudier dans la même cuve, et on effectue un spectre. Le but est de savoir si l'on n'observe pas de fond de fluorescence plus large bande se superposant au signal harmonique.

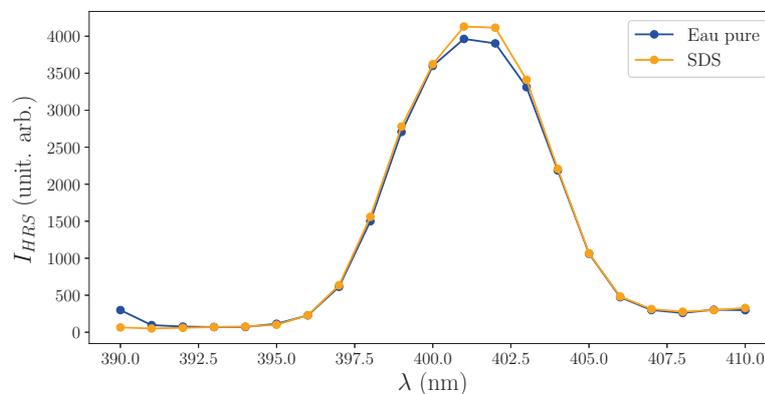


FIGURE 2.4 – Spectres de l'eau pure et d'une solution savonneuse de SDS à la concentration micellaire critique de $CMC= 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Dans le cas de nos solutions (Fig. 2.4), les entités étudiées ne possèdent pas d'absorption dans cette gamme spectrale. On remarque en effet sur les spectres de l'eau comme de la solution à la CMC l'absence de fond de fluorescence. La ligne de base plate sur laquelle se détache la raie SHG, est plate et au niveau du bruit. Dans la suite, on se place donc à la fréquence harmonique $\lambda = 400\text{nm}$, pour étudier l'évolution de l'intensité du signal en fonction de la concentration en molécules. On remarque qu'il y a bien une différence de signal entre l'eau pure et la solution contenant du SDS. Cependant, cette différence étant faible, on effectuera un traitement particulier explicité dans la suite.

Enfin, pour vérifier qu'il n'y a pas eu de problème expérimental lors de la série d'expériences, on termine en mesurant le signal sur l'eau pure.

Grandeurs mesurées :

On rappelle les expressions des intensités HRS collectées à 90° pour une polarisation du faisceau

fondamental noté γ par rapport à la verticale [37].

$$\begin{cases} I_V = GN I_0^2 \left(\langle |\beta_{xxx}^{lab}|^2 \rangle \cos^4 \gamma + \langle 4|\beta_{xxy}^{lab}|^2 + 2\beta_{xxx}^{lab}\beta_{xyy}^{lab} \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + \langle |\beta_{xyy}^{lab}|^2 \rangle \sin^4 \gamma \right) \\ I_H = GN I_0^2 \left(\langle |\beta_{zxx}^{lab}|^2 \rangle \cos^4 \gamma + \langle 4|\beta_{zxy}^{lab}|^2 + 2\beta_{zxx}^{lab}\beta_{zyy}^{lab} \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + \langle |\beta_{zyy}^{lab}|^2 \rangle \sin^4 \gamma \right) \end{cases} \quad (2.1)$$

Afin de déterminer l'hyperpolarisabilité des surfactants, on effectue une étude en fonction de la concentration. La polarisation du champ fondamental est fixée en V , soit $\gamma = 0$ et on ne place pas d'analyseur en sortie. L'intensité mesurée est donc la somme des deux intensités correspondant aux polarisations orthogonales. La grandeur mesurée est donc :

$$I_{tot}(N) = I_V + I_H \propto N \left(\langle |\beta_{xxx}^{lab}|^2 \rangle + \langle |\beta_{zxx}^{lab}|^2 \rangle \right) \propto N \langle |\beta_{moy}|^2 \rangle \quad (2.2)$$

Cette grandeur dépend de N le nombre de molécules émettrices et de la moyenne sur deux composantes orthogonales (selon X et selon Z) du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique. Le but de la mesure est d'effectuer un suivi du changement de ce β_{moy} en fonction de la concentration $C = \frac{N}{\mathcal{N}_A V}$ mol/L de l'espèce considérée. Cependant, le système sondé ici se compose de deux espèces : les tensioactifs et les molécules d'eau. La réponse HRS provient donc à la fois de celle du surfactant β_s étudié mais aussi du solvant β_e . Les moyennages sur les orientations seront implicitement incluses dans les valeurs de β et ne seront donc pas écrites par la suite.

$$I_{HRS} \propto N_e \beta_e^2 + N_s \beta_s^2 \quad (2.3)$$

Dans cette équation, on remarque que l'on effectue une simple somme entre les contributions à l'intensité rayonnée. Cependant, ceci n'est valable que pour des émetteurs indépendants, ce qui n'est pas vrai dans le cas d'une solvation. Afin de pouvoir séparer les deux contributions dans la somme, on propose une première analyse. On suppose que l'on peut inclure dans β_s la réponse de l'ensemble correspondant au surfactant ainsi que la sphère de solvation comportant des molécules d'eau organisées autour de lui. Ces molécules d'eau autour ont *a priori* une autre structure que les molécules "libres" dans le volume. De plus, elles participent au champ local électrique entourant la molécule de tensioactif.

Mesures d'évolution de l'intensité :

On se place à une polarisation verticale du faisceau fondamental et à une puissance laser fixe. Le photomultiplicateur mesure le nombre de photons par seconde à $\lambda = 400$ nm. La difficulté réside dans l'obtention du signal HRS sur des molécules n'ayant pas de résonance, ni de forte délocalisation électronique, donc un β_s faible. Aux fortes concentrations en surfactants, le nombre de photons provenant de ces molécules peut devenir supérieur à celui issu du solvant malgré le grand nombre de molécules d'eau ($N_e \gg N_s$). On peut alors extraire avec facilité la contribution des tensioactifs par normalisation avec le solvant et ainsi déterminer l'hyperpolarisabilité quadratique de la molécule étudiée. Cependant, comme vu précédemment sur le spectre HRS (Fig. 2.4), la réponse harmonique à la CMC est faible. La réponse HRS étant proportionnelle à N_s , on s'attend donc à avoir un signal faible

sur la gamme de concentrations choisie. Par conséquent, afin de distinguer la réponse des surfactants du bruit, il est nécessaire de faire de longues acquisitions (Fig. 2.5).

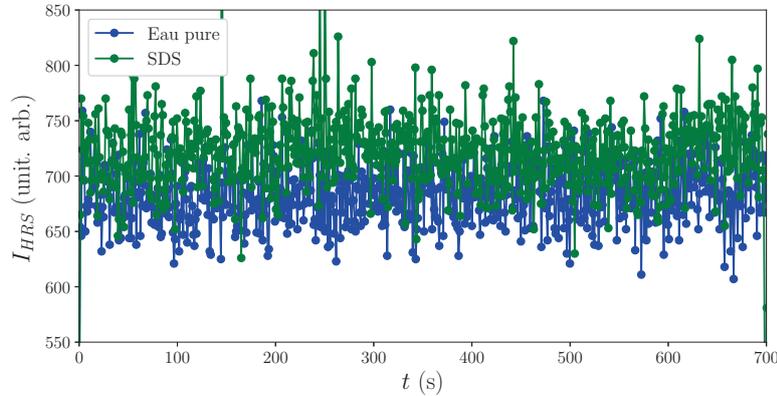


FIGURE 2.5 – Exemple de suivi temporel de l'intensité HRS recueillie pour de l'eau pure et une solution savonneuse de SDS à la CMC.

Sur le suivi temporel (Fig. 2.5), on observe que la réponse harmonique est sujette à beaucoup de fluctuations. Cependant, on remarque que le signal correspondant à la solution savonneuse se trouve en moyenne supérieur à celui de l'eau pure. L'analyse de signaux longs est donc nécessaire pour séparer la valeur moyenne des fluctuations. Ainsi, on améliore la statistique de la mesure en effectuant une acquisition par seconde pendant 15 min. Cela permet d'avoir un grand nombre de fois la mesure ($n \sim 900$ pts) et ainsi réduire les incertitudes sur celle-ci d'un facteur $\frac{1}{\sqrt{n}} \sim \frac{1}{30}$.

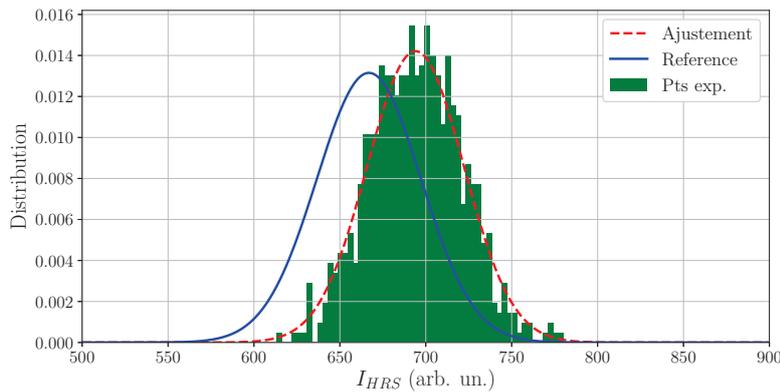


FIGURE 2.6 – Exemple de distribution d'intensité HRS pour une solution de SDS à la CMC pour une durée d'acquisition de 15 min. (en vert) histogramme de la distribution de comptage, (en rouge) ajustement gaussien de la distribution; (en bleu) gaussienne de la distribution d'une mesure sur de l'eau pure. Paramètres de l'ajustement : moyenne $\langle I_{HRS} \rangle = 695$ unit. arb. et écart-type $\sigma = 28$ unit. arb.

Pour chaque mesure temporelle réalisée, on procède au traitement suivant (Fig. 2.6) : on réalise

l'histogramme de la distribution de comptage que l'on ajuste avec une distribution normale $P(I_{HRS}) = A \cdot \exp\left(-\frac{(I_{HRS}-\langle I_{HRS} \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$. On récupère alors la moyenne du signal $\langle I_{HRS} \rangle$ et l'écart-type σ .

Ainsi, des mesures statistiques ont été effectuées pour chacune des concentrations de SDS et de TTAB. On détermine ainsi la moyenne du signal et l'incertitude $\Delta I_{HRS} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$, sur celle-ci pour chaque mesure temporelle. Celles-ci permettent d'en déduire une évolution de I_{HRS} en fonction de la concentration. Dans la suite, les signaux seront normalisés par la moyenne d'intensité obtenue sur de l'eau pure, afin de permettre la concaténation de l'ensemble des données effectuées sur des sets d'expériences différents. On s'affranchit ainsi des fluctuations de l'intensité d'excitation entre les différents sets.

2.3 Mesures HRS de tensioactifs

Dans cette section, on se propose d'étudier la réponse de surfactants en solution en fonction de la concentration, au moyen de l'acquisition précédemment détaillée. On rappelle brièvement le comportement simplifié d'un surfactant en solution en trois phases (la concentration de surfactants est notée $[S]$.) [12].

- $[S] \ll \text{CMC}$: Lorsque la concentration est suffisamment faible, les molécules de surfactants sont libres et indépendantes dans la solution aqueuse. Toutefois, une faible portion de ceux-ci se placent à l'interface eau/air, mais constitue une quantité négligeable au regard du nombre de molécules en solution. On supposera donc pour la suite que le nombre de molécules en solution est directement égal à $[S] = N_s / \mathcal{N}_A V$ réalisée par pesée.
- $[S] = \text{CMC}$: Lorsque la concentration en solution est égale à la concentration micellaire critique, les molécules de tensioactifs commencent à s'agréger entre elles pour former des micelles. Ces agrégats sont un arrangement supramoléculaire sphériques en première approximation. Cette organisation leur permet de placer la queue hydrophobe au centre et la tête hydrophile en périphérie. Pour les tensioactifs considérés ici, les micelles se composent d'environ $n_m \sim 100$ molécules.
- $[S] \gg \text{CMC}$: Malgré l'augmentation de la concentration de surfactants, le nombre de molécules libres en solution reste constant tel que $[S]_{\text{libre}} = \text{CMC}$. Les molécules ajoutées ne font qu'augmenter le nombre de micelles au sein de la solution. La concentration de micelles en solution augmente alors mais de manière beaucoup plus faible. En effet, celle-ci évolue avec la concentration volumique réalisée comme $[M] = \frac{[S]_0 - \text{CMC}}{n_m}$ [142, 133].

Dans la partie suivante, on rend compte de l'influence de l'augmentation de la concentration sur les mesures d'intensité HRS. Par la suite, on discutera des résultats au regard du comportement de ces molécules en solution.

2.3.1 Résultats expérimentaux

On étudie dans cette partie, la réponse harmonique de deux surfactants : le SDS et le TTAB en fonction de leur concentration en solution aqueuse. Tout d'abord, on se focalisera sur l'évolution du signal HRS pour le SDS, et enfin on comparera les deux tensioactifs.

On réalise l'acquisition longue de l'intensité HRS pour des solutions savonneuses fraîchement réalisées.

Pour s'affranchir des facteurs inhérents au montage expérimental, on normalise les signaux par la valeur obtenue sur l'eau pure (Fig. 2.7).

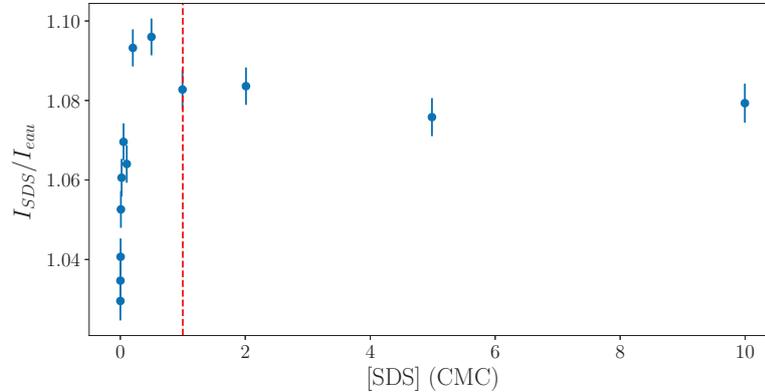


FIGURE 2.7 – Évolution de la réponse de diffusion harmonique en fonction de la concentration écrite en unité CMC. La concentration micellaire critique est indiquée par une ligne rouge pointillée.

Tout d'abord, il est à noter que l'on mesure effectivement du signal sur les molécules de surfactants, malgré leur hyperpolarisabilité *a priori* faible. La différence de réponse HRS entre l'eau pure et une solution savonneuse n'est que de $\sim 10\%$ au maximum de la valeur sur l'eau. Le signal mesuré est donc très faible, mais grâce à la statistique de mesure, l'évolution de celui-ci se situe bien en dehors des barres d'erreur correspondant à $\sim 1\%$. On peut alors certifier que la réponse d'une solution savonneuse dépend bien de la concentration en tensioactifs.

En premier lieu, on peut constater que l'évolution en fonction de la concentration n'est pas monotone et *a fortiori* non linéaire. L'intensité HRS commence tout d'abord par augmenter avec le nombre de molécules de surfactants jusqu'à une valeur de $1.1I_{eau}$ pour une concentration de 0.5 CMC. Ensuite, la courbe décroît pour atteindre $1.08I_{eau}$. Cette valeur d'intensité harmonique semble ensuite se maintenir à une valeur constante sur une grande gamme de concentration après la CMC, compte tenu des incertitudes de mesure.

Pour des molécules de surfactants, on peut s'attendre à deux régimes distincts lorsque $[S] \ll \text{CMC}$ et lorsque $[S] \gg \text{CMC}$. Lorsque la concentration est très faible, chaque ajout de molécules de tensioactifs libres augmente le nombre d'émetteurs en solution. Ainsi, le signal HRS dépendant linéairement du nombre d'émetteurs augmente aussi. Dans le cas d'une concentration forte en tensioactifs, on est alors en présence de micelles. Dans une première approximation lorsque l'on peut considérer chaque micelle comme indépendante, ces agrégats moléculaires sont sphériques. Leur centrosymétrie les rend alors silencieux vis à vis d'un processus non linéaire du second ordre. Ils ne contribuent donc *a priori* pas au signal HRS. La concentration de molécules libres étant constante et fixée à la CMC, on s'attend donc à une saturation du signal harmonique comme remarqué.

Afin de voir si ces caractéristiques ne dépendent pas du type de surfactant, restent vérifiées pour un tensioactif cationique, on s'intéresse maintenant à la réponse comparée du SDS et du TTAB (Fig.

2.8).

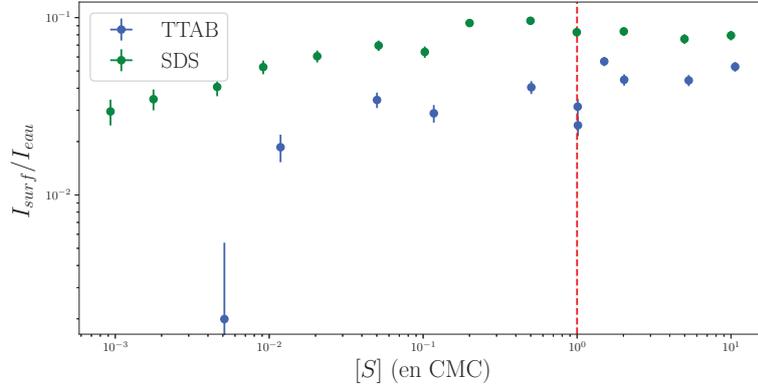


FIGURE 2.8 – *Intensité HRS en fonction de la concentration en surfactants : anionique en vert (SDS) et cationique en bleu (TTAB). La CMC est repérée avec un trait pointillé rouge.*

A première vue, les deux courbes ont la même évolution en fonction de la concentration normalisée par unité CMC. On observe bien une croissance rapide et linéaire en échelle logarithmique aux faibles concentrations (en deçà de la CMC) et un plateau pour des grandes concentrations (au delà de la CMC). Au niveau de la concentration micellaire critique, on a un comportement similaire : une chute du signal HRS apparaît peu avant la CMC pour ensuite remonter et se stabiliser. Le creux est plus marqué pour le TTAB que ce qu'il n'est pour le SDS, sa variation étant comprise dans ses barres d'erreur.

On note aussi sur la globalité du signal que la valeur des intensités mesurées sur les deux surfactants sont bien du même ordre de grandeur. Toutefois, le SDS possède un signal légèrement plus important que le TTAB pour une même concentration.

Saturation d'intensité harmonique pour $[S] \gg \text{CMC}$:

On s'intéresse en premier lieu, au plateau à haute concentration, présent sur les deux graphes du TTAB et du SDS. A cet endroit, la concentration de molécules libres de tensioactif est fixé par la CMC : $[S]_{\text{libre}} = \text{CMC}$ (à n_m près) et chaque ajout de tensioactifs crée de nouvelles micelles. En supposant les micelles sphériques, et donc ne possédant pas de réponse HRS, on a donc une intensité donnée par la superposition de la contribution des N_e molécules d'eau et des N_s molécules de tensioactif libre :

$$\frac{I_S}{I_{\text{eau}}} = \frac{N_e \beta_e^2 + N_s \beta_s^2}{N_e \beta_e^2} \quad (2.4)$$

$$\text{avec : } N_s = \mathcal{N}_A V [S]_{\text{libre}} = \mathcal{N}_A V \text{CMC} \quad (2.5)$$

Ce signal est bien constant et ne dépend pas de la concentration. Après la CMC, on peut relever la

β_s (en β_e)	$[S] \ll \text{CMC}$	$[S] \gg \text{CMC}$
SDS	132	72
TTAB	158	70

TABLE 2.1 – Récapitulatif des valeurs des hyperpolarisabilités quadratiques moyennes déterminées pour le TTAB et le SDS

valeur des deux plateaux : $I_{TTAB}/I_{eau} = 1.04$ et $I_{SDS}/I_{eau} = 1.08$. A partir de ces valeurs, on peut évaluer la valeur de l'hyperpolarisabilité quadratique moyenne des deux tensioactifs. On a, pour un surfactant donné, on a $N_s = [S]_{\text{libre}} V \mathcal{N}_A = \frac{N_e M_e}{\rho_e} \text{CMC}$, avec $M_e = 18$ g/mol la masse molaire de l'eau et $\rho = 1000$ g/L sa masse volumique. On peut alors en déduire les valeurs des hyperpolarisabilités en fonction de celle de l'eau. On a donc pour le TTAB et le SDS, les valeurs suivantes :

$$\frac{I_s}{I_e} - 1 = \frac{N_s \beta_s^2}{N_e \beta_e^2} = \frac{M_e \text{CMC}_s}{\rho_e} \frac{\beta_s^2}{\beta_e^2} \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \beta_{\text{TTAB}} = \beta_e \sqrt{\frac{0.4 \rho_e}{M_e \text{CMC}_{\text{TTAB}}}} = 70 \beta_e \\ \beta_{\text{SDS}} = \beta_e \sqrt{\frac{0.8 \rho_e}{M_e \text{CMC}_{\text{SDS}}}} = 72 \beta_e \end{cases} \quad (2.7)$$

Le SDS possède une réponse harmonique semblable à celle du TTAB.

Croissance avec la concentration pour $[S] \ll \text{CMC}$:

Dans le cas d'émetteurs indépendants, l'évolution de l'intensité harmonique est linéaire avec le nombre d'émetteurs (cf. 1). Dans le cas de tensioactifs non agrégés, lorsque la concentration est suffisamment faible, on s'attend donc à une relation linéaire entre la réponse harmonique et la concentration. On peut donc écrire l'équation régissant la réponse HRS comme suit :

$$\frac{I_s}{I_e} = 1 + \frac{N_s \beta_s^2}{N_e \beta_e^2} = 1 + \frac{M_e}{\rho_e} \frac{\beta_s^2}{\beta_e^2} [S] \quad (2.8)$$

Avec le volume d'eau remplacé par : $V = \frac{m_e}{\rho_e} = \frac{M_e n_e}{\rho_e} = \frac{M_e N_e \mathcal{N}_A}{\rho_e}$.

Afin de vérifier si l'évolution du signal est bien en accord avec la théorie, on effectue un zoom de la courbe pour des concentrations en deçà de la CMC (Fig. 2.9).

On remarque que l'évolution de l'intensité HRS n'est pas linéaire avec la concentration sur toute la gamme. Pour des concentrations les plus faibles, l'évolution est plus rapide que pour des concentrations supérieures à 0.02 CMC, l'augmentation de l'intensité HRS avec le nombre de molécules est plus lente et semble saturer. Néanmoins, la tangente à l'origine permet d'obtenir une valeur des hyperpolarisabilités quadratiques. On remarque tout d'abord que la valeur de la droite à l'origine est bien égal à 1. On retrouve bien la valeur de l'eau égale à 1 après normalisation. Le coefficient directeur de la tangente est égal à $A = \frac{M_e \text{CMC} \beta_s^2}{\rho_e \beta_e^2}$. On trouve alors les valeurs suivantes (Table 2.1) :

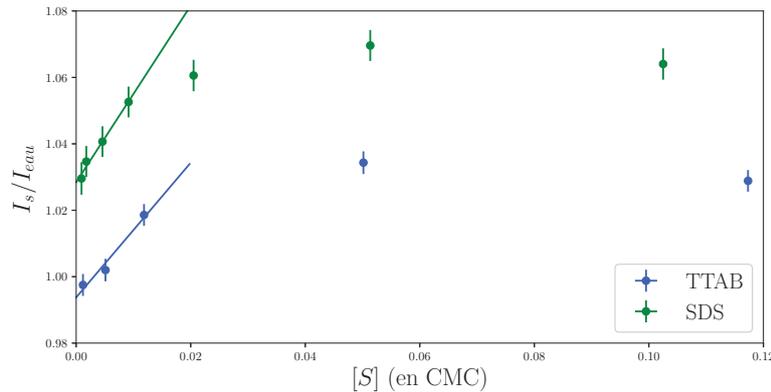


FIGURE 2.9 – Agrandissement de la courbe donnant l'évolution du signal HRS pour des concentrations de surfactants faibles devant la CMC. Tangentes à l'origine déterminées par régression linéaire $I_s/I_e = Ax + B$ des premiers points de concentrations. Paramètres : SDS ($A = 2.66 \pm 0.05$, $B = 1.03 \pm 0.05$) TTAB ($A = 2.03 \pm 0.05$, $B = 0.99 \pm 0.05$).

On peut noter que les valeurs relevées dans le cas d'une faible concentration des molécules est bien différente de celles trouvées précédemment dans le cas d'une concentration fixée par la CMC. On peut remarquer que les valeurs trouvées sont près de deux fois plus élevée lorsque l'on se place en petites concentrations. Le choix de la valeur de la CMC prise dans la littérature plutôt qu'une mesure directe des solutions réalisées pourrait entraîner une erreur sur les valeurs des hyperpolarisabilités moyennes pour les hautes concentrations. Cependant, la dépendance en $1/\sqrt{CMC}$ n'est pas suffisante pour expliquer ce biais.

Il serait possible que dans le cas de fortes concentrations, étant donné leur caractère hydrophobe du fait de leur chaîne carbonée, les molécules tendent à s'apparier. Les émetteurs effectifs seraient donc dans le cas de faibles concentrations des molécules simples et dans le cas de fortes concentrations des groupes de molécules. Ceci pourrait aussi expliquer l'évolution non linéaire de la croissance du signal HRS en deçà de la CMC. En effet, lorsque les molécules ne ressentent pas les autres dans le volume, l'évolution du signal harmonique est bien linéaire avec la concentration. Plus on rajoute des molécules, plus celle-ci tendent à s'apparier et donc ne rayonnent pas avec le même β . Cette différence pourrait être une explication de l'écart à la linéarité de la courbe.

2.3.2 Témoin de la transition micellaire

Dans cette partie, on s'intéresse particulièrement à la zone intermédiaire dans laquelle la concentration est sensiblement égale à la CMC (Fig. 2.13). C'est dans cette plage de concentrations qu'à lieu l'apparition de micelles. Les résultats des mesures expérimentales de la réponse harmonique des deux surfactants SDS et TTAB seront discutés à la lumière d'une publication de S. Ghosh *et al.* traitant de la mesure HRS sur des tensioactifs possédant des chromophores pour l'optique non linéaire [176]. On mettra aussi en avant les résultats obtenus en optique linéaire et montrant eux aussi des variations en fonction de la concentration de tensioactifs [146, 176]. Enfin, on présentera un zoom de nos résultats

autour de la CMC et on comparera nos mesures à celles de la littérature.

Présentation des résultats publiés :

Tout d'abord, on s'intéresse aux résultats obtenus par Ghosh *et al.* sur le surfactant *A*, une molécule contenant un cycle aromatique Donneur-Accepteur permettant une forte réponse harmonique (Fig. 2.10). Ce composé est une molécule anionique amphiphile sur laquelle est greffée le chromophore p-nitro-phenoxy en bout de chaîne aliphatique. Celui-ci possède une CMC mesurée par conductivité évaluée à 5.8×10^{-3} mol/L dans l'article [176].

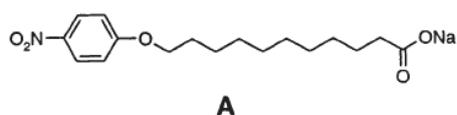


FIGURE 2.10 – Molécule de tensioactif *A*.

On s'intéresse dans un premier temps à la réponse HRS sur le surfactant *A* (Fig. 2.3.2). Sur leur courbe, on observe une augmentation quasi linéaire lorsque l'on se situe en dessous de la CMC, puis à la CMC une brusque rupture de pente et une décroissance du signal. Après cette diminution, on assiste à une ré-augmentation de la réponse harmonique plus progressive qui semble saturer à une valeur maximale. On n'assiste donc pas à une simple évolution linéaire attendue dans le cas de chromophores non associatifs. Deux faits remarquables apparaissent dans ce graphe : un pic au niveau de la CMC mesurée suivi d'un creux. Dans la publication, l'explication proposée correspondant au changement de pente est l'apparition de micelles à la CMC qui ne contribuent pas de la même manière que les molécules libres. Il serait attendu que la variation de pente au niveau de la CMC soit due à la différence d'hyperpolarisabilité entre les composés libres et les micelles. Ces dernières doivent avoir *a priori* une réponse HRS plus faible voire nulle du fait de leur symétrie relativement sphérique. On devrait donc avoir après la CMC, une pente plus faible toujours croissante, voire un plateau si les micelles ne participent pas à la réponse HRS, ce qui n'est pas le cas ici. On note à la place un creux aux alentours de deux fois la CMC.

Dans le même temps, S. Ghosh et collègues mesurent la réponse linéaire en diffusion Rayleigh I_ω en fonction de la concentration de surfactants. Sur le signal de diffusion Rayleigh, on peut distinguer une rupture de pente nette correspondant au creux du signal HRS. La première partie de la courbe montre une évolution relativement faible voire constante de l'intensité au fondamental et ensuite une brusque augmentation du signal de diffusion. Cette rupture de pente est attribuée à la présence de micelles qui diffusent beaucoup plus le faisceau fondamental. De cette courbe, les auteurs déduisent que la CMC mesurée par la diffusion Rayleigh est plus élevée que celle déterminée avec la conductimétrie et la diffusion HRS. Ils concluent donc que sa valeur est largement sujette à fluctuation et dépend de la méthode utilisée pour la mesurer.

On pourrait penser que cette rupture de pentes est bien signe de la présence de micelles, des gros agrégats, et que ceci correspond au creux dans le signal HRS.

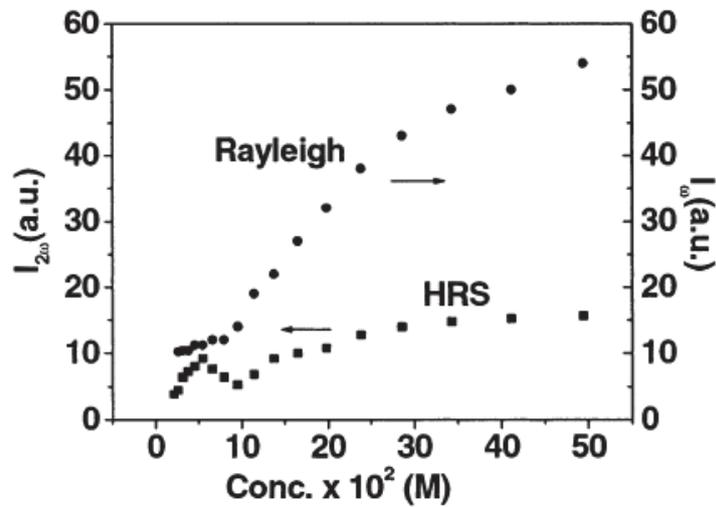


FIGURE 2.11 – Évolution comparative de l'intensité rayonnée au fondamental en diffusion Rayleigh et à l'harmonique en HRS en fonction de la concentration du tensioactif A. La CMC se situe à la graduation 5. Graphe issu de la publication de S. Ghosh [176].

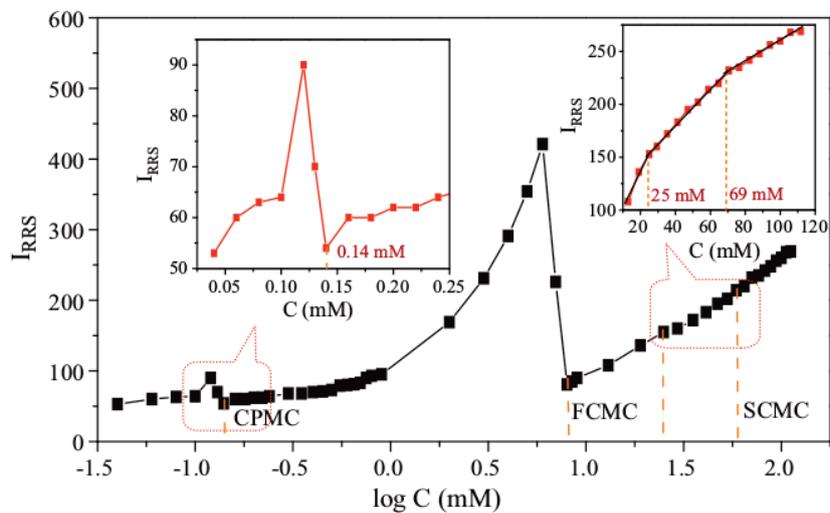


FIGURE 2.12 – Évolution de l'intensité à 306 nm de la diffusion Rayleigh en fonction de la concentration en SDS. Graphe issu de la publication de Y. Shi [146].

Afin de discuter des mesures obtenues en linéaire de la publication de Ghosh *et al.* traitant d'un surfactant fluorescent, on présente ici la mesure de diffusion Rayleigh sur du SDS, effectuée par Shi *et al.*. Sur ce graphe, on observe la même variation : une nette brisure de pente et un creux au niveau de la CMC appelée ici "First-CMC". Cependant, il met aussi en évidence plusieurs changements de comportement dans la courbe : l'un apparaît bien avant la CMC aux alentours de 0.1 CMC au niveau de la "CPMC : Critical Pre Micellar Concentration" et une seconde rupture après la SCMC

”Second-CMC”. La discussion du papier met en avant que la transition micellaire se fait par paliers et que chaque rupture de pente correspond à l’agrégation sous différentes formes des molécules de tensioactifs. Au niveau de la concentration pré-micellaire, l’interprétation de Shi *et al.* est l’arrivée d’une première agrégation en groupements plus petit que la micelle. Ceux-ci vont ensuite s’agréger entre eux pour former des plus gros agrégats à la CMC. Ces micelles vont ensuite se déstabiliser pour former des agrégats plus gros et ayant des formes polydisperses.

Résultats expérimentaux de mesures HRS :

Dans nos mesures, on observe la même évolution du signal HRS que Ghosh *et al.*. On a notamment en premier lieu une augmentation allant jusqu’à un pic, puis une décroissance du signal et enfin une remontée faible et une saturation (Fig. 2.13). N’ayant pas de chromophores, les signaux mesurés sont plus faibles. Dans notre étude, le creux dans la courbe de variation du signal HRS correspond bien aux valeurs de CMC prises dans la littérature. Le pic est donc antérieur à celle-ci et le creux se retrouve au niveau de la CMC. De plus, si on regarde plus précautionneusement la courbe, on remarque que, bien avant la CMC, aux alentours d’une concentration 10 fois plus faible, le signal présente une petite décroissance. On observe alors la même variation que celle obtenue par Shi *et al.*, à la concentration critique pré-micellaire.

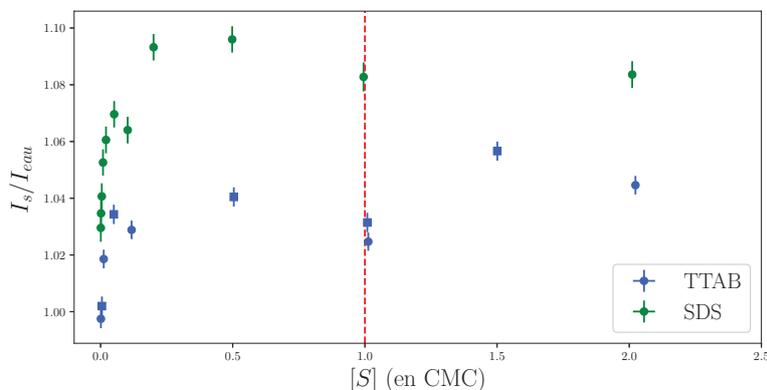


FIGURE 2.13 – *Aggrandissement au niveau de la CMC, de la courbe de variation du signal HRS en fonction de la concentration en molécules de surfactants.*

Pour expliquer ces variations, on peut donc supposer qu’à partir de $CMC/10$, on commence à créer des petits agrégats pré-micellaires comme des dimères ou des trimères ayant une hyperpolarisabilité différentes des molécules libres et plus faible. Ceci entraîne une évolution du signal plus faible qu’une croissance linéaire avec le nombre de molécules de surfactants. Enfin, en atteignant la CMC, le signal montre un creux brutal correspondant à l’association des surfactants en micelles, n’ayant pas ou peu de contribution HRS. La déplétion de la solution en molécules libres ou appariées afin de former ces gros agrégats, entraîne une diminution rapide du signal HRS. On a alors au niveau de la CMC, une concentration ($[S]_{libre} < CMC$) plus faible en surfactants non agrégés. Ce défaut de molécules

par rapport à l'égalité $[S]_{\text{libre}} = \text{CMC}$, est ensuite récupéré à l'addition de molécules de surfactants lorsque l'on augmente la concentration. On a donc une remontée du signal pour enfin saturer, les ajouts supplémentaires de tensioactifs n'auront pour seule issue que de former plus de micelles.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a mis en œuvre des mesures de diffusion Hyper-Rayleigh sur des solutions aqueuses de deux types de tensioactifs. Le suivi de la concentration au moyen de la réponse harmonique volumique montre pour les deux tensioactifs, un même comportement global. Dans un premier temps, une évolution linéaire en fonction du nombre de molécules est mesurée, ce qui correspond à l'ajout d'émetteurs en solution. Au niveau de la concentration micellaire critique, on observe une diminution forte de la réponse harmonique. En comparant avec des discussions effectuées dans la littérature, on peut alors avancer l'explication de la formation de micelles pour expliquer ce creux. Celui-ci serait dû à la déplétion en molécules de surfactants de la solution. Ceux-ci ne participant donc plus de la même manière au signal de HRS mais seulement dans une moindre mesure.

La présence d'un creux en amont de la CMC ainsi que l'absence de saturation du signal montre la sensibilité de la mesure de HRS pour détecter les divers changements ayant lieu au sein de la solution. Ces transformations entre diverses formes d'agrégation ne sont pas détectables avec les techniques classiques de détermination de la CMC comme la mesure par conductimétrie ou la mesure de la tension de surface de la solution. Dans ces dernières seul le passage à une agrégation en micelle constitue un changement visible. La mesure de diffusion Hyper Rayleigh permet donc une mesure des différentes étapes d'agrégation se déroulant dans la solution savonneuse.

Relier les différentes variations du signal HRS aux successives agrégations des surfactants en solution s'avère complexe. En effet, dans la littérature, le comportement de ces molécules en solution ne possède pas encore d'explication consensuelle. Afin d'avoir une meilleure idée du type d'agrégats se formant dans la solution, il serait intéressant de mettre en œuvre des mesures de polarisation en diffusion Hyper Rayleigh, ceci dans le but d'obtenir des renseignements sur l'organisation de ces amas de molécules. Conduire des expériences de HRS en changeant la longueur de la chaîne carbonée, serait une autre piste d'étude. En effet, les molécules ayant une plus grande queue hydrophobe sont moins solvatées dans l'eau, elles auraient donc tendance à s'agréger différemment. Le suivi de la réponse HRS en fonction de la concentration pourrait donc montrer d'autres ruptures de pentes.

Conclusion de la partie

Cette dernière partie de la thèse récapitule les travaux effectués sur la réponse harmonique de tensioactifs en solution. Cette étude s'est réalisée selon deux axes principaux utilisant deux techniques optiques différentes pour la mesure de la génération de second harmonique. D'une part, on a étudié la génération de second harmonique obtenue sur une interface air/eau sur laquelle s'adsorbent des molécules de SDS, un tensioactif anionique. De l'autre, on a présenté l'évolution du signal de diffusion Hyper-Rayleigh lors d'ajouts de tensioactifs en solution aqueuse. Cette dernière étude a été faite sur deux surfactants de charge opposée : le SDS et le TTAB.

Le premier chapitre de cette partie retrace l'étude d'un tensioactif particulier, le SDS, adsorbé à la surface air/eau. Dans un premier temps, on a effectué des mesures de tension de surface afin de vérifier la concentration des mélanges savonneux réalisés. Ces solutions sont ensuite étudiées *via* la mesure de SHG de surface. Tout d'abord, des mesures de la réponse harmonique en fonction de la concentration sont conduites à polarisation fixée. Le but était de réaliser un isotherme de la réponse SHG en fonction de la concentration surfacique de tensioactifs. Cette courbe ne suit cependant pas une évolution semblable à celle des isothermes de Langmuir. Son évolution non monotone, en forme de creux, met en évidence que les molécules de SDS ne sont pas les seules à participer à la réponse SHG. La modification de la réponse surfacique du solvant lors de l'adsorption de tensioactifs à l'interface, n'est pas négligeable. Afin d'obtenir des renseignements sur l'interaction entre les molécules de SDS et l'eau sous-jacente, on a réalisé des mesures de SHG résolue en polarisation. Ces mesures mettent en évidence deux comportements antagonistes distincts : lorsque les éléments de la susceptibilité d'ordre 2 correspondant à la réponse orthogonale au plan de l'interface diminuent, une augmentation de l'élément représentant la réponse dans le plan est mesurée. Ce comportement opposé selon deux axes perpendiculaires d'excitation pourraient être expliqué par le retournement de la molécule d'eau lors de l'accumulation de charges issues de la tête hydrophile du SDS présenté dans la littérature. L'origine de la réponse harmonique d'une interface composée de tensioactifs et de molécules d'eau reste une question ouverte et très débattue dans la littérature. Notre approche basée sur l'étude de la SHG d'une telle interface apporte un autre éclairage par rapport aux nombreuses études de somme de fréquences. La réponse pourrait alors se trouver par la combinaison des mesures provenant de différentes techniques comme notamment la mesure combinée de la réponse HRS et SHG d'un tel système [140].

Le second chapitre expose l'étude de solutions savonneuses du point de vue volumique. Comme vu précédemment, la valeur de l'hyperpolarisabilité quadratique d'une molécule de surfactant semble

être inférieure ou de l'ordre de celle de l'eau. Pour autant, la diffusion Hyper-Rayleigh de solutions de deux tensioactifs le TTAB et le SDS montre une influence de la concentration. Ces courbes semblent décrire une même évolution en fonction de la concentration quelque soit le surfactant. Ces variations sont ainsi rapprochées des mesures de concentration micellaire critique, une constante universelle parmi les molécules amphiphiles. On peut alors corrélérer le creux de l'intensité HRS apparaissant à la CMC pour chacun des deux tensioactifs avec l'apparition de micelles centrosymétriques participant peu au signal de diffusion harmonique. La présence d'autres ruptures de pente dans le signal mesuré semble indiquer la possibilité de la formation d'agrégats de différentes tailles contribuant ensemble au signal de diffusion Hyper-Rayleigh. La présence de pré-micelles semble avérée dans la littérature, mais leur forme et structure ne sont pas connues. Ainsi, il serait intéressant d'effectuer des mesures HRS résolues en polarisation afin de caractériser les différents agrégats formés en solution.

Ainsi, cette section traitant de la réponse harmonique de surfactants est à mettre en perspective du projet global d'étude de la SHG d'une bulle piégée. La bulle piégée présente du point de vue de la réponse harmonique, deux réalités : l'interface eau/air qui la constitue et le volume de la solution savonneuse dans laquelle elle est plongée. Ainsi, cette étude de surfactants en solution permet une caractérisation de ces deux aspects.

Conclusion générale

De nos jours, le piégeage optique constitue une thématique d'importance, en essor exponentiel depuis les années 1970, comme l'a souligné le prix Nobel de cette année décerné à son fondateur A. Ashkin. Les récents développements de cette technique mettent en relief la multitude d'usage qu'il est possible de faire. Sa polyvalence en fait notamment un outil non invasif d'analyse de petites particules au sein d'un environnement contrôlé. Afin d'étudier la particule d'intérêt dans le piège optique, un second faisceau de sonde peut être combiné au faisceau de piégeage. En Biologie, l'addition d'une détection de fluorescence dans l'utilisation d'un piège optique permettant la manipulation d'objets, commence à s'imposer dans l'étude du vivant depuis une quinzaine d'années. Toutefois, le couplage d'un piégeage optique avec des faisceaux femtosecondes en est encore à ses débuts. L'usage de la génération de second harmonique comme sonde d'une particule piégée ne fait l'objet que de tests préliminaires.

D'autre part, la matière molle représente depuis les années 2000, un domaine de recherche formidablement dynamique. Plus particulièrement, la microfluidique est source de nombreux développements technologiques et commence à irriguer la vie quotidienne de ses applications industrielles. La possibilité de modeler et transporter la matière fluide au niveau micrométrique permettant ainsi la miniaturisation des dispositifs constitue un enjeu de taille du 21^e siècle. L'étude des savons fait partie intégrante de cette discipline, permettant notamment le transport de liquides au sein de films de savon. L'agencement des tensioactifs sur une surface savonnée ainsi que les interactions entre bulles constituent encore des questions ouvertes.

A l'interface entre ces domaines de recherche, l'optofluidique allie la versatilité de la microfluidique à la précision de techniques optiques. Ainsi, il est désormais possible d'implémenter des fonctionnalités optiques reconfigurables par la création de structures microstructurées comme les mousses ou par le contrôle des propriétés optiques du liquide utilisé dans la génération de microgouttes.

Le projet d'étude d'une bulle piégée par génération de second harmonique s'inscrit à la jonction de ces différents domaines de recherche. Le travail de thèse développé et exposé dans ce manuscrit en constitue la première étape. Le but premier de la thèse est de réaliser un montage optique permettant d'allier une détection de génération de second harmonique au piégeage d'une microparticule, et d'en étudier les caractéristiques exposées dans le manuscrit. En parallèle du développement expérimental, un second axe de recherche présenté ici est l'étude de la réponse harmonique de tensioactifs en solution aqueuse.

L'étude des interfaces savonnées par optique non linéaire est un champ de recherche actif ces dernières années. C'est dans ce contexte que l'on expose ici les résultats expérimentaux de mesures de l'intensité harmonique sur des solutions aqueuses de tensioactifs.

Les mesures de diffusion Hyper-Rayleigh sur des solutions de TTAB, tensioactif cationique, et de SDS, anionique, montrent des évolutions similaires du signal HRS en fonction de la concentration. Différentes ruptures de pentes dénotent de l'apparition de plusieurs étapes d'agrégation dans la formation de micelles que l'on mesure avant la concentration micellaire critique. Cette mesure d'intensité harmonique constitue donc une méthode de détermination de la CMC et des étapes pré-micellaires. Pour les mesures de génération de second harmonique de surface, on se focalise plus particulièrement sur le SDS. Loin de présenter une évolution monotone d'un isotherme de Langmuir, la réponse harmonique rend compte de deux comportements antagonistes en compétition, créant un creux dans l'évolution de celle-ci en fonction de la concentration. L'analyse de la réponse SHG résolue en polarisation permet alors de rendre compte de deux effets, l'un provenant de la réponse dans le plan de l'interface et l'autre hors du plan, ayant une évolution opposée. L'origine d'une telle réponse est difficile à déterminer tant les divers effets des tensioactifs sur l'interface air/eau sont nombreux. Il semblerait que le retournement de la molécule d'eau lors de l'ajout de tensioactifs soit l'une des hypothèses les plus probables. Ainsi, cette étude alimente les débats de la communauté scientifique sur l'organisation de l'interface.

Parallèlement à ces études, on présente le développement expérimental d'une pince optique couplée à de la détection SHG. Suite à l'établissement du montage de microscopie SHG, on s'intéresse à effectuer des profils sur une interface plane air/verre ou eau/verre dans un premier temps. Un modèle macroscopique par lequel on réalise l'ajustement des profils SHG, permet d'expliquer la forme de la courbe et l'origine des différentes contributions. On met notamment en évidence que les effets d'indice optique sont non négligeables sur la réponse harmonique collectée. On s'intéresse ensuite à la réponse de la bille de silice afin de déterminer si celle-ci possède une réponse SHG en vue du piégeage optique. Les différents profils transverses et longitudinaux à l'harmonique et au fondamental mettent en relief la complexité de séparer les effets provenant de l'optique linéaire de ceux inhérents à la génération de second harmonique.

On décrit par la suite la seconde partie du montage à savoir le piégeage optique. Une première partie discute de la réalisation du piégeage optique ainsi que sa calibration. On développe ici les outils permettant de caractériser la pince optique. Dans la suite, on prouve qu'il est possible de mesurer du signal SHG sur une bille de silice piégée dans un piège optique. Enfin, on remarque que ce signal dépend du nombre de billes entrant dans le piège. Ces mesures ouvrent ainsi la voie à l'étude des propriétés non linéaires d'objets uniques en dehors de tout substrat. Cette étude préliminaire offre de nombreuses perspectives sur l'alliance du piégeage de particules et d'une détection de leur réponse harmonique.

Récemment, il a été démontré expérimentalement la possibilité de réaliser des microlasers au moyen de gouttes d'aérosols piégées. L'implémentation de l'exaltation de la génération de second harmonique dans des microcavités résonantes telles que des gouttes ou des bulles, n'est pas encore d'actualité, mais pourrait constituer une perspective future de ce montage.

Bibliographie

- [1] Robert W. Boyd. Non Linear Optics. Academic Press, 2003.
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. Phys. Rev. Lett., 7(4) :118–119, 1961.
- [3] l'encyclopédie libre Wikipédia. Second-harmonic generation.
- [4] W. Koechner. Solid-State laser engineering. Springer-Verlag, 1992.
- [5] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, and Y. R. Shen. Spectroscopy of molecular monolayers by resonant second-harmonic generation. Phys. Rev. Lett., 48(478), 1982.
- [6] L. Moreaux, Sandre O., Blanchard-Desce M., and Mertz J. Membrane imaging by simultaneous second harmonic generation and two-photon microscopy. Optics Letters, 25(5) :320–322, 2000.
- [7] J. Duboisset, D. Ait-Belkacem, M. Roche, H. Rigneault, and S. Brasselet. Generic model of the molecular orientational distribution probed by polarization-resolved second harmonic generation. Phys. Rev. A, 85(043829), 2012.
- [8] A. Bruyere, E. Benichou, L. Guy, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, and P-F. Brevet. Reversibility of the supramolecular chirality of bridged binaphthol derivatives at the air-water interface. Optical Materials Express, 4(12) :2516–2524, 2014.
- [9] D.-Y. Zhang, N. Justis, and Y.-H. Lo. Fluidic adaptive lens of transformable lens type. Appl. Phys. Lett., 84(21), 2004.
- [10] D. Erickson, T. Rockwood, T. Emery, A. Scherer, and D. Psaltis. Nanofluidic tuning of photonic crystal circuits. Opt. Lett., 31(1), 2006.
- [11] A. Chen, S. W. Li, D. Jing, and J. H. Xu. Interactions between colliding oil drops coated with non-ionic surfactant determined using optical tweezers. Chemical Engineering and Science, 193 :276–281, 2019.
- [12] Pierre-Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quere. Gouttes, bulles, perles et ondes. Springer, 2004.
- [13] G. David, K. Esat, I. Thanopoulos, and R. Signorell. Digital holography of optically-trapped aerosol particles. Nat. Commun. Chem., 1(46), 2018.
- [14] S. N. Pei, J. K. Valley, S. L. Neale, A. Jamshidi, H.-Y. Hsu, and M. C. Wu. Light-actuated digital microfluidics for large-scale and parallel manipulation of arbitrarily sized droplets. Micro Elect. Mechan. Syst., 2010.
- [15] Valeria Garbin. Optical tweezers for the study of microbubble dynamics in ultrasound. PhD thesis, Université de Trieste, 2006.

- [16] Arthur Ashkin, Gérard Mourou, and Donna Strickland. Nobel prize : Tools made of light, 2018.
- [17] R. L. Byer and S. E. Harris. Power and bandwidth of spontaneous parametric emission. Phys. Rev., 168(1064), 1968.
- [18] M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, and G. Weinreich. Optical rectification. Phys. Rev. Lett., 9(446), 1962.
- [19] M. Goeppert. Uber die wahrscheinlichkeit des zusammenwirkens zweier lichtquanten in einem elementarakt. Naturwissenschaften, 17(48), 1929.
- [20] K. Clays and A. Persoons. Hyper-rayleigh scattering in solution. Phys. Rev. Lett., 66(23) :2980–2983, 1991.
- [21] K. Clays, E. Hendrickx, M. Triest, T. Verbiest, A. Persoons, C. Dehu, and J.-L. Bredas. Non-linear optical properties of proteins measure by hyper-rayleigh scattering in solution. Science, 262(5138) :1419–1422, 1993.
- [22] A. Srivastava and K. B. Eisenthal. Kinetics of molecular transport across a liposome bilayer. Chem. Phys. Lett., 292(9) :345–351, 1998.
- [23] E. C. Hao, G. C. Schatz, R. C. Johnson, and J. T. Hupp. Hyper-rayleigh scattering from silver nanoparticles. J. Chem. Phys., 117(13) :5963–5966, 2002.
- [24] 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., 120(22) :10748–10752, 2004.
- [25] Loc Le Xuan. Génération de seconde harmonique à l'échelle nanométrique : nanocristaux de KTP, exaltation par un réseau métallique. PhD thesis, ENS de Cachan, 2011.
- [26] X. Zhou, J. Cheng, Y. Zhou, T. Cao, H. Hong, Z. Liao, S. Wu, H. Peng, K. Liu, and D. Yu. Strong second-harmonic generation in atomic layered gase. J. Am. Chem. Soc., 137(25) :7994–7997, 2015.
- [27] N. Bloembergen and P. S. Pershan. Light waves and at the boundary and of nonlinear and media. Phys. Rev., 128(2), 1962.
- [28] G. S. Agarwal. Quantum theory of second harmonic generation. Opt. Commun., 1(3) :132–134, 1969.
- [29] Peter Atkins and Julio de Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 2006.
- [30] John D. Jackson. Classical Electrodynamics. Wiley, 1998.
- [31] F. G. Keyes and J. G. Kirkwood. The intramolecular field and the dielectric constant. Phys. Rev., 37 :202–215, 1931.
- [32] L. Onsager. Electric moments of molecules in liquids. J. Am. Chem. Soc., 8(58) :1486–1493, 1936.
- [33] X. Gonze and J. P. Vigneron. Density-fonctional approach to nonlinear-response coefficients of solids. Phys. Rev. B, 39 :13120, 1989.
- [34] V. Ostroverkhov, O. Ostroverkhova, R. G. Petschek, K. D. Singer, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, S. X. Wang, and L. C. Chienb. Optimization of the molecular hyperpolarisabhyper for second harmonic generation in chiral media. Chemical Physics, 257(2) :263–274, 2000.

- [35] C. Liang, G. Tocci, D. M. Wilkins, A. Grisafi, and S. Roke and M. Ceriotti. Solvent fluctuations and nuclear quantum effects modulate the molecular hyperpolarizability of water. Phys. Rev. B, 96(041407) :1–6, 2017.
- [36] S. Brasselet and J. Zyss. Multipolar molecules and multipolar fields and probing and controlling the tensorial and nature of nonlinear molecular media. J. Opt. Soc. Am. B, 15(1), January 1998.
- [37] Julien Duboisset. Génération de second harmonique de biomolécules : des acides aminés aux protéines. PhD thesis, Université de Lyon, 2009.
- [38] Guillaume Revillod. Diffusion Hyper-Rayleigh des assemblages moléculaires. PhD thesis, Université de Lyon, 2006.
- [39] M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt, and R.L. Byer. Quasi-phase-matched second harmonic generation : tuning and tolerances. IEEE Journal of Quantum Electronics, 28(11) :2631–2654, 1992.
- [40] A. A. Tamburello-Luca, P. Hebert, P. F. Brevet, and H. H. Girault. Resonant-surface second-harmonic generation studies of phenol and derivatives at air/water and hexane/water interfaces. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 92(17) :3079–3085, 1996.
- [41] P. Guyot-Sionnest, W. Chen, and Y. R. Shen. General considerations on optical second-harmonic generation from surfaces and interfaces. Phys. Rev. B, 33 :8254, 1989.
- [42] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, and C. H. Lee. Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry. Phys. Rev., 174(315), 1968.
- [43] P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen. Bulk contribution in surface second-harmonic generation. Phys. Rev. B, 38(12) :7985–7990, 1988.
- [44] Tony Heinz. Non Linear optics on surfaces and absorbates. PhD thesis, University of California, 1982.
- [45] V. Mizrahi and J. E. Sipe. Phenomenological treatment of surface second-harmonic generation. J. Opt. Soc. Am. B, 5(3), 1988.
- [46] P. F. Brevet and H. H. Girault. Liquid-liquid interfaces : theory and methods, chapter Second harmonic generation at liquid-liquid interfaces, pages 103–133. CRC Press, 1996.
- [47] T. T. Pham, A. Jonchère, J.-F. Dufêche, P.-F. Brevet, and O. Diat. Analysis of the second harmonic generation signal from a liquid/air and liquid/liquid interface. J. Chem. Phys., 146(144701) :1–13, 2017.
- [48] R. Antoine, F. Bianchi, P. F. Brevet, and Hubert H. Girault. Studies of water/alcohol and air/alcohol interfaces by second harmonic generation. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(21) :3833–3838, 1997.
- [49] J. Duboisset and P. F. Brevet. Salt-induced long-to-short and range orientational and transition in water. Phys. Rev. Lett., 120(263001), 2018.
- [50] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunnelling microscopy. Phys. Rev. Lett., 1982.
- [51] G. Binning, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett., 3, 1986.

- [52] M. Minsky. Memoir on inventing and the confocal and scanning microscope. *Scanning*, 10 :128–138, 1987.
- [53] G. J. Brakenhoff, P. Blom, and P. Barends. Confocal scanning light microscopy with high aperture and immersion lenses. *Journal of Microscopy*, 117(2) :219–232, 1979.
- [54] K. I. Willig, R. R. Kellner, R. Medda, B. Hein, S. Jakobs, and S. W. Hell. Nanoscale resolution in gfp-based microscopy. *Nat. Methods*, 3(9), 2006.
- [55] S. Cox. Super-resolution imaging in live cells. *Developmental Biology*, 401 :175–181, 2015.
- [56] X. Chen, O. Nadiarynkh, S. Plotnikov, and P. J. Campagnola. Second harmonic generation microscopy for and quantitative analysis of collagen fibrillar structure. *Nat. Protocols*, 7(4) :654–670, 2012.
- [57] I. Freund, M. Deutsch, and Sprecher. Optical second harmonic microscopy, crossed-beam summation, and small-angle scattering in rat tail tendon. *Biophysics Journal*, 50 :693–712, 1986.
- [58] E. Brown, T. McKee, E. diTomaso, A. Pluen, B. Seed, Y. Boucher, and R. K. Jain. Dynamic imaging of collagen and its modulation in tumors in vivo using second-harmonic generation. *Nature Medicine*, 9 :796–800, 2003.
- [59] S. Bancelin, C.-A. Couture, M. Pinsard, M. Rivard, P. Drapeau, and F. Légaré. Probing microtubules polarity in mitotic spindles in situ using interferometric second harmonic. *Nature Scientific Report*, 7(6758), 2017.
- [60] Y. Fainman, E. Lenz, and J. Shamir. Optical profilometer : a new method for high sensitivity and wide dynamic range. *Appl. Opt.*, 21(17), September 1982.
- [61] J. N. Gannaway and C. J. R. Sheppard. Second-harmonic imaging in the scanning optical microscope. *Optical and Quantum Electronics*, 10 :435–439, 1978.
- [62] Aurelien Delestre, Michel Lahaye, Evelyne Fargin, Matthieu Bellec, Arnaud Royon, Lionel Canioni, Marc Dussauze, Frederic Adamietz, and Vincent Rodriguez. Towards second-harmonic generation micropatterning of glass surface. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 96(091908), 2010.
- [63] Anthony Maurice. *Diffusion de second harmonique en milieux liquides : approche comparée des réponses de volume et de surface*. PhD thesis, Université de Lyon, 2016.
- [64] A. Darafsheh, N. I. Limberopoulos, J. S. Derov, D. E. Walker Jr., and V. N. Astratov. Advantages of microsphere-assisted super-resolution imaging technique over solid immersion lens and confocal microscopies. *Appl. Phys. Lett.*, 2014.
- [65] V. N. Astratov, K. W. Allen, N. Farahi, Y. Li, N. I. Limberopoulos, D. E. Walker Jr, A. M. Urbas, V. Liberman, and M. Rothschild. Optical nanoscopy with contact and microlenses overcomes the and diffraction limit. In *SPIE*, 2016.
- [66] M. E. Anderson, E. C. O’Brien, E. N. Grayek, J. K. Hermansen, and H. K. Hunt. The detection of helicobacter hepaticus using whispering-gallery mode microcavity optical sensors. *Biosensors*, 2015.
- [67] J. Leuthold, C. Koos, and W. Freude. Nonlinear silicon photonics. *Nature Photonics*, 4(535), 2010.

- [68] S. V. Makarov, M. I. Petrov, U. Zywiets, V. Milichko, D. Zuev, N. Lopanitsyna, A. Kuksin, I. Mukhin, G. Zograf, E. Ubyivovk, D. A. Smirnova, S. Starikov, B. N. Chichkov, and Y. S. Kivshar. Efficient second-harmonic generation in nanocrystalline silicon nanoparticles. Nano Letters, 17 :3047–3053, 2017.
- [69] Pierre-Marie Gassin. Interfaces Liquides/Liquides Actives : Apport de l’Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie. PhD thesis, Université de Lyon, 2006.
- [70] P. Guyot-Sionnest, W. Chen, and Y. R. Shen. General considerations on optical second-harmonic generation from surfaces and interfaces. Phys. Rev. B, 33(12), 1986.
- [71] C. S. Miner and N. N. Dalton. Glycerol, chapter Physical Properties of glycerine and its solutions. Reinhold Publishing Corp., 1953.
- [72] C. Pastells, M.-P. Marco, D. Merino, P. Loza-Alvarez, L. Pasquardini, L. Lunelli, C. Pederzoli, N. Daldosso, D. Farnesi, S. Berneschi, G. C. Righini, F. Quercioli, G. N. Conti, and S. Soria. Two photon versus one photon fluorescence and excitation in whispering gallery mode and microresonators. J. Lumin., 2016.
- [73] Y. Ding, W. Zhu, Y. Xu, and X. Qian. A small molecular fluorescent sensor functionalized silica microsphere for detection and removal of mercury, cadmium, and lead ions in aqueous solutions. Sens. Actuators, B, 220 :762–771, 2015.
- [74] D. Venkatakrishnarao, C. Sahoo, R. Vattikunta, M. Annadhasan, S. R. G. Naraharisetty, and R. Chandrasekar. 2d arrangement and of polymer and microsphere photonic and cavities and doped with novel and n-rich carbon and quantum dots and display and enhanced one and two-photon luminescence and driven and by optical and resonances. Adv. Opt. Mat., 2017.
- [75] F. Wang, L. Liu, H. Yu, Y. Wen, P. Yu, Z. Liu, Y. Wang, and W. Jung Li. Scanning superlens microscopy for non-invasive large field-of-view visible light nanoscale imaging. Nat. Commun., 7(13748), 2016.
- [76] Antoine Le Gall. Pince optique et microscopie de fluorescence pour l’étude et la synthèse des protéines en molécules uniques. PhD thesis, Université Paris Sud, 2011.
- [77] Thomas Crouzil. Modélisation de structure dynamique dans un champ optique. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2014.
- [78] Elsayed E. M. Khaled, Steven C. Hill, and Peter W. Barber. Light scattering by a coated sphere illuminated with a gaussian beam. Applied Optics, 33(5), May 1994.
- [79] Y. Han, G. Grehan, and G. Gouesbet. Generalized lorenz-mie theory for a spheroidal particle with off-axis gaussian-beam illumination. Appl. Opt., 42(33), 2003.
- [80] Kuan F. Ren, Gerard Grehan, and Gerard Gouesbet. Localized approximation of generalized lorenz-mie theory faster algorithm for computations of beam shape and coefficients g. Part. Part. Syst. Charact., 9 :144–150, 1992.
- [81] J. A. Lock and G. Gouesbet. Generalized lorenz-mie theory and applications. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 110 :800–807, 2009.
- [82] J. G. McNally, C. Preza, J. A. Conchello, and L. J. Thomas. Artifacts in computational optical-sectioning microscopy. J. Opt. Soc. Am. A, 11(3) :1056–1068, 1994.

- [83] D. Choudhury, P. K. Sahoo, R. Sanatinia, G. Andler, and A. M. Swillo. Surface second harmonic generation from silicon pillar and arrays with strong geometrical dependence. *Opt. Lett.*, 40(9), 2015.
- [84] A. Ashkin. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. 24(4) :156–159, January 1970.
- [85] A. Ashkin and J. M. Dziedzic. Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria. *Science*, 235(4795) :1517–1520, 1987.
- [86] H. Kim, W. Lee, H. Lee, H. Jo, Y. Song, and J. Ahn. In situ single-atom array synthesis using dynamic holographic optical tweezers. *Nature Commun.*, 7(13317), 2016.
- [87] James A. Spudich, Ronald S. Rock Sarah E. Rice, Thomas J. Purcell, and Hans M. Warrick. Optical traps to study properties of molecular motors. *Cold Spring Harb Protoc.*, 11 :1305–1318, 2011.
- [88] Yuanjie Pang, Hanna Song, Jin H. Kim, Ximiao Hou, and Wei Cheng. Optical trapping of individual human immunodeficiency viruses in culture fluid reveals heterogeneity with single-molecule resolution. *Nature Nanotechnology*, 9, 2014.
- [89] Kevin D. Whitley, Matthew J. Comstock, and Yann R. Chemla. High-resolution freezers : Dual-trap optical tweezers combined with single-molecule fluorescence detection. *Methods Molecular Biology*, (1486) :183–256, 2018.
- [90] Giorgio Volpe and Giovanni Volpe. Simulation of a brownian particle in an optical trap. *American Journal of Physics*, 81(3) :224–230, march 2013.
- [91] Jonas Enger, Petter Hagberg Mattias Goksör, Kerstin Ramser, and Dag Hanstorp. Optical tweezers applied to a microfluidic system. *Lab Chip*, 4 :196–200, 2004.
- [92] Steven Jones, Ahmed A Al Balushi, and Reuven Gordon. Raman spectroscopy of single nanoparticles in a double-nanohole optical tweezer system. *Journal of Optics*, 17 :102001–102006, 2018.
- [93] Fredrik Svedberg, Zhipeng Li, Hongxing Xu, and Mikael Käll. Creating hot nanoparticle pairs for surface-enhanced raman spectroscopy through optical manipulation. *Nano Letters*, 6(12) :2639–2641, 2006.
- [94] Antoine Berut. *Fluctuations and Interactions of Brownian particles in multiple Optical Traps*. PhD thesis, Ecole Normale de Lyon, 2015.
- [95] Georgiy Tkachenko and Etienne Brasselet. Helicity-dependent three-dimensional optical trapping of chiral microparticles. *Nature Communications*, 2014.
- [96] Michael Mazilu, Yoshihiko Arita, Ewan M. Wright Tom Vettenburg, Juan M. Aunon, and Kishan Dholakia. Orbital-angular-momentum transfer to optically levitated microparticles in vacuum. *Phys. Rev. A*, 94(053821), 2016.
- [97] David G. Grier. A revolution in optical manipulation. *Nature*, 424, 2003.
- [98] Matthew J. Lang, Polly M. Fordyce, Anita M. Engh, Keir C. Neuman, and Steven M. Block. Simultaneous, coincident optical trapping and single-molecule fluorescence. *Nature Methods*, 1(2) :133–139, 2004.

- [99] Y. Liu and G. J. Sonek. Two-photon fluorescence excitation in continuous-wave infrared optical tweezers. *Opt. Lett.*, 20(21), 1995.
- [100] B. Agate, C. T. A. Brown, W. Sibbett, and K. Dholakia. Femtosecond optical tweezers for in-situ control of two-photon fluorescence. *Optics Express*, 12(13), 2004.
- [101] Arijit Kumar De, Debjit Roy, and Debabrata Goswami. Two-photon fluorescence diagnostics of femtosecond laser tweezers. *Current Science*, 101(7), 2011.
- [102] Adriana Fontes, André A. de Thomaz, Antonio A. R. Neves, Wendel L. Moreira, Luís C. Barbosa, Ana M. de Paula, Katsuhiko Ajito, and Carlos L. Cesar. Linear and non-linear microspectroscopy in an optical tweezers system. In *The International Society for Optical Engineering*, editor, *Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences V*, volume 5700, 2005.
- [103] A. Fontes, K. Ajito, A. A. R. Neves, W L. Moreira, A. A. de Thomaz, L. C. Barbosa, A. M. de Paula, , and C. L. Cesar. Raman and hyper-raman and hyper-rayleigh and two-photon luminescence and morphology-dependent resonance modes in a single optical tweezers system. *Phys. Rev. E*, 72(012903), 2007.
- [104] A. Ashkin. Forces of a single-beam and gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime. *Biophysical Journal*, 61 :569–582, February 1992.
- [105] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Opt. Lett.*, 11(5) :288–290, May 1986.
- [106] K. C. Neuman and S. M. Block. Optical trapping. *Review of scientific instruments*, 75(9) :2787–2809, 2004.
- [107] A. Radenovic. Optical trapping. In *Advanced bioengineering methods laboratory*, 2011.
- [108] Olivier Moine. *Modelisation de forces optiques*. PhD thesis, Université Aix - Marseille 3, 2005.
- [109] Francisco Pampaloni. *Force sensing and surface analysis with optically trapped microprobes*. PhD thesis, University of Regensburg, 2002.
- [110] Miriam W. Allersma, Frederick Gittes, Michael J. deCastro, Russell J. Stewart, and Christoph F. Schmidt. Two-dimensional tracking of ncd motility by back focal plane interferometry. *Biophysical Journal*, 74 :1074–1085, 1998.
- [111] Frederick Gittes and Christoph F. Schmidt. Interference model for back-focal-plane displacement detection in optical tweezers. *Opt. Lett.*, 23(1), 1998.
- [112] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamond Press ltd, 7 edition, 1959.
- [113] Daniel T. Chiu and Richard N. Zare. Biased diffusion and optical trapping and manipulation of single and molecules in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(27) :6512–6513, 1996.
- [114] Arijit Kumar De, Debjit Roy, and Aveek Dutta. Stable optical trapping of latex nanoparticles with ultrashort pulsed illumination. *Applied Optics*, 48(31), 2009.
- [115] Noelle Pottier. *Physique statistique hors d'équilibre*. EDP Science, 2007.
- [116] B. Diu. *Elements de physique statistique*. Hermann, 1989.
- [117] D. C. Appleyard, H. Lee K. Y. Vandermeulen, and M. J. Lang. Optical trapping for undergraduates. *Am. J. Phys*, 75(5), 2007.

- [118] T. A. Nieminen, H. Rubinsztein-Dunlop, and N. R. Heckenberg. Multipole expansion of strongly focussed laser beams. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 79 :1005–1017, 2003.
- [119] Alexander Stilgoe. User guide for Optical tweezers toolbox 1.2, 2012.
- [120] Amol Ashok Ambardekar and Yong qing Li. Optical levitation and manipulation of stuck particles with pulsed optical tweezers. Optics Letters, 30(14), 2005.
- [121] Tsung-Han Liu, Wei-Yi Chiang, Anwar Usman, and Hiroshi Masuhara. Optical trapping dynamics of a single polystyrene sphere : Continuous wave versus femtosecond lasers. Journal of Physical Chemistry C, 120 :2392–2399, 2016.
- [122] L. Gong, B. Gu, G. Rui, Y. Cui, Z. Zhu, and Q. Zhan. Optical forces of focused femtosecond laser pulses on nonlinear optical rayleigh particles. Photonics Research, 6(2) :138–142, 2018.
- [123] Kishan Dholakia and Gabriel C. Spalding, editors. Calibration of femtosecond optical tweezer as a sensitive thermometer. SPIE, aug 2015.
- [124] Giorgio Volpe and Giovanni Volpe. Numerical simulation of optically trapped particles. In Manuel F. P. C. Martins Costa and Mourad Zghal, editors, 12th Education and Training in Optics and Photonics Conference. SPIE, 2014.
- [125] N K Metzger, E M. Wright, W. Sibbett, and K. Dholakia. Visualization of optical binding of microparticles using a femtosecond fiber optical trap. Optics Express, 14(8) :3677–3687, 2006.
- [126] Wolfgang Singer, Manfred Frick, Stefan Bernet, and Monika Ritsch-Marte. Self-organized array of regularly spaced microbeads in a fiber-optical trap. J. Opt. Soc. Am. B, 20(7) :1568–1575, 2003.
- [127] Harrison Wein. Progress toward an artificial liver transplant. techreport, National Institutes of Health, 2010.
- [128] Hilton B. de Aguiar, Matthew L. Strader, Alex G. F. de Beer, and Sylvie Roke. Surface structure of sodium dodecyl sulfate surfactant and oil at the oil-in-water droplet liquid/liquid interface : A manifestation of a nonequilibrium surface state. Physical Chemistry B, 115 :2970–978, 2011.
- [129] l’encyclopédie libre Wikipédia. Laurylsulfate de sodium.
- [130] Zihao Zhang, Hao Cheng, Hao Chen, Kequan Chen, Xiuyang Lu, Pingkai Ouyang, and Jie Fu. Enhancement in the aromatic yield from the catalytic fast pyrolysis of rice straw over hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified hierarchical hzsm-5. Bioresource Technology, 256 :241–246, 2018.
- [131] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 9(40) :1361–1403, 1918.
- [132] Hugo Vale and Timothy Mckenna. Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzenesulfonate on poly(vinyl chloride) latexes. Colloids and Surfaces A, 268 :68–72, 2005.
- [133] Drew Myers. Surfactant science and technology. Wiley - Interscience, 2006.
- [134] Vance Bergeron. Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films. Langmuir, 13 :3474–3482, 1997.
- [135] Lyklema. Fundamentals of interfaces and colloid science. elsevier academic press, 2005.

- [136] Maria Paluch. Surface potential at the water-air interface, chapter LXX. *Annales universitatis Mariae Curie-Sklodowska*, 2015.
- [137] Laurent Joly, François Detcheverry, and Anne-Laure Bianco. Anomalous zeta potential in foam films. *Physical Review Letters*, 113, 2014.
- [138] D. E. Gragson, B. M. McCarty, and G. L. Richmond. Ordering of interfacial and water molecules and at the charged and air/water interface and observed by vibrational and sum frequency and generation. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 :6144–6152, 1996.
- [139] C. M. Johnson and E. Tyrode. Study of the adsorption of sodium dodecyl sulfate (sds) at the air/water interface : targeting the sulfate headgroup using vibrational sum frequency spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(13) :2635, 2005.
- [140] L. B. Dreier, C. Bernhard, G. Gonella, E. H. G. Backus, and M. Bonn. Surface potential of a planar charged lipid-water interface. what do vibrating plate methods, second harmonic and sum frequency measure. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9 :5685–5691, 2018.
- [141] J. B. Hayter and J. Penfold. Self-consistent structural and dynamic study of concentrated micelle solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1(8), 1981.
- [142] Yoshikiyo Moroi. Micelles : Theoretical and Applied aspects. 1992.
- [143] Miura Masaji and Kodama Michiko. The second cmc of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate by conductivity. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 45(2), 1972.
- [144] Martin Perez-Rodríguez, Gerardo Prieto, Carlos Rega, Luis M. Varela, Felix Sarmiento, and Victor Mosquera. A comparative study of the determination of the critical micelle concentration by conductivity and dielectric constant measurements. *Langmuir*, 14 :4422–4426, 1998.
- [145] Karol J. Mysels. Surface tension of solutions of pure sodium dodecyl sulfate. *Langmuir*, 2(4) :423–428, 1986.
- [146] Yan Shi, Hong Qun Luo, and Nian Bing Li. Determination of the critical premicelle concentration, first critical micelle concentration and second critical micelle concentration of surfactants by resonance rayleigh scattering method without any probe. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78 :1403–1407, 2011.
- [147] M. Ali Karimi, M. A. Mozaheb, A. Hatefi-Mehrjardi, H. Tavallali, A. M. Attaran, and R. Shamsi. A new simple method for determining the critical micelle concentration of surfactants using surface plasmon resonance of silver nanoparticles. *J. Ann. Sci. Tech.*, 2015.
- [148] E. Guyon, J-P. Hulin, and L. Petit. Hydrodynamique physique. EDP Science, 2012.
- [149] Arthur W. Adamson and Alice P. Gast. Physical Chemistry of Surfaces. Wiley - Interscience, 6 edition, 1997.
- [150] L. Wilhelmy. Uber das gesetz, nach welchem die einwirkung der sauren auf den rohrzucker stattfindet. *Ann. Phys.*, pages 119–177, 1963.
- [151] N. Mucic, A. Javadi, N.M. Kovalchuk, E.V. Aksenenko, and R. Miller. Dynamics of interfacial layers experimental feasibilities of adsorption kinetics and dilational rheology. *Advances in Colloid and Interface Science*, 168, 2011.

- [152] D. Vollhardt and G. Czichocki. Effect of isomeric alcohol as a minor component on the adsorption properties of aqueous sodium alkyl sulfate solutions. Langmuir, 6 :317–322, 1990.
- [153] Aurelie Bruyere. Génération de second harmonique sur des films moléculaires chiraux. PhD thesis, Université de Lyon, 2016.
- [154] Gaelle Martin-Gassin. Etude statique et dynamique par réflectance linéaire et Génération de Second Harmonique de films de molécules et de nanoparticules métalliques à l'interface air-eau. PhD thesis, Université de Lyon, 2007.
- [155] Indrajyoti Mukherjee, Satya P. Moulik, and Animesh K. Rakshit. Tensiometric determination of gibbs surface excess and micelle point : a critical revisit. Journal of Colloid and Interface Science, 394 :329–336, 2013.
- [156] Fredric M. Menger, Lei Shi, and Syed A. A. Rizvi. Re-evaluating the gibbs analysis of surface tension at the air/water interface. Journal of American Chemical Society, 131 :10380–10381, 2009.
- [157] Shaowei Ong, Xiaolin Zhao, and Kenneth B. Eisenthal. Polarization of water molecules et charged interface : second harmonic studies of the silica/water interface. Chem. Phys. Lett., 191(3,4) :327–335, december 1991.
- [158] D. K. Hore, D. K. Beaman, D. H. Parks, and G. L. Richmond. Whole-molecule approach for determining orientation at isotropic surface by nonlinear vibrational spectroscopy. J. Phys. Chem. B, 109 :16846–16851, 2005.
- [159] Dennis K. Hore, Daniel K. Beaman, and Geraldine L. Richmond. Surfactant headgroup and orientation at the air/water and interface. J. Am. Chem. Soc., 127 :9356–9357, 2005.
- [160] Graham R. Bell, Colin D. Bain, and Robert N. Wardb. Sum-frequency vibrational spectroscopy of soluble surfactants at the and air/water interface. J. Chem. Soc. Faraday, 92(4) :515–523, 1996.
- [161] S. Nihonyanagi, T.Ishiyama, T.-K. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, and T. Tahara. Unified molecular view of the air/water interface based on experimental and theoretical *chi* 2 spectra of an isotopically diluted water surface. J. Am. Chem. Soc., 133(42) :16875–16880, oct 2011.
- [162] Michiel Sprik T. Joutsuka, Tomonori Hirano and Akihiro Morita. Effects of third-order susceptibility in sum frequency generation spectra : a molecular dynamics study in liquid water. Phys. Chem. Chem. Phys., 20(3040), 2018.
- [163] Shalaka Dewan, Vincenzo Carnevale, Arindam Bankura, Ali Eftekhari-Bafrooei, Giacomo Fiorin, Michael L. Klein, and Eric Borguet. Structure of water at charged interfaces : A molecular dynamics study. Langmuir, 30, 2014.
- [164] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, , and Y. R. Shen. Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface. 70(15), April 1993.
- [165] D. E. Gragson and G. L. Richmond. Investigations of the structure and hydrogen bonding and of water and molecules at liquid and surfaces by vibrational and sum frequency and spectroscopy. Physical Chemistry B, 102(20), 1998.

- [166] W. Gan, D. Wu, Z. Zhang, 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., 124(11) :114705, mar 2006.
- [167] C.-S. Hsieh, R. Kramer Campen, A. C. Vila Verde, P. Bohhuis, H.-K. Nienhuys, and M. Bonn. Ultrafast reorientation of dangling oh groups at the air-water interface using femtosecond vibrational spectroscopy. Phys. Rev. Lett., 107(116102), 2011.
- [168] M. Manciu and E. Ruckenstein. On the interactions of ions with the air-water interface. Langmuir, 21 :11312–11319, 2005.
- [169] Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara. Direct evidence for orientational flip-flop of water molecules at charged interfaces : A heterodyne-detected vibrational sum frequency generation study. The Journal of Chemical Physics, 130(204704), 2009.
- [170] W. Wu, H.Fang, F. Yang, S. Chen, X. Zhu, Q. Yuan, and W. Gan. Understanding the different steps of surfactant adsorption at the oil-water interface with second harmonic generation. J. Phys. Chem. C, 2016.
- [171] T. D. Nguyen K. T. Nguyen and A. V. Nguyen. Strong cooperative effect of oppositely charged surfactant mixtures on their adsorption and packing at the air water interface and interfacial water structure. Langmuir, 30 :7047–7051, 2014.
- [172] Shi-Yow Lin, Yi-Yung Lin, En-Ming Chen†, Ching-Ten Hsu, and Chang-Chin Kwan. A study of the equilibrium surface tension and the critical micelle concentration of mixed surfactant solutions. Langmuir, 15(13) :4370–4373, 1999.
- [173] H. Sifaouia, K. Lugowska, U. Domanska, A. Modaressic, and M. Rogalski. Ammonium ionic liquid as modulator of the critical micelle concentration of ammonium surfactant at aqueous solution : Conductimetric and dynamic light scattering (dls) studies. J. Colloid Interface Sci., 314(2) :643–650, 2007.
- [174] K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. Journal of American Chemical Society, 99(7) :2039–2044, 1977.
- [175] Tanushree Chakraborty, Indranil Chakraborty, and Soumen Ghosh. The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. Arabian Journal of Chemistry, 4 :265–270, 2011.
- [176] S. Ghosh, A. Krishnan, P. K. Das, and S. Ramakrishnan. Determination of critical and micelle concentration by hyper-rayleigh scattering. J. Am. Chem. Soc., 125, 2003.