



**HAL**  
open science

# Sonder la structuration de liquides ioniques par optique non-linéaire : du volume à l'interface liquide-liquide

Antonin Pardon

► **To cite this version:**

Antonin Pardon. Sonder la structuration de liquides ioniques par optique non-linéaire : du volume à l'interface liquide-liquide. Physique [physics]. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1212 . tel-03645911

**HAL Id: tel-03645911**

**<https://theses.hal.science/tel-03645911v1>**

Submitted on 19 Apr 2022

**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 :

2021LYSE1212

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON**  
opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 52**  
**(Ecole Doctoral de Physique et d'Astrophysique de Lyon)**

**Spécialité de doctorat : Physique**

Soutenue publiquement le 21/10/2021, par :  
**Antonin PARDON**

---

**Sonder la structuration de liquides  
ioniques par optique non-linéaire: du  
volume à l'interface liquide/liquide**

---

Devant le jury composé de :

BILLARD Isabelle, Directrice de Recherche, CNRS Grenoble	Rapporteur
DIAT Olivier, Directeur de Recherche CEA Bagnols-sur-Cèze	Rapporteur
BARENTIN Catherine, Professeure des Universités, Université Lyon 1	Examinatrice
BOLTOEVA Maria, Chargée de recherche, CNRS Strasbourg	Examinatrice
VAUTHEY Éric, Professeur des Universités, Université de Genève	Examineur

BENICHOU Emmanuel, Professeur des Universités, Université Lyon 1	Directeur de thèse
GAILLARD Clotilde, Chargée de recherche, CNRS Lyon	Co-directrice de thèse

## Résumé

L'interface séparant deux phases non miscibles joue sans aucun doute un rôle crucial dans de nombreux processus comme la séparation d'ions par extraction liquide-liquide (LL). L'interface n'est pas qu'une simple frontière, mais une région très particulière de la solution où des espèces ioniques ou des ligands (extractants) se rencontrent et interagissent, avant leur transfert dans la phase qu'ils préfèrent. Certaines espèces sont repoussées par l'interface, alors que d'autres y sont attirées et s'y concentrent. Néanmoins, cette structuration reste très peu connue expérimentalement et l'objectif de cette étude est, en utilisant des techniques d'optique non-linéaire, d'obtenir aux niveaux nanoscopique et moléculaire les caractéristiques de cette interface LL. Dans ce travail, nous avons étudié des interfaces eau/liquides ioniques, les liquides ioniques (LI) étant des sels liquides à une température inférieure à 100°C. Cette étude a été focalisée sur les LI  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , formés de cations alkylimidazolium  $C_n\text{mim}^+$  (n étant la longueur de la chaîne alkyle) et d'anions  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , contenant un ligand extractant de type BTP (bis-1,2,4-triazinyl pyridine), en équilibre avec une phase aqueuse acide. Le processus de transfert du cation  $\text{Eu(III)}$  de l'eau vers le LI, après complexation par les BTPs, et les modifications de l'interface ont été étudiés. Pour ce faire, nous avons combiné des études spectroscopiques spécifiques à l'interface en utilisant la génération de second harmonique (SHG, acronyme anglais pour Second Harmonic Generation) et des études permettant de sonder la structuration en volume des LI en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation en appliquant la technique de diffusion second harmonique (SHS pour Second Harmonic Scattering).

## **Abstract**

The interface separating two non-mixing phases plays a crucial role in many different processes such as ion separation in liquid-liquid (LL) extraction. The interface is more than a simple border, it is a region of the solution where ionic species or ligands meet and interact before being transferred in their preferred phase. Some species are repelled by the interface, while others are attracted to it and are concentrated there. However, little is known of the structure of this region experimentally. The objective of this study is to use non-linear optical techniques to obtain the characteristics of this LL interface on a nanoscopic and molecular level. In this work, we have studied water/ionic liquid interfaces. Ionic liquids (IL) are molten salts that are liquid at temperatures under 100°C. We focus our attention on the  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ILs, formed of alkylimidazolium  $[C_n\text{mim}^+]$  (n being the length of the alkyl chain) cations and  $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$  anions, in which we dissolve a ligand of the BTP type (bis-1,2,4-triazinyl pyridine). This phase is put into contact with an acidic water phase. We have studied the process by which Eu(III) ions are transferred from the water to the ionic liquid after forming a complex with the BTPs. To do so, we combined spectroscopic studies that specifically target the interface using second harmonic generation (SHG), as well as other studies using Second Harmonic Scattering (SHS) to probe the bulk structure of the ILs for different alkyl chain lengths.



# Sommaire

<b>Sommaire</b> .....	4
<b>Introduction générale</b> .....	7
<b>Chapitre I: Contexte du travail</b> .....	11
<b>A. Introduction</b> .....	11
<b>B. Présentation des liquides ioniques</b> .....	12
1. Propriétés des liquides ioniques .....	12
2. Structuration des liquides ioniques.....	15
3. Application des liquides ioniques.....	18
<b>C. L'extraction d'ions métalliques avec les liquides ioniques</b> .....	19
1. L'extraction à interface liquide/liquide .....	19
2. Système d'étude : Extraction de l'Eu (III) .....	20
<b>D. Sonder la structure avec l'optique non-linéaire</b> .....	22
1. Sonder la structuration en volume par SHS .....	23
2. Sonder l'organisation par SHG de surface.....	24
<b>E. Conclusion</b> .....	25
<b>Bibliographie</b> .....	26
<b>Chapitre II : Techniques Expérimentales et éléments théoriques</b> .....	31
<b>A. Introduction</b> .....	31
<b>B. Principes de l'optique non-linéaire et de la SHG</b> .....	31
1. Approche macroscopique et tenseur de susceptibilité.....	32
2. Description microscopique et lien avec le tenseur d'hyperpolarisabilité .....	35
<b>C. SHG de surface</b> .....	36
1. Spécificité de surface de la technique.....	36
2. Modélisation par feuille de polarisation .....	37
3. Cas d'une interface isotrope achirale.....	41
4. Montage expérimental.....	43
5. Exemple de l'interface eau/air .....	44
<b>D. Diffusion Hyper Rayleigh</b> .....	48

1. Montage et mesures expérimentales .....	49
2. Détermination de l'hyperpolarisabilité $\beta$ .....	52
3. Interprétation théorique des mesures .....	57
E. Conclusion .....	65
<b>Bibliographie</b> .....	66

## **Chapitre III : Réponse de second harmonique en volume des liquides ioniques**

<b>A. Introduction</b> .....	69
<b>B. Diffusion de second harmonique de liquides ioniques purs</b> .....	70
1. Mesure de l'intensité SHS .....	70
2. Mesure en puissance .....	73
3. Indice optique des liquides ioniques .....	74
4. Détermination de l'hyperpolarisabilité des liquides ioniques purs .....	75
5. Intensité SHS résolue en polarisation .....	77
6. Analyse par série de Fourier .....	82
<b>C. Origine du signal SHS : comparaison avec des sels</b> .....	95
1. Mesures en intensité .....	95
2. Mesures résolues en polarisation .....	99
<b>D. Etude d'un mélange de liquides ioniques</b> .....	103
1. Etat de l'art et problématique .....	103
2. Préparation et résultats .....	104
<b>E. Mélange Eau/liquide ionique</b> .....	106
1. Détermination de la quantité d'eau présente dans les liquides ioniques .....	107
2. Préparation .....	107
3. Résultats et analyse .....	108
<b>F. Conclusion</b> .....	109
<b>Bibliographie</b> .....	111

## **Chapitre IV : Réponse SHG des interfaces air/liquide ionique et eau/liquide ionique**

<b>A. Introduction</b> .....	115
<b>B. Etude des interfaces air/liquide ionique par SHG de surface</b> .....	116
1. Etude de référence .....	116
2. Mesures air/liquide ionique .....	119

<b>C. Etude des interfaces eau/liquides ioniques</b> .....	121
1. Préparation des interfaces .....	121
2. Résultats expérimentaux et discussion .....	122
3. Détermination des éléments du tenseur de susceptibilité .....	124
4. Approche microscopique .....	125
<b>D. Mesure de tension de surface par la méthode de la goutte pendante</b> .....	130
1. Montage et protocole expérimental .....	131
2. Mesures de référence avec un tensioactif et modèle des isothermes de Langmuir .....	133
3. Mesures de tension de surface avec des liquides ioniques .....	135
<b>E. Conclusion</b> .....	139
<b>Bibliographie</b> .....	141

<b>Chapitre V : Etude d'un ligand aux interfaces air/liquide et liquide/liquide</b> .....	143
<b>A. Introduction</b> .....	143
<b>B. Caractérisation du ligand</b> .....	144
1. Mesures d'absorbance UV-vis .....	145
2. Mesure de l'hyperpolarisabilité du BTP .....	146
<b>C. Interface air/ liquide ionique</b> .....	147
<b>D. Interface liquide/liquide</b> .....	149
1. Préparation des solutions et des interfaces .....	149
2. 1 <sup>ère</sup> méthode : mise en contact des phases sans mélange .....	151
3. 2 <sup>ème</sup> méthode : Mélange puis décantation.....	155
<b>F. Conclusion</b> .....	160
<b>Bibliographie</b> .....	162

<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	165
--------------------------------------------------	-----

## Introduction générale

Les liquides ioniques, souvent appelés « sels liquides », sont composés seulement d'une combinaison d'un cation et d'un anion. Cette composition unique fait d'eux un objet de recherche de plus en plus étudié à la fois d'un point de vue fondamental et appliqué. Du point de vue fondamental, si pendant longtemps un liquide était simplement vu comme une phase intermédiaire homogène et peu structurée entre la phase gazeuse et la phase solide, les liquides ioniques ont montré la richesse et la complexité que pouvait avoir cet état de la matière. Les liquides ioniques constituent des solvants uniques dans lesquels une grande variété de forces différentes peuvent jouer un rôle (coulombiennes, Van Der Waals, liaisons hydrogène etc...). Comprendre l'organisation de ces liquides à l'échelle moléculaire et nanométrique permet en retour de mieux expliquer et prédire leurs propriétés macroscopiques. Les applications utilisant des liquides ioniques sont devenues de plus en plus nombreuses au fur et à mesure que ces liquides ont gagné en intérêt dans la communauté, et notamment en tant que solvants alternatifs aux solvants organiques.

C'est dans ce contexte que se situe ce projet de thèse où nous nous intéressons à l'utilisation de liquides ioniques de la famille des imidazolium, que l'on notera  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (où  $n$  est la longueur de la chaîne alkyle du cation), pour une application : l'extraction liquide/liquide d'ions lanthanides Eu(III), qui est un processus important dans le cycle de vie des déchets de l'industrie nucléaire. L'objet de ce travail est de sonder non seulement le volume des liquides ioniques employés pour l'extraction, mais également l'interface liquide/liquide durant le processus d'extraction. En effet, l'interface n'est pas simplement une limite séparant deux phases liquides, c'est une région unique dans laquelle, à priori, les espèces en présence (ions, ligands, complexes...) se rencontrent et interagissent. Cette région possède ainsi sa propre organisation issue de ces interactions, et c'est donc en étudiant l'interface que l'on peut espérer mieux comprendre les mécanismes en jeu durant le processus d'extraction.

Nous débuterons ce manuscrit de thèse en introduisant les liquides ioniques de manière générale. Le Chapitre I présentera brièvement leur histoire depuis leur découverte il y a plus d'un siècle jusqu'au début de l'engouement qu'ils suscitent encore aujourd'hui. Nous aborderons ensuite les différents types de liquides ioniques connus dans la littérature, ainsi que les principales connaissances acquises par des mesures expérimentales ou des simulations sur leur structuration à l'échelle microscopique. Puis nous nous focaliserons sur la famille des liquides ioniques utilisés dans ce travail, à savoir les  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , et sur le processus d'extraction liquide/liquide d'ions lanthanides Eu(III). Nous verrons

l'intérêt de ce processus couramment utilisé aujourd'hui et les améliorations que peuvent apporter les liquides ioniques.

Pour sonder à la fois le volume et les interfaces des liquides ioniques, nous avons développé et utilisé une approche basée sur la génération de second harmonique (SHG), un processus optique non-linéaire qui consiste à convertir deux photons pour en réémettre un de fréquence double. Le chapitre II présentera les aspects théoriques et expérimentaux de ce processus de conversion de fréquence. Nous verrons d'abord le principe de ce phénomène et comment il permet de caractériser un composé à l'échelle macroscopique et microscopique. Nous nous concentrerons ensuite sur les deux techniques que nous avons employées dans notre étude. D'abord la SHG de surface, une méthode très bien adaptée pour étudier l'extraction liquide/liquide, puisqu'elle ne sonde spécifiquement que les interfaces, permettant ainsi d'éviter toute contribution venant du volume. Puis nous présenterons la diffusion harmonique de lumière (SHS pour Second Harmonic Scattering) qui permet de sonder l'organisation en volume.

Les premiers résultats expérimentaux de cette thèse sont présentés dans le chapitre III, dans lequel nous commençons par étudier la réponse en volume des liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  purs avec la technique SHS. Pour cinq longueurs de chaînes alkyles ( $n = 2, 4, 6, 8$  et  $10$ ), des mesures en intensité et résolues en polarisation sont analysées pour caractériser ces liquides et nous renseigner sur leur organisation à l'échelle nanométrique. Nous abordons ensuite la question de l'origine microscopique du signal non-linéaire mesuré en modifiant l'anion ou le cation des liquides ioniques. Enfin, nous élargissons notre étude à un mélange de liquides ioniques ainsi qu'à des mélanges liquides ioniques-eau pour observer la manière dont l'organisation en volume est modifiée.

Après cette étude focalisée sur le volume des liquides, nous nous concentrons sur l'étude des interfaces dans le chapitre IV. La SHG de surface est ici utilisée pour sonder d'abord l'interface des  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  avec l'air, puis ensuite avec l'eau. Dans chacun des cas, nous analysons l'évolution de la polarisation du signal SHG pour ensuite conclure sur l'orientation des espèces, et plus particulièrement des cations. Cette partie vient, avec le chapitre III, achever notre étude des liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  purs.

Le cinquième et dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude d'une interface eau/liquide ionique lors d'un processus d'extraction. Notre recherche s'est focalisée sur l'organisation de l'interface du liquide ionique  $[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  lors de l'extraction d'ions europium d'une phase aqueuse acide. Une application qui nécessite également la dissolution dans le liquide ionique d'un ligand qui favorise cette extraction. Dans ce travail, nous utilisons la molécule de Me(bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazinyl)pyridine BTP comme ligand. Dans cette étude, les deux techniques non-linéaires (SHS et SHG

de surface) sont utilisées successivement. La première permet de caractériser les propriétés non-linéaires des molécules de BTP dispersées dans le liquide ionique  $[C_8mim][Tf_2N]$ , et la deuxième de sonder l'interface lors de du processus d'extraction. L'objectif est ainsi de mieux comprendre les échanges complexes qui peuvent se produire lors de ce processus.



# Chapitre I: Contexte du travail

## A. Introduction

La définition la plus couramment employée pour un liquide ionique est celle d'un sel liquide dont la température de fusion est inférieure à 373 K. Dans certaines études, on distingue les liquides ioniques à température ambiante dont la température de fusion est inférieure à 298 K, et que l'on désigne alors par RTIL pour « Room Temperature Ionic Liquids ». Dans ce travail, nous utiliserons des liquides ioniques qui sont liquides à température ambiante, correspondant ainsi à cette deuxième définition.

On considère que la découverte des liquides ioniques date des travaux de Paul Walden en 1914, alors qu'il recherchait des sels liquides à température ambiante [1]. Il découvrit que le nitrate d'éthylammonium (EAN), dont la structure est donnée dans la Figure 1, avait une température de fusion de 12°C. En apparence, l'EAN semblait très similaire à l'eau. Il était transparent, sans odeur et avec une densité proche de l'eau. Walden s'intéressait au lien entre la conductivité et la taille des molécules dans ce liquide.

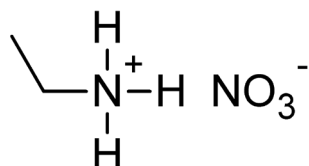


Figure I-1 : Formule du nitrate d'éthylammonium (EAN)

Cependant, cette découverte ne sera pas suivie de recherches plus approfondies avant de nombreuses années, vers la fin du XXème siècle. Entre temps, plusieurs recherches indépendantes feront la découverte de liquides ioniques, sans qu'un lien ne soit établi entre elles [2]. Ainsi en 1951, Hurley et Weir ont découvert, alors qu'ils travaillaient sur des solutions pouvant servir à l'électrolyse de métaux [3], qu'un mélange au ratio 2:1 de bromure de 1-éthylpyridinium et de chlorure d'aluminium ([C2py]Br-AlCl<sub>3</sub>) est liquide à température ambiante. Un autre exemple existe en 1963 lorsque J.Yoke observe que le [Et<sub>3</sub>NH][CuCl<sub>2</sub>] est lui aussi liquide à température ambiante [4].

C'est à partir des années 1990 que l'intérêt pour les liquides ioniques commence à prendre de l'ampleur et que l'on commence à découvrir les avantages de ces liquides. En 1998, le journaliste M. Freemantle introduit dans un rapport pour le journal Chemical & Engineering News le concept de « designer solvent » ou solvant sur-mesure. Une idée selon laquelle les millions de combinaisons



anion-cation possibles permettraient de fabriquer un liquide ionique adapté à n'importe quelle application. Si les très nombreux travaux réalisés depuis ont permis d'élargir les domaines d'applications des liquides ioniques, l'idée de solvant « sur-mesure » reste encore l'un des principaux attraits des liquides ioniques.

Dans ce premier chapitre, nous présenterons dans un premier temps les différents types de liquides ioniques ainsi que les différentes structurations en volume qui ont été simulées ou observées au cours des dernières années. Nous verrons ensuite dans quels domaines d'application les liquides ioniques ont été utilisés. Dans un second temps, nous nous focaliserons sur l'application qui nous intéresse dans ce travail de thèse, à savoir l'extraction liquide/liquide. Nous finirons ce chapitre en donnant brièvement les atouts de l'optique non-linéaire pour l'étude des liquides ioniques, aussi bien en volume qu'aux interfaces.

## **B. Présentation des liquides ioniques**

### 1. Propriétés des liquides ioniques

Dans cette section, nous allons présenter une classification des liquides ioniques en fonction de leurs propriétés. Comme la plupart des solvants, la classification des LI se fait généralement en s'appuyant sur leur structure chimique. Cependant, la nature très diverse des liquides ioniques et de leur structure, qui sera développée plus loin dans cette partie, rend cette classification plus compliquée. Un même liquide ionique peut se retrouver dans plusieurs catégories, selon l'importance que l'on accorde à l'anion, au cation ou encore à un groupe fonctionnel particulier. Dans cette section, nous allons tout de même présenter une classification des liquides ioniques en gardant à l'esprit que ces catégories permettent avant tout de montrer la très grande variété des propriétés de ces composés.

Les liquides ioniques sont souvent séparés dans la littérature en deux grandes catégories : les liquides ioniques dits protiques, (PIL pour Protic Ionic Liquid) et ceux dits aprotiques (AIL pour Aprotic ionic Liquid). Cette séparation se fait selon la capacité d'un liquide ionique à échanger ou non un proton. Cela entraîne une composition différente pour les AIL et les PIL, qu'on illustre sur la Figure I-3 [5], et que nous allons développer.

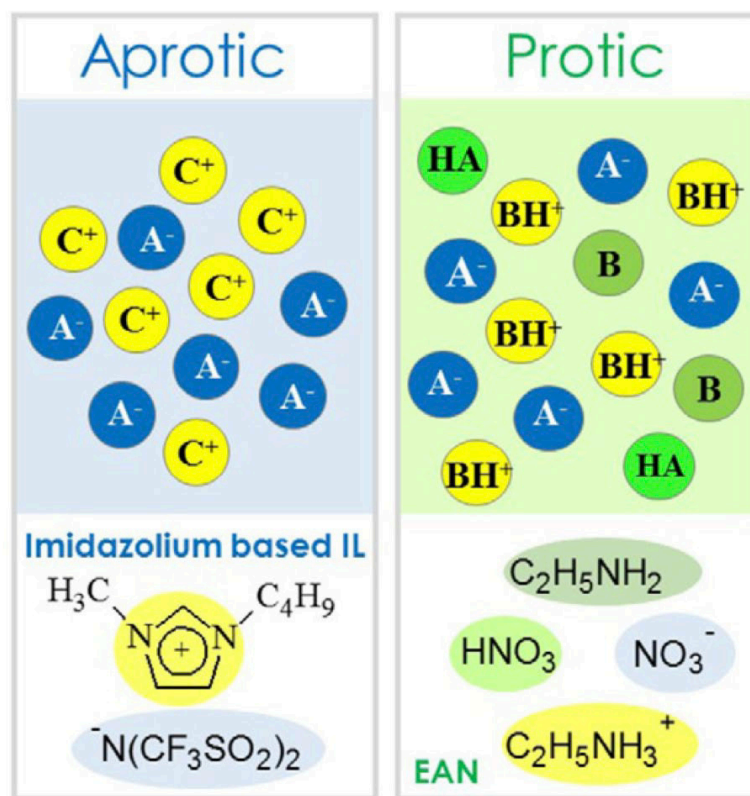


Figure I-2 : Schéma de la composition d'un liquide ionique protique et aprotique. Pour le protique, l'acide est représenté par A<sup>-</sup>, la base par BH<sup>+</sup> et les formes neutres par HA et B. En exemple, les quatre molécules qui composent l'EAN sont présentées en bas. Pour l'aprotique, C<sup>+</sup> représente le cation et A<sup>-</sup> l'anion et le [C<sub>4</sub>mim][N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] est présenté en exemple (source des figures : [5]).

- Liquides ioniques protiques :

Les liquides ioniques protiques ont fait l'objet de nombreuses études sur les dernières décennies [6,7]. Ils sont formés d'une combinaison d'un acide et d'une base de Brønsted, qui sont des molécules capables respectivement de céder ou donner un proton. Ce qui caractérise donc les PIL, c'est de posséder un proton échangeable, celui-ci est généralement situé sur le cation. En conséquence, il existe un équilibre entre l'acide et la base, et leurs formes neutres. C'est ce qui est présenté sur le schéma de droite de la Figure I-2, où l'acide est représenté par A<sup>-</sup>, la base par BH<sup>+</sup> (ou H<sup>+</sup> est le proton transférable) et les formes neutres par HA et B.

L'efficacité du transfert est d'autant plus grande que l'acide ou la base utilisée est forte. Le liquide ionique EAN présenté précédemment sur la Figure I-1 est un exemple classique de PIL, et est repris en bas de la Figure I-2. Mais de nombreux exemples existent dans la littérature, les cations les plus courants utilisés pour former des PIL étant présentés sur la Figure I-3.

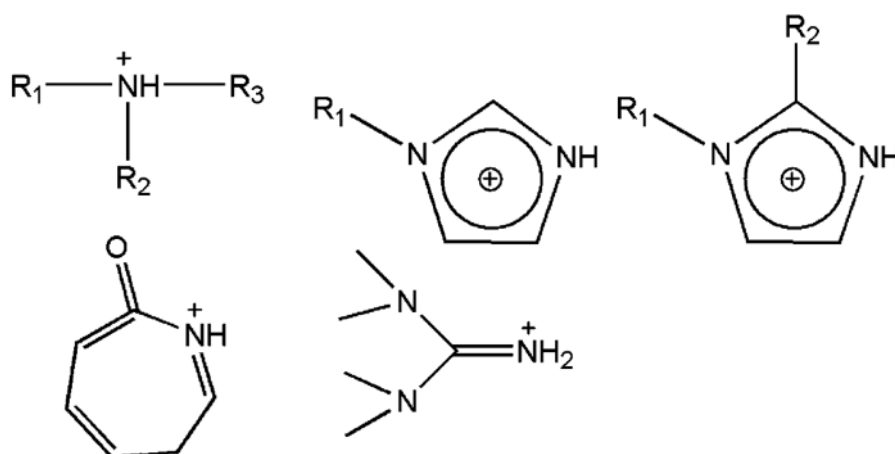


Figure I-3 : Exemples de cations utilisés couramment pour la synthèse de liquides ioniques protiques.

- Liquides ioniques aprotiques :

Les liquides ioniques dit aprotiques (appelés AIL pour aprotic ionic liquids) constitue la catégorie très large des liquides ioniques non-protiques, c'est-à-dire des liquides ioniques qui n'ont pas la capacité de transférer un proton. Cette différence se fait en générale au niveau du cation, qui contrairement à celui d'un PIL, n'a pas de proton transférable. Il n'y a donc pas de formes neutres en équilibre avec les anions et les cations, qui composent seuls le liquide ionique. C'est ce qui est représenté sur la Figure I-2, où le cation est représenté par  $C^+$  et l'anion par  $A^-$ .

Leur synthèse consiste généralement à former une liaison covalente entre deux groupes fonctionnels, ce qui nécessite de multiples étapes. Par exemple, les cations de la famille le  $[C_n\text{mim}]$ , qui sont formés à base d'imidazolium liés avec un groupe alkyle, sont souvent utilisés pour les AIL. L'exemple du liquide ionique  $[C_4\text{mim}][N(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ , (également noté  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ), qui est l'un des liquides ioniques que nous avons utilisé au cours de cette thèse et dont le schéma est présenté sur la Figure I-4.

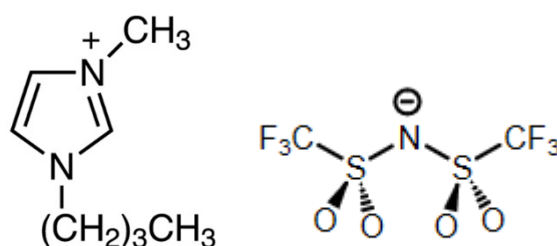


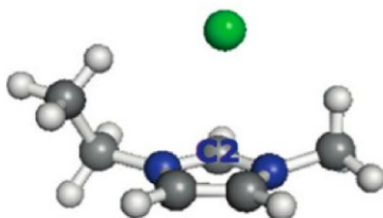
Figure I-4 : Schéma du cation  $[C_4\text{mim}]$  et de l'anion  $[\text{Tf}_2\text{N}]$  qui forme un liquide ionique

## 2. Structuration des liquides ioniques

Comme indiqué précédemment, la grande diversité des propriétés possibles vient du très grand nombre de combinaisons possibles entre les cations et les anions, ainsi que des différentes structures qui en découle. De nombreuses études dans la littérature se sont penchées sur la structuration des liquides ioniques. Cette structuration des liquides ioniques a pu être mise en évidence à différentes échelles, d'une échelle locale à des dimensions nanométriques. Nous présentons ici brièvement les principaux résultats de ce domaine.

- Structures en paires d'ions

Les paires d'ions représentent le motif le plus simple que l'on puisse imaginer dans un liquide ionique. Il s'agit d'une combinaison d'un anion et d'un cation qui agirait comme une seule entité. L'exemple d'une paire d'ions est donné dans la Figure I-5 issue de l'étude de E.I. Izgorodina and D.R. MacFarlane [9]. On y montre la simulation d'une paire formée d'un cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium (noté C2 sur la figure), et d'un anion Cl<sup>-</sup> liés par liaison coulombienne. De plus, des expériences de spectroscopie de masse, couplées à des calculs DFT ont montrés que certains liquides ioniques s'évaporent sous forme de paires d'ions, ce qui pourrait signifier que le liquide ionique lui-même en est composé [10].



*Figure I-5 : Schéma d'une structure en paire d'ions formée d'un cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium (noté C2 sur la figure), et d'un anion Cl<sup>-</sup> (Image issue de la référence [9])*

Cependant, les recherches menées sur ce sujet ont montrées que dans de nombreux cas, le modèle d'un liquide formé d'un continuum d'anions et de cations couplés n'était pas adapté. En effet, même dans les expériences de spectrométrie de masse mentionnées précédemment, les LI évaporés pouvait également contenir des agrégats plus gros de plusieurs paires d'ions. D'autres techniques, comme la spectroscopie diélectrique, qui mesure l'impédance d'un système en fonction de la fréquence d'un champ extérieur, ont également été utilisées pour sonder la dynamique de liquides ioniques à base d'imidazolium [11], de pyridinium [12] ou encore dans l'EAN [13], sans détecter la présence d'éventuelles paires d'ions.

Si les paires d'ions existent, leur durée de vie est probablement de quelques picosecondes au plus, ce qui correspond à la limite de détection de nombreuses expériences et plusieurs simulations de dynamique moléculaire vont également dans ce sens [14,15].

- Liaisons hydrogène

L'hypothèse d'une structure en réseau de liaisons hydrogène a été évoquée pour la première fois pour l'EAN par Evans et al. en 1981 [16]. Celui-ci a remarqué des similarités entre l'EAN et l'eau lorsqu'il étudiait la solubilité de gaz rares dans les liquides en fonction de la température, ce qui l'a amené à faire l'hypothèse d'une structure similaire entre les deux, comme illustré sur la Figure I-6 qui est issue de son travail. Des expériences de spectroscopie infrarouge ont confirmé plus tard l'existence de cette structuration, non seulement pour l'EAN mais également pour d'autres PIL tels que le nitrate de diméthylammonium (DMAN) ou le nitrate de propylammonium (PAN) [17].

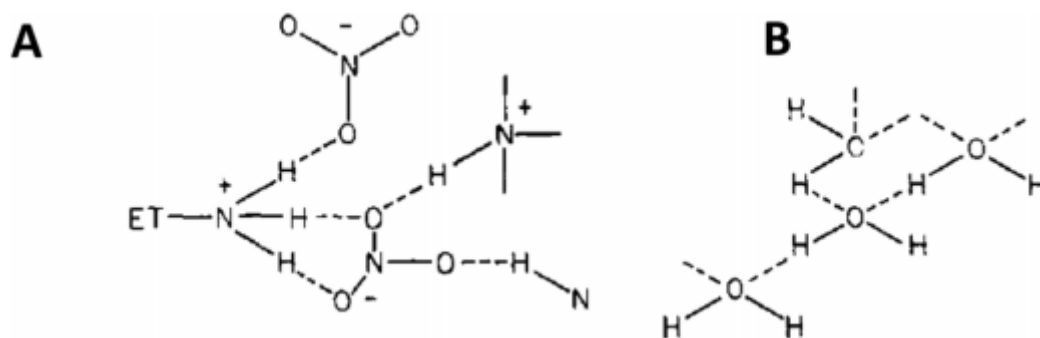


Figure I-6 : (A) modèle de la structure du EAN en réseau de liaisons hydrogène. (B) modèle de structure de l'eau. Les liaisons hydrogène sont représentés en lignes pointillées. Image issue de la référence [16]

Pour qu'un liquide ionique forme un réseau de liaisons hydrogène, il faut qu'il y ait un nombre égal ou presque de sites donneurs et accepteurs distribués entre les anions et les cations. La formation de liaisons hydrogène entraîne une structuration observée expérimentalement pour des LI, tels les C<sub>n</sub>mim, via diverses techniques de mesures telle que la RMN [18], la spectroscopie Raman [19], la diffusion de rayons X [19] ou de neutrons [20]. La formation de liaisons hydrogène influe sur les propriétés des LI, entraînant notamment une température de fusion et une viscosité plus haute.

- Clusters d'ions

Un cluster peut être défini comme un agrégat de plusieurs ions agissant comme une seule entité. En ce sens, une paire d'ions peut être considérée comme un cluster, mais nous n'évoquerons dans cette partie que les cas de clusters plus grands.

L'une des techniques qui a été la plus utilisée pour démontrer l'existence de clusters dans les liquides ioniques est la spectrométrie de masse par électrospray (EI-MS pour electro spray ionization mass spectrometry) [21]. Ces études ont permis de détecter la présence de clusters pour différents PIL tels que l'EAN ou le PAN. En écrivant ces clusters sous la forme  $[C]_a[A]_b$  avec C le cation et A l'anion, il a été montré que pour l'EAN, la structure la plus abondante est  $[C]_8[A]_7^+$ .

Pour certains liquides ioniques à base d'imidazolium ou de pyrrolidinium, la spectroscopie IR et Raman, ainsi que des expériences de spectroscopie vibrationnelle ont mis en évidence des clusters liés par des liaisons hydrogène [22,23]. Ces clusters seraient présents dans le volume du liquide sous différentes conformations. Des calculs Ab initio ont permis de confirmer ces résultats.

- Nanostructures

Au-delà de la structuration à courte échelle (ou locale car limitée à quelques ions), beaucoup de recherches ont posé la question d'une organisation à plus grande échelle au sein de certains liquides ioniques. L'existence de structures auto-assemblées a été démontrée pour de nombreux systèmes.

Le groupe de C. J. Margulis présenta des simulations de dynamique moléculaire dans lesquelles une structure de type micelle est mise en évidence pour une série de liquides ioniques aprotiques  $[C_n\text{mim}][PF_6]$  avec  $n = 6, 8, 10$  et  $12$  [24]. D'après ces travaux, l'anion s'entoure de cations dont les chaînes s'orientent en s'éloignant du centre, créant ainsi des agrégats micellaires. Des mesures expérimentales de diffraction de rayons X ont ensuite confirmé ce résultat, avec une taille de micelles qui augmente avec la longueur de chaîne [25].

L'hypothèse de ce type de structure a également été avancée pour des liquides ioniques protiques combinant des cations d'alkylammonium avec une variété d'anions organiques ou non, à partir de mesures de diffusion de rayons X, par SWAXS (Small Angle X-Ray Spectroscopy) et WAXS (Wide Angle X-Ray Spectroscopy) [6,26].

La structure micellaire n'est cependant pas le seul modèle qui a été avancé. D'autres travaux de simulations ont proposé dès 2006 l'existence d'une ségrégation en volume de certains liquides

ioniques aprotiques [27,28]. Par exemple, pour les liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{NO}_3]$ , les chaînes alkyles s'agrègent et forment des domaines répartis de manière hétérogène dans le volume, tandis que les anions sont répartis de manière homogène. Ces domaines sont le résultat de l'attraction électrostatique et de la formation de liaisons hydrogène entre les groupes chargés, et notamment la tête des cations. Les chaînes alkyles se retrouvent ainsi repoussées de ces zones, formant une structure en domaines polaires et apolaires. Les simulations ont été réalisées pour différentes longueurs de chaînes (1, 2, 3, 4, 6 et 8) et montrent que l'agrégation des chaînes est la plus forte pour les chaînes les plus longues. D'autres simulations trouvent un résultat similaire pour le même cation combiné à d'autres anions tels que  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et aussi  $\text{PF}_6^-$  [29].

Le  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  a également fait l'objet d'une étude de dynamique moléculaire par Canongia Lopes et al. [30] qui montre une structuration en un réseau tridimensionnel dans lequel les chaînes alkyles s'agrègent formant des domaines apolaires.

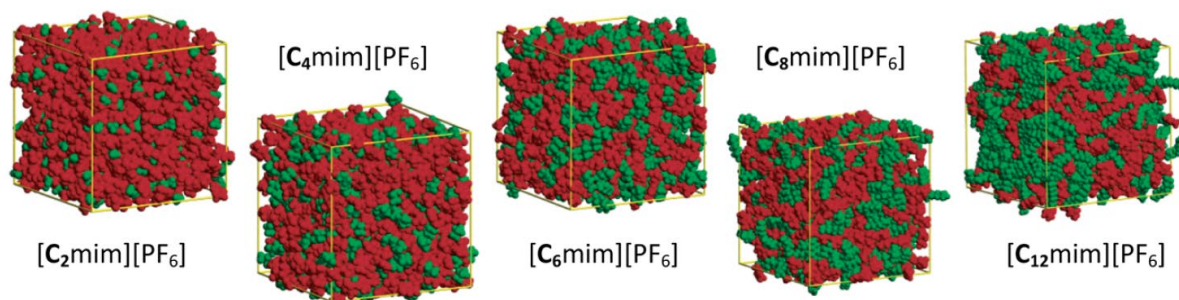


Figure I-7 : Evolution de la structure en volume du  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  pour  $n$  de 2 à 12. En rouge sont les domaines polaires et en vert les domaines apolaires. Image issue de la référence [30].

Pour les chaînes courtes, ce réseau est constitué d'îlots de domaines apolaires. Pour les chaînes plus longues, à partir de  $n=6$ , les domaines s'interconnectent pour former une structure « en éponge », comme observé sur la Figure I-7 issue de l'article de Canongia Lopes et al. Cette structure en éponge a été observée expérimentalement pour de nombreux autres liquides ioniques par des techniques de diffusion de rayons X et par réflexion de neutrons [31–34].

### 3. Application des liquides ioniques

Durant ces dernières décennies, le domaine d'application des liquides ioniques n'a cessé de s'étendre. Ces nouveaux solvants ont notamment suscité un fort engouement dans les domaines de la catalyse [35–37] et de la synthèse [35,38,39], car ils portaient l'espoir de devenir une alternative plus « propre » aux solvants organiques. En effet, l'une des promesses que la communauté scientifique voyait dans les liquides ioniques, et qui a grandement motivé la recherche dans ce domaine, était l'aspect « écologique ». Le terme « solvant vert » a été utilisé pour désigner les liquides ioniques et leur

meilleur respect de l'environnement par rapport aux solvants organiques usuels [36]. Les propriétés souvent citées pour justifier cette appellation sont d'une part leur faible volatilité, qui diminue le risque de pollution et de fuite durant leur stockage, et d'autre part leur capacité à solubiliser une large gamme de matériaux organiques ou non. Cependant, il existe certaines limites. Ces propriétés ne sont tout d'abord pas partagées par tous les liquides ioniques. Ensuite, la viscosité importante de certains liquides ioniques peut être un frein lorsqu'il s'agit de remplacer un solvant organique.

Néanmoins, de nombreuses applications ont été développées utilisant des liquides ioniques et on peut les retrouver aujourd'hui dans des domaines aussi variés que les capteurs, où par exemple le liquide ionique  $[C_2mim][Tf_2N]$  est utilisé pour capter du  $NO_2$  [40], ou la synthèse de nanomatériaux [41–43]. On peut également citer leur utilisation pour le dépôt de métaux et de semi-conducteurs [44,45], le stockage d'énergie [46], et la conversion de biomasse [47]. Des applications émergent également dans le domaine de la santé [48,49].

Dans cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à une application qui concerne l'extraction liquide/liquide. Plusieurs études ont montré que des liquides ioniques à base d'imidazolium pouvaient servir de phase extractante pour l'extraction d'ions actinides ou lanthanides [50–53]. Cette application des liquides ioniques sera détaillée dans la partie suivante.

## **C. L'extraction d'ions métalliques avec les liquides ioniques**

### **1. L'extraction à interface liquide/liquide**

L'extraction à interface liquide/liquide est un processus qui consiste à mettre en contact deux phases liquides non miscibles dans le but de transférer ou de partitionner une substance (généralement un ion en hydrométallurgie) d'une phase à l'autre [54]. Le transfert se fait en général dans un premier temps d'une phase aqueuse plutôt acide issue d'un processus de dissolution vers une phase organique et ensuite dans un processus inverse afin de récupérer préférentiellement l'ion ou les ions de la phase organique vers une nouvelle phase aqueuse (processus de stripping). Pour que le processus soit efficace, il faut que le transfert soit plutôt sélectif et si possible rapide, c'est-à-dire que seule la substance à extraire, qu'on appelle soluté, soit transférée [55]. L'efficacité d'une extraction va donc dépendre de la solubilité du soluté dans chacune des phases. Plus sa solubilité dans la phase extractante est grande par rapport à celle dans la phase d'origine, plus le transfert sera efficace. Souvent, pour obtenir une efficacité de transfert très élevée, un ligand peut être ajouté dans la phase



extractante. Son rôle est alors d'augmenter la solubilité de l'ion dans la phase extractante en créant des complexes ou une agrégation supramoléculaire afin de solvater l'ion ou la paire d'ions toujours légèrement hydratée et acidifiée dans la phase organique. L'extraction liquide/liquide est appliquée dans plusieurs domaines industriels dont l'hydrométallurgie, avec entre autres le recyclage des métaux rares et le traitement des combustibles usés de l'industrie du nucléaire. [59]. L'un des enjeux principaux de ce retraitement est la séparation des lanthanides trivalents (Ln(III)) des actinides trivalents (An(III)) [56], ce qui est particulièrement compliqué car ces deux catégories d'ions ont des propriétés chimiques proches [57]. Les An(III) et les Ln(III) sont tous deux classés comme des ions « durs » et réagissent avec des donneurs « durs », comme l'oxygène, de manière très similaire en raison de l'adéquation de la taille ionique et de la densité de charge. De plus, la nature des électrons 5f au travers des effets relativistes importants et un certain degré de covalence (bien que faible) rend le comportement des ions An(III) légèrement plus doux ou mou que celui des Ln(III). Par conséquent, la plupart des séparations d'An(III) et de Ln(III) ont été attribuées aux ligands possédant des donneurs mous avec des atomes de soufre ou d'azote. [58]

Un des systèmes modèles couramment utilisé pour étudier cette problématique est l'extraction du lanthanide Eu(III), un élément central de la série des lanthanides (le plus « mou ») et qui constituera notre système d'étude relativement simple (nous n'étudierons pas son extraction sélective par rapport à d'autres trivalents) et que nous allons détailler dans la partie suivante.

## 2. Système d'étude : Extraction de l'Eu (III)

### 2.1 Choix du ligand : le BTP

L'extraction d'Eu(III) se fait par solvatation. Dans ce type d'extraction, une phase aqueuse contenant de l'acide nitrique et l'ion métallique dilué est mis en contact avec une phase organique contenant un ligand. Un des ligands qui peut être utilisé et qui a été assez étudié car comportant des fonctions azotées étudiées pour l'extraction d'Eu(III) est le Me(bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazinyl)pyridine, ou Me-BTP (que nous appellerons plus simplement dans la suite BTP), dont la structure faite notamment de trois cycles formant une sorte de pince azotée est présentée sur la Figure I-8. [59,60]

Les premiers travaux sur ce ligand côté français ont été menés par Charles Madic au CEA (procédé SANEX) et côté Allemand par Kolarick à Karlsruhe fin des années 90 début des années 2000. Il a été montré que l'efficacité de ce ligand en phase organique standard nécessitait de fonctionner en synergie avec d'autres ligand (de type diamide par exemple) ou co-solvant comme des alcools à chaînes longues et que ce type de ligand souffrait d'une faible stabilité par rapport à l'hydrolyse et la

radiolyse. Cependant il reste néanmoins intéressant à étudier comme modèle en utilisant l'Eu(III) [61] et en phase liquide-ionique [62]

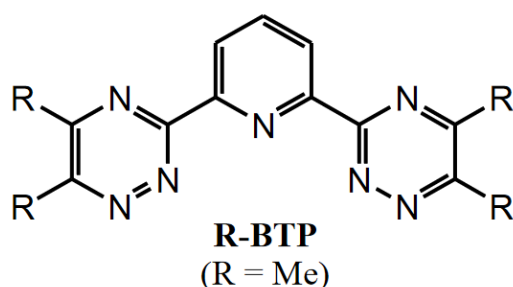
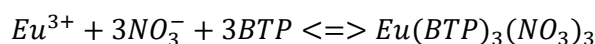


Figure I-8 : Structure moléculaire du BTP utilisé comme ligand dans nos expériences.

Ce ligand forme un complexe neutre avec l'ion métallique dont la solubilité dans la phase organique est plus grande. L'équation de la réaction d'extraction est la suivante :



Nous avons choisi le BTP pour plusieurs raisons. D'abord, il s'agit d'un ligand bien connu pour ce type d'extraction. Son utilisation dans des solvants organiques traditionnels est bien documentée et il fait partie des ligands les plus prometteurs pour séparer efficacement les lanthanides et les actinides [63]. Deuxièmement, comme notre objectif est d'étudier par spectroscopie non-linéaire l'interface liquide/liquide durant ce processus d'extraction, il est important d'utiliser des molécules qui pourraient avoir une bonne efficacité pour produire un signal optique non-linéaire important. Le BTP semble être un bon candidat car il possède une structure avec plusieurs cycles aromatiques favorisant ainsi la présence d'électrons délocalisés, ce qui est une condition importante pour générer un fort signal non-linéaire.

## 2.2 Choix du liquide ionique

Les phases organiques traditionnellement utilisées pour l'extraction d'Eu(III) avec le BTP sont à base de solvants polaires tel que l'1-octanol ou un mélange kérosène/1-octanol [63]. Cependant, au cours de ces dernières années, l'utilisation de liquides ioniques pour remplacer la phase organique est apparue comme une solution alternative viable [51,52,63]. Les liquides ioniques utilisés pour remplacer la phase « organique », sont composés d'un anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide [Tf<sub>2</sub>N] et d'un cation 1-alkyl-3-méthylimidazolium [C<sub>n</sub>mim] où n est le nombre de carbones composant la chaîne alkyle. Les structures de l'anion et du cation sont présentées sur la Figure I-9.

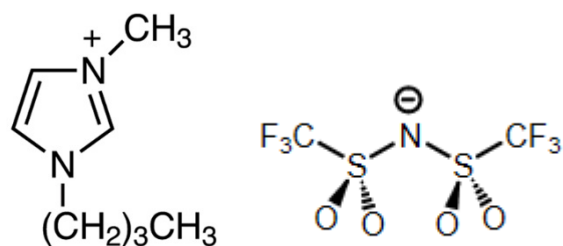


Figure I-9 : Schéma de l'anion et du cation formant le liquide ionique  $[C_8mim][Tf_2N]$ . A gauche la structure du  $[C_8mim]$  et à droite du  $[Tf_2N]$

Ces liquides ioniques présentent plusieurs avantages. Comme précisé précédemment, par rapport aux solvants organiques, ils possèdent une volatilité bien plus faible et ne sont pas inflammables, ce qui rend moins dangereux leur utilisation dans le cadre du retraitement des déchets nucléaires. Ils présentent également une bonne résistance à la radioactivité  $\alpha$  et  $\beta$  [64]. De plus, une étude récente suggère que l'utilisation de ces liquides ioniques pour l'extraction d'Eu(III) améliore la sélectivité du processus par rapport aux solvants moléculaires classiques [51]. Enfin, nous savons d'expérience que les liquides ioniques  $[C_nmim][Tf_2N]$  peuvent être étudiés à l'interface air/liquide par optique non-linéaire, puisque une telle étude a déjà été réalisée précédemment dans l'équipe [65], ce qui constitue une base intéressante pour nos études aux interfaces liquide/liquide.

## **D. Sonder la structure avec l'optique non-linéaire**

Parmi les différentes méthodes à disposition pour sonder la structuration des liquides, la spectroscopie basée sur l'optique non-linéaire, et plus particulièrement la génération de second harmonique (SHG pour Second Harmonic Scattering), est une méthode efficace pour des études en volume et aux interfaces. Dans cette thèse, nous utiliserons deux techniques basées sur ce processus de conversion de fréquences : la Diffusion de second harmonique (SHS pour Second Harmonic Scattering) pour l'étude en volume et la Génération de Second Harmonique de Surface (SHG de surface) pour l'étude des interfaces. Nous développerons en détail dans le Chapitre II le principe général de l'optique non-linéaire ainsi que le fonctionnement théorique et pratique de ces deux techniques. Dans cette partie, nous nous intéressons avant tout aux travaux déjà réalisés dans l'équipe avec ces deux méthodes afin de montrer les applications possibles qu'offrent la SHS et la SHG de surface et leur intérêt particulier lorsqu'il s'agit de sonder la structure de liquides ioniques. En effet toutes les deux ont déjà été appliquées à des systèmes liquides dans de précédents travaux.

## 1. Sonder la structuration en volume par SHS

La technique SHS permet de produire et récupérer un signal de second harmonique généré au sein du volume d'un liquide et d'en déduire une grandeur appelée l'hyperpolarisabilité, qui définit l'efficacité d'un liquide à produire un signal non-linéaire en volume. Nous pouvons mentionner ici que cette technique a déjà été utilisée dans l'équipe pour caractériser la réponse non-linéaire de molécules, d'agrégats, et de nanoparticules métalliques en suspension en milieu liquide, ou même caractériser la réponse de solvants purs.

Au sein de notre équipe, par exemple, nous avons mesuré la réponse non-linéaire de nanoparticules d'or [66]. Ainsi, le signal SHS a été mesuré sur des nanoprismes d'or de tailles différentes, avec une longueur d'arrête allant de 26 à 87 nm, concluant que plus cette longueur est grande, plus le signal SHS augmente rapidement avec la concentration de nanoparticules. De plus, la comparaison avec d'autres formes de nanoparticules telles que des sphères et des bâtonnets a permis de mettre en évidence une différence nette de signal en fonction de la forme, ce qui souligne la sensibilité de cette technique à ce paramètre.

Dans un autre travail, l'équipe a également montré que cette technique pouvait servir à suivre l'agrégation de particules colloïdales dans un liquide. Cela a été démontré pour des nanoparticules d'or recouvertes de protéines pour lesquelles des mesures SHS ont été réalisées [67]. Une comparaison a également été faite avec la spectroscopie d'absorption UV-Visible, permettant de conclure que la SHS a une sensibilité qui peut rivaliser avec cette méthode plus répandue pour la détection de l'agrégation de particules métalliques. Un autre cas similaire étudié par SHS est la quantification de l'agrégation de molécules sous formes de micelles, pour des concentrations au-delà de la concentration micellaire critique.

Mais la SHS ne se limite pas à l'étude de particules en solution, elle peut également être utilisée pour étudier la structuration d'un liquide pur. Dans notre équipe, une étude s'est intéressée en particulier à l'eau. La SHS a dans ce cas permis de démontrer l'existence de « corrélations en orientation » sur des distances de plusieurs nanomètres entre les molécules d'eau, c'est-à-dire que l'orientation d'une molécule dépend de celles des autres sur cette distance. Les mesures ont ensuite été étendues à des solutions d'eau salée, afin de voir l'influence de ces sels sur la structure observée. Les résultats montrent que le sel modifie les corrélations entre les molécules d'eau qui s'orientent différemment entre elles par rapport au cas de l'eau pure [68]. Cette étude est très importante car elle démontre le potentiel de la SHS pour venir sonder l'organisation de solutions et de liquides purs. Pour le travail de cette thèse, cette étude a servi de base pour nos expériences sur les liquides ioniques purs. Dans le

chapitre III, nous présenterons plus en détail la méthodologie de cette technique et nous verrons comment nous l'avons appliqué dans le cadre des liquides ioniques.

## 2. Sonder l'organisation par SHG de surface

La deuxième technique qui nous intéresse est la génération de second harmonique de surface. C'est une technique maîtrisée par notre équipe qui permet de produire un signal harmonique qui provient quasiment exclusivement d'une interface séparant deux milieux. L'analyse de ce signal nous permet ensuite d'obtenir des informations sur l'orientation des molécules à l'interface. Nous allons ici discuter de différents exemples d'études passés qui montrent l'intérêt de la SHG de surface et ce qui est possible d'obtenir comme information avec. En effet, c'est une technique qui a déjà permis de sonder une grande diversité d'interfaces air/liquide ou liquide/liquide.

Par exemple, dans notre équipe, la SHG de surface a été appliquée à des films moléculaires de Langmuir composés de DiA (4-(4-dihexadecylaminostyryl)-N-méthylpyridinium iodide), un chromophore amphiphile, déposés à l'interface air/eau. Cela a permis une étude quantitative de la dynamique de diffusion des agrégats moléculaires qui se forment à cette interface. L'étude a pu mettre en évidence une différence dans la diffusion des agrégats en fonction de la densité de chromophore, en comparant le cas d'un film à faible densité et un film comprimé (avec donc une forte densité à l'interface). La taille des agrégats a également pu être estimée, allant du nanomètre au micromètre [69].

Dans un autre exemple, La SHG de surface a été utilisée pour caractériser les propriétés chirales d'une molécule de type hélicène à l'interface air/eau. Cela a été possible grâce à des mesures résolues en polarisation de l'intensité SHG produit par des films. Cette réponse est modifiée selon que l'on sonde l'énantiomère (+) ou l'énantiomère (-) de la molécule. Ces mesures ont ensuite permis d'étudier la structuration en surface de ces films, en révélant des différences dans l'organisation moléculaire entre les films composé uniquement d'un énantiomère et ceux fait d'un mélange racémique des deux [70].

Enfin, un avantage de la SHG de surface est qu'elle peut être appliquée à des interfaces liquide/liquide c'est-à-dire à des interfaces dites enfouies. On peut ainsi étudier l'organisation de molécules qui se trouvent à cette interface liquide/liquide.

Cela a déjà été réalisé à une interface eau/dodécane pour l'étude de la dynamique à l'interface d'une molécule nommée DEHiBA [71]. Cette molécule est un ligand monoamide qui est utilisé pour l'extraction d'acide nitrique, et c'est justement durant une telle extraction que des mesures de SHG de surface ont été réalisées pour étudier la dynamique du procédé. L'évolution de l'intensité SHG au cours

du temps a permis de distinguer différents régimes corrélés au procédé d'extraction, ce qui illustre les possibilités offertes par la SHG de surface dans le cadre de l'étude de notre système d'extraction. Avec cette technique, nous allons tout d'abord pouvoir étudier la structuration de l'interface entre la phase du liquide ionique et la phase aqueuse, ce qui correspond à l'étude présentée dans le Chapitre IV. Dans un deuxième temps, nous utiliserons cette technique pour étudier *in situ* l'extraction ionique à l'interface liquide/liquide, étude qui sera présentée dans le chapitre V de cette thèse.

## **E. Conclusion**

L'intérêt pour les liquides ioniques s'est grandement accru ces dernières années. Comme nous l'avons vu, ces liquides possèdent une très grande diversité à la fois dans leur organisation microscopique (clusters, nanostructures, etc.) et les applications qu'ils offrent. L'une de ces applications, dont l'enjeu est particulièrement important pour le secteur de l'énergie nucléaire, est le retraitement du combustible usé.

Ce travail de thèse se focalise sur l'étude des liquides ioniques de la famille des imidazoliums ( $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ). Comme nous l'avons vu, ces systèmes peuvent représenter une alternative prometteuse aux solvants utilisés habituellement pour extraire des ions lanthanides trivalents. Mais pour mieux comprendre les processus ayant lieu au cours d'une extraction, il est nécessaire au préalable d'améliorer nos connaissances sur l'organisation microscopique de ces liquides ioniques, que ce soit en volume, ou aux interfaces avec un autre milieu (air ou solution aqueuse). Pour l'étude d'un processus d'extraction, nous avons choisi d'étudier en particulier l'extraction des ions Eu(III), la molécule de BTP étant utilisée comme molécule extractante dans ce processus. Pour réaliser l'ensemble de ces études, nous utiliserons deux techniques optiques non-linéaires basées sur le processus de génération de second harmonique à savoir la diffusion harmonique de lumière (acronyme anglais SHS) et la génération de second harmonique aux interfaces (SHG de surface). Ces deux méthodes seront présentées en détails dans le chapitre suivant.

## Bibliographie

1. P. Walden, Ueber die Molekulargrosse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze, *Izv Imper Akad Nauk*, (1914).
2. T. Welton, Ionic liquids: a brief history, *Biophys Rev* 10 (3) (2018) 691–706.
3. F.H. Hurley and T.P. Wier, Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts, *J. Electrochem. Soc.* 98 (5) (1951) 203.
4. J.T. Yoke, J.F. Weiss, and G. Tollin, Reactions of Triethylamine with Copper(I) and Copper(II) Halides, *Inorg. Chem.* 2 (6) (1963) 1210–1216.
5. Z. Wojnarowska and M. Paluch, Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids, *J. Phys.: Condens. Matter* 27 (7) (2015) 073202.
6. T.L. Greaves and C.J. Drummond, Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications, *Chem. Rev.* 115 (20) (2015) 11379–11448.
7. R. Hayes, G.G. Warr, and R. Atkin, Structure and Nanostructure in Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 115 (13) (2015) 6357–6426.
8. K. Dong and S. Zhang, Hydrogen Bonds: A Structural Insight into Ionic Liquids, *Chemistry – A European Journal* 18 (10) (2012) 2748–2761.
9. E.I. Izgorodina and D.R. MacFarlane, Nature of Hydrogen Bonding in Charged Hydrogen-Bonded Complexes and Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 115 (49) (2011) 14659–14667.
10. B.A.D. Neto et al., Vapors from Ionic Liquids: Reconciling Simulations with Mass Spectrometric Data, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (23) (2012) 3435–3441.
11. D.A. Turton et al., Structure and dynamics in protic ionic liquids: A combined optical Kerr-effect and dielectric relaxation spectroscopy study, *Faraday Discuss.* 154 (2012) 145–153.
12. H. Weingärtner et al., The Dielectric Response of Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Cation Variation<sup>†</sup>, *J. Phys. Chem. B* 111 (18) (2007) 4775–4780.
13. C. Daguinet et al., Dielectric Response of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 110 (25) (2006) 12682–12688.
14. W. Zhao et al., Are There Stable Ion-Pairs in Room-Temperature Ionic Liquids? Molecular Dynamics Simulations of 1- *n* -Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (43) (2009) 15825–15833.
15. M. Kohagen et al., Performance of Quantum Chemically Derived Charges and Persistence of Ion Cages in Ionic Liquids A Molecular Dynamics Simulations Study of 1- *n* -Butyl-3-methylimidazolium Bromide, *J. Phys. Chem. B* 115 (4) (2011) 693–702.
16. D.F. Evans et al., Thermodynamics of solution of nonpolar gases in a fused salt Hydrophobic bonding behavior in a nonaqueous system, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (2) (1981) 481–482.
17. K. Fumino, A. Wulf, and R. Ludwig, Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids: Reminiscent of Water, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (17) (2009) 3184–3186.
18. J.J. Jodry and K. Mikami, New chiral imidazolium ionic liquids: 3D-network of hydrogen bonding, *Tetrahedron Letters* 45 (23) (2004) 4429–4431.
19. S.A. Katsyuba et al., How Strong Is Hydrogen Bonding in Ionic Liquids? Combined X-ray Crystallographic, Infrared/Raman Spectroscopic, and Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. B* 117 (30) (2013) 9094–9105.
20. C. Hardacre et al., Structure and Solvation in Ionic Liquids, *Acc. Chem. Res.* 40 (11) (2007) 1146–1155.
21. R. Bini et al., Development of Cation/Anion “Interaction” Scales for Ionic Liquids through ESI-MS Measurements, *J. Phys. Chem. B* 111 (3) (2007) 598–604.
22. Y. Umebayashi et al., Raman Spectroscopic Study, DFT Calculations and MD Simulations on the Conformational Isomerism of *N* -Alkyl- *N* -methylpyrrolidinium Bis-(trifluoromethanesulfonyl) Amide Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 113 (13) (2009) 4338–4346.

23. Y. Umebayashi et al., Raman Spectroscopic Studies and Ab Initio Calculations on Conformational Isomerism of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis-(trifluoromethanesulfonyl)amide Solvated to a Lithium Ion in Ionic Liquids: Effects of the Second Solvation Sphere of the Lithium Ion, *J. Phys. Chem. B* 114 (19) (2010) 6513–6521.
24. C.J. Margulis, Computational study of imidazolium-based ionic solvents with alkyl substituents of different lengths, *Null* 102 (9–10) (2004) 829–838.
25. A. Triolo et al., Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids, *Chemical Physics Letters* 457 (4) (2008) 362–365.
26. T.L. Greaves and C.J. Drummond, Protic Ionic Liquids: Properties and Applications, *Chem. Rev.* 108 (1) (2008) 206–237.
27. Y. Wang and G.A. Voth, Tail Aggregation and Domain Diffusion in Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (37) (2006) 18601–18608.
28. Y. Wang and G.A. Voth, Unique Spatial Heterogeneity in Ionic Liquids, *Journal of the American Chemical Society* 127 (35) (2005) 12192–12193.
29. S.M. Urahata and M.C.C. Ribeiro, Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study, *The Journal of Chemical Physics* 120 (4) (2004) 1855–1863.
30. J.N.A. Canongia Lopes and A.A.H. Pádua, Nanostructural Organization in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 110 (7) (2006) 3330–3335.
31. R. Hayes et al., Amphiphilicity determines nanostructure in protic ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (8) (2011) 3237–3247.
32. R. Hayes et al., Effect of Cation Alkyl Chain Length and Anion Type on Protic Ionic Liquid Nanostructure, *J. Phys. Chem. C* 118 (25) (2014) 13998–14008.
33. T.L. Greaves et al., Diversity Observed in the Nanostructure of Protic Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 114 (31) (2010) 10022–10031.
34. R. Atkin and G.G. Warr, The Smallest Amphiphiles: Nanostructure in Protic Room-Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl Groups, *J. Phys. Chem. B* 112 (14) (2008) 4164–4166.
35. T. Welton, Ionic liquids in catalysis, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (21–24) (2004) 2459–2477.
36. R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *Journal of Molecular Liquids* 227 (2017) 44–60.
37. N.V. Plechkova and K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (1) (2008) 123–150.
38. P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, John Wiley & Sons, (2008).
39. J.P. Hallett and T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis 2, *Chem. Rev.* 111 (5) (2011) 3508–3576.
40. P. Kuberský et al., An Electrochemical NO<sub>2</sub> Sensor Based on Ionic Liquid: Influence of the Morphology of the Polymer Electrolyte on Sensor Sensitivity, *Sensors* 15 (11) (2015) 28421–28434.
41. K.L. Luska, P. Migowski, and W. Leitner, Ionic liquid-stabilized nanoparticles as catalysts for the conversion of biomass, *Green Chem.* 17 (6) (2015) 3195–3206.
42. J. Dupont and J.D. Scholten, On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 39 (5) (2010) 1780.
43. J.D. Scholten, B.C. Leal, and J. Dupont, Transition Metal Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids, *ACS Catal.* 2 (1) (2012) 184–200.
44. A.P. Abbott and K.J. McKenzie, Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (37) (2006) 4265.
45. F. Liu et al., Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids, *Journal of Alloys and Compounds* 654 (2016) 163–170.
46. M. Watanabe et al., Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices, *Chem. Rev.* 117 (10) (2017) 7190–7239.



47. A. Brandt et al., Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids, *Green Chem.* 15 (3) (2013) 550.
48. C. Agatemor et al., Ionic liquids for addressing unmet needs in healthcare, *Bioengineering & Translational Medicine* 3 (1) (2018) 7–25.
49. O.A. Cojocaru et al., Prodrug ionic liquids: functionalizing neutral active pharmaceutical ingredients to take advantage of the ionic liquid form, *Med. Chem. Commun.* 4 (3) (2013) 559.
50. I. Billard, A. Ouadi, and C. Gaillard, Liquid–liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding, *Anal Bioanal Chem* 400 (6) (2011) 1555–1566.
51. A. Bhattacharyya et al., A remarkable enhancement in Am<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* 44 (13) (2015) 6193–6201.
52. S.J. Yoon et al., Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (3) (2010) 350–354.
53. X. Sun, H. Luo, and S. Dai, Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle, *Chem. Rev.* 112 (4) (2012) 2100–2128.
54. J. Rydberg, Principles, Solvent Extraction. "Practice Eds." (2004).
55. P.R. Danesi, R. Chiarizia, and C.F. Coleman, The Kinetics of Metal Solvent Extraction, *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* 10 (1) (1980) 1–126.
56. N. Krishnamurthy and C.K. Gupta, *Extractive metallurgy of rare earths*, CRC press, (2015).
57. S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, John Wiley & Sons, (2013).
58. K.L. Nash, A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent f-elements separations, *Null* 11 (4) (1993) 729–768.
59. G. Ionova et al., A donor–acceptor model of Ln(III) complexation with terdentate nitrogen planar ligands, *New J. Chem.* 26 (2) (2002) 234–242.
60. Z. Kolarik, U. Müllich, and F. Gassner, Selective Extraction of Am(III) over Eu(III) BY 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines1, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 17 (1) (1999) 23–32.
61. G. Benay, R. Schurhammer, and G. Wipff, BTP-based ligands and their complexes with Eu<sup>3+</sup> at "oil"/water interfaces A molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (36) (2010) 11089.
62. C. Tan et al., Solvent extraction of americium(III) and europium(III) with 2,6-bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl) pyridine in ionic liquids: Experimental study and molecular dynamics simulation, *Separation and Purification Technology* 192 (2018) 302–308.
63. P.J. Panak and A. Geist, Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine N -Donor Ligands, *Chem. Rev.* 113 (2) (2013) 1199–1236.
64. D. Allen et al., An investigation of the radiochemical stability of ionic liquids, *Green Chem.* 4 (2) (2002) 152–158.
65. R. Costa et al., Ordering and Nonideality of Air–Ionic Liquid Interfaces in Surface Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. B* 124 (19) (2020) 3954–3961.
66. K. Nadolski et al., Adverse Role of Shape and Size in Second-Harmonic Scattering from Gold Nanoprisms, *J. Phys. Chem. C* 124 (27) (2020) 14797–14803.
67. I. Russier-Antoine et al., Hyper Rayleigh scattering of protein-mediated gold nanoparticles aggregates, *Chemical Physics Letters* 450 (4–6) (2008) 345–349.
68. J. Duboisset and P.-F. Brevet, Salt-induced Long-to-Short Range Orientational Transition in Water, *Phys. Rev. Lett.* 120 (26) (2018) 263001.
69. P.-M. Gassin et al., Tracking Molecular Aggregates at a Liquid Interface by Nonlinear Correlation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 118 (2) (2014) 1135–1141.

70. A. Bruyère et al., Intermixing of Chirality and Local Structure in the Second Harmonic Generation Response of Dibenzo[ c ]acridine Helicene-Like Molecule Thin Films, *J. Phys. Chem. C* 121 (44) (2017) 24759–24765.
71. G. Martin-Gassin et al., Second harmonic generation monitoring of nitric acid extraction by a monoamide at the water–dodecane interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (43) (2011) 19580.



# **Chapitre II : Techniques Expérimentales et éléments théoriques**

## **A. Introduction**

L'optique non-linéaire concerne tous les phénomènes engendrés par la modification des propriétés optiques d'un milieu par la lumière, ce qui n'est généralement possible qu'en utilisant un laser, seule source suffisamment intense. En effet, tant que l'énergie du champ incident est inférieure au champ de cohésion de la matière, on est dans le domaine de l'optique linéaire. En revanche dès que l'intensité incidente dépasse ce seuil, il est possible d'observer des effets non-linéaires où la réponse du matériau varie de manière non-linéaire en fonction de l'intensité du champ incident.

Ce domaine a émergé dans les années 1960, lorsque l'invention des lasers a fait basculer les sources de rayonnement de haute intensité du domaine de la théorie à l'expérience [1–3]. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement aux phénomènes du second ordre et plus spécifiquement à la génération de second harmonique (ou SHG, acronyme anglais pour Second Harmonic Generation). Dans ce processus, la réponse du matériau varie de manière quadratique par rapport au champ incident. Cela se traduit par la conversion de deux photons à une fréquence fondamentale en un photon à la fréquence double. Deux dispositifs expérimentaux basés sur ce principe de conversion de fréquence ont été utilisés pour les travaux de cette thèse. Premièrement, l'expérience dite de SHG de surface permet l'étude d'un signal non-linéaire provenant d'une interface en utilisant la très grande spécificité de surface de ce signal. Ensuite, l'expérience de diffusion Hyper Rayleigh (ou HRS pour Hyper Rayleigh Scattering en anglais) permet quant à elle de sonder le volume d'un liquide en récoltant l'intensité diffusée de second harmonique. Ces deux techniques complémentaires seront présentées en détail dans ce chapitre, après une introduction sur les principes généraux de l'optique non-linéaire et de la SHG.

## **B. Principes de l'optique non-linéaire et de la SHG**

Afin de comprendre plus précisément l'origine physique de la SHG, nous allons dans cette partie décrire comment un matériau répond à l'excitation par un champ électromagnétique extérieur. Dans une première approche nous allons considérer que le champ exciteur perçu par les atomes du matériau est le champ macroscopique tel que décrit par les équations de Maxwell, ce qui nous

permettra d'introduire le tenseur de susceptibilité qui régit les interactions non-linéaires du matériau. Ensuite, dans un second temps, nous décrirons la réponse non-linéaire à l'échelle microscopique.

## 1. Approche macroscopique et tenseur de susceptibilité

### 1.1 Polarisation non-linéaire et phénomènes de second ordre

Dans cette première approche macroscopique, nous considérons un champ électromagnétique incident sur un matériau représenté par  $\vec{E}$ , ce champ est tel que décrit par les équations de Maxwell. La réponse de ce matériau peut être décrite par la polarisation de ce milieu. En effet, lorsqu'un milieu est soumis à un champ électromagnétique, celui-ci polarise ses molécules. Nous supposons ici que le milieu est non-conducteur et non-magnétique. Ensuite, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, la distribution de charge induite par ce champ électrique peut être décrite à l'échelle macroscopique par la polarisation induite écrite sous la forme d'un développement en puissance avec le champ électrique :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (\text{II-1})$$

Cette polarisation induite peut être séparée en deux composantes telles  $\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL}$  avec respectivement :

$$\vec{P}_L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (\text{II-2})$$

$$\vec{P}_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (\text{II-3})$$

Où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide. La première contribution  $\vec{P}_L$ , se nomme polarisation linéaire. Elle est directement proportionnelle à  $\vec{E}$  et correspond à la polarisation au premier ordre. Cette contribution décrit les propriétés optiques linéaires du matériau.  $\chi^{(1)}$  est la susceptibilité du premier ordre (usuellement représenté par  $\vec{\chi}^{(1)}$ , mais nous avons retiré la flèche afin d'alléger les notations) . On peut noter que la susceptibilité d'un milieu est liée à sa constante diélectrique et à son indice de réfraction à la fréquence  $\omega$  par la relation  $n^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega)$ . La deuxième contribution  $\vec{P}_{NL}$  est la polarisation non-linéaire. Elle décrit toutes les contributions d'ordre supérieur pour lesquelles plusieurs champs se couplent. La contribution d'ordre  $i$  est ainsi proportionnelle au champ  $\vec{E}$  par la puissance  $i$  :

$$\vec{P}_{NL}^{(i)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(i)} \vec{E}^i(\omega) \quad (\text{II-4})$$

Pour cette contribution,  $\chi^{(i)}$  est le tenseur de susceptibilité à l'ordre  $i$ . Ce tenseur est une caractéristique du milieu et il contient les relations de symétrie du système permettant ainsi de déterminer la polarisation induite à cet ordre.

Nous nous intéresserons dans cette thèse uniquement au deuxième ordre de ce développement. A cet ordre, plusieurs processus peuvent avoir lieu, mais nous nous focaliserons sur la génération de second harmonique. Comme indiqué précédemment, la génération de second harmonique est un processus qui correspond à une génération de lumière à la fréquence double par rapport à la radiation incidente. L'origine de ce processus peut être comprise en utilisant, dans l'équation précédente (II-4), l'expression du champ électrique fondamental sous la forme d'une onde plane. En considérant par exemple une onde plane se propageant selon l'axe Oz croissant, on écrit :

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z}) \quad (\text{II-5})$$

Où  $E_0$  est l'amplitude du champ électrique,  $\omega$  la fréquence de la radiation, et  $\vec{k}$  la composante selon  $z$  du vecteur d'onde. En injectant cette équation dans l'équation (II-4), on obtient l'expression de la réponse non-linéaire du matériau sous la forme d'une polarisation induite :

$$\vec{P}_{NL}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_0^2 (1 + \cos(2\omega t - 2kz)) \quad (\text{II-6})$$

Cette équation démontre clairement la présence de composantes à d'autres fréquences que la fréquence fondamentale du champ fondamental. Il y a une partie qui est indépendante de la fréquence, donnant lieu au phénomène connu sous le nom de rectification optique. En outre, il y a également une contribution à la fréquence double qui correspond à la génération de second harmonique. Ainsi dans ce processus, deux photons du laser incident sont annihilés tandis qu'un photon de fréquence  $2\omega$  est simultanément créé. En plus du SHG, il existe aussi d'autres processus non-linéaires de second ordre, tels que la somme de fréquence, aussi appelé SFG pour Sum Frequency Generation. Ici, à la différence de la SHG, les photons incidents proviennent de deux sources différentes, et le signal non linéaire est ainsi généré à une fréquence correspondant à la somme des deux fréquences incidentes. Il existe également la DFG pour la génération de différence de fréquence qui est le processus inverse.

## 1.2 Symétries du tenseur de susceptibilité

Nous allons maintenant nous intéresser plus en détails aux propriétés du tenseur de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  qui gouverne la réponse SHG, et notamment aux règles de symétries permettant de simplifier son expression.

Comme indiqué précédemment, l'équation (II-4) permet de déterminer la polarisation non-linéaire du deuxième ordre. Cette équation correspond à un produit tensoriel et permet de calculer chaque composante de cette polarisation. On peut ainsi réécrire cette équation de la façon suivante pour chaque composante  $i$  de la polarisation :

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (\text{II-7})$$

Le tenseur de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est un tenseur de rang 3 avec 27 éléments qui peuvent être complexes. C'est la connaissance de ces éléments qui nous permet de déterminer les propriétés non-linéaires du matériau ou de l'interface étudiée. Les indices  $i, j$  et  $k$  sont les composantes cartésiennes dans le milieu sondé qui permettent de définir l'axe d'orientation des 3 champs électriques en présence :  $i$  pour le champ harmonique émis et  $j$  et  $k$  pour les deux champs incidents. Ainsi par exemple,  $\chi_{zxx}^{(2)}$  correspond à l'élément du tenseur pour lequel on prend en compte la composante selon  $x$  pour les deux champs incidents et selon  $z$  pour le champ harmonique émis.

Il existe des règles qui permettent de réduire le nombre d'éléments du tenseur de susceptibilité. Dans le cas spécifique de la SHG, puisque les deux photons incidents proviennent de la même source fondamentale, leurs contributions sont identiques. Les indices  $j$  et  $k$  sont donc permutable :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \quad (\text{II-8})$$

On peut également aller plus loin lorsque l'on considère une excitation du système hors résonance, c'est-à-dire que l'énergie des photons impliqués est bien inférieure aux énergies de transition du système. Dans ce cas on peut appliquer la symétrie de Kleinman qui a comme conséquence que les valeurs des éléments du tenseur de susceptibilité sont indépendantes de la fréquence. Mathématiquement cela se traduit par une équivalence entre tous les indices  $i, j$  et  $k$  qui deviennent tous ainsi interchangeables. En combinant au résultat de l'équation (II-8), on obtient ainsi la relation suivante :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} \quad (\text{II-9})$$

La symétrie de Kleinman, dont les simplifications sont présentées par l'équation (II-9), est systématiquement introduite lorsqu'on étudie théoriquement un système non-résonant [4]. Cependant, elle est très peu vérifiée par les mesures expérimentales [5,6]. C'est le cas notamment pour l'interface air/eau [7] que nous étudierons plus en détail.

Grâce à ces permutations, le nombre d'éléments indépendants du tenseur est réduit à 9. Il est possible d'aller plus loin encore dans la réduction, mais cela dépend de la symétrie du système étudié. Nous évoquerons ce point lorsque nous aborderons les différents systèmes que nous avons mesurés et les méthodes de spectrométrie SHG spécifiques utilisées pour chacun d'entre eux.

## 2. Description microscopique et lien avec le tenseur d'hyperpolarisabilité

Jusqu'ici nous avons considéré la réponse macroscopique du matériau. Par définition, le tenseur de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  que nous avons vu relie la polarisation non-linéaire du matériau au champ macroscopique. Mais on peut aussi décrire la réponse du matériau au niveau microscopique.

Pour cela on considère un composé formé de N sources non-linéaires indépendantes, le dipôle induit par le champ incident  $\vec{E}$  s'exprime alors comme un développement similaire à celui utilisé pour la polarisation macroscopique. Au second ordre, on a :

$$p_i^{(2)} = N\varepsilon_0 \sum_{j,k} \beta_{ijk}(2\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (\text{II-10})$$

Dans cette expression,  $\beta$  est appelé l'hyperpolarisabilité de second ordre. Il s'agit comme  $\chi$  d'un tenseur d'ordre 3, mais décrit la réponse non-linéaire à l'échelle moléculaire. On peut faire le lien avec le tenseur de susceptibilité macroscopique  $\chi$  en moyennant  $\beta$  sur toutes les orientations possibles, représenté par le symbole  $\langle \beta \rangle$ . On a dans ce cas la relation :

$$\varepsilon_0 \chi^{(2)} = N * \langle \beta \rangle \quad (\text{II-11})$$

Le lien entre la polarisation microscopique et macroscopique est particulièrement important en SHG de surface. Avec cette technique, nous mesurons le signal SHG produit spécifiquement à l'interface de deux milieux, ce qui nous donne, comme nous allons le développer dans la partie suivante, les valeurs des éléments du tenseur  $\chi$ . Il est ensuite possible d'en déduire les éléments de  $\beta$  qui peuvent renseigner sur l'orientation des molécules à l'interface. A partir de la mesure d'une grandeur macroscopique, nous remontons aux propriétés microscopiques de l'interface.

C'est dans cette optique que nous avons mis en place au cours de cette thèse un montage de SHG de surface avec pour objectif d'étudier l'organisation de liquide ionique à l'interface de l'air et de liquides. Nous allons donc, dans la partie suivante de ce chapitre, développer les caractéristiques de ce montage et détailler le fonctionnement de la SHG de surface.



## C. SHG de surface

La SHG de surface est un outil dont l'efficacité pour étudier les interfaces est largement connue [8–11]. La principale raison vient de la spécificité de surface de la technique que nous commencerons par décrire dans cette partie. Ensuite, nous présenterons le montage expérimental qui a été utilisé au cours de cette thèse pour étudier des interfaces air/liquide et liquide/liquide. Nous décrirons ensuite comment modéliser la réponse SHG d'une interface. Enfin nous présenterons un exemple de mesure SHG sur une interface modèle air/eau.

### 1. Spécificité de surface de la technique

La spécificité de surface de la SHG de surface permet de discriminer les contributions surfaciques de celles provenant du volume qui l'entoure. L'origine de cette propriété peut être comprise en considérant l'application de l'équation de la polarisation à un milieu centro-symétrique. Prenons un point dans l'espace de coordonnées  $(x,y,z)$  auquel on applique deux fois le champ électrique  $\vec{E}(\omega)$ , la polarisation non linéaire  $\vec{P}_{NL}^{(2)}$  en ce point est décrite par l'équation (II-12) :

$$\vec{P}_{NL}^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (\text{II-12})$$

Si on applique maintenant une symétrie centrale à ce point, le tenseur de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  reste inchangé. Cependant les vecteurs  $\vec{P}_{NL}^{(2)}$  et  $\vec{E}(\omega)$  sont eux transformés en leur opposés, et donc l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} -\vec{P}_{NL}^{(2)}(2\omega) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) (-\vec{E}(\omega)) (-\vec{E}(\omega)) \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \end{aligned} \quad (\text{II-13})$$

Nous avons donc :

$$\vec{P}_{NL}^{(2)}(2\omega) = -\vec{P}_{NL}^{(2)}(2\omega) \quad (\text{II-14})$$

Or cette relation n'a de sens que si le tenseur de susceptibilité est nul. D'un point de vue physique, cela signifie que la génération de second harmonique est *a priori* impossible dans un milieu centro-symétrique. Ceci n'est en revanche valable que dans l'approximation dipolaire électrique. Des contributions d'ordres supérieurs sont possibles mais néanmoins plus faibles que celles du second ordre. On néglige généralement ces contributions multipolaires.

Ainsi la plupart des milieux produisant de forts signaux de second harmonique sont des cristaux solides avec une structure non centro-symétrique tel que le quartz [12]. Dans ces derniers, un effet de dispersion se produit, créant un décalage de phase entre les ondes harmoniques générées dans le cristal par l'onde fondamentale. Des interférences constructives et destructives entre les ondes harmoniques apparaissent alors. Les cristaux sont donc usinés de sorte à avoir un accord de phase en sortie, permettant de maximiser les interférences constructives et ainsi générer un fort signal non-linéaire.

Les liquides, quant à eux, peuvent être considérés comme centro-symétrique à cause de la nature aléatoire de l'orientation de leurs molécules en volume. Cependant, cette symétrie sera forcément brisée à l'interface avec un autre milieu, qu'il soit solide, liquide ou gazeux. On peut donc avoir une génération de second harmonique au niveau de cette interface sans avoir de signal provenant du volume des deux milieux.

Ainsi la SHG de surface se distingue comme une méthode particulièrement bien adaptée pour l'étude d'interfaces puisqu'elle évite le problème d'une contribution du volume qui noierait le signal qui nous intéresse. Cette méthode a déjà été appliquée à de nombreuses interfaces différentes que ce soit air/liquide [13–15], liquide/liquide [8,16,17] ou encore à des interfaces solides[18–20]. On peut citer comme exemples d'études l'organisation en surface de molécules adsorbées [21,22] ou de monocouches, l'étude de la chiralité [17,23,24] ou encore de systèmes biologiques [25,26]. La SHG a également déjà prouvé son efficacité pour observer des phénomènes d'extraction à des interfaces liquides/liquides [27,28].

## 2. Modélisation par feuille de polarisation

Dans cette partie, nous allons présenter le modèle de la feuille de polarisation qui permet de décrire l'intensité SHG générée à l'interface entre deux milieux. Grâce à ce modèle, nous allons pouvoir nous intéresser aux propriétés de transmission et de réflexion de l'interface dans le cas de la SHG de surface. Ce point est important puisque, plus loin dans ce manuscrit, nous utilisons des coefficients qui dépendent de ces propriétés dans la fonction d'ajustement qui nous permet d'analyser les courbes de polarisations de SHG de surface. La feuille de polarisation est donc le modèle qui est à la base de notre analyse du signal SHG, cependant il apporte essentiellement une compréhension fondamentale qui n'est pas indispensable pour comprendre la méthode d'analyse elle-même. Un lecteur souhaitant s'intéresser uniquement à l'analyse peut ainsi directement se référer à la partie 3 « cas d'une interface isotrope achirale ».

Ce modèle a été initialement développé par Mizrahi et Sipe [29]. Dans ce modèle, on considère que l'intensité SHG est générée par une feuille de polarisation située dans un milieu intermédiaire situé entre les milieux (1) et (2). Dans un repère cartésien  $(x,y,z)$ , cette feuille de polarisation est orientée selon le plan  $(Oxy)$ , cf. Figure II-1. On définit alors le plan d'incidence selon  $(Oxz)$ . Le milieu intermédiaire  $m$  permet d'introduire les constantes diélectriques aux fréquences fondamentale et harmonique associées à la feuille de polarisation. On peut ainsi utiliser les coefficients de Fresnel qui permettent de décrire les relations de passage entre les différents milieux. Pour la suite, nous nous intéresserons uniquement à l'intensité SHG générée en réflexion par l'interface. Cette intensité sera ainsi détectée dans le milieu (1). On considérera deux contributions dans cette réponse, comme présentées sur la Figure II-1. La contribution notée  $U_1$  qui correspond à une génération au niveau de la feuille de polarisation puis une propagation vers le haut et une transmission du milieu  $m$  au milieu (1). La deuxième contribution  $U_2$  correspond à une génération au niveau de la feuille cette fois-ci par la composante du champ fondamental qui est réfléchi à l'interface avec le milieu (2). Notons que l'on pourrait éventuellement introduire les réflexions multiples à l'interface  $m/2$ , mais ces contributions restent négligeables.

Pour la suite, nous utiliserons comme notation les indices  $\omega$  pour toute grandeur concernant le champ fondamental incident (de fréquence  $\omega$ ) et  $\Omega$  pour le champ harmonique (de fréquence  $\Omega = 2\omega$ ). De même les indices  $1, 2$  et  $m$  servent à indiquer le milieu concerné. Par exemple  $\theta_1^\omega$  désigne l'angle d'incidence du champ fondamental provenant du milieu 1

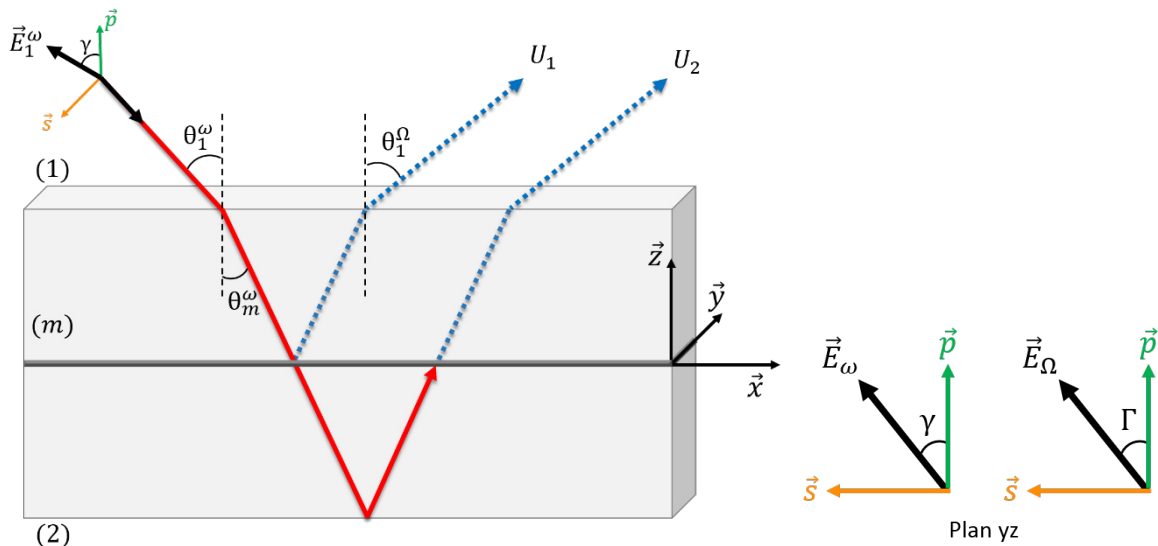


Figure II-1: (Gauche) Schéma du modèle de la feuille de polarisation et de la géométrie à trois couches. (Droite) Schéma des angles de polarisation dans le plan  $Oyz$  pour l'onde incidente  $\omega$  et l'onde harmonique réfléchie  $\Omega$ .

Les ondes électromagnétiques des champs évoquées ici sont considérées comme des ondes planes. La polarisation des champs incident et harmonique est également un paramètre important qui doit être pris en compte dans ce modèle. Pour cela nous définissons deux types de polarisation nommées S et P. La polarisation P est la polarisation du champ dans l'axe  $\vec{p}$  parallèle au plan d'incidence et S celle dans l'axe perpendiculaire  $\vec{s}$ . Pour le champ incident, on nomme  $\gamma$  l'angle de polarisation entre le vecteur du champ et sa composante selon  $\vec{p}$ . De même pour le champ harmonique, on nomme  $\Gamma$  l'angle de polarisation de celui-ci.

Les champs fondamentaux  $\vec{E}_\omega$  et harmonique  $\vec{E}_\Omega$  peuvent être ainsi décomposés sous la forme d'une composante P et d'une composante S. On exprime alors ces champs comme la somme de ces composantes :

$$E_\Omega \vec{e}_\Omega = E_\Omega^S * \vec{s} + E_\Omega^P * \vec{p} \quad (\text{II-15})$$

$$E_\omega \vec{e}_\omega = E_\omega^S * \vec{s} + E_\omega^P * \vec{p} \quad (\text{II-16})$$

Avec comme relation entre les vecteurs  $\vec{s}$  et  $\vec{p}$  et l'angle de polarisation du champ :

$$\vec{s} \cdot \vec{e}_\Omega = \sin \Gamma \text{ et } \vec{p} \cdot \vec{e}_\Omega = \cos \Gamma \quad (\text{II-17})$$

$$\vec{s} \cdot \vec{e}_\omega = \sin \gamma \text{ et } \vec{p} \cdot \vec{e}_\omega = \cos \gamma \quad (\text{II-18})$$

Le calcul lié à la propagation des différents champs ainsi qu'aux propriétés en réflexion et en transmission au sein de la feuille ont été décrits en détails dans les thèses de Gaëlle Martin [28] et Aurélie Bruyère [30]. Nous nous focaliserons uniquement sur les dernières étapes donnant l'expression de l'intensité du champ harmonique généré par la feuille de polarisation.

L'expression du champ harmonique réfléchi par la feuille dans le repère cartésien (x,y,z) peut s'écrire à partir des équations de Maxwell, ce qui nous donne l'expression suivante:

$$E_\Omega = \frac{1}{2} i \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\Omega^2}{k_\Omega} (\vec{e}_\Omega \cdot H_R \cdot \chi : \vec{e}_\omega \vec{e}_\omega) |\vec{E}_\omega|^2 \quad (\text{II-19})$$

Dans cette expression  $k_\Omega$  est le vecteur d'onde du champ harmonique et  $H_R$  est le tenseur de propagation en réflexion de l'onde harmonique.

A partir de ce champ, on peut calculer l'expression de l'intensité harmonique mesurée en réflexion. Nous ne détaillons pas le calcul, qui a été fait dans les travaux précédents de l'équipe, et donnons directement l'expression de l'intensité :

$$I_{\Omega} = C * \frac{|\vec{e}_{\Omega} \cdot \vec{H}_R \cdot \vec{\chi}_s : \vec{e}_{\omega} \vec{e}_{\omega}|^2}{|\sqrt{\varepsilon_m^{\Omega}} \cos \theta_m^{\Omega}|^2} (I_{\omega})^2 \text{ avec } C = \frac{\omega^2 K \operatorname{Re}(\sqrt{\varepsilon_1^{\Omega}})}{2\varepsilon_0 c^3 \operatorname{Re}^2(\sqrt{\varepsilon_1^{\Omega}})} \quad (\text{II-20})$$

La grandeur  $I_{\omega}$  correspond à l'intensité du champ fondamental incident sur la feuille. La grandeur  $\vec{e}_{\omega} \vec{e}_{\omega}$  peut quant à elle s'exprimer de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \vec{e}_{\omega} \vec{e}_{\omega} &= \tilde{e}_x^{\omega} \tilde{e}_x^{\omega} \cos^2(\gamma) \vec{x}\vec{x} + \tilde{e}_y^{\omega} \tilde{e}_y^{\omega} \sin^2(\gamma) \vec{y}\vec{y} + \tilde{e}_z^{\omega} \tilde{e}_z^{\omega} \cos^2(\gamma) \vec{z}\vec{z} \\ &\quad - 2\tilde{e}_x^{\omega} \tilde{e}_y^{\omega} \cos(\gamma) \sin(\gamma) \vec{x}\vec{y} - 2\tilde{e}_y^{\omega} \tilde{e}_z^{\omega} \cos(\gamma) \sin(\gamma) \vec{y}\vec{z} \\ &\quad - 2\tilde{e}_x^{\omega} \tilde{e}_z^{\omega} \cos^2(\gamma) \vec{x}\vec{z} \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

Où les grandeurs  $(\tilde{e}_x^{\omega}, \tilde{e}_y^{\omega}, \tilde{e}_z^{\omega})$  sont des coefficients qui dépendent des coefficients de Fresnel en transmission et réflexion du champ fondamental ainsi que de l'angle d'incidence  $\theta_m^{\omega}$  sur la feuille selon les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \tilde{e}_x^{\omega} &= t_{1m}^{p\omega} (r_{m2}^{p\omega} - 1) \cos \theta_m^{\omega} \\ \tilde{e}_y^{\omega} &= t_{1m}^{s\omega} (r_{m2}^{s\omega} + 1) \\ \tilde{e}_z^{\omega} &= t_{1m}^{p\omega} (r_{m2}^{p\omega} + 1) \sin \theta_m^{\omega} \end{aligned} \quad (\text{II-22})$$

Avec  $t_{ij}^{k\omega}$  (respectivement  $r_{ij}^{k\omega}$ ) qui représente le coefficient de Fresnel en transmission (respectivement en réflexion) du milieu  $i$  à  $j$  pour la polarisation  $k$  pour le champ incident fondamental.

Le terme  $\vec{e}_{\Omega} \cdot \vec{H}_R$  de l'équation (II-20) est la projection dans le repère cartésien du tenseur de propagation  $\vec{H}_R$ . Il s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{e}_{\Omega} \cdot \vec{H}_R = \tilde{e}_x^{\Omega} \cos \Gamma \hat{x} - \tilde{e}_y^{\Omega} \sin \Gamma \hat{y} + \tilde{e}_z^{\Omega} \cos \Gamma \hat{z} \quad (\text{II-23})$$

Les grandeurs  $(\tilde{e}_x^{\Omega}, \tilde{e}_y^{\Omega}, \tilde{e}_z^{\Omega})$  sont l'équivalent de  $(\tilde{e}_x^{\omega}, \tilde{e}_y^{\omega}, \tilde{e}_z^{\omega})$  décrites précédemment dans l'équation (II-22) mais pour le champ harmonique réfléchi. Ils s'expriment en fonction des coefficients de Fresnel  $T_{ij}^{k\omega}$  et  $R_{ij}^{k\omega}$  traduisant les réflexions et transmissions du champ harmonique tel que :

$$\begin{aligned} \tilde{e}_x^{\Omega} &= T_{1m}^{p\Omega} (R_{m2}^{p\Omega} - 1) \cos \theta_m^{\Omega} \\ \tilde{e}_y^{\Omega} &= T_{1m}^{s\Omega} (R_{m2}^{s\Omega} + 1) \\ \tilde{e}_z^{\Omega} &= T_{1m}^{p\Omega} (R_{m2}^{p\Omega} + 1) \sin \theta_m^{\Omega} \end{aligned} \quad (\text{II-24})$$

Dans la suite de la modélisation, nous nous limiterons au cas d'une interface isotrope de symétrie  $C_{\infty v}$ . En effet, comme nous l'avons vu dans la partie 1, la symétrie de l'interface joue un rôle essentiel dans la détermination de  $\chi$ , donc pour aller plus loin dans la modélisation, il est nécessaire de définir quel type de symétrie nous considérons.

### 3. Cas d'une interface isotrope achirale

Nous avons pu voir précédemment que le tenseur de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est composé de 27 éléments qui peuvent être réduits à 9 en considérant la permutation intrinsèque des deux photons du faisceau fondamental. Nous allons maintenant voir qu'on peut aller plus loin et réduire ce nombre à 3 dans le cas d'une surface isotrope achirale en considérant les propriétés de symétrie spatiale de l'interface [31].

Nous nous limiterons au cas d'une interface isotrope achirale, qui est le cas typique de l'interface air/eau. Cette surface a une symétrie  $C_{\infty v}$ . Cependant, on peut se limiter au cas de la symétrie de type  $C_{4v}$ , car considérer les ordres de symétrie supérieurs à ce type (tel que  $C_{\infty v}$ ) n'introduit pas de simplification supplémentaire du tenseur de susceptibilité  $\chi$ .

Pour la décrire, on place trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  tels que  $x$  et  $y$  sont dans le plan de l'interface et  $z$  est normal à elle comme on le présente sur la Figure II-2. Une symétrie  $C_{4v}$  est définie par deux plans de symétrie et une invariance par rotation de  $\pi/2$  par rapport à l'axe  $Z$ , ce qui nous permet de faire les transformations de coordonnées :

$$x \rightarrow y, y \rightarrow -x, z \rightarrow z$$

De plus, nous avons une symétrie selon les plans  $x$ - $z$  et  $y$ - $z$ , ce qui ajoute de nouvelles transformations de coordonnées possibles, d'abord pour le plan  $x$ - $z$

$$x \rightarrow x, y \rightarrow -y, z \rightarrow z \tag{II-25}$$

Puis pour le plan  $y$ - $z$  :

$$x \rightarrow -x, y \rightarrow y, z \rightarrow z \tag{II-26}$$

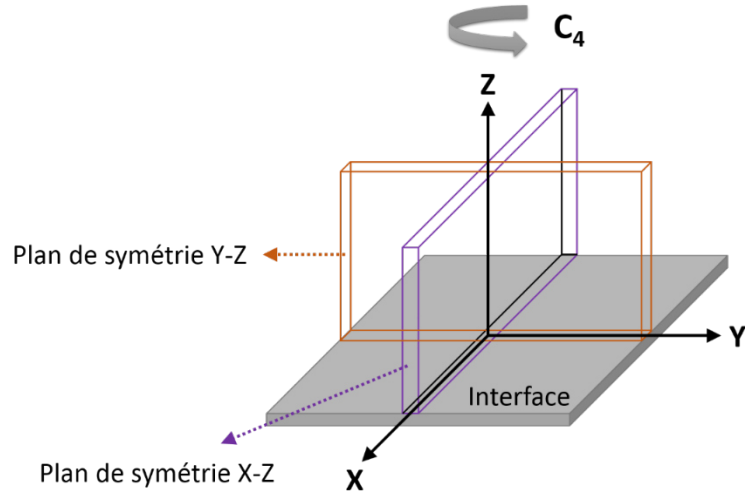


Figure II-2: Schéma d'une interface de type  $C_{4v}$ . La surface est invariante par rotation de  $\pi/2$  autour de l'axe  $z$  et possède deux plans de symétrie  $y-z$  et  $x-z$ .

Ces symétries spatiales nous permettent ainsi d'établir de nouvelles égalités pour le tenseur de susceptibilité associé à cette surface décrite dans l'équation suivante :

$$\begin{aligned}\chi_{xxz}^{(2)} &= \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{zyz}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} &= \chi_{zyy}^{(2)}\end{aligned}\tag{II-27}$$

Ainsi, en prenant en compte des égalités (II-27), nous réduisons le nombre d'éléments non-nuls et indépendants du tenseur aux trois suivants :  $\chi_{zxx}^{(2)}$ ,  $\chi_{xxz}^{(2)}$  et  $\chi_{zzz}^{(2)}$ .

En reprenant l'équation de l'intensité  $I_{\Omega}$ , on peut donc maintenant calculer le produit contracté  $\chi : \vec{e}_{\omega} \vec{e}_{\omega}$ , ce qui nous donne la relation suivante :

$$\begin{aligned}\chi_s^{(2)} : \vec{e}_m^{\omega} \vec{e}_m^{\omega} &= -2\chi_{xxz} \tilde{e}_x^{\omega} \tilde{e}_z^{\omega} \cos^2 \gamma \hat{x} \\ &\quad - 2\chi_{xxz} \tilde{e}_y^{\omega} \tilde{e}_z^{\omega} \cos \gamma \sin \gamma \hat{y} \\ &\quad + [\chi_{zxx} \tilde{e}_y^{\omega} \tilde{e}_y^{\omega} \sin^2 \gamma + (\chi_{zxx} \tilde{e}_x^{\omega} \tilde{e}_x^{\omega} + \chi_{zzz} \tilde{e}_z^{\omega} \tilde{e}_z^{\omega}) \cos^2 \gamma] \hat{z}\end{aligned}\tag{II-28}$$

En associant cette expression à celle de  $\vec{e}_{\Omega} \cdot \vec{H}_R$ , on peut ensuite calculer  $\vec{e}_{\Omega} \cdot \vec{H}_R : \vec{\chi}_S : \vec{e}_{\omega} \vec{e}_{\omega}$ , ce qui nous donne l'expression :

$$\begin{aligned}
\vec{e}_\Omega: \vec{H}_R \chi_s^{(2)} \vec{e}_m^\omega \vec{e}_m^\omega = & \cos \Gamma \cos^2 \gamma (a_2 \chi_{xxz} + a_3 \chi_{zxx} \\
& + a_4 \chi_{zzz}) \\
& + a_1 \sin 2\gamma \sin \Gamma \chi_{xxz} \\
& + a_5 \sin^2 \gamma \cos \Gamma \chi_{zxx}
\end{aligned} \tag{II-29}$$

Où les coefficients  $a_i$  ont été introduits tels que :

$$\begin{aligned}
a_1 &= \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_y^\Omega \\
a_2 &= -2 \tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_x^\Omega \\
a_3 &= \tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_z^\Omega \\
a_4 &= \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_z^\Omega \\
a_5 &= \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_z^\Omega
\end{aligned} \tag{II-30}$$

On a donc finalement :

$$\begin{aligned}
I_\Omega^\Gamma \propto & [(a_2 \chi_{xxz} + a_3 \chi_{zxx} + a_4 \chi_{zzz}) \cos^2 \gamma + a_5 \sin^2 \gamma \chi_{zxx}] \cos \Gamma \\
& + [a_1 \sin 2\gamma \chi_{xxz}] \sin \Gamma|^2
\end{aligned} \tag{II-31}$$

Avec cette expression, nous avons donc l'intensité harmonique émise par notre feuille de polarisation en fonction des propriétés du milieu et des angles de polarisation en entrée et en sortie. Cette équation nous permettra plus tard d'ajuster les courbes de polarisations expérimentales que nous mesurons et d'en déduire les valeurs relatives du tenseur de susceptibilité qui y sont associées. Pour illustrer le principe des mesures en polarisation, nous allons maintenant étudier le montage expérimental qui permet ces mesures ainsi qu'un exemple de son application à l'interface air/eau.

#### 4. Montage expérimental

Le montage qui a servi à toutes nos mesures de SHG de surface est présenté sur la Figure II-3. La source fondamentale est un laser femtoseconde Ti-saphir, modèle Tsunami de Spectra-physics, avec un laser pompe à 532 nm. En sortie, le laser est polarisé rectilignement et la longueur d'onde du laser est ajustable avec un optimum à 800 nm. Nous le fixons donc autour de cette longueur d'onde (800-810 nm). Les impulsions du laser sont de l'ordre de 70 fs en sortie, mais cette durée est allongée lorsque le laser traverse les autres composants du montage, atteignant entre 200 et 300 fs. La puissance du



faisceau est contrôlée par une lame demi-onde associée à un cube polariseur (non représenté sur la figure).

Le faisceau traverse ensuite une autre lame à retard demi-onde montée sur une platine rotative, dont le rôle est cette-fois-ci de contrôler la polarisation du faisceau fondamental. Un filtre passe-bas est ensuite placé pour couper tout signal harmonique qui pourrait être généré en amont sur le montage et qui ne proviendrait donc pas de l'échantillon.

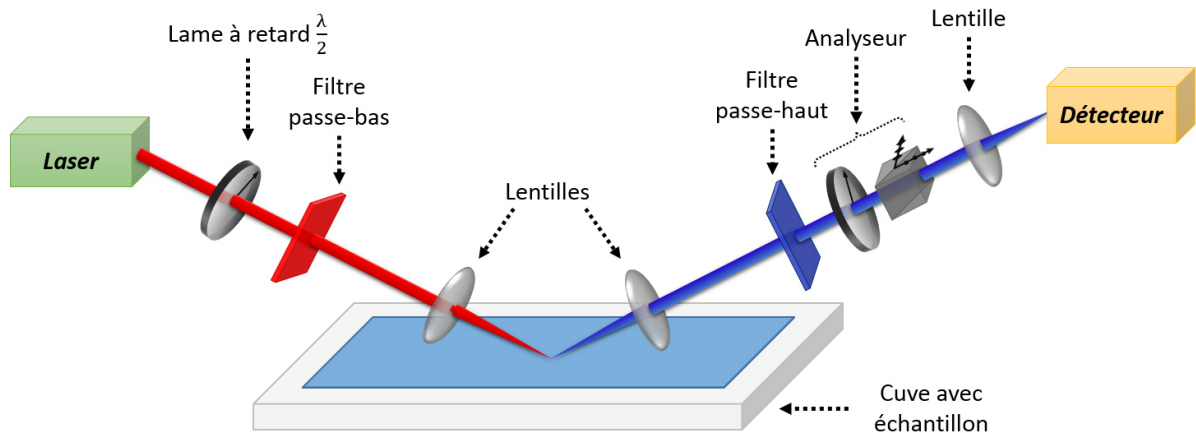


Figure II-3 : Schéma du montage de SHG de surface[30]

Nous focalisons ensuite le laser sur l'échantillon grâce à une lentille de focale 5 cm. Afin de positionner le point de focalisation sur l'interface, l'échantillon est placé sur une platine de micro-contrôle manuelle en xyz. Une fois la position réglée et le signal harmonique généré, celui-ci est récolté par une lentille de collection de focale 10 cm. Un filtre passe-haut est ensuite placé pour éviter de collecter la réflexion du laser fondamental. Le faisceau harmonique traverse ensuite un analyseur composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur permettant ainsi une sélection de la direction de polarisation. Concernant l'angle d'incidence, le processus de doublage de fréquence est optimal à  $66^\circ$  pour l'interface air/eau. Nous fixons l'angle d'incidence de notre faisceau à  $70^\circ$ , qui est la valeur la plus proche de  $66^\circ$  que notre montage nous permet. L'intensité SHG est détectée par un ensemble composé d'un spectromètre et d'une caméra CCD ultra-sensible refroidie à  $-80^\circ$  par système de Peltier. Ce montage se trouve dans une salle à température ambiante à  $22^\circ\text{C}$ . Aucun dispositif de contrôle en température n'a été ajouté pour les mesures.

##### 5. Exemple de l'interface eau/air

En pratique, on réalise des mesures de SHG de surface résolues en polarisation. L'objectif est ainsi d'obtenir des courbes en mesurant l'intensité du signal harmonique, tout en faisant varier la

polarisation en entrée et en fixant l'état de polarisation de sortie. Deux états sont possibles : l'état de polarisation « S » pour lequel la polarisation est normale au plan d'incidence et l'état de polarisation « P » pour lequel elle est dans le plan d'incidence.

Pour obtenir ces courbes, on procède de la façon suivante. Tout d'abord, comme indiqué précédemment, la longueur d'onde du laser est fixée autour de 810 nm, puis on collecte l'intensité générée par l'interface à l'aide du dispositif de détection. On enregistre donc un spectre, possédant un pic gaussien à environ 405 nm correspondant au signal harmonique réfléchi par l'interface. On montre un exemple sur la Figure II-4 dans le cas de l'interface air/eau. Cette mesure a été réalisée dans les conditions de polarisation que l'on notera pP, c'est-à-dire pour une onde fondamentale polarisée p ( $\gamma = 0$ ) et une onde harmonique polarisée également P ( $\Gamma = 0$ ). En plus de la présence du pic gaussien, on peut constater la présence d'un signal de fond qui est plus ou moins présent en fonction du système étudié. Ce signal peut être dû à un bruit environnant qui s'ajoute au bruit de lecture de la caméra. C'est le cas de l'interface air/eau présentée sur la Figure II-4.

Il faut aussi prendre en compte la fluctuation du signal SHG qu'on mesure. L'origine de cette fluctuation peut provenir du laser dont la puissance peut légèrement varier au cours du temps. Cette variation reste très faible, mais ne doit pas être négligée et peut gagner en importance si le signal SHG est lui-même faible. Pour prendre en compte ceci, nous mesurons plusieurs spectres SHG pour une même mesure lors de nos expériences (le nombre de spectres peut varier selon la quantité de signal produit par l'échantillon) et la valeur finale a une incertitude correspondant à la différence entre les ajustements ces différentes mesures.

Mais, pour certains échantillons comme les liquides ioniques, nous verrons plus tard qu'un fort signal de fond peut être également présent dû à une photoluminescence excitée à plusieurs photons. Pour extraire l'intensité SHG, on utilise un ajustement gaussien auquel on ajoute une fonction polynomiale pour rendre compte de ce signal de fond. Dans le cas de l'interface air/eau de la Figure II-4, un ajustement linéaire est suffisant. Mais dans d'autres cas, notamment celui des liquides ioniques évoqué plus haut, un polynôme d'ordre 2 est plus adapté. On utilise dans ce cas la fonction d'ajustement suivante :

$$f(\lambda) = (a\lambda^2 + b\lambda + c) + I_0 \exp\left(-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2\right) \quad (\text{II-32})$$

Où les valeurs (a, b, c) sont les coefficients du polynôme du second ordre,  $I_0$  est l'amplitude du pic gaussien du signal SHG,  $\lambda_0$  est la longueur d'onde centrale du pic et  $\Delta\lambda$  est sa largeur. Grâce à cet ajustement, on obtient donc l'intensité du signal SHG. Par exemple, pour l'interface air/eau (Figure

II-4) on mesure une intensité SHG en configuration pP égale à une centaine de coups par seconde avec une durée d'acquisition de 10 secondes et une puissance d'entrée du laser à 500mW.

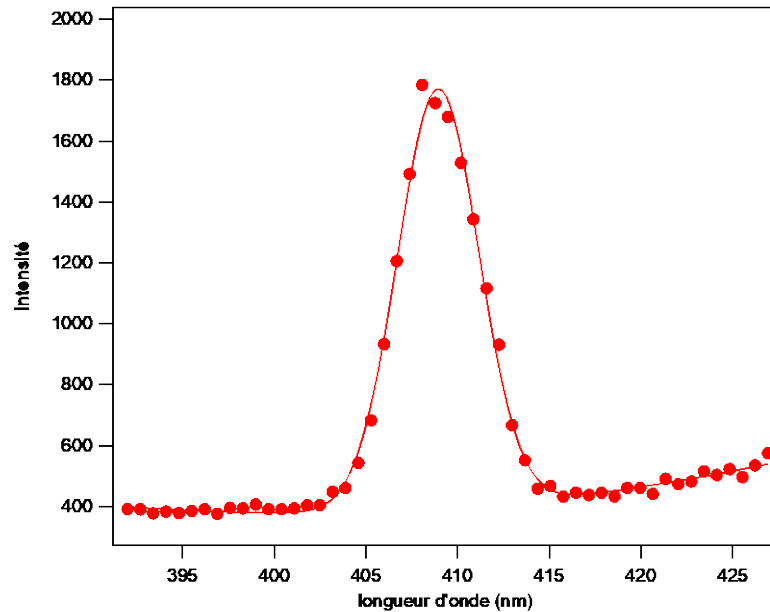


Figure II-4 : Spectre du signal harmonique de l'interface entre l'eau pure et l'air obtenu par SHG de surface. Le temps d'acquisition est de 10 secondes, pour  $\gamma=0^\circ$  en configuration P. Les points représentent les mesures expérimentales et la ligne pleine un ajustement des points expérimentaux avec l'équation (II-32).

Cette procédure est ensuite reproduite pour tous les angles incidents  $\gamma$  allant de 0 à  $2\pi$ , pour les deux états de polarisations P ( $\Gamma = 0$ ) et S ( $\Gamma = \pi/2$ ). On obtient ainsi deux courbes résolues en polarisation : la courbe de polarisation P et la courbe de polarisation S. Les deux représentent l'évolution de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation  $\gamma$ .

En restant sur l'exemple de l'interface air/eau, nous présentons sur la Figure II-5 les mesures en polarisation pour ces deux configurations S et P. Les points sont les valeurs expérimentales déduites des ajustements gaussiens pour chaque angle. On remarque immédiatement que les deux configurations ont des formes différentes, avec quatre lobes pour la S et deux pour la P. La P est également plus intense à son maximum que la S mais rejoint presque cette dernière à son minimum. Pour analyser ces courbes, on utilise les expressions des intensités harmoniques pour chacune des deux configurations S et P explicitées précédemment dans l'équation (II-32), on obtient ainsi une courbe d'ajustement pour chacune des courbes P et S.

Un ajustement numérique de chacune des courbes de polarisation avec ces équations nous permet de déduire les valeurs relatives des trois éléments du tenseur de susceptibilité :  $\chi_{xxz}$ ,  $\chi_{zxx}$  et  $\chi_{zzz}$ .

On remarque que pour la configuration S, l'intensité ne dépend que de l'élément  $\chi_{xxz}$ . En pratique on commence donc par ajuster la courbe obtenue en configuration S pour obtenir une valeur de  $\chi_{xxz}$ .

Une fois cela fait, on mesure et on ajuste la configuration P avec son équation pour en déduire les deux autres éléments du tenseur.

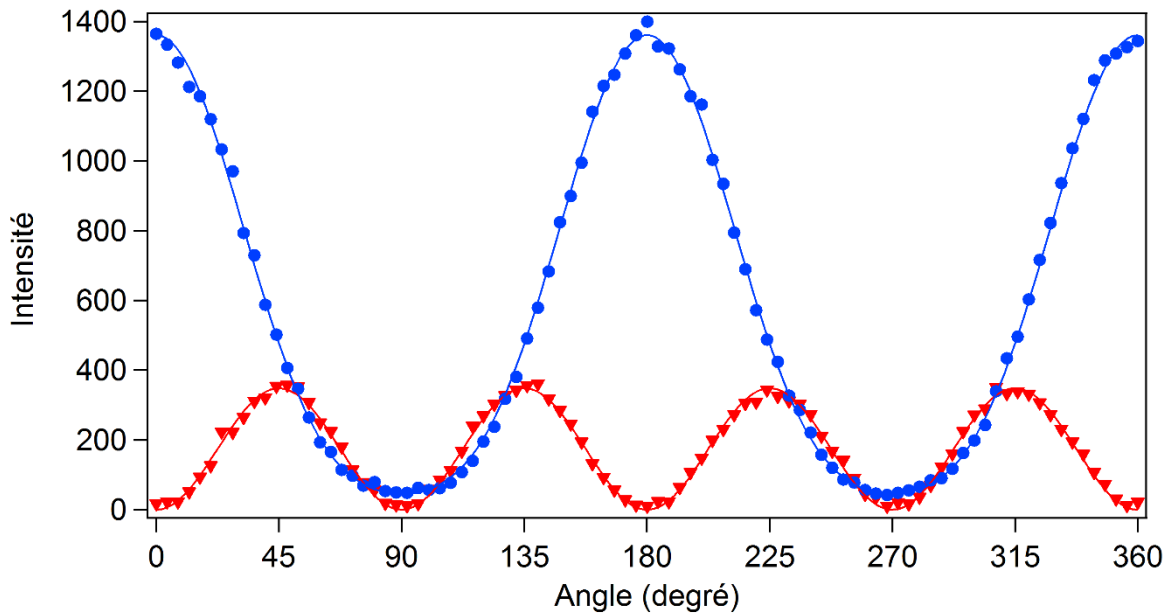


Figure II-5: Intensité SHG à l'interface air/eau en fonction de l'angle de polarisation du champ fondamental. En bleu pour la configuration P et en rouge pour la configuration S. Les points représentent les intensités de gaussienne extraite à chaque angle, les lignes pleines représentent l'ajustement de chaque courbe.

Pour une même courbe et avec le même ajustement, on peut obtenir plusieurs combinaisons de valeurs pour les éléments du tenseur. Un moyen pour lever cette dégénérescence serait de mesurer une troisième courbe de polarisation avec pour angle de polarisation de sortie 45°. Pour s'affranchir de ce problème, on s'intéresse à des rapports constants entre les éléments plutôt qu'à leurs valeurs absolues, notamment  $\chi_{xxz}/\chi_{zzz}$  et  $\chi_{zxx}/\chi_{zzz}$ . Dans le cas de l'interface air/eau présenté dans la Figure II-5, les ajustements nous permettent d'obtenir  $\frac{\chi_{xxz}}{\chi_{zzz}} = 0.37$  et  $\frac{\chi_{zxx}}{\chi_{zzz}} = 0.10$  pour l'interface air/eau. Le second rapport est souvent mesuré et répertorié dans la littérature [32–36], et nous obtenons une valeur proche des autres travaux, comme cela est montré dans le Tableau II-1 :

Tableau II-1 : Valeurs du rapport  $\frac{\chi_{zxx}}{\chi_{zzz}}$  mesuré dans la littérature pour l'interface air/eau

Source de la littérature	Valeur mesurée $\frac{\chi_{zxx}}{\chi_{zzz}}$	Valeur mesurée $\frac{\chi_{xxz}}{\chi_{zzz}}$
Gassin [36]	0.11	0.37
Zhang [32]	0.12	0.39
Fordyce [35]	0.13	0.38
Pham [37]	0.11	0.39

Avec la technique de SHG de surface, nous avons donc une méthode qui nous permet d'avoir accès à un signal non-linéaire provenant exclusivement de l'interface, et donc susceptible de contenir des informations spécifiques à cette surface. Nous verrons plus loin dans ce travail comment il a été possible d'appliquer cette technique à l'étude d'autres interfaces air/liquide ainsi que des interfaces liquide/liquide. Néanmoins la SHG ne se limite pas à l'étude des interfaces seulement, elle peut également être utilisée pour sonder le volume des liquides.

Dans le cadre de notre étude sur les extractions liquide/liquide entre l'eau et les liquides ioniques, les propriétés en volume des liquides ioniques utilisés ou encore des ligands dilués dans la phase extractante sont des informations qui peuvent être importantes pour comprendre le processus global et sont donc susceptibles de nous intéresser. Nous allons maintenant voir comment il est possible d'obtenir ces informations en volume pour des liquides et des composés dispersés dans des solvants. Nous utiliserons pour cela une seconde technique basée sur le processus SHG nommée Diffusion Hyper Rayleigh ou HRS (Hyper Rayleigh Scattering) dont le principe est de générer un signal de second harmonique dans le volume d'un liquide. Nous verrons donc dans la partie suivante comment cette deuxième technique fonctionne et comment nous l'avons mise en place pour notre étude.

## **D. Diffusion Hyper Rayleigh**

Nous avons vu dans la partie précédente qu'un signal SHG ne pouvait pas être généré dans le volume d'un liquide à cause de sa centrosymétrie inhérente. Nous allons ici nuancer cette affirmation. En effet, il est possible d'obtenir un signal venant du volume sous certaines conditions. Si les molécules du liquide ne sont pas centro-symétrique (ce qui est le cas de l'eau par exemple), alors chacune d'entre elles peut agir comme une source non-linéaire individuelle, à condition que des fluctuations d'orientation de ces molécules brisent de manière instantanée la centro-symétrie du liquide. Ainsi, en focalisant une source laser fondamentale dans le volume du liquide, on peut générer un signal harmonique, dans toutes les directions de l'espace, qui est la somme des signaux harmoniques des sources individuelles du volume. C'est sur ce principe de diffusion harmonique de lumière que repose la Diffusion Hyper Rayleigh (ou HRS pour Hyper Rayleigh Scattering).

Ce phénomène peut être assimilé à une version non-linéaire de la diffusion de Rayleigh connue en optique linéaire. Contrairement à la SHG de surface, l'intensité HRS est incohérente puisque chaque source est à priori indépendante en orientation et en position. Nous verrons plus tard que cette indépendance en orientation devra être nuancée, ce qui permettra d'obtenir des nouvelles informations sur les liquides étudiés. En conséquence, le signal produit est beaucoup plus faible que

celui généré à une interface. Il permet néanmoins de déterminer une valeur d'hyperpolarisabilité  $\beta$  à la fois de composants dilués en solution et des solutions pures. Cette hyperpolarisabilité  $\beta$  est une grandeur caractéristique d'une molécule ou d'un composé qui traduit l'efficacité avec laquelle ils produisent un signal harmonique.

Cette technique a été mise en place expérimentalement pour la première fois pour des solutions liquides en 1991 par l'équipe de K. Clays et A. Persoons [38] et par celle de J. Zyss et Ledoux [39]. Par la suite, elle a été étendue à de nombreux autres systèmes tels que des protéines [40], des liposomes [41], des structures d'agrégats [42] ou encore des nanoparticules métalliques en solution [43–45]. C'est aussi une technique qui a déjà été employée pour l'étude de liquides ioniques [46,47]. Enfin l'HRS a montré son efficacité pour sonder la structuration locale de liquides [48,49]. Dans notre cas, nous chercherons à appliquer cette technique sur des liquides ioniques et des molécules extractantes utilisées dans le processus d'extraction liquide/liquide.

Nous commencerons par détailler le montage expérimental que nous avons utilisé pour nos mesures en HRS ainsi que les différents protocoles par lesquels l'HRS peut être utilisé pour déterminer l'hyperpolarisabilité d'une molécule. Nous détaillerons enfin quelques exemples de mesures qui ont été réalisées sur des systèmes déjà bien connus.

### 1. Montage et mesures expérimentales

Le montage expérimental utilisé pour les travaux de cette thèse est présenté dans la Figure II-6. Il repose sur un laser qui nous sert de source fondamentale, il s'agit du même laser que celui utilisé pour la SHG de surface et nous ajustons sa longueur d'onde de la même manière en la fixant pour toutes nos mesures à 800 nm.

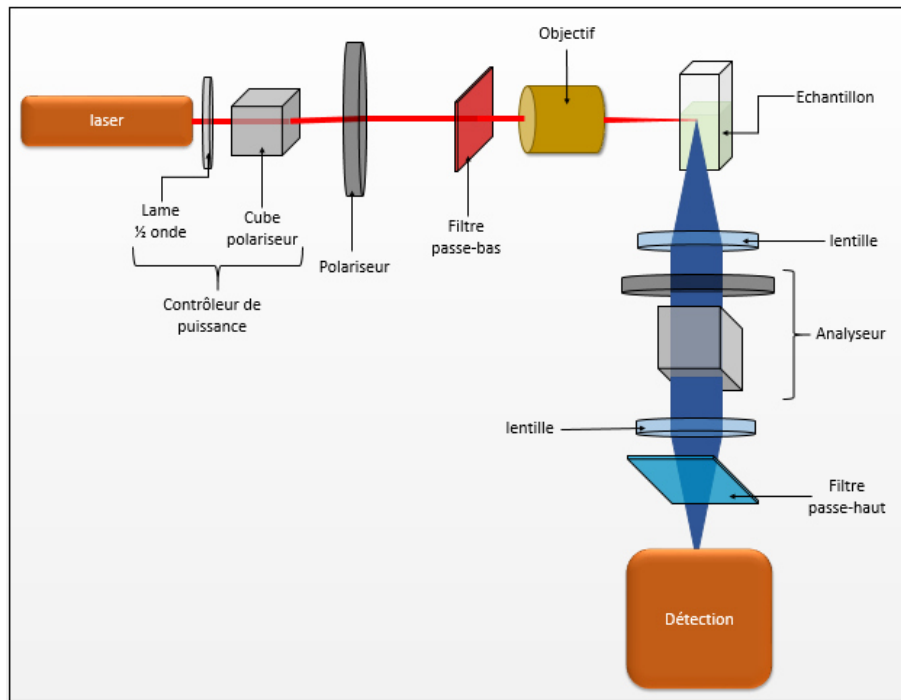


Figure II-6: Schéma du montage HRS.

En sortie il traverse une lame demi-onde et un cube polariseur qui permettent ensemble de contrôler la puissance de la source lumineuse. Durant nos mesures, nous limitons la puissance pour éviter la dégradation des échantillons et les effets non linéaires d'ordre supérieur. Le laser traverse ensuite une lame à retard qui nous permet de sélectionner la polarisation de l'onde fondamentale puis est dirigé sur l'échantillon liquide contenu dans une cuvette carrée de 1 cm de côté. On le focalise dans la cuvette avec un objectif de x10, un filtre passe-bas est placé juste avant pour éliminer toute contribution de second harmonique qui a pu être générée en amont sur le montage.

Dans cette géométrie, l'échantillon génère une intensité de second harmonique dans toutes les directions, mais sur notre montage nous ne collectons que celle diffusé à 90°. La collection se fait à l'aide d'une première lentille de focale de 5 cm. Une deuxième lentille focalise le faisceau harmonique sur les fentes d'entrée d'un spectromètre. Ce dernier, identique à l'expérience SHG de surface, est équipé d'une caméra CCD en sortie pour la mesure du signal. Un filtre passe-haut est placé à l'entrée du spectromètre pour éliminer le faisceau fondamental.

Ce montage se trouve dans la même salle que le montage de SHG de surface présenté dans la partie précédente. Tout comme ce dernier, nous n'avons pas utilisé de dispositif permettant de contrôler la température des échantillons. Nos mesures ont donc été réalisées à la température ambiante de la pièce (22 °C). Les mesures HRS sont également soumises aux mêmes fluctuations que celles décrites pour la SHG de surface. De nouveau, lors de nos mesures expérimentales dans les parties suivantes,

nous mesurons donc plusieurs spectres afin d'obtenir une valeur moyenne. L'incertitude affichée pour ces mesures est calculée à partir de la dispersion de cette moyenne.

Afin de réaliser des mesures résolues en polarisation, un analyseur composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur peut être placé sur le trajet à 90°, entre les deux lentilles. Cet analyseur nous permet de sélectionner deux directions de polarisation du signal harmonique : la polarisation verticale (notée V plus tard) et la polarisation horizontale (notée H). L'analyseur peut également être enlevé facilement du montage, ce que nous faisons lorsque nous réalisons de mesures d'intensité seule, sans résolution en polarisation. Nous faisons ceci car l'analyseur absorbe une faible partie du signal et diminue donc l'intensité détecté.

Pour déterminer l'intensité HRS générée par un échantillon, on procède comme pour l'expérience SHG de surface à l'enregistrement d'un spectre. La Figure II-7 présente deux spectres HRS, un de l'eau (points bleus) et un de méthanol (triangles rouges) tous deux enregistrés avec un temps d'acquisition de 10 secondes. La puissance moyenne du laser a été fixée à 500 mW. On observe sur cette figure, pour chacun des liquides, un pic entre 400 et 410 nm, ce qui correspond bien à la moitié de la longueur d'onde de notre laser fondamental qui est à 800 nm. On remarque aussi que le signal de l'eau pure est plus intense que celui du méthanol.

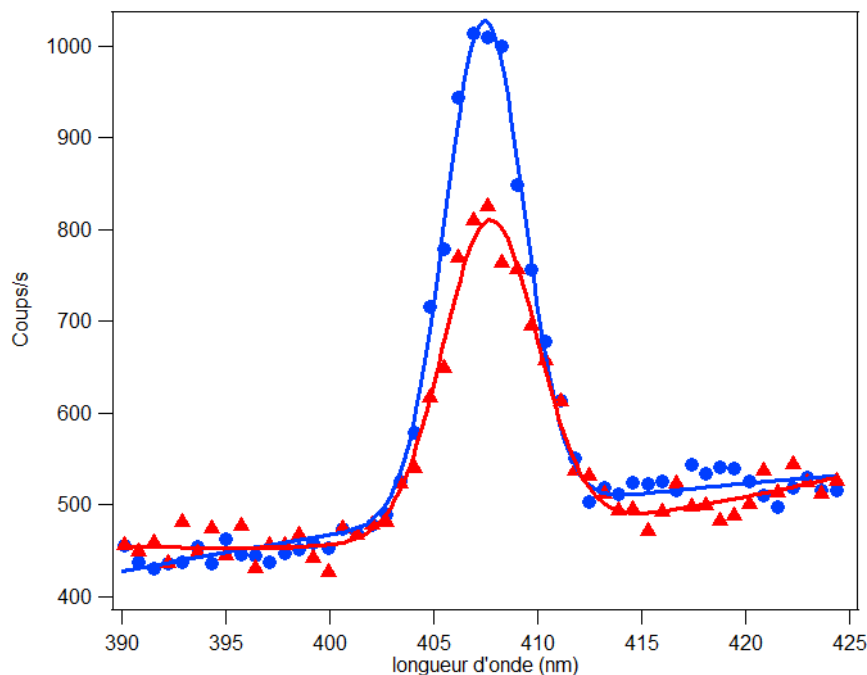


Figure II-7: spectre HRS de l'eau pure (points bleus) et du méthanol (triangles rouges) et leurs courbes d'ajustements (lignes pleines).

Ces spectres ont ensuite été ajustés avec une fonction qui est la somme d'une gaussienne et d'un polynôme du second degré, la même que celle utilisée en SHG de surface et décrite dans l'équation



(II-32). Pour l'eau pure on obtient  $I_{HRS(eau)} = 536 \pm 12$  coups/s et pour le méthanol  $I_{HRS(meth)} = 355 \pm 15$  coups/s. L'incertitude présentée ici correspond à celle de l'ajustement des spectres.

C'est à partir de ces mesures d'intensité que nous pouvons ensuite déterminer l'hyperpolarisabilité  $\beta$  d'un composé en utilisant l'une des deux mesures comme référence. Il existe deux méthodes qui permettent ceci : la méthode par référence interne et celle par référence externe, que nous allons présenter dans la partie suivante

## 2. Détermination de l'hyperpolarisabilité $\beta$

Il y a deux méthodes pour déterminer l'hyperpolarisabilité : une méthode dite de référence interne qui permet de déterminer l'hyperpolarisabilité de soluté en solution, et une dite de référence externe qui s'applique plus généralement aux solvants.

### 2.1 Méthode de référence externe

Cette première méthode consiste à comparer l'intensité du signal HRS du solvant dont on veut déterminer la valeur de  $\beta$  avec l'intensité produite par un système dont l'hyperpolarisabilité est déjà connue, et qui sert donc de référence externe. En effet, l'intensité HRS est directement proportionnelle à la concentration molaire  $N$  de l'échantillon et au carré de son hyperpolarisabilité à travers la formule suivante, où  $G$  est une constante géométrique et  $I_0$  est l'intensité fondamentale :

$$I_{HRS} = I_0^2 * G * N * \langle \beta^2 \rangle \quad (\text{II-33})$$

Notre référence sera l'eau pure pour toutes nos mesures. Appliquons-là à l'exemple du méthanol en considérant que l'on souhaite déterminer son hyperpolarisabilité en sachant que celle de l'eau est déjà connue.

Si nous écrivons le rapport entre les deux intensités en utilisant la relation précédente, nous obtenons :

$$\frac{I_{HRS(met)}}{I_{HRS(eau)}} = \frac{N_{met} * \langle \beta_{met}^2 \rangle}{N_{eau} * \langle \beta_{eau}^2 \rangle} \quad (\text{II-34})$$

En isolant le terme  $\beta_{met}$ , on trouve l'expression suivante :

$$\langle \beta_{met} \rangle = \langle \beta_{eau} \rangle \sqrt{\frac{N_{eau} * I_{HRS(met)}}{N_{met} * I_{HRS(eau)}}} \quad (II-35)$$

Cette expression nous donne ainsi une valeur de l'hyperpolarisabilité du méthanol. Cependant, le désavantage de cette méthode est que nous n'obtenons qu'une valeur globale pour  $\beta$ , et pas ses éléments de tenseurs. Nous avons donc une mesure de l'efficacité de notre échantillon à produire un signal non linéaire mais qui ne donne pas d'information sur sa symétrie.

Par exemple, nous avons calculé l'hyperpolarisabilité du méthanol en utilisant comme référence externe une valeur de l'hyperpolarisabilité de l'eau issue des travaux de K. Clays et A. Persoons [38]. Cette valeur est  $\beta_{eau} = 5.6 * 10^{-31} esu$ . Avec elle et avec nos mesures présentées sur la Figure II-7, on en déduit que  $\beta_{meth} = 6.6 * 10^{-31} (\pm 0.05) esu$ . Ce même groupe a publié une valeur d'hyperpolarisabilité du méthanol  $\beta_{meth}$  de  $6.9 * 10^{-31} esu$  [38]. Ainsi, en utilisant la même valeur de référence, nous obtenons pour le méthanol une valeur très proche de celle publiée par le groupe d'André Persoons. Cependant, comme indiqué précédemment, ces valeurs de  $\beta$  restent relatives à une référence.

Depuis les travaux initiaux du groupe d'André Persoons, une étude menée dans notre équipe par J. Duboisset a permis de déterminer une nouvelle valeur pour l'hyperpolarisabilité de l'eau égale à  $\beta_{eau} = 0,87 * 10^{-31} esu$ . Cette valeur a été obtenue en utilisant comme référence le chloroforme. En utilisant un montage de HRS similaire au notre, J. Duboisset a pu mesurer l'intensité HRS de l'eau et l'a comparée à celle du chloroforme. Pour ensuite en déduire la valeur de  $\beta_{eau}$ , il s'est basé sur l'hyperpolarisabilité du chloroforme  $\beta_{chl}$  est tirée d'une étude antérieure faite par J. Campo, et qui donne  $\beta_{chl} = 0,87 * 10^{-31} esu$  à 800 nm. Dans ces conditions, si on considère la nouvelle valeur de l'eau obtenue par Duboisset comme référence, on obtient cette fois-ci pour le méthanol  $\beta_{meth} = 1 * 10^{-31} (\pm 0.05) esu$ , en se basant toujours sur les mesures d'intensité de la Figure II-7. On a donc un écart non-négligeable par rapport à la valeur obtenue en utilisant la référence de A. Persoons. On constate ici que la nécessité d'une référence rend à chaque fois ces mesures d'hyperpolarisabilité plus compliquées dans leur interprétation, puisque la valeur obtenue n'est pas absolue. En revanche, cela ne nous empêche pas de comparer l'hyperpolarisabilité de différents liquides tant que nous utilisons la même référence, et ainsi déterminer lequel parmi ces liquides est le plus efficace pour produire un signal HRS. Dans cette thèse, lorsque nous calculerons l'hyperpolarisabilité en utilisant la méthode de référence externe, la valeur de référence pour l'eau que nous utiliserons sera toujours celle obtenue dans notre équipe par J. Duboisset, à savoir  $\beta_{eau} = 0.87 * 10^{-31} esu$ .

## 2.2 Méthode de référence interne

La seconde méthode dite de référence interne permet de déterminer l'hyperpolarisabilité d'un composé dilué dans un solvant, que nous nommons  $\beta_{comp}$ . Comme pour la méthode de référence externe, nous nous basons toujours sur un rapport entre deux intensités, mais cette fois-ci entre l'intensité du solvant pur et celle de la solution diluée, sachant que  $\beta_{sol}$  (hyperpolarisabilité du solvant) est connue. IL s'agit donc toujours d'une mesure relative. Dans la solution diluée, le signal HRS est généré à la fois par le solvant et par le composé dilué, et donc les deux contributions doivent être prises en compte. Dans ce cas l'intensité HRS s'exprime :

$$I_{HRS(dil)} = G (N_{sol} * \langle \beta_{sol}^2 \rangle + N_{comp} * \langle \beta_{comp}^2 \rangle) I_0^2 \quad (II-36)$$

Où  $N_i$  représente la concentration molaire de l'espèce  $i$ . Nous pouvons ensuite écrire le rapport entre cette intensité et l'intensité HRS du solvant pur, ce qui donne l'expression suivante :

$$\frac{I_{HRS(dil)}}{I_{HRS(sol)}} = 1 + N_{comp} * p \quad (II-37)$$

$$avec p = \frac{\langle \beta_{comp}^2 \rangle}{N_{sol} * \beta_{sol}^2}$$

Nous avons donc une évolution linéaire du rapport entre les intensités HRS en fonction de la concentration molaire du composé dilué. L'hyperpolarisabilité du composé est  $\beta_{comp}$  et est directement reliée à la pente  $p$  de cette courbe à travers la relation :

$$\beta_{comp} = \sqrt{p * N_{sol} * \langle \beta_{sol}^2 \rangle} \quad (II-38)$$

Pour l'eau par exemple, on a  $N_{eau} = 55.6 \text{ mol/L}$  et comme précisé précédemment  $\beta_{eau} = 0.87 * 10^{-31} \text{ esu}$ . La pente  $p$  peut être déterminée expérimentalement en mesurant l'intensité HRS de solutions diluées en fonction de la concentration en composé. En faisant le rapport de ces mesures avec une mesure de l'intensité HRS du solvant pur, on obtient une droite en fonction de la concentration dont la pente peut être extraite par un ajustement linéaire. Il reste ensuite à déterminer  $N_{sol}$  et  $\beta_{sol}$ . Ces derniers sont à priori des grandeurs connues, car on sélectionne un solvant dont l'hyperpolarisabilité a déjà été déterminée, généralement par référence externe. Ce genre d'expérience a déjà été réalisé sur des molécules ayant une forte réponse non-linéaire, telle que le DiA

(4-(4-dihexadécylaminostyryl)-N-méthylpyridinium iodide, voir Figure II-8). Cette molécule, qui est un chromophore, présente une structure plane avec deux cycles aromatiques favorisant la délocalisation d'électrons, ainsi qu'une structure « push-pull » pour donner et accepter des électrons, lui conférant ainsi ses excellentes propriétés non-linéaires.

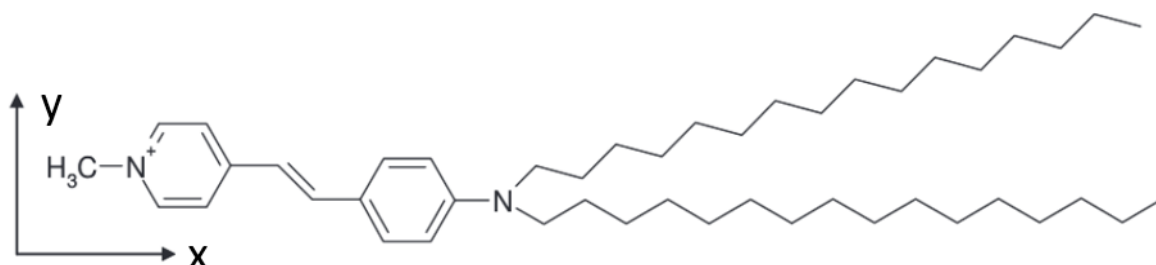


Figure II-8: Schéma de la formule développée simplifiée de la molécule de DiA

La Figure II-9 présente le résultat obtenu par G. Revillod pour du DiA dilué dans du méthanol [42]. A partir de la pente de cette courbe, ils ont pu déterminer une valeur de  $\beta_{\text{DiA}}$  de  $17600 * 10^{-31} \pm 53 \text{ esu}$  en utilisant comme référence  $\beta_{\text{meth}}$  de  $6.9 * 10^{-31} \text{ esu}$ , cette valeur ayant été obtenue par référence externe par rapport à l'eau. L'hyperpolarisabilité obtenue est bien plus élevée que celle de l'eau.

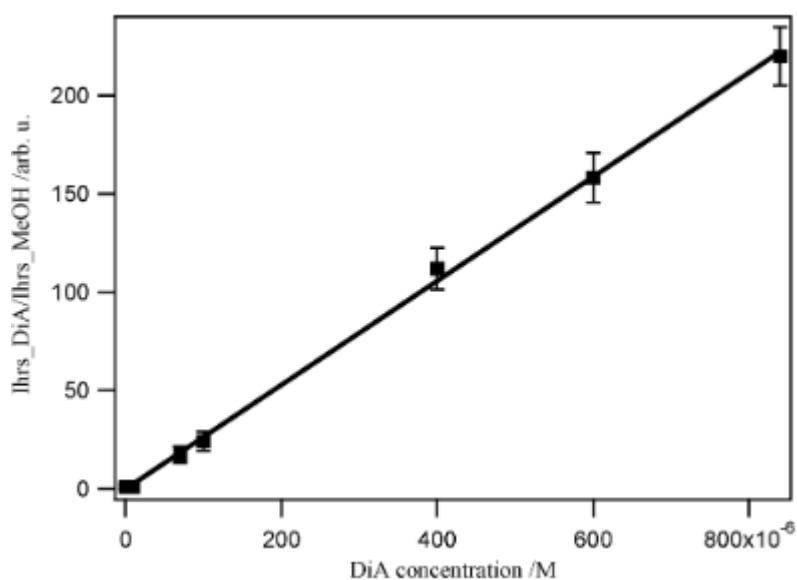


Figure II-9 : Intensité mesurée en HRS d'une solution de DiA dilué dans du méthanol en fonction de la concentration de DiA[42]

### 2.3 Mesures résolues en polarisation :

Comme indiqué précédemment, le montage HRS est équipé d'une lame  $\frac{1}{2}$  onde en entrée qui permet de contrôler la direction de polarisation de l'onde fondamentale (polarisation considérée comme rectiligne) et d'un analyseur en sortie qui permet de sélectionner la direction de polarisation de l'onde harmonique. Chacun de ces éléments est monté sur des platines de rotation motorisées permettant de contrôler précisément la polarisation du faisceau fondamental et du faisceau harmonique. Il est donc possible de réaliser des mesures résolues en polarisation tout comme pour l'expérience SHG de surface. Le protocole est d'ailleurs très similaire pour les deux montages.

La Figure II-10 présente le fonctionnement du montage pour une mesure HRS résolue en polarisation. Le faisceau fondamental se propage selon l'axe  $z$  et la direction de polarisation de l'onde fondamentale est définie par l'angle  $\gamma$ . Le signal HRS est récolté à  $90^\circ$ , soit selon l'axe  $y$ . On commence par fixer l'analyseur de sorte à sélectionner soit uniquement la polarisation verticale, définie comme la polarisation selon l'axe  $x$ , soit uniquement la polarisation horizontale, qui elle est définie selon l'axe  $z$ . Chacune de ces deux positions donne une mesure différente, on nommera courbe de polarisation V celle obtenue pour la position verticale et courbe de polarisation H celle pour la position horizontale.

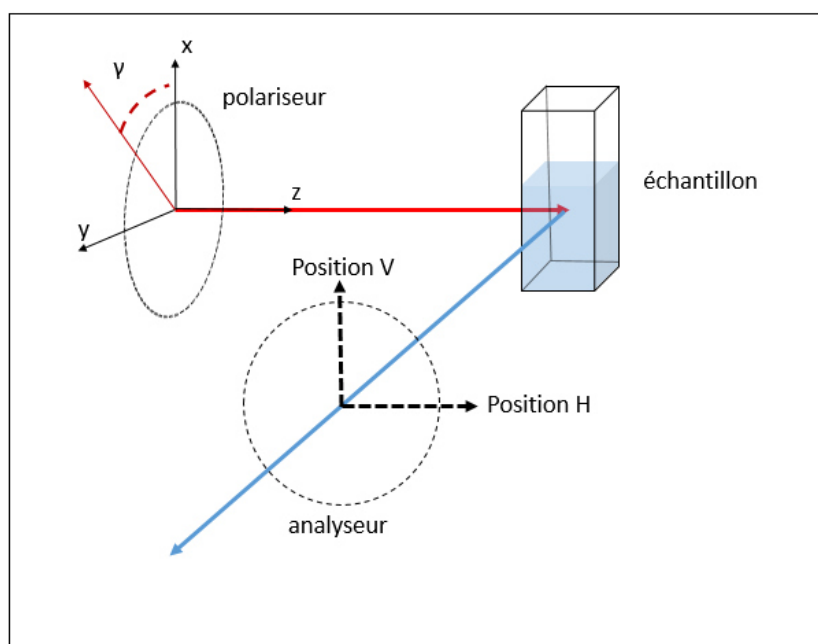


Figure II-10 : schéma du principe des mesures en polarisation

Une fois l'analyseur fixé, on fait varier  $\gamma$  de 0 à  $360^\circ$ . A chaque pas, on mesure le spectre HRS de notre échantillon pour cet angle (avec un temps d'acquisition prédéterminé) et on en extrait l'intensité du pic par le même processus que celui utilisé pour les spectres de SHG de surface. On obtient ainsi une figure de l'intensité HRS en fonction de l'angle de polarisation incident, où chaque point représente une intensité moyenne extraite à partir d'un certain nombre de spectres mesurés individuellement. La

Figure II-11 présente un exemple de courbes de polarisation V et H obtenues pour l'eau pure. On constate que la courbe de polarisation V, symbolisée par les points rouges sur la figure, est composée de deux lobes symétriques tandis que la courbe de polarisation H (triangles bleus sur la figure) garde une valeur constante et inférieure au minimum de la courbe de polarisation V, quel que soit l'angle de polarisation incident.

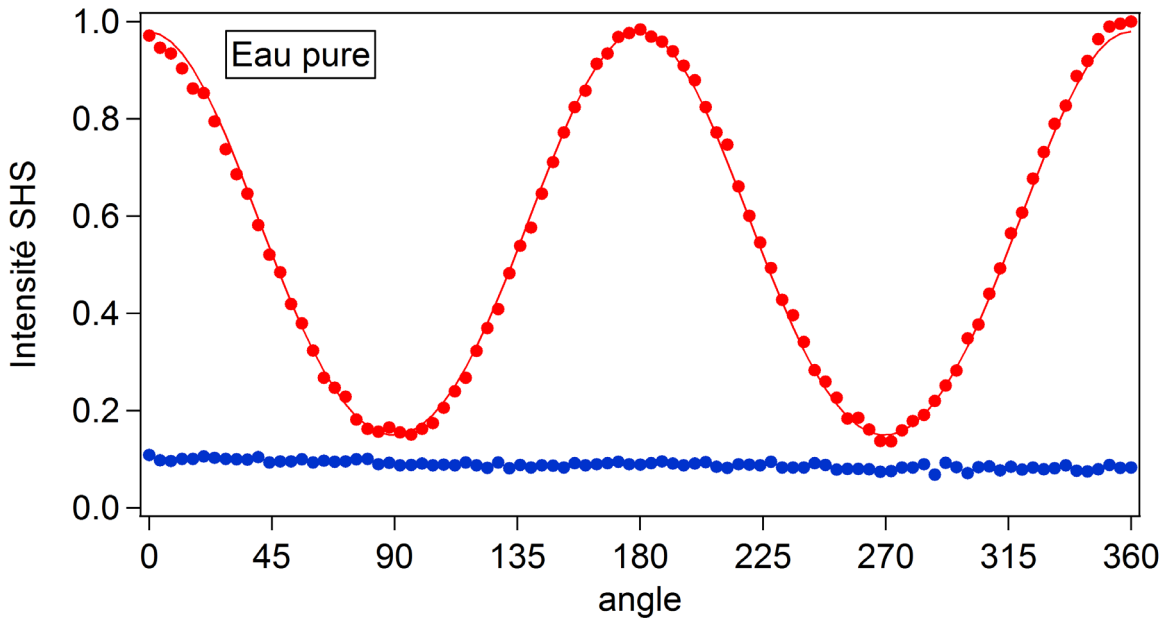


Figure II-11 : Polarisation V (points rouge) et H (triangles bleu) de l'eau, en trait plein sont les courbes d'ajustements de chaque polarisation.

### 3. Interprétation théorique des mesures

Les mesures en polarisation permettent d'apporter des informations sur la symétrie à l'échelle moléculaire. Dans cette partie nous développerons brièvement les éléments théoriques permettant d'obtenir ces informations.

En HRS, pour interpréter notre signal harmonique, nous nous plaçons dans le référentiel du laboratoire, puisque c'est dans celui-ci que nous le détectons (cf Figure II-12). Nous ferons dans une deuxième étape le lien avec le référentiel moléculaire.

Commençons par exprimer la polarisation non-linéaire dans le référentiel du laboratoire, d'après l'équation (II-10) nous avons :

$$p^{(2)}(r) = \vec{\beta}_L : \vec{E}\vec{E} \quad (\text{II-39})$$

Où  $\vec{\beta}_L$  est appelé le tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel du laboratoire.

Ce tenseur décrit la réponse au second ordre du dipôle renvoyée par l'échantillon. Cependant cette grandeur ne révèle rien de la symétrie de la molécule. Pour cela, nous devons d'abord introduire le tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire  $\vec{\beta}_m$  qui correspond à la réponse de la molécule dans son propre référentiel.

Pour cette partie, nous supposons que les molécules du composé étudié n'ont aucune interaction entre elles et donc que leur orientation est aléatoire au cours du temps. Dans ce cas, pour chaque molécule,  $\vec{\beta}_L$  est égale à la valeur moyenne de  $\vec{\beta}_m$  selon toutes les orientations possibles. On exprime ainsi le passage de l'un à l'autre par l'équation suivante du changement de référentiel :

$$\vec{\beta}_L = \langle T \rangle \vec{\beta}_m \quad (\text{II-40})$$

Où  $\langle T \rangle$  est la matrice de rotation qui s'écrit :

$$T(\Theta, \phi, \psi) = \begin{pmatrix} -\sin\Psi\cos\Theta\sin\Phi + \cos\Psi\cos\Phi & \cos\Psi\cos\Theta\sin\Phi + \sin\Psi\cos\Phi & \sin\Theta\sin\phi \\ -\sin\Psi\cos\Theta\cos\Phi - \cos\Psi\sin\Phi & \cos\Psi\cos\Theta\cos\Phi + \sin\Psi\sin\Phi & \sin\Theta\cos\phi \\ \sin\Psi\sin\Theta & -\cos\Psi\sin\Theta & \cos\Theta \end{pmatrix} \quad (\text{II-41})$$

Où  $(\Theta, \phi, \psi)$  sont les angles d'Euler représentés sur la Figure II-12. Ils permettent la transition entre le repère macroscopique du laboratoire (X,Y,Z) et celui microscopique de la molécule (x,y,z).

$\vec{\beta}_m$  étant directement dépendant de la symétrie de la molécule, on peut par ce calcul remonter à la symétrie de la molécule.

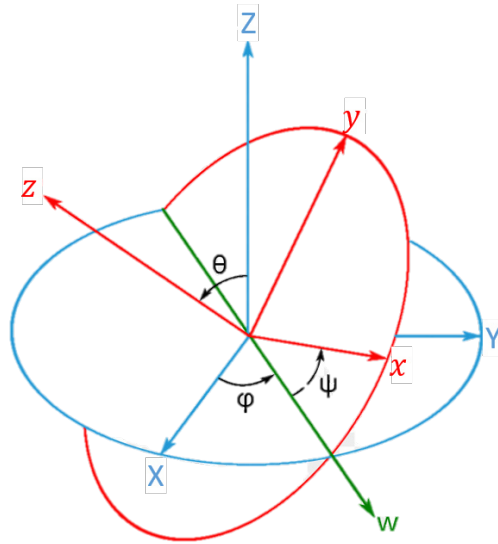


Figure II-12 : Schéma du changement de repère entre le repère du laboratoire (X,Y,Z) et le repère de la molécule (x,y,z) avec les angles d'Euler

### 3.1 Expression de l'intensité HRS en fonction de la polarisation

En première approximation, on considère l'excitation fondamentale comme une onde plane monochromatique se propageant sur l'axe z et dont l'angle de polarisation est  $\gamma$  comme indiqué dans la Figure II-10. Le champ électrique fondamental peut donc s'écrire dans le référentiel du laboratoire  $R^L$  :

$$\vec{E}(r, \omega) = E_0(\cos(\gamma) \vec{e}_x + \sin(\gamma) \vec{e}_y) * e^{-i(kz - \omega t)} \quad (\text{II-42})$$

A partir de cette expression et de l'équation (II-33), on peut obtenir l'intensité HRS en fonction des éléments du tenseur  $\beta^L$ . Le résultat sera différent selon que l'on est dans la configuration V ou H. Pour la V, la relation est la suivante :

$$\begin{aligned} I_{HRS}^V = G N I_0^2 & (\langle |\beta_{L,XXX}|^2 \rangle \cos^4 \gamma \\ & + \langle 4 |\beta_{L,XXY}|^2 + 2 \beta_{L,XXX} \beta_{L,XXY} \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \\ & + \langle |\beta_{L,XXY}|^2 \rangle \sin^4 \gamma ) \end{aligned} \quad (\text{II-43})$$

Pour la configuration H, on obtient par la même méthode une expression similaire :



$$\begin{aligned}
I_{HRS}^H &= G N I_0^2 (\langle |\beta_{L,ZXX}|^2 \rangle \cos^4 \gamma \\
&\quad + \langle 4 |\beta_{L,ZXY}|^2 + 2 \beta_{L,ZXX} \beta_{L,ZYY} \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \\
&\quad + \langle |\beta_{L,ZYY}|^2 \rangle \sin^4 \gamma )
\end{aligned} \tag{II-44}$$

Ces deux équations ont une forme similaire et on peut donc définir une expression rassemblant les deux et permettant de décrire l'intensité HRS globale en fonction de  $\gamma$  :

$$I_{HRS}^\Gamma = a^\Gamma \cos^4 \gamma + b^\Gamma \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + c^\Gamma \sin^4 \gamma \tag{II-45}$$

Avec  $\Gamma$  la configuration de polarisation V ou H. Les coefficients ( $a^\Gamma$ ,  $b^\Gamma$ ,  $c^\Gamma$ ) dépendent des éléments du tenseur  $\beta^l$  et peuvent être identifiés pour chacune des configurations.

On a alors :

$$\begin{aligned}
a^V &= G N I_0^2 \langle |\beta_{L,XXX}|^2 \rangle \\
b^V &= G N I_0^2 \langle 4 |\beta_{L,XXY}|^2 + 2 \beta_{L,XXX} \beta_{L,XYX} \rangle \\
c^V &= G N I_0^2 \langle |\beta_{L,XYX}|^2 \rangle \\
a^H &= G N I_0^2 \langle |\beta_{L,ZXX}|^2 \rangle \\
b^H &= G N I_0^2 \langle 4 |\beta_{L,ZXY}|^2 + 2 \beta_{L,ZXX} \beta_{L,ZYY} \rangle \\
c^H &= G N I_0^2 \langle |\beta_{L,ZYY}|^2 \rangle
\end{aligned} \tag{II-46}$$

L'intensité HRS polarisée selon la direction V ou H ne dépend donc que de ces trois coefficients ( $a^\Gamma$ ,  $b^\Gamma$ ,  $c^\Gamma$ ). Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique et pour une émission incohérente, il existe de plus des relations particulières entre ces trois coefficients, dont le détail de la détermination ont été abordé dans des thèses précédentes [50]. Ces relations sont obtenues en considérant les symétries entre le champ incident et le champ harmonique dans le cas où on récupère ce dernier à  $90^\circ$  comme avec notre montage. Tout d'abord, on peut exprimer  $(I_{HRS}^V)_{45}$  qui correspond au cas de l'équation (II-45) où  $\Gamma=0^\circ$  (c'est-à-dire en position V) et  $\gamma=45^\circ$ , et obtenir ainsi la relation :

$$(I_{HRS}^V)_{45} = \frac{1}{4}a^v + \frac{1}{4}b^v + \frac{1}{4}c^v \quad (II-47)$$

Or, dans le cas d'une émission incohérente,  $(I_{HRS}^V)_{45}$  peut aussi s'écrire tel que :

$$2(I_{HRS}^V)_{45} = (I_{HRS}^V)_0 + (I_{HRS}^V)_{90} \quad (II-48)$$

Où  $(I_{HRS}^V)_0$  et  $(I_{HRS}^V)_{90}$  sont les intensités HRS en position V dans le cas où  $\gamma=0^\circ$  et  $\gamma=90^\circ$ . En remplaçant ces deux grandeurs par l'équation (II-45), on obtient finalement la première relation qui nous intéresse :

$$a^V + c^V = \frac{1}{2}(a^V + b^V + c^V) \text{ soit } a^V + c^V = b^V \quad (II-49)$$

Un raisonnement équivalent peut être fait pour le cas de la polarisation H, donnant une relation identique :

$$a^H + c^H = b^H \quad (II-50)$$

Mais on peut également obtenir une deuxième relation. En effet, quel que soit la valeur de  $\gamma$ , la contribution selon H ne change pas, ce qui se traduit par la relation suivante :

$$(I_{HRS}^H)_{45} = (I_{HRS}^H)_0 = (I_{HRS}^H)_{90} \quad (II-51)$$

En combinant avec l'équation (II-50), on obtient :

$$2a^H = 2c^H = b^H \quad (II-52)$$

Enfin, la symétrie du system lorsqu'on récolte le signal à  $90^\circ$  fait qu'il y a une équivalence entre le cas où  $\Gamma=90^\circ$  et  $\gamma=0^\circ$  et où  $\Gamma=0^\circ$  et  $\gamma=90^\circ$ , ce qui nous donne une troisième et dernière relation :

$$c^V = a^H \quad (II-53)$$

Alors nous avons en résumé 3 relations suivantes entre les coefficients :

$$a^V + c^V = b^V \quad (II-54)$$

$$2a^H = 2c^H = b^H$$

$$c^V = a^H$$

Avec ces relations, on peut réécrire l'intensité  $I_{HRS}^\Gamma$  pour les configurations V et H sous une forme simplifiée avec seulement deux coefficients indépendants :

$$\begin{aligned} I_{HRS}^V &= a^V \cos^2 \gamma + c^V \sin^2 \gamma \\ I_{HRS}^H &= c^V \end{aligned} \quad (II-55)$$

On peut noter que, dans ce cas, la valeur de la courbe de polarisation H est constante quel que soit  $\gamma$  et est égale au minimum de la courbe de polarisation P. A partir de ces différents paramètres, nous allons maintenant introduire le rapport de dépolarisation.

### 3.2 Rapport de dépolarisation

On définit le rapport de dépolarisation D comme le rapport de  $c^V$  sur  $a^V$ . D'après les équations (II-46), cela revient à faire le rapport de deux éléments du tenseur  $\beta^L$ :

$$D = \frac{c^V}{a^V} = \frac{\langle |\beta_{L,XYX}|^2 \rangle}{\langle |\beta_{L,XXX}|^2 \rangle} \quad (II-56)$$

Ces deux éléments macroscopiques peuvent être exprimés comme une somme d'éléments du tenseur microscopique, selon les équations suivantes [51]:

$$\begin{aligned} \langle |\beta_{L,XXX}|^2 \rangle &= \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ijj} \beta_{ikk} \\ &\quad + \frac{12}{35} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ikj}^2 \end{aligned} \quad (II-57)$$

$$\begin{aligned} \langle |\beta_{L,XYX}|^2 \rangle &= \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} - \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ijj} \beta_{ikk} \\ &\quad - \frac{8}{35} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ikj}^2 \end{aligned} \quad (II-58)$$

En fonction de la symétrie de la molécule étudiée, le nombre d'éléments  $\beta_{ijk}$  indépendants peut être réduit. Nous nous limiterons au cas d'une molécule plane dont la symétrie est associée à une symétrie

$C_{2v}$ , comme c'est le cas de la molécule de DiA représentée sur la Figure II-8. Alors seuls les éléments  $\beta_{xxx}$  et  $\beta_{xyy}$  sont non-nuls et indépendants, réduisant les expressions précédentes aux formes suivantes :

$$\langle |\beta_{L,XXX}|^2 \rangle = \frac{1}{7} \beta_{xxx}^2 + \frac{6}{35} \beta_{xxx} \beta_{xyy} + \frac{9}{35} \beta_{xyy}^2 \quad (\text{II-59})$$

$$\langle |\beta_{L,XYX}|^2 \rangle = \frac{1}{35} \beta_{xxx}^2 + \frac{2}{105} \beta_{xxx} \beta_{xyy} + \frac{11}{105} \beta_{xyy}^2 \quad (\text{II-60})$$

Le rapport de dépolarisation  $D$  de l'équation (II-56) peut donc s'exprimer exclusivement en fonction du paramètre moléculaire  $u = \beta_{xyy}/\beta_{xxx}$  selon l'équation (II-61).

$$D(u) = \frac{3 - 2u + 11u^2}{15 + 18u + 27u^2} \quad (\text{II-61})$$

La détermination de ce paramètre nous permet de connaître de quel axe de la molécule provient majoritairement le rayonnement harmonique. En effet, si la valeur de  $u$  est grande, alors cela signifie que c'est selon son axe  $y$  que se produit le signal harmonique. Inversement si  $u$  est proche de 0, alors c'est l'axe  $x$  qui est majoritaire. La Figure II-13 présente l'évolution de  $D$  en fonction de  $u$  selon l'équation (II-61)

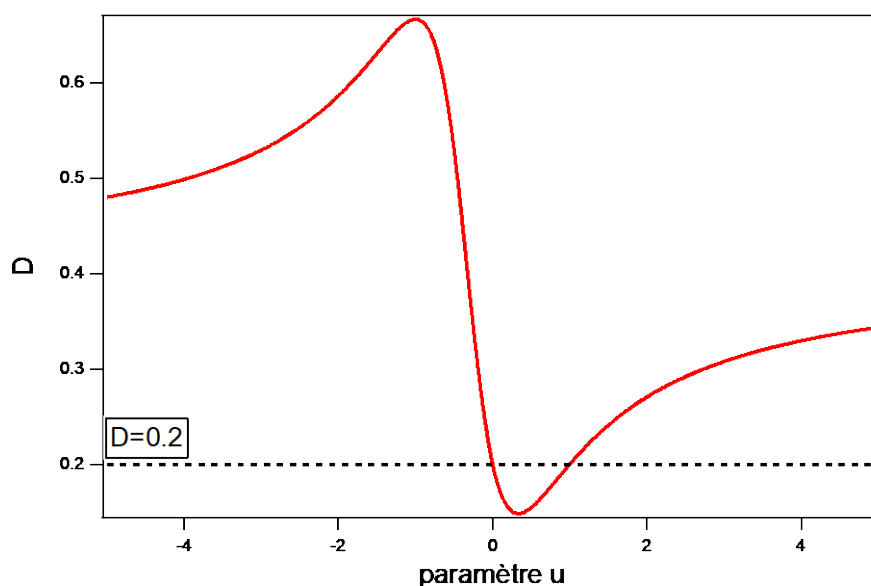


Figure II-13 : Rapport de dépolarisation  $D$  en fonction du paramètre  $u$ . La ligne noire pointillée correspond à  $D=0.2$ , la valeur obtenue pour le DiA.

En guise d'exemple, nous nous intéresserons une fois de plus à la molécule de DiA diluée dans une solution de méthanol. Tout comme nous l'avons fait pour l'eau, les courbes de polarisation V et H sont enregistrées et présentées sur la Figure II-14. L'ajustement des courbes est fait en utilisant la formule (II-45).

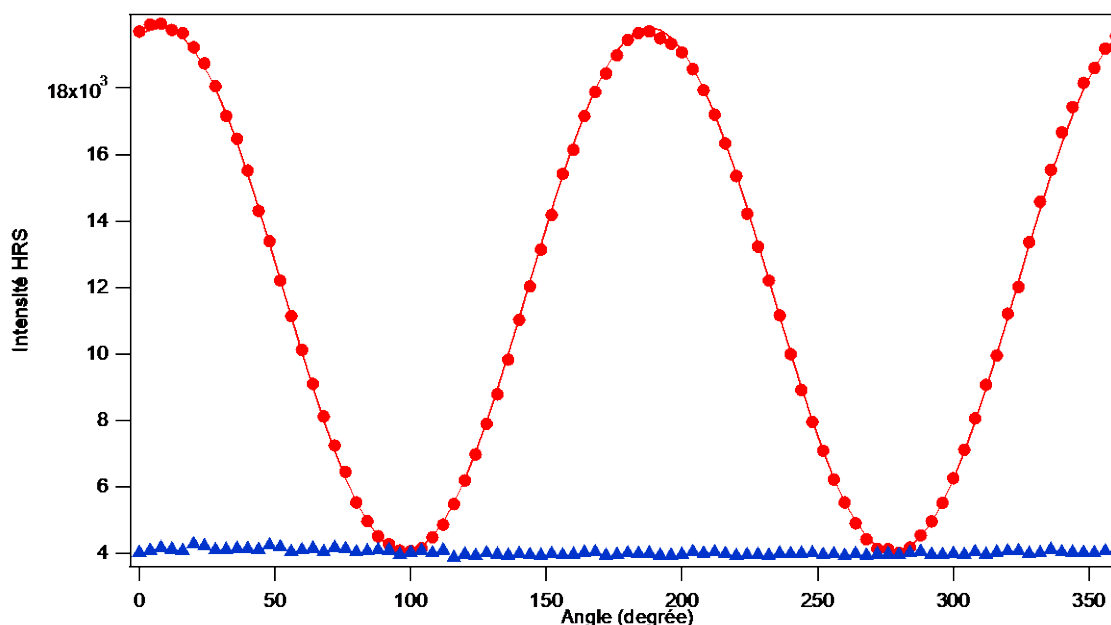


Figure II-14: Polarisation V (cercles rouges) et H (triangles bleus) d'une solution de DiA dans du méthanol. En trait plein sont présentées les courbes d'ajustement de chaque polarisation.

Cet ajustement permet d'obtenir comme valeurs pour les coefficients :  $a^V = 19625 \pm 20$  et  $c^V = 4020 \pm 20$ . Cela nous donne un rapport de dépolarisation D de  $0.20 \pm 0.06$ . Si on se rapporte à la Figure II-13, cela correspond au cas où  $u=0$  ou  $u=1$ . Dans le premier cas,  $\beta_{xyy} = 0$  et seule la contribution  $\beta_{xxx}$  existe, le processus physique se fait donc exclusivement selon l'axe x. A l'inverse, dans le second cas où  $\beta_{xyy} = \beta_{xxx}$ , alors les deux contributions ont un poids identique. Ces deux possibilités ne sont a priori pas distinguables en soit. Cependant, le DiA est une molécule connue qui a une structure plane allongée selon l'axe x, qui est également l'axe du dipôle de la molécule (Figure II-8). Il est donc bien plus probable physiquement que l'excitation et le rayonnement non-linéaire se fasse en majorité selon cet axe sans contribution de l'axe y. C'est donc le premier cas où  $u=0$  que nous choisissons de retenir ici pour le DiA. On remarque également sur la Figure II-14 qu'on vérifie dans ce cas l'égalité  $c^V = a^H$ . Nous sommes donc bien dans le cas d'une émission incohérente, où chaque molécule de DiA est une source indépendante.

Cependant, si nous comparons les résultats du DiA avec ceux obtenue avec l'eau sur la Figure II-11, alors on réalise les limites du modèle que nous avons présenté. En effet, si les polarisations V et H de l'eau ont les mêmes formes que celles du DiA, on remarque que le minimum de la V de l'eau est supérieur à la polarisation H. L'hypothèse selon laquelle chaque molécule est orientée

indépendamment des autres n'est donc plus valide. Dans ce cas la théorie développée plus tôt ne peut plus être utilisée et le rapport de dépolarisation  $D$  ne suffit pas pour décrire la réponse non-linéaire de l'échantillon.

Dans ce cas, il faut aller plus loin dans l'analyse des courbes de polarisation et dans la modélisation du système étudié.

Une autre manière de procéder est de réaliser une analyse par développement en série de Fourier de nos courbes de polarisation, en nous renseignant sur la corrélation en orientations des molécules dans le liquide. Nous présenterons ceci en détail dans la seconde moitié du chapitre suivant, lorsque nous appliquerons cette méthode d'analyse au cas concret des liquides ioniques purs que nous avons étudiés.

## **E. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons introduit les bases de l'optique non-linéaire, et plus particulièrement de la génération de second harmonique. Ce phénomène se caractérise par la polarisation du milieu par une source fondamentale et la génération d'un signal de fréquence double. La réponse du milieu est décrite par le tenseur de susceptibilité  $\chi$  lorsqu'on regarde une interface par SHG, et par l'hyperpolarisabilité  $\beta$  lorsqu'on sonde le volume d'un liquide avec l'HRS. Ces deux méthodes permettent une approche complémentaire de l'étude d'un liquide par optique non-linéaire, dont les éléments sont déterminés expérimentalement.

Dans les deux cas nous mesurons l'intensité du signal harmonique en fonction de la polarisation de l'onde incidente. On obtient ainsi des valeurs relatives des éléments de  $\chi$  et  $\beta$ , nous permettant ensuite d'en déduire le ratio de dépolarisation  $D$ . Au cours des chapitres suivants, nous verrons comment nous avons appliqué la SHG de surface et l'HRS sur des liquides ioniques, en volume et à différentes interfaces. Dans un premier temps, nous nous intéresserons uniquement à des liquides ioniques purs, avant d'étudier l'ajout du ligand BTP.

## **Bibliographie**

1. Armstrong G, Lasers and Nonlinear Optics, *Journal of the Electrochemical Society* (Vol 111, No 3, 1964)
2. Bloembergen N, Nonlinear optics, *Journal of the Optical Society of America* (Vol 54, No 4, p 566, 1964).
3. P.A. Franken et al., Generation of Optical Harmonics, (1961).
4. Boyd, R W Nonlinear Optics *Academic Press, San Diego*, (2003)
5. C.A. Dailey, B.J. Burke, and G.J. Simpson, The general failure of Kleinman symmetry in practical nonlinear optical applications, *Chemical Physics Letters* 390 (1–3) (2004) 8–13.
6. W. Zhang et al., Reconsideration of second-harmonic generation from isotropic liquid interface: Broken Kleinman symmetry of neat air/water interface from dipolar contribution, *The Journal of Chemical Physics* 123 (22) (2005) 224713.
7. G. Le Breton and L. Joly, Molecular modeling of aqueous electrolytes at interfaces: Effects of long-range dispersion forces and of ionic charge rescaling, *J. Chem. Phys.* 152 (24) (2020) 241102.
8. K.B. Eisenthal, Liquid Interfaces Probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Spectroscopy, *Chem. Rev.* 96 (4) (1996) 1343–1360.
9. R.M. Corn and D.A. Higgins, Optical second harmonic generation as a probe of surface chemistry, *Chem. Rev.* 94 (1) (1994) 107–125.
10. Y.R. Shen, Surface Second Harmonic Generation: A New Technique for Surface Studies, *Annu. Rev. Mater. Sci.* (1986) 20.
11. P.-F. Brevet, Surface Second Harmonic Generation, *PPUR presses polytechniques*, (1997).
12. P.A. Franken et al., Generation of Optical Harmonics, *Phys. Rev. Lett.* 7 (4) (1961) 118–119.
13. X. Zhao, S. Subrahmanyam, and K.B. Eisenthal, Determination of pKa at the air/water interface by second harmonic generation, *Chemical Physics Letters* 171 (5) (1990) 558–562.
14. L. Dalstein, K.-Y. Chiang, and Y.-C. Wen, Direct Quantification of Water Surface Charge by Phase-Sensitive Second Harmonic Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (17) (2019) 5200–5205.
15. P.-M. Gassin et al., Tracking Molecular Aggregates at a Liquid Interface by Nonlinear Correlation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 118 (2) (2014) 1135–1141.
16. K. Fujiwara, H. Monjushiro, and H. Watarai, Non-linear optical activity of porphyrin aggregate at the liquid/liquid interface, *Chemical Physics Letters* 394 (4–6) (2004) 349–353.
17. H. Watarai and K. Adachi, Measuring the optical chirality of molecular aggregates at liquid–liquid interfaces, *Anal Bioanal Chem* 395 (4) (2009) 1033–1046.
18. J.S. Salafsky and K.B. Eisenthal, Protein Adsorption at Interfaces Detected by Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. B* 104 (32) (2000) 7752–7755.
19. S. Ong, X. Zhao, and K.B. Eisenthal, Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface, *Chemical Physics Letters* 191 (3–4) (1992) 327–335.
20. C.T. Konek et al., Interfacial Acidities, Charge Densities, Potentials, and Energies of Carboxylic Acid-Functionalized Silica/Water Interfaces Determined by Second Harmonic Generation, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (38) (2004) 11754–11755.
21. P. Hamal et al., Molecular Adsorption and Transport at Liposome Surfaces Studied by Molecular Dynamics Simulations and Second Harmonic Generation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 123 (36) (2019) 7722–7730.
22. P.-M. Gassin et al., Surface Activity and Molecular Organization of Metallocarboranes at the Air–Water Interface Revealed by Nonlinear Optics, *Langmuir* 31 (8) (2015) 2297–2303.

23. G. Martin-Gassin et al., Compression Induced Chirality in Dense Molecular Films at the Air–Water Interface Probed by Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. C* 112 (33) (2008) 12958–12965.
24. A. Bruyère et al., Reversibility of the supramolecular chirality of bridged binaphthol derivatives at the air-water interface, *Opt. Mater. Express*, OME 4 (12) (2014) 2516–2524.
25. R.J. Tran, K.L. Sly, and J.C. Conboy, Applications of Surface Second Harmonic Generation in Biological Sensing, *Annual Review of Analytical Chemistry* 10 (1) (2017) 387–414.
26. A.G. Volkov, Liquid Interfaces In Chemical, Biological And Pharmaceutical Applications, *CRC Press*, (2001).
27. G. Martin-Gassin et al., Nitric acid extraction with monoamide and diamide monitored by second harmonic generation at the water/dodecane interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 413 (2012) 130–135.
28. Martin-Gassin, Gaëlle. 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. *Diss. Université Claude Bernard-Lyon I, thèse* (2007).
29. Victor Mizrahi and J E Sipe, “Phenomenological treatment of surface second-harmonic generation,” *J Opt Soc Am B* 5 (1988) 660-667
30. Bruyère, Aurélie. Génération de second harmonique sur des films moléculaires chiraux. *Diss. Université de Lyon*, (2016).
31. 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) 8254–8263.
32. W. Zhang et al., Reconsideration of second-harmonic generation from isotropic liquid interface: Broken Kleinman symmetry of neat air/water interface from dipolar contribution, *The Journal of Chemical Physics* 123 (22) (2005) 224713.
33. G. Matar et al., Reorientation of the helix of the tryptophan-rich gp41W peptide from HIV-1 at interfaces, *The Journal of Chemical Physics* 139 (22) (2013) 225105.
34. M.C. Goh et al., Absolute orientation of water molecules at the neat water surface, *J. Phys. Chem.* 92 (18) (1988) 5074–5075.
35. A.J. Fordyce et al., The temperature dependence of surface second-harmonic generation from the air-water interface, *Molecular Physics* 99 (8) (2001) 677–687.
36. P.-M. Gassin, Interfaces Liquides/Liquides Actives: Apport de l’Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie, *Thèse*, (2013) 200.
37. T.T. Pham et al., Analysis of the second harmonic generation signal from a liquid/air and liquid/liquid interface, *J. Chem. Phys.* 146 (14) (2017) 144701.
38. K. Clays and A. Persoons, Hyper-Rayleigh scattering in solution, *Phys. Rev. Lett.* 66 (23) (1991) 2980–2983.
39. J. Zyss and I. Ledoux, Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments, *Chem. Rev.* 94 (1) (1994) 77–105.
40. K. Clays et al., Nonlinear Optical Properties of Proteins Measured by Hyper-Rayleigh Scattering in Solution, *Science* 262 (5138) (1993) 1419–1422.
41. A. Srivastava and K.B. Eisenthal, Kinetics of molecular transport across a liposome bilayer, *Chemical Physics Letters* 292 (3) (1998) 345–351.
42. G. Revillod et al., Multipolar Contributions to the Second Harmonic Response from Mixed DiA–SDS Molecular Aggregates, *J. Phys. Chem. C* 112 (7) (2008) 2716–2723.
43. E.C. Hao et al., Hyper-Rayleigh scattering from silver nanoparticles, *The Journal of Chemical Physics* 117 (13) (2002) 5963–5966.
44. Y. El Harfouch et al., Hyper-Rayleigh Scattering from Gold Nanorods, *J. Phys. Chem. C* 118 (1) (2014) 609–616.
45. I. Russier-Antoine et al., Second Harmonic Scattering from Silver Nanocubes, *J. Phys. Chem. C* 122 (30) (2018) 17447–17455.
46. V. Rodriguez et al., Local Structure in Ionic Liquids Investigated by Hyper-Rayleigh Scattering, *J. Phys. Chem. B* 114 (46) (2010) 15057–15065.



47. G. Revillod et al., Orientation Correlation of Sulfosuccinate-based Room-Temperature Ionic Liquids Studied by Polarization-Resolved Hyper-Rayleigh Scattering, *J. Phys. Chem. B* 113 (46) (2009) 15322–15326.
48. P. Kaatz et al., Collision induced hyper-Rayleigh light scattering in CCl<sub>4</sub>, *Mol. Phys.* 88 (3) (1996) 683–691.
49. J. Duboisset and P.-F. Brevet, Salt-induced Long-to-Short Range Orientational Transition in Water, *Phys. Rev. Lett.* 120 (26) (2018) 263001.
50. J. Duboisset, Génération de second harmonique de biomolécules : des acides aminés aux protéines, *These de doctorat, Lyon 1* (2009).
51. Brasselet & Zyss, Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media, *JOSA B*, 15(1), (1998), 257-288.

# Chapitre III : Réponse de second harmonique en volume des liquides ioniques

## A. Introduction

La large gamme des propriétés des liquides ioniques est pour une grande part liée à la grande variété des interactions qui entrent en jeu entre leurs composants. On peut en effet retrouver des interactions Coulombiennes,  $\pi$ - $\pi$ , Van Der Waals ou encore des liaisons hydrogène [1]. Cette richesse donne naissance à une structuration particulière, allant de l'échelle locale à l'échelle mésoscopique [2–9]. Au niveau local, la structuration est dominée par les interactions Coulombiennes et Van Der Waals entre les anions et les cations. Ces derniers peuvent par exemple former des paires d'ions, voire des structures faites de multiples paires [10–12]. La structuration se fait aussi à une échelle de l'ordre de plusieurs nanomètres. C'est le cas pour les liquides ioniques à base d'imidazolium, dont la structure est due à un effet de ségrégation des chaînes alkyles d'un côté et des têtes chargées de l'autre. Les molécules se regroupent ainsi en domaines apolaires et polaires. Ces hétérogénéités ont été observées expérimentalement par diffusion Small and Wide Angle X-ray Spectroscopy (SWAXS) [13–18] et diffusion de neutrons [19–22].

Dans cette thèse, comme précisé dans le Chapitre 1, les liquides ioniques étudiés sont ceux de la famille des 1-alkyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imides, ou  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , avec  $n$  le nombre d'atomes de carbone composant la chaîne alkyle. Pour ces systèmes, il a été observé par SWAXS que la taille des domaines polaires et apolaires les composant variait linéairement entre  $n=6$  et  $n=12$  [14]. Cependant cette technique se limite aux longueurs de chaîne  $n>4$ . Pour les chaînes plus courtes, le pic de diffraction caractérisant la structuration nanométrique est trop faible pour être mesuré.

D'autres techniques de spectroscopie optique telles que l'OHD-RIKES (optical heterodyne-detected Raman-induced Kerr-effect), la diffusion Raman ou la spectroscopie terahertz) ont été utilisées pour sonder la nanostructuration de ces liquides mais aussi pour étudier leur dynamique [23–29]. Elles confirment l'existence d'une structuration locale tout en insistant sur le rôle des interactions cation-anion. En plus des études expérimentales, de nombreux travaux de simulation en dynamique moléculaire ont permis de proposer des modèles de l'évolution de la structure en fonction de la longueur de chaîne [2,3,5,17,20,30–34]. Ces études prédisent une transition entre une structure dite globulaire, vers un régime de percolation à partir de  $n=4$ , appelé structure « éponge » où les chaînes

alkyles sont connectées entre elles. Cette transition n'a cependant pas été directement observée expérimentalement.

Finalement, la structuration des liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  se fait à plusieurs échelles : au niveau local (paires d'ions) et au niveau nanométrique. L'objectif de ce chapitre est de sonder cette structuration particulière en utilisant la technique optique de SHS. On commencera par caractériser la réponse non-linéaire en fonction de la longueur de chaîne  $n$ , avant de déterminer l'origine de cette réponse. On regardera ensuite l'effet qu'induit un mélange entre deux liquides ioniques sur la réponse. Nous finirons par étudier l'influence que peut avoir l'eau sur la structuration d'un liquide ionique.

## **B. Diffusion de second harmonique de liquides ioniques purs**

Dans cette partie, nous allons décrire les mesures faites par SHS sur les liquides ioniques purs. Comme indiqué précédemment, nous nous sommes intéressés aux composés formés d'un anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide et d'un cation fait d'un méthylimidazolium avec une chaîne alkyle. On le note  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  où  $n$  est le nombre de carbones de la chaîne. Dans notre cas, nous nous sommes limités à  $n=2, 4, 6, 8$  et  $10$ , ainsi que  $n=6$  et  $n=12$  pour certaines analyses. Ils ont tous été achetés à Solvionic avec une pureté affichée de 99.5%.

### 1. Mesure de l'intensité SHS

Sur la Figure III-1, les spectres SHS des composés  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  pour un  $n$  égale à 2, 4, 8 et 10 sont présentés. Toutes les mesures ont été réalisées à une puissance du laser de 500 mW, une longueur d'onde incidente de 800 nm et pour un temps d'acquisition de 20 secondes. Les points représentent les valeurs mesurées et les lignes pleines l'ajustement par une fonction sommant une gaussienne et un polynôme de second ordre, comme expliqué dans le chapitre II. Pour chaque échantillon, le pic à 400 nm correspondant au signal SHS est nettement visible. Cependant on observe également la présence d'un fond plus ou moins important selon l'échantillon. Pour  $[C_2\text{mim}]$ ,  $[C_4\text{mim}]$  et  $[C_{10}\text{mim}]$ , ce fond reste assez faible par rapport au signal. En revanche pour le  $[C_8\text{mim}]$ , ce signal parasite est bien plus important, rendant le pic SHS plus difficile à distinguer.

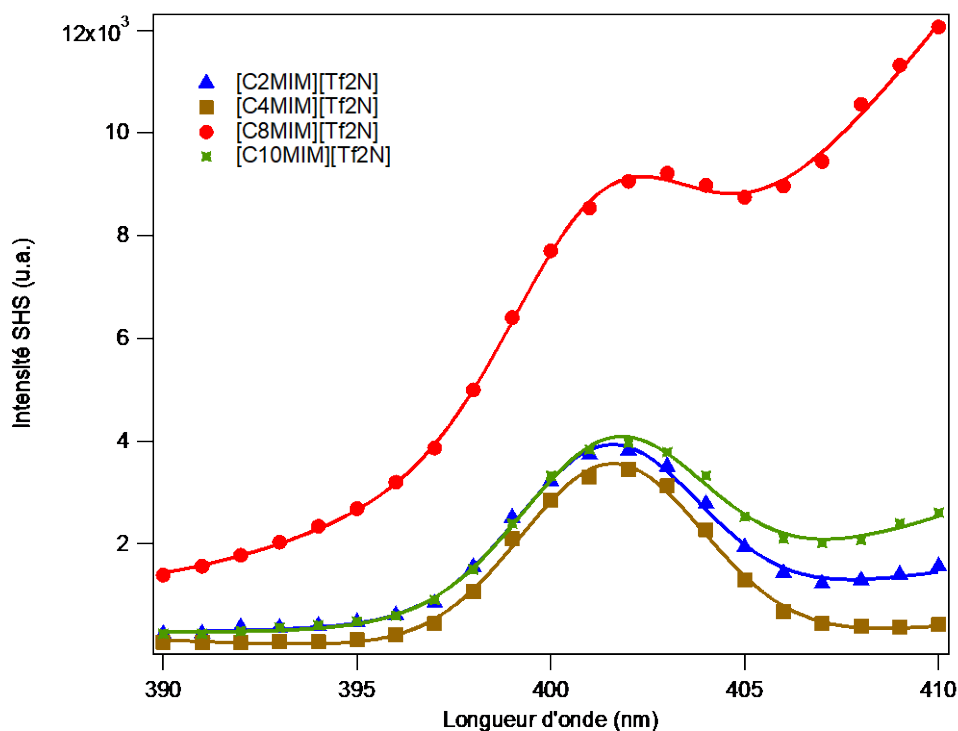


Figure III-1: spectres SHS des liquides ioniques [C2mim], [C4mim], [C8mim] et [C10mim]

Il est possible que l'origine d'un tel fond se trouve dans la pureté des échantillons. En effet, la présence d'impuretés génère de la fluorescence sur une large bande spectrale susceptible de recouvrir le signal qui nous intéresse. La nature de ces impuretés pourrait générer une fluorescence plus intense. A priori, ces impuretés proviennent de la synthèse des produits, puisqu'une pureté de 100% n'est jamais atteignable. Dans notre cas, tous nos liquides ioniques ont été achetés avec une pureté affichée de 99.5%, y compris le [C8mim], mais cela ne semble pas suffisant pour ce dernier. On peut observer un possible lien entre le taux d'impureté et l'intensité du fond de fluorescence en regardant les absorbances UV-visible de chacun des liquides ioniques, qui sont présentés sur la Figure III-2. On y observe que le [C8mim] a une absorbance plus importante entre 300 et 400 nm, ce qui signifie que cet échantillon est plus susceptible de produire de la photoluminescence. A l'inverse les autres liquides ioniques ont une absorbance faible dans cette gamme spectrale.

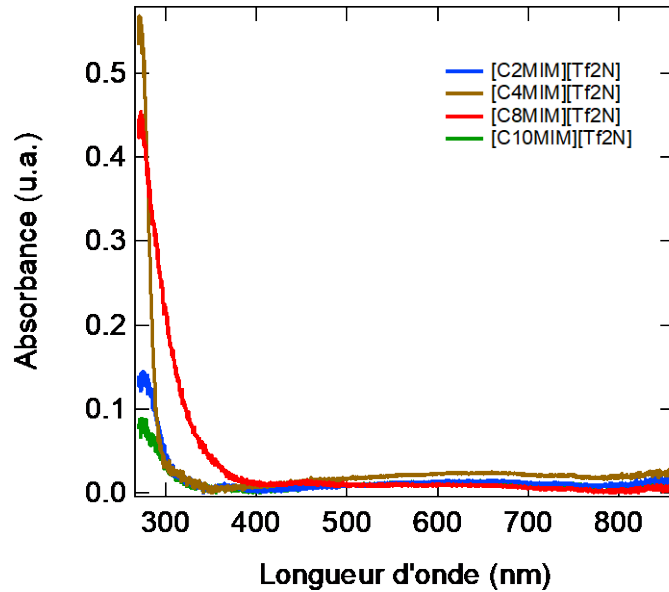


Figure III-2 : Spectres d'absorbance UV-visible du [C2mim], [C4mim], [C8mim] et [C10mim]

Afin de réduire au maximum l'influence des impuretés, nous avons demandé à Solvionic de nous produire un [C8mim][Tf2N] pur à 99.9% et nous l'avons comparé avec celui à 99.5%. Les spectres SHG des deux sont présentés sur la Figure III-3. Les deux spectres ont un temps d'acquisition identique de 20 secondes.

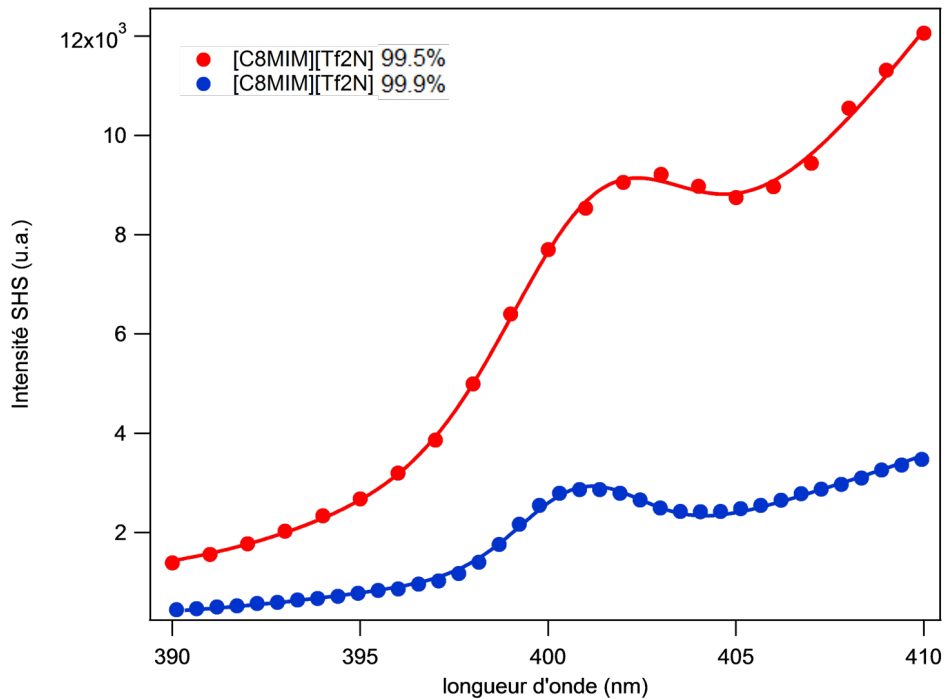


Figure III-3 : spectres SHS du [C8mim] en fonction de sa pureté. En bleu, la pureté est de 99.9%, en rouge elle est de 99.5%.

On constate une réduction nette du fond de fluorescence avec le liquide ionique à 99.9%, mais le fond reste à un niveau assez élevé, toujours au-delà de ce qu'on obtient pour les autres liquides ioniques à

99.5% sur la Figure III-1. Au vu de la réduction du fond observé sur la Figure III-3 de nos expériences, nous prendrons uniquement du  $[C_8mim][Tf_2N]$  pur à 99.9% pour la suite de nos mesures. A noter que sur la Figure III-3, seul le fond est modifié entre les deux échantillons. Le pic SHS lui-même reste de même intensité, mais la réduction du fond rend l'ajustement de la courbe plus précis.

Le fond de fluorescence est pris en compte dans l'ajustement des courbes par un polynôme du second degré, comme démontré dans le chapitre II. Cependant cet ajustement perd en précision pour un fond trop important. Le fond peut même masquer complètement le signal. Il est donc évidemment préférable d'avoir des liquides ioniques d'une pureté plus importante afin de réduire ce problème autant que possible

## 2. Mesure en puissance

Nous avons mesuré l'intensité SHS du  $[C_8mim][Tf_2N]$  en fonction de la puissance du laser, que nous avons fait varier de 200 à 1000 mW par pas de 100 mW. On rappelle que l'intensité SHS doit évoluer quadratiquement par rapport à la puissance. Le résultat des mesures est tracé sur la Figure III-4, en échelle logarithmique.

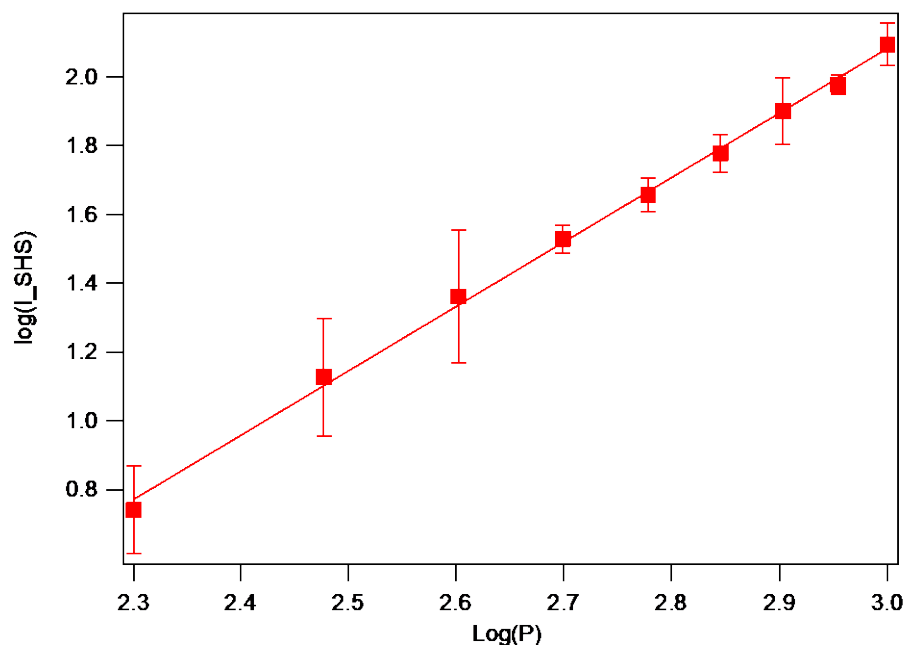


Figure III-4: Evolution du logarithme de l'intensité du signal SHS en fonction de la puissance du laser incident.

On obtient une droite avec une pente égale à  $1.94 \pm 0.05$ , soit très proche de 2, ce qui confirme l'évolution quadratique du signal SHS en fonction de la puissance. Si une déviation de ce comportement était observée alors cela signifierait que d'autres phénomènes en plus de la SHG

seraient détectés, comme par exemple des phénomènes d'optique non-linéaire d'ordres supérieurs. Ce n'est cependant pas le cas jusqu'à une puissance de 1000 mW. Dans la suite, nous fixons la puissance à 500 mW pour toutes nos mesures pour être certain d'éviter toute déviation.

### 3. Indice optique des liquides ioniques

A l'aide d'un réfractomètre, nous avons mesuré l'indice de réfraction pour les liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  avec  $n=2, 4, 6, 8, 10$  et  $12$ , à 7 longueurs d'onde différentes entre 400 et 700 nm, l'appareil ne permettant pas de faire des mesures pour des valeurs plus grandes. Ces mesures sont présentées par les points sur la Figure III-5. Nous avons ensuite ajusté chaque série de mesures par la loi de Cauchy décrite par l'équation (III-1) (lignes pleines sur la Figure III-5).

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (\text{III-1})$$

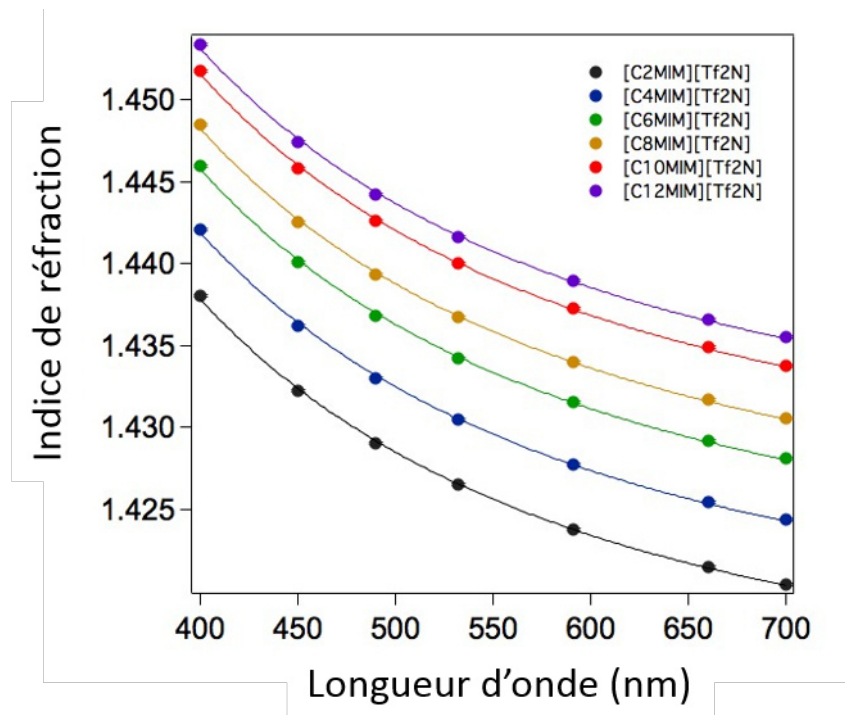


Figure III-5: Indice de réfraction des 6 liquides ioniques  $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et  $[C_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ .

A partir de ces valeurs, nous avons extrapolé la valeur de l'indice à 800 nm pour tous les liquides ioniques. On regroupe dans le Tableau III-1 les valeurs à 400 et 800nm.

Tableau III-1 : Indices optiques des liquides ioniques à 400 et 800nm.

	$n_{2\omega}$ (400 nm)	$n_{\omega}$ (800 nm)
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1.437	1.418
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1.441	1.422
[C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1.445	1.425
[C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1.448	1.428
[C <sub>10</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1.451	1.43
[C <sub>12</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1.453	1.433

Connaitre l'indice de réfraction à 400 nm et 800 nm est indispensable pour le calcul des coefficients a, b et c permettant l'ajustement des courbes de polarisation, comme expliqué dans le chapitre II.

#### 4. Détermination de l'hyperpolarisabilité des liquides ioniques purs

Nous allons ici appliquer la méthode par référence externe pour déterminer l'hyperpolarisabilité des liquides ioniques en utilisant l'eau ultra-pure comme référence (cf chapitre II). Dans un premier temps, nous avons mesuré dans les mêmes conditions expérimentales le spectre SHS pour l'eau pure et pour les 5 liquides ioniques. Le temps d'acquisition était ainsi fixé à 20 secondes pour toutes les mesures. La Figure III-6 présente en guise d'exemple le spectre du [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] en rouge et celui de l'eau en bleu.

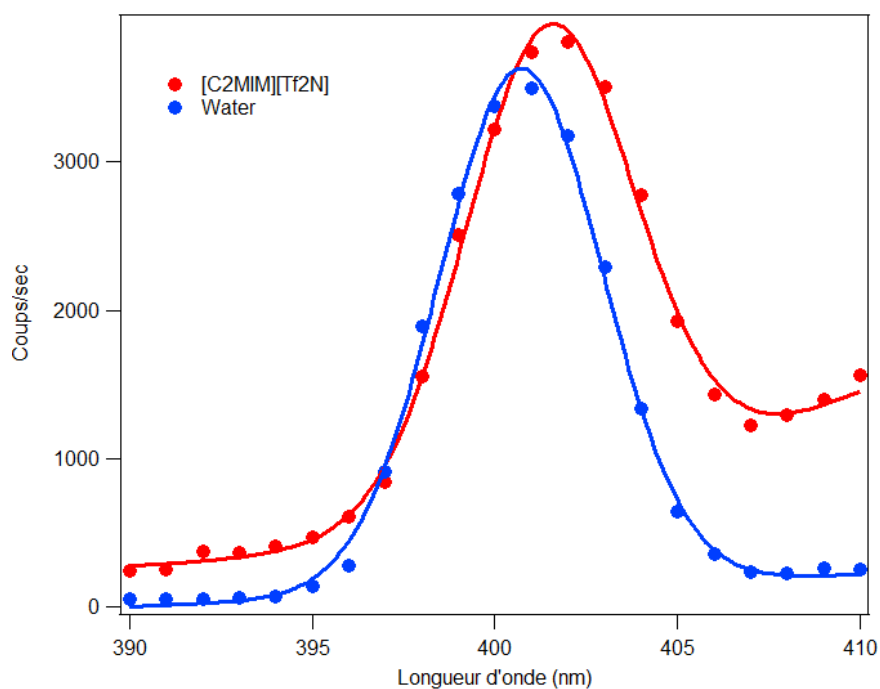


Figure III-6: Comparaison des spectres SHS du [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et de l'eau pour le calcul de l'hyperpolarisabilité par référence externe.



Sur cette figure, on retrouve bien un pic gaussien pour les deux échantillons, cependant on observe un décalage entre la position des deux pics. Cette différence n'est pas un décalage de la longueur d'onde du signal harmonique, car le laser incident est réglé de manière identique à 800 nm pour les deux. La différence provient de l'écart entre l'indice optique de l'eau et celui du liquide ionique, qui fait que la propagation du faisceau fondamental et celle de l'harmonique ne seront pas la même dans les deux liquides. Il y a ainsi un léger décalage de la position de focalisation du faisceau incident, qui entraîne un décalage du faisceau harmonique sur la fente d'entrée du spectromètre. Le décalage observé sur la Figure III-6 est donc spatial et non spectral. On l'estime de l'ordre du millimètre, et pour ne pas perdre le signal harmonique, les fentes du spectromètre ont été assez largement ouvertes (de l'ordre du millimètre également).

L'intensité du pic SHS pour l'eau et les liquides ioniques est extraite grâce à l'ajustement des spectres. La valeur de l'hyperpolarisabilité de l'eau que nous avons utilisée est celle obtenue par J. Duboisset dans notre équipe :  $\beta_{eau} = 8.7 * 10^{-32}$  esu. A partir des intensités extraites, il est possible d'en déduire l'hyperpolarisabilité de chacun des liquides ioniques en fonction de la longueur de chaîne du cation, présentés dans le Tableau III-2.

Nos mesures sont en accord avec les valeurs de la littérature pour le [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et le [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] [12]. On peut constater que l'hyperpolarisabilité augmente légèrement au fur et à mesure que la longueur de la chaîne alkyle augmente. Néanmoins, cette évolution reste trop faible pour conclure avec certitude sur l'influence de la longueur de chaîne.

Tableau III-2 : Hyperpolarisabilités mesurées par référence externe pour les liquides ioniques. Les valeurs de la littérature proviennent de l'étude de Rodriguez et al. [12]

	$\beta$ mesuré ( $\times 10^{-31}$ esu)	$\beta$ littérature ( $\times 10^{-31}$ esu)
[C <sub>2</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	3.14 ( $\pm$ 0.2)	3.11
[C <sub>4</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	3.50 ( $\pm$ 0.2)	3.27
[C <sub>6</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	3.24 ( $\pm$ 0.2)	X
[C <sub>8</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	3.81 ( $\pm$ 0.2)	X
[C <sub>10</sub> MIM][Tf <sub>2</sub> N]	3.81 ( $\pm$ 0.2)	X

C'est théoriquement le cycle aromatique du cation qui devrait produire le signal SHS, car c'est là que sont situés les électrons délocalisés. Dans ce cas, il est logique que l'hyperpolarisabilité change peu avec la longueur de chaîne, puisque cette dernière influence peu la structure du cycle. Néanmoins, la légère augmentation constatée de l'hyperpolarisabilité pourrait provenir de ce rôle faible. Cela nous amène à nous poser la question suivante : quelle est l'origine de la réponse non-linéaire observée ?

Comme expliqué précédemment, elle pourrait provenir du cation. Mais elle pourrait également provenir de l'anion, même si cela paraît peu probable étant donnée sa structure. Enfin, il est possible

que le signal provienne d'une structure plus complexe telle que des paires d'ions ou des agrégats. L'objectif de la section suivante est de voir si la technique de SHS permet de sonder l'organisation des espèces ioniques en volume pour répondre à ces questions. Pour cela, des mesures résolues en polarisation ont été réalisées, que nous allons maintenant présenter.

## 5. Intensité SHS résolue en polarisation

### 5.1 Etudes expérimentales

Comme présenté dans le chapitre précédent, le montage de SHS permet de mesurer l'intensité du signal harmonique en fonction de la polarisation du laser incident, pour deux polarisations du signal harmonique, fixées en position verticale (V) ou horizontale (H). Nous avons vu qu'avec ce type de mesures, nous pouvons obtenir des informations sur la symétrie des molécules.

Dans notre cas, nous nous sommes focalisés uniquement sur la polarisation V, que nous avons mesurée pour les 5 liquides ioniques. Les courbes sont présentées dans la Figure III-7. Chaque point des courbes correspond à l'intensité moyenne de deux spectres enregistrés dans une configuration de polarisation fixée. Les courbes sont ensuite ajustées en utilisant la méthode décrite dans le chapitre II.

On retrouve une forme similaire pour chacune d'entre elle, à savoir deux lobes avec les maxima pour les angles de polarisation incidente de  $0^\circ$  et  $180^\circ$ , et les minima à  $90^\circ$  et  $270^\circ$ . Cependant on peut noter une différence entre les courbes pour  $n=2$  et  $4$  et ceux pour  $n=6, 8$  et  $10$ . Pour les seconds, la courbe V est plus élargie près du maximum tandis qu'inversement le minimum est plus fin.

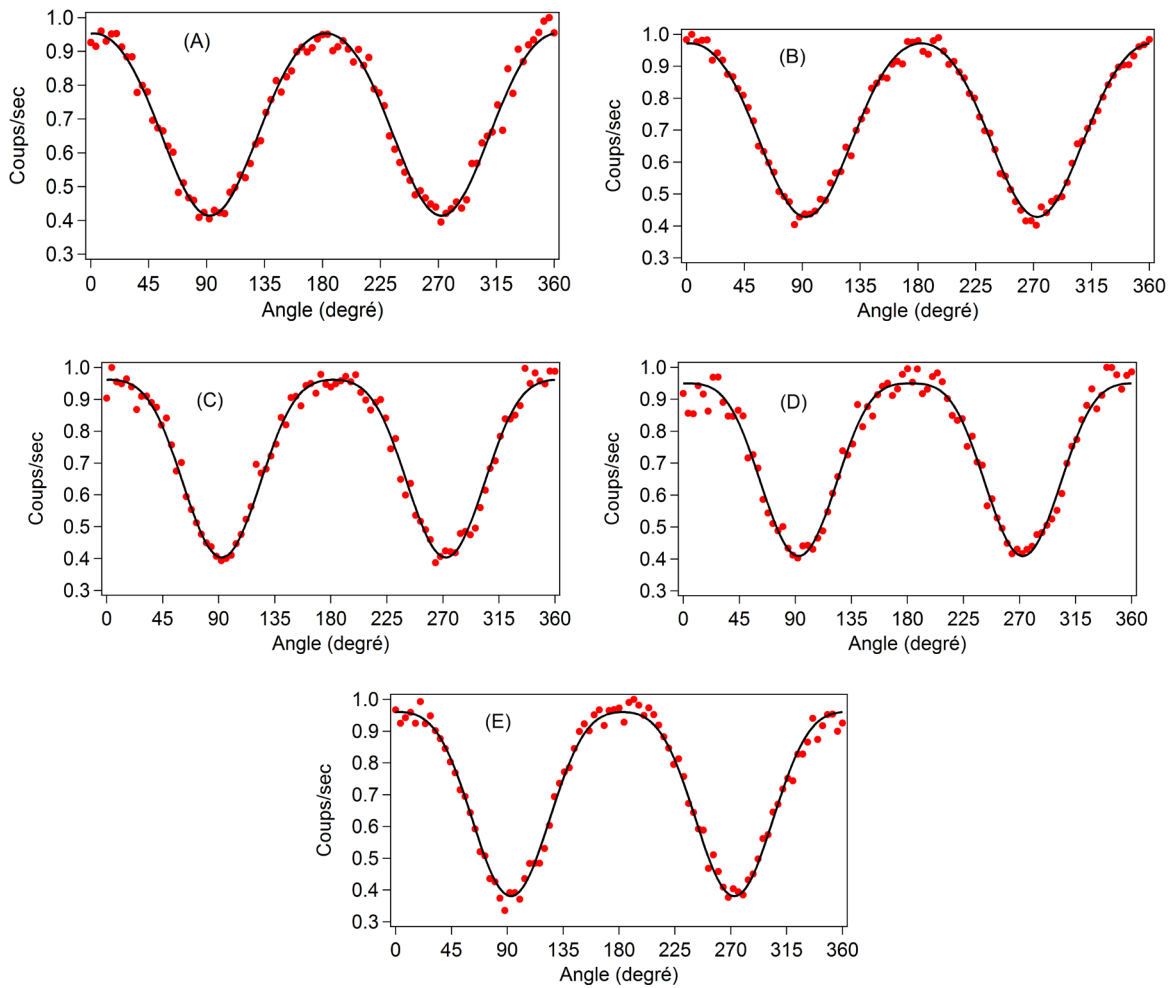


Figure III-7: Courbes de polarisation  $V$  de chaque liquide ionique (A)  $[C2mim][Tf2N]$ , (B)  $[C4mim][Tf2N]$ , (C)  $[C6mim][Tf2N]$ , (D)  $[C8mim][Tf2N]$  et (E)  $[C10mim][Tf2N]$ . Les points représentent les mesures expérimentales et les lignes pleines les ajustements.

Pour analyser plus en détails ces résultats, nous calculons le rapport de dépolarisation  $D$  pour chacun des liquides ioniques. Nous rappelons que  $D$  est le rapport entre deux éléments non-nuls du tenseur d'hyperpolarisabilité tel que  $D = \langle |\beta_{XYX}|^2 \rangle / \langle |\beta_{XXX}|^2 \rangle$  et que nous obtenons à partir de l'ajustement de ces courbes de polarisation. Les résultats sont montrés sur la Figure III-8. La valeur de  $D$  peut être considérée comme constante à environ  $(0.42 \pm 0.03)$  pour toutes les longueurs de chaînes. On note en effet une légère baisse lorsque la longueur de chaîne est plus grande, mais nous considérons cette baisse comme trop faible pour être notable, ce qui est d'ailleurs confirmé par l'incertitude mesurée. Cette incertitude de  $D$  provient de la fluctuation des mesures de signal de SHS.

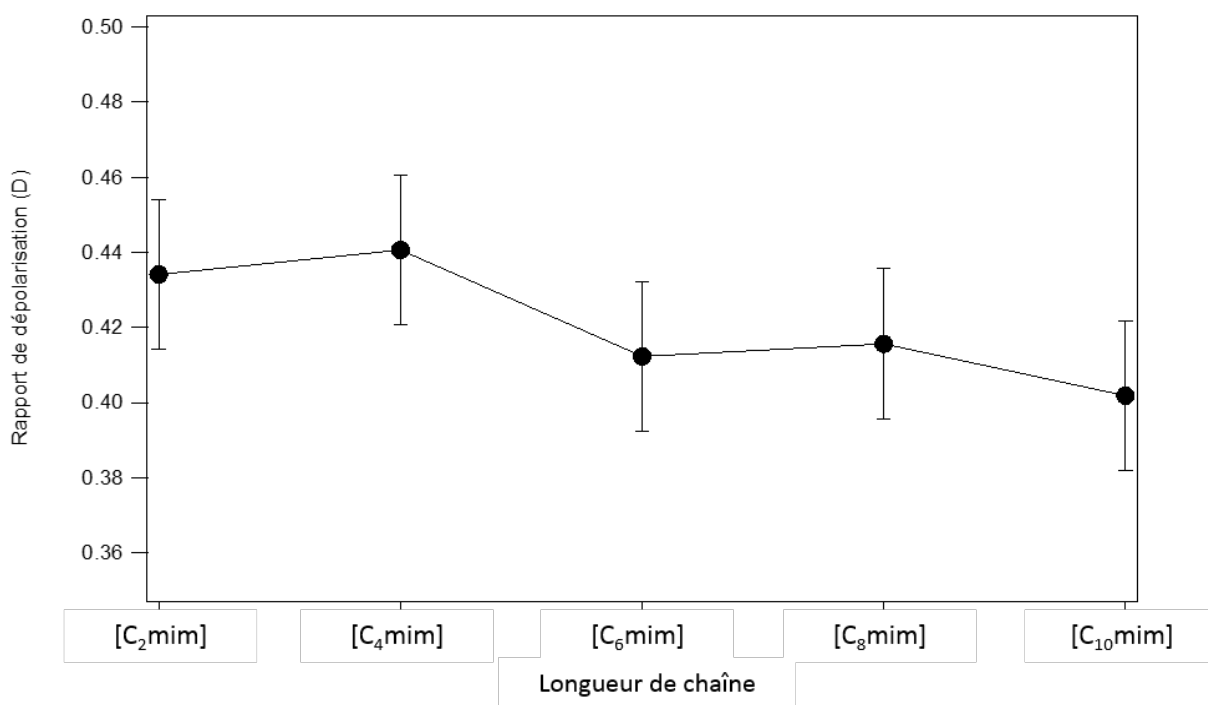


Figure III-8 : Rapport de dépolarisation  $D$  en fonction de la longueur de chaîne alkyle du cation du liquide ionique.

Ce résultat est en accord avec les mesures faites précédemment par V. Rodriguez et al [12], mais ces dernières se limitaient aux longueurs de chaîne alkyle de 2 et 4 carbones. Cependant, l'absence d'évolution de  $D$  ne nous permet pas de conclure sur l'influence de la longueur de chaîne sur la structure des échantillons. On constate néanmoins que le  $D$  ici mesuré pour les liquides ioniques purs est bien supérieur à celui du DiA présenté en exemple dans le chapitre II, qui était de 0.2 contre 0.42 en moyenne ici. Ce que cela signifie, c'est que contrairement au DiA, les liquides ioniques ont une contribution  $\beta_{xyy}$  non-négligeable. Pour aller plus loin dans l'interprétation de  $D$  et comprendre la signification de cette différence il est plus facile d'utiliser un développement multipolaire du tenseur  $\beta$ . Ce modèle, que nous allons présenter en détail dans la partie suivante, se base sur le formalisme sphérique pour décrire les éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité sous forme de composantes sphériques plutôt que cartésiennes.

## 5.2 Développement multipolaire du tenseur d'hyperpolarisabilité

Nous allons voir comment développer un modèle permettant d'interpréter le rapport de dépolarisation mesuré dans la section précédente. L'objectif est d'établir le lien entre  $D$  et une autre grandeur appelée le rapport d'anisotropie  $\rho$ .

Pour cela, il est nécessaire en premier lieu de faire le lien entre le rapport des termes  $\langle |\beta_{xxx}|^2 \rangle$  et  $\langle |\beta_{xyy}|^2 \rangle$ , exprimés dans le référentiel cartésien du laboratoire et les éléments du tenseur

d'hyperpolarisabilité dans le référentiel microscopique. Néanmoins, si le système étudié a une symétrie peu élevée, alors le nombre d'éléments non-nuls de ce tenseur peut être très élevé (au maximum 27 éléments). A ce stade, en ne faisant aucune hypothèse sur la symétrie de la source non-linéaire, et en considérant la symétrie de Kleinman, on peut déterminer les termes  $\langle |\beta_{XXX}^L|^2 \rangle$  et  $\langle |\beta_{XYX}^L|^2 \rangle$  en utilisant la méthode développée par Bersohn et al. Cette méthode permet d'écrire les valeurs moyennes des tenseurs dans le référentiel du laboratoire précédent en fonction des éléments du tenseur dans le référentiel de la molécule :

$$\begin{aligned} \langle |\beta_{XXX}^L|^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ijj} \beta_{ikk} \\ & + \frac{12}{35} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ikj}^2 \end{aligned} \quad (III-2)$$

$$\begin{aligned} \langle |\beta_{XYX}^L|^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} - \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 \\ & - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ijj} \beta_{ikk} - \frac{8}{35} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ikj}^2 \end{aligned} \quad (III-3)$$

Ce formalisme peut alors être utilisé pour déterminer le coefficient de dépolarisation pour des systèmes moléculaires de symétrie connue, comme cela a été réalisé dans le Chapitre 2 dans le cas de la molécule de DiA (symétrie  $C_{2v}$ , avec un seul élément dominant). Pour des systèmes de symétrie basse (et donc dont les tenseurs ont un grand nombre d'éléments non-nuls), il est plus aisé d'utiliser un formalisme sphérique qui permet de décomposer l'hyperpolarisabilité en la somme irréductible d'une contribution dipolaire  $\beta_{J=1}$  et d'une contribution octupolaire  $\beta_{J=3}$  [35]. Il a été démontré que pour les éléments  $\langle |\beta_{XXX}^L|^2 \rangle$  et  $\langle |\beta_{XYX}^L|^2 \rangle$  on a les relations suivantes [12]:

$$\langle |\beta_{XXX}^L|^2 \rangle = \frac{9}{45} |\beta_{J=1}|^2 + \frac{6}{105} |\beta_{J=3}|^2 \quad (III-4)$$

$$\langle |\beta_{XYX}^L|^2 \rangle = \frac{1}{45} |\beta_{J=1}|^2 + \frac{4}{105} |\beta_{J=3}|^2 \quad (III-5)$$

A partir de ces équations, il est alors possible de déterminer le rapport de dépolarisation D sans avoir besoin d'utiliser une symétrie pour simplifier le nombre d'éléments du tenseur. Ce rapport ne dépend alors plus que du poids de la contribution octupolaire par rapport à la contribution dipolaire. On appelle ce rapport le rapport d'anisotropie  $\rho$ , et on le définit comme suit :

$$\rho = \frac{|\beta_{J=3}|}{|\beta_{J=1}|} \quad (III-6)$$

Le rapport de dépolarisation D peut finalement être exprimé en fonction de  $\rho$  :

$$D = \frac{1 + \frac{12}{7}\rho^2}{9\left(1 + \frac{2}{7}\rho^2\right)} \quad (\text{III-7})$$

A travers cette équation, on obtient ainsi un lien sans équivoque entre le rapport de dépolarisation et le rapport d'anisotropie. L'évolution théorique de D en fonction de  $\rho$  est donnée sur la Figure III-9. Ce rapport est égal à  $1/9=0.11$  dans le cas d'une contribution purement dipolaire et augmente jusqu'à une valeur de 0.67 pour une contribution purement octupolaire. Sur cette figure, nous avons également ajouté les valeurs expérimentales des rapports de dépolarisation obtenus pour les différents liquides ioniques. Un coefficient de dépolarisation de 0.42 correspond à un rapport d'anisotropie d'environ 2.1

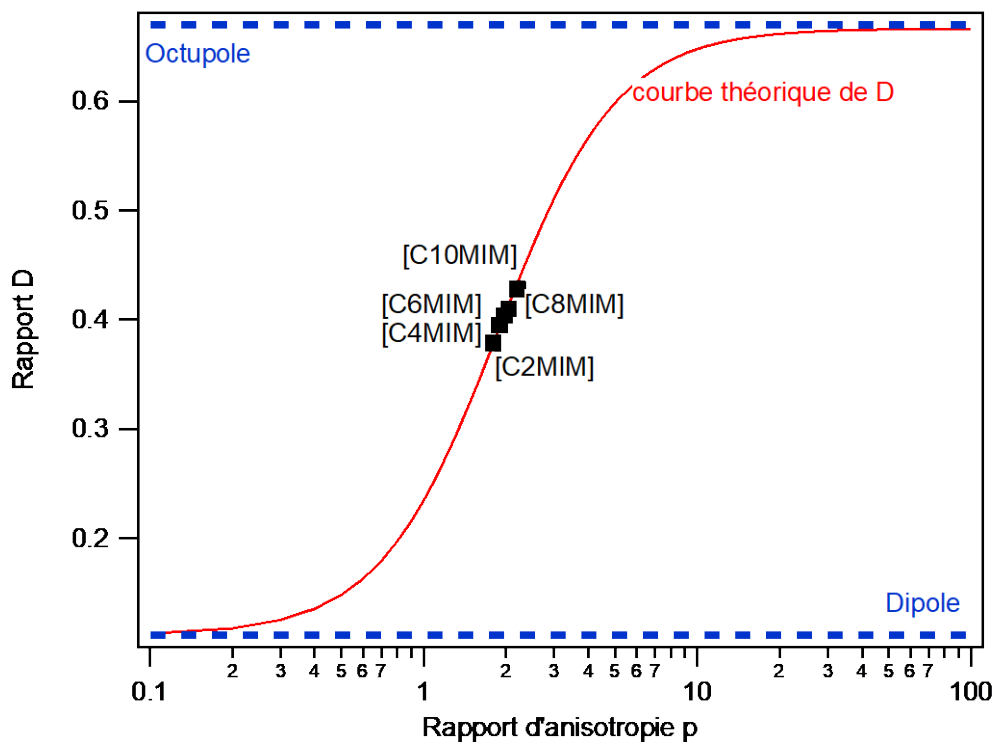


Figure III-9 : (Courbe rouge) : Courbe théorique de l'équation (III-7) représentant le coefficient de dépolarisation D en fonction du rapport d'anisotropie  $\rho$ . (Carrés noirs) : Valeurs de D mesurées pour les liquides ioniques purs [C2mim][Tf2N], [C4mim][Tf2N], [C6mim][Tf2N], [C8mim][Tf2N] et [C10mim][Tf2N].

Il est possible de quantifier le poids de la contribution octupolaire en utilisant le paramètre suivant :

$$\varphi(\beta_{J=3}) = \frac{\rho}{(1 + \rho)} \quad (\text{III-8})$$

Dans le cas des liquides ioniques, nous obtenons  $\varphi(\beta_{J=3}) = (0.68 \pm 0.02)$ , ce qui indique que quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle, la réponse de second harmonique est majoritairement d'origine octupolaire. On retrouve un résultat similaire dans les travaux de V. Rodriguez et al. [12] Ces derniers attribuent cet effet à l'existence des paires d'ions qui sont à l'origine de l'hyperpolarisabilité

des liquides ioniques. V. Rodriguez et al. les considère comme les « entités élémentaires », c'est-à-dire comme étant la source du signal SHS, et démontre par des calculs de DFT que ces structures ont une réponse octupolaire.

Pour obtenir plus d'information à partir des courbes de polarisation, nous avons également utilisé une méthode d'analyse différente se basant sur une décomposition en série de Fourier. Dans la partie suivante nous allons décrire cette méthode et l'appliquer à nos mesures de polarisation. Nous verrons qu'elle permet de mettre en lumière des corrélations à plus longues distances entre les molécules.

## 6. Analyse par série de Fourier

Une autre approche pour l'analyse des courbes de polarisation issue d'expérience SHS a été développée par J. Duboisset et P.F. Brevet [37]. Elle se base sur le développement en série de Fourier des courbes de polarisation. Ce développement permet d'extraire les différentes contributions présentes dans cette courbe de polarisation. Il est alors possible de décrire la variation de l'intensité SHS en fonction de l'angle de polarisation de la façon suivante :

$$I_{HRS} = i_0 + i_2 \cos(2\gamma) + i_4 \cos(4\gamma) \quad (\text{III-9})$$

Dans cette équation,  $i_0$  est l'amplitude de la partie constante du signal,  $i_2$  celle de l'harmonique en  $2\gamma$  et  $i_4$  celle de l'harmonique en  $4\gamma$ . Le premier terme  $i_0 + i_2 \cos(2\gamma)$  est relié à l'hyperpolarisabilité, tandis que le deuxième terme  $i_4 \cos(4\gamma)$  est lié uniquement aux structurations longues portées. C'est donc seulement sur ce deuxième terme que nous allons concentrer notre étude.

Comme dans les travaux de J. Duboisset et al. [37], nous appliquons cette équation à nos mesures de polarisation de la Figure III-7 et extrayons uniquement la contribution  $i_4 \cos(4\gamma)$ . Les résultats sont présentés sur la Figure III-10, où nous avons tracé cette contribution pour chacun de liquides ioniques. On constate d'abord sur cette figure qu'elle est non-nulle pour tous nos échantillons. De plus, l'amplitude augmente nettement à partir de l'échantillon  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , en accord avec l'élargissement observé pour les courbes de polarisations de la Figure III-7.

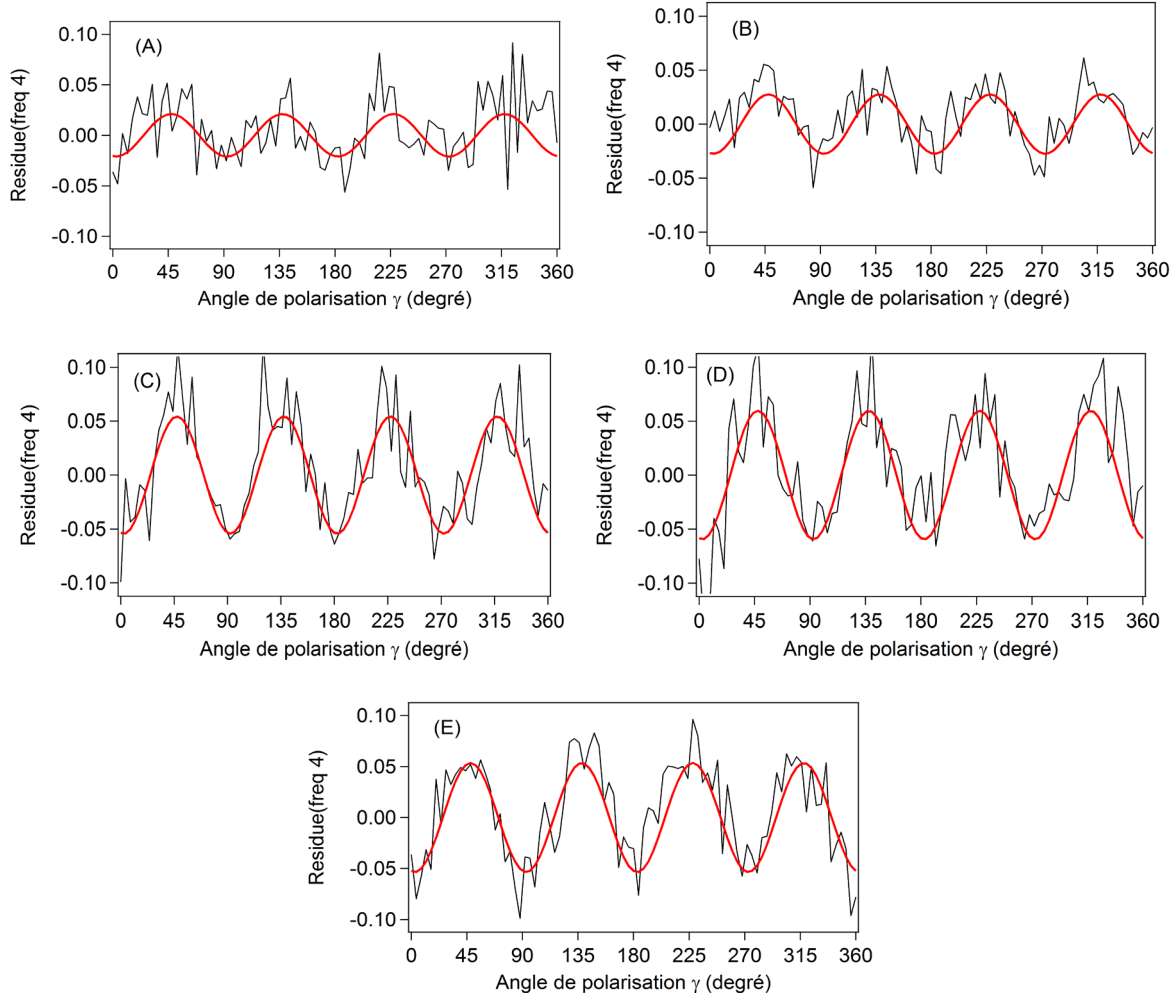


Figure III-10: Intensité SHG de la composante harmonique en  $4\gamma$  pour les liquides ioniques (A) [C2mim][Tf2N], (B) [C4mim][Tf2N], (C) [C6mim][Tf2N], (D) [C8mim][Tf2N] et (E) [C10mim][Tf2N]. Chaque graphique représente l'intensité extraite des valeurs expérimentales en rouge et l'ajustement par  $i_4 \cos(4\gamma)$  en noir.

Nous normalisons  $i_4$  par rapport à l'amplitude  $i_0$  pour comparer l'importance de la contribution  $i_4$  entre les liquides ioniques :

$$I_4 = \frac{i_4}{i_0} \quad (\text{III-10})$$

Nous avons calculé ce paramètre  $I_4$  pour chacun d'entre eux. La Figure III-11 présente ces résultats. On observe en premier lieu que  $I_4$  est négatif pour tous nos échantillons. Cependant, il y a une différence entre le [C2mim][Tf2N] et [C4mim][Tf2N] d'une part, et le [C6mim][Tf2N], [C8mim][Tf2N] et [C10mim][Tf2N] d'autre part. En effet pour les deux chaînes plus courtes on a  $I_4 \approx -3 * 10^{-2} \pm 0.006$  tandis que pour les trois chaînes plus longues on atteint  $I_4 \approx -7 * 10^{-2} \pm 0.006$ . On observe donc deux régimes, un pour les chaînes courtes et un pour les chaînes longues, avec une transition nette entre les deux.

On peut noter que cette transition rappelle celle déjà observée par modélisation sur des liquides ioniques similaires. En effet, dans le chapitre I, nous avons présenté sur la Figure I-4 une modélisation



par dynamique moléculaire de la structure des liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  en fonction de la longueur de chaîne du cation. La transition vers le régime de percolation observé, correspondant au passage vers une structure en « éponge », se fait entre les chaînes 4 et 6, soit exactement comme la transition de  $I_4$ . Il est donc possible que les deux phénomènes soient liés.

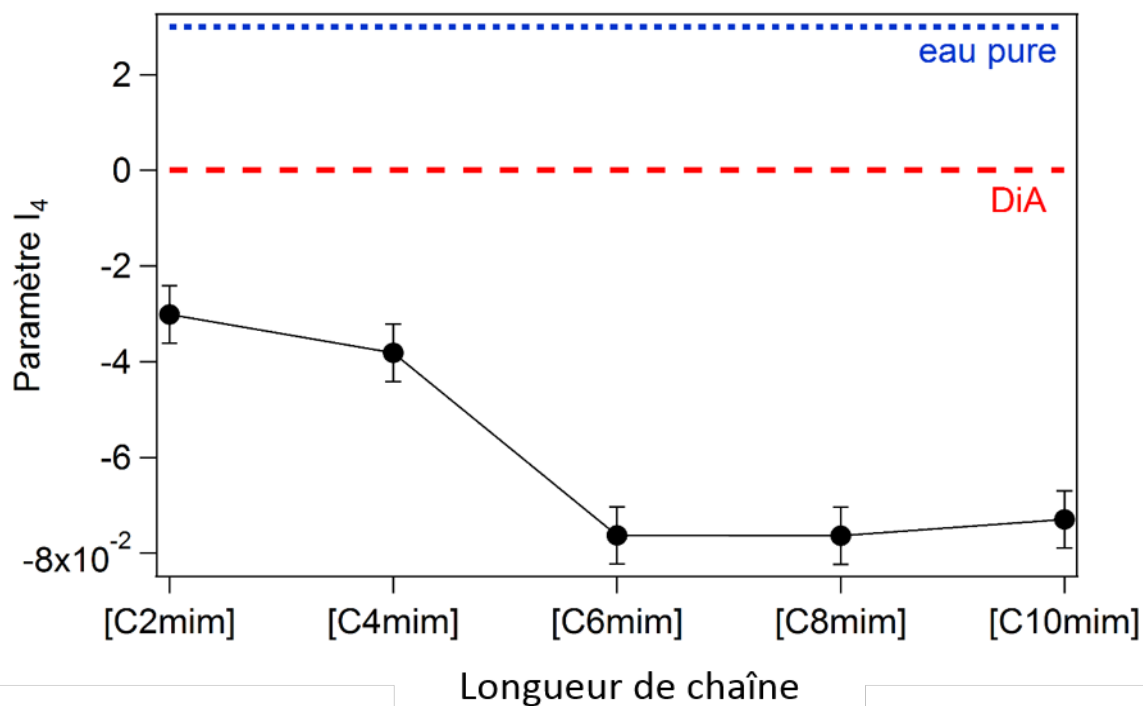


Figure III-11 : (Points noirs) Evolution du paramètre  $I_4$  en fonction de la longueur de chaîne alkyle du cation du liquide ionique étudié. (Ligne rouge) : valeur de  $I_4$  pour le DiA. (Ligne bleue) : valeur de  $I_4$  pour l'eau pure.

Par comparaison, nous avons également mesuré  $I_4$  pour l'eau pure pour laquelle nous obtenons 0.034, et du DiA pour lequel nous obtenons 0. L'étude de Duboisset et al. [37], qui a également fait cette mesure sur l'eau, obtient une valeur de  $0.03 \pm 0.005$ , c'est-à-dire dans la marge d'erreur de la nôtre. De même pour le DiA, l'étude de Duboisset et al. obtient  $0 \pm 0.005$ . Ces résultats confirment donc la reproductibilité de notre expérience et du modèle. Pour interpréter ces valeurs et comprendre la signification du  $I_4$ , nous avons développé un modèle que nous allons présenter dans la partie suivante.

### 6.1 Modélisation du paramètre $I_4$

Dans la partie précédente, nous avons vu que la polarisation pouvait également s'écrire sous la forme d'une série de Fourier tel que décrit dans l'équation (III-9). Les termes  $i_0$ ,  $i_2$  et  $i_4$  peuvent alors être calculés en fonction des coefficients  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$  en utilisant la formule des coefficients de Fourier. Ainsi les coefficients  $i_n$  s'expriment de la manière suivante :

$$i_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\gamma) d\gamma \quad (\text{III-11})$$

$$i_2 = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(\gamma) \cos(2\gamma) d\gamma \quad (\text{III-12})$$

$$i_4 = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(\gamma) \cos(4\gamma) d\gamma \quad (\text{III-13})$$

Avec  $f(\gamma)$  la fonction correspondant à l'équation du chapitre II (II-46) décrivant la polarisation avec les coefficients  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$ .

Les relations entre les différents coefficients  $i_n$  et les coefficients de  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$  sont donnés par les expressions suivantes :

$$i_0 = \frac{1}{8} (3a^V + b^V + 3c^V) \quad (\text{III-14})$$

$$i_2 = \frac{1}{2} (a^V - c^V) \quad (\text{III-15})$$

$$i_4 = \frac{1}{8} (a^V + c^V - b^V) \quad (\text{III-16})$$

On en déduit ainsi l'expression de  $I_4$ , qui correspond au rapport de  $i_4$  sur  $i_0$  :

$$I_4 = \frac{a^V + c^V - b^V}{3a^V + b^V + 3c^V} \quad (\text{III-17})$$

Nous allons voir à présent comment ces coefficients  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$  peuvent être déterminés à partir des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité dans le cas purement incohérent. Nous avons vu dans le chapitre II que ces coefficients pouvaient être exprimés en fonction des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité  $\beta_{ijk}^L$  dans le référentiel du laboratoire. Nous avons établi les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} a^V &= G N I_0^2 \langle |\beta_{XXX}^L|^2 \rangle \\ b^V &= G N I_0^2 \langle 4 |\beta_{XXY}^L|^2 + 2 \beta_{XXX}^L \beta_{YY}^L \rangle \\ c^V &= G N I_\omega^2 \langle |\beta_{XY}^L|^2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-18})$$

Le tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel du laboratoire  $\beta^L$  peut être calculé en fonction des éléments du tenseur microscopique  $\beta_{ijk}$ , qui sont définis dans le repère de la molécule agissant

comme source du signal harmonique. Le nombre d'éléments non-nuls et indépendants  $\beta_{ijk}$  dépend de la symétrie de la molécule source. Dans la suite, nous allons regarder trois situations distinctes. Tout d'abord, nous considérerons le cas de molécules comme le DiA ayant un seul élément non-nul dans le tenseur d'hyperpolarisabilité et qui sont dispersées aléatoirement dans un volume. Nous regarderons ensuite le cas d'une distribution à symétrie sphérique de sources non-linéaires. Dans ce cas, il existe une corrélation en orientation de ces sources. Nous regarderons d'abord le cas d'une distribution radiale de molécules de DiA. Enfin, nous discuterons le cas d'un système pour lequel deux éléments non-nuls et indépendants sont présents dans le tenseur d'hyperpolarisabilité. Nous envisagerons alors 3 types de distributions sphériques.

## 6.2 Molécules de DiA réparties de façon aléatoire dans un volume

Nous allons considérer le cas de molécules de DiA réparties de façon aléatoire dans un volume. C'est le cas par exemple lorsque le DiA est dilué dans du méthanol. [38]

Le calcul des coefficients  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$  se fait en intégrant dans toutes les directions de l'espace :

$$\begin{aligned} a^V &= G N I_0^2 \langle |\beta_{xxx}^L|^2 \rangle \\ &= G N I_0^2 \sum_{ijklmn} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} T_X^i T_X^j T_X^k T_X^l T_X^m T_X^n [\beta_{ijk} \beta_{lmn}] \sin(\theta') d\theta' d\varphi' d\psi' \end{aligned} \quad (\text{III-19})$$

$$\begin{aligned} b^V &= G N I_0^2 \langle 4 |\beta_{xxy}^L|^2 + 2 \beta_{xxx}^L \beta_{xyy}^L \rangle \\ &= G N I_0^2 \sum_{ijklmn} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \{ 4 T_X^i T_X^j T_Y^k T_X^l T_X^m T_Y^n [\beta_{ijk} \beta_{lmn}] \\ &\quad + 2 T_X^i T_X^j T_X^k T_X^l T_Y^m T_Y^n [\beta_{ijk} \beta_{lmn}] \} \sin(\theta') d\theta' d\varphi' d\psi' \end{aligned} \quad (\text{III-20})$$

$$\begin{aligned} c^V &= G N I_0^2 \langle |\beta_{xyy}^L|^2 \rangle \\ &= G N I_0^2 \sum_{ijklmn} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} T_X^i T_Y^j T_Y^k T_X^l T_Y^m T_Y^n [\beta_{ijk} \beta_{lmn}] \sin(\theta') d\theta' d\varphi' d\psi' \end{aligned} \quad (\text{III-21})$$

Où T est la matrice de transformation permettant de passer du repère microscopique au repère du laboratoire.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le cas du DiA correspond à une molécule linéaire pour laquelle un seul élément du tenseur microscopique est non nul égal à  $\beta_{xxx}$ , où l'axe x est l'axe suivant

la direction principale de la molécule. Dans ce cas on peut résoudre les équations précédentes et obtenir les valeurs de  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$ . Le résultat est le suivant :

$$a^v = G N I_0^2 \langle |\beta_{XXX}^L|^2 \rangle = \frac{G N I_0^2}{7} |\beta_{xxx}|^2 \quad (\text{III-22})$$

$$b^v = G N I_0^2 \langle |\beta_{XXY}^L|^2 \rangle = \frac{6}{35} G N I_0^2 |\beta_{xxx}|^2 \quad (\text{III-23})$$

$$c^v = G N I_0^2 \langle |\beta_{XYX}^L|^2 \rangle = \frac{G N I_0^2}{35} |\beta_{xxx}|^2 \quad (\text{III-24})$$

Maintenant, à partir des équations (III-22), (III-23) et (III-24), on calcule  $I_4$  avec l'équation (III-17) dans le cas du DiA et obtenons :

$$I_4 = \frac{a^V + c^V - b^V}{3a^V + b^V + 3c^V} = 0 \quad (\text{III-25})$$

Or un  $I_4$  nul est exactement ce qui a été mesuré expérimentalement. Nous avons donc un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux pour le cas d'une molécule distribuée aléatoirement. Nous pouvons ainsi considérer qu'un  $I_4$  égal à 0 est une valeur de référence pour un liquide sans structuration entre les molécules.

### 6.3 Système avec des corrélations en orientation

Pour introduire un système corrélé en orientation, nous utilisons une distribution continue de sources non-linéaires sur la surface d'une sphère, comme présenté sur la Figure III-12. Nous travaillons donc en coordonnées sphériques, sur une sphère de rayon  $r$ .  $(x, y, z)$  est le repère de la sphère et  $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\phi)$  le repère de la molécule au point M.  $(\theta, \varphi, \psi)$  sont les angles d'Euler définissant la position de la molécule M sur la sphère.  $(X, Y, Z)$  est quant à lui le repère du laboratoire, avec  $(\theta', \varphi', \psi')$  les angles d'Euler permettant le passage de ce repère au repère mésoscopique de la sphère  $(x, y, z)$ .

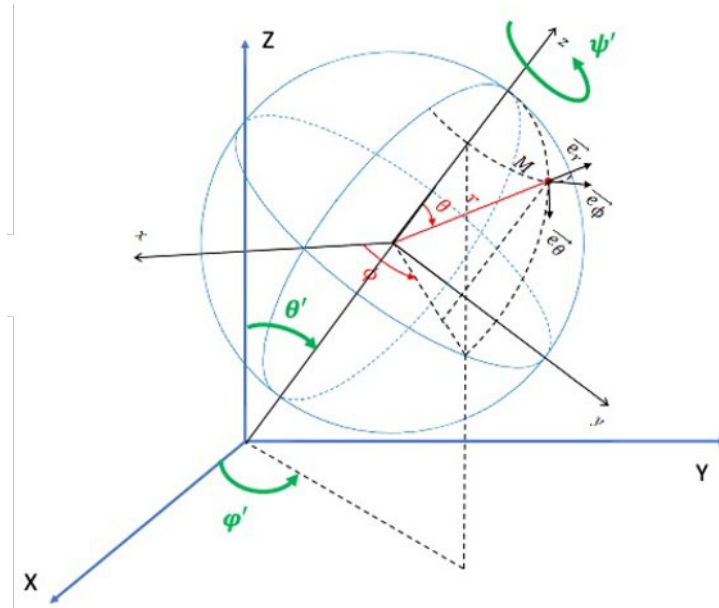


Figure III-12 : (B) – Schéma du repère mésoscopique (x,y,z) et du repère macroscopique du laboratoire (X,Y,Z). Le point M représente la position de la molécule dans le repère sphérique ( $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\phi$ ). Le passage du repère microscopique au mésoscopique se fait grâce aux angles d'Euler ( $\theta', \phi', \psi'$ ).

Pour calculer les coefficients  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$  en tenant compte des corrélations en orientation, nous introduisons le tenseur d'hyperpolarisabilité à l'échelle mésoscopique  $\beta_{ijk}^{mes}$ . Il s'agit de l'hyperpolarisabilité à l'échelle de la sphère de rayon r sur laquelle les sources non-linéaires sont distribuées. Les éléments de ce tenseur s'expriment en fonction des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité microscopique de la façon suivante :

$$\beta_{ijk}^{mes} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left( Kr(\hat{Z} \cdot \hat{n} - \hat{Y} \cdot \hat{n}) \sum_{i,j,k} T_i^i(\theta, \phi) T_j^j(\theta, \phi) T_k^k(\theta, \phi) \beta_{ijk} \right) \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (\text{III-26})$$

Ici  $K = 4\pi n/\lambda$  est le vecteur d'accord de phase avec n l'indice de réfraction du milieu et  $\lambda$  la longueur d'onde fondamentale.  $T(\theta, \phi)$  est la matrice de transformation du repère mésoscopique au repère microscopique et  $\hat{n}$  correspond à l'orientation de l'axe de non-linéarité principale de la molécule, l'axe de la chaîne alkyle dans notre cas. Le terme  $Kr(\hat{Z} \cdot \hat{n} - \hat{Y} \cdot \hat{n})$  permet ainsi d'introduire une dépendance en fonction de l'orientation n de la chaîne alkyle à la surface de la sphère, et donc une corrélation d'orientation entre les molécules.

Ainsi, les coefficients  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$  sont dans ce cas réécrits en introduisant la contribution de  $\beta_{ijk}^{mes}$ . On obtient les nouvelles expressions suivantes :

$$a^v = \langle |\beta_{XXX}^L|^2 \rangle = \sum_{ijklmn} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} T_X^i T_X^j T_X^k T_X^l T_X^m T_X^n [\beta_{ijk} \beta_{lmn} + \beta_{IJK}^{mes} \beta_{lmn}^{mes}] \sin(\theta') d\theta' d\varphi' d\psi' \quad (\text{III-27})$$

$$b^v = \langle 4 |\beta_{XXY}^L|^2 + 2 \beta_{XXX}^L \beta_{XY}^{L*} \rangle = \sum_{ijklmn} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \{ 4 T_X^i T_X^j T_Y^k T_X^l T_X^m T_Y^n [\beta_{ijk} \beta_{lmn} + \beta_{IJK}^{mes} \beta_{lmn}^{mes}] + 2 T_X^i T_X^j T_X^k T_X^l T_Y^m T_Y^n [\beta_{ijk} \beta_{lmn} + \beta_{IJK}^{mes} \beta_{lmn}^{mes}] \} \sin(\theta') d\theta' d\varphi' d\psi' \quad (\text{III-28})$$

$$c^v = \langle |\beta_{XY}^L|^2 \rangle = \sum_{ijklmn} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} T_X^i T_Y^j T_Y^k T_X^l T_Y^m T_Y^n [\beta_{ijk} \beta_{lmn} + \beta_{IJK}^{mes} \beta_{lmn}^{mes}] \sin(\theta') d\theta' d\varphi' d\psi' \quad (\text{III-29})$$

Pour chacun des éléments, on peut constater la présence de deux termes. Le premier terme correspond au cas non-corrélé et le deuxième au cas corrélé en orientation (terme  $\beta^{mes}$ ).

Jusqu'ici, nous avons pris en exemple le cas du DiA lorsqu'il est dilué dans le méthanol, et donc dans lequel les molécules sont dispersées aléatoirement. Mais l'orientation du DiA dépend aussi du solvant dans lequel il est mélangé. Par exemple, l'ajout d'eau dans un mélange de méthanol/DiA amène le DiA à se structurer en micelles [38].

Pour étudier ce cas avec notre modèle, nous allons donc maintenant considérer une distribution radiale de molécules de DiA. Cette situation correspond à des agrégats de type micelles, voir Figure III-13. Dans cette géométrie, l'axe de la non-linéarité est orienté selon la direction radiale soit la direction  $\vec{e}_r$ .

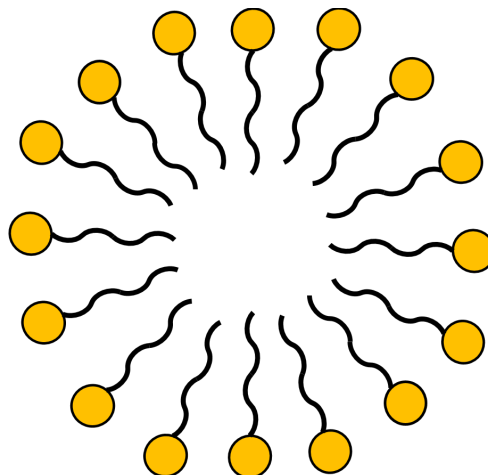


Figure III-13 : Schéma d'un agrégat de type micelle pour une molécule faite d'une tête polaire (en jaune) et d'une chaîne apolaire (en noir).

Dans cette situation, on obtient  $a^V = c^V = 0$ . L'intensité SHS en fonction de l'angle de polarisation ne contient finalement plus qu'un seul terme proportionnel à  $\cos^2(\gamma)\sin^2(\gamma)$ . La courbe de polarisation résultante est une courbe en 4 lobes, comme présenté sur la Figure III-14 et la valeur de  $I_4$  est maximale et égale à -1.

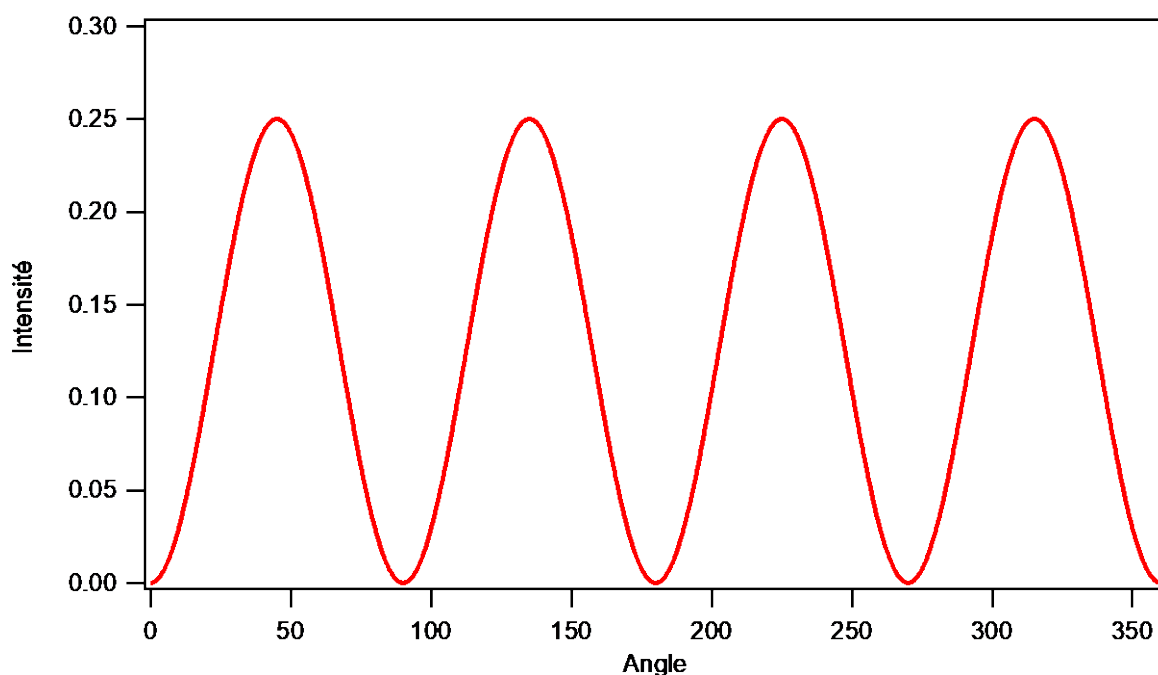


Figure III-14: Courbe de polarisation théorique pour une solution composée d'agrégats de type micelle

Ce cas extrême correspond à une diffusion de second harmonique d'agrégats moléculaires centrosymétriques avec  $\beta_{zzz}$  comme seul élément non-nul du tenseur.

Pour revenir maintenant au cas des liquides ioniques, nous avons vu que le paramètre  $I_4$  était également négatif mais de valeur absolue beaucoup plus faible que le cas des micelles vu précédemment et qu'il évoluait avec la longueur de chaîne. Afin d'expliquer ceci avec ce modèle, nous commençons par faire plusieurs hypothèses. Premièrement, nous faisons l'hypothèse que le cation  $[C_n\text{mim}]$  est la source majoritaire du signal harmonique émis par le liquide ionique, et plus particulièrement sa tête imidazole. En effet, c'est là qu'est situé le cycle aromatique, lieu de délocalisation électronique. Nous définissons le repère microscopique (x, y, z) du cation tel que présenté sur la Figure III-15 pour le  $[C_8\text{mim}]$  avec l'axe x aligné selon la chaîne alkyle.

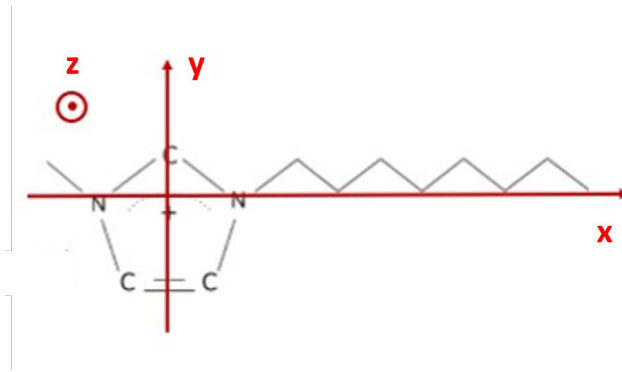


Figure III-15: Schéma du repère microscopique  $(x,y,z)$  pour le cation  $[C8mim]$

La deuxième hypothèse que nous faisons est de considérer que le cation est une molécule plane dans le plan  $(x, y)$ . Il n'y a alors aucune contribution non-linéaire selon l'axe  $z$ . Si on considère le cas du  $[C2mim][Tf2N]$  c'est-à-dire où la chaîne alkyle est un groupe méthyle, la molécule est symétrique par rotation autour de l'axe  $y$  : ces conditions correspondent à une symétrie  $C_{2v}$ . En revanche, si on augmente la longueur de chaîne, la symétrie est brisée selon l'axe  $x$  et on peut s'attendre à ce que la non-linéarité selon cet axe devienne plus grande. Ainsi, en considérant ces hypothèses pour un cation  $[C_nmim]$ , seuls deux éléments du tenseur microscopique sont indépendants :  $\beta_{xxx}$  et  $\beta_{xyy}$ .

Nous considérerons ensuite les trois cas extrêmes pour lesquels la chaîne alkyle du cation est orientée selon un des axes du repère sphérique  $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\phi)$ . Cela donne trois distributions possibles : radiale lorsque la chaîne est orientée selon  $\vec{e}_r$ , azimutale si c'est selon  $\vec{e}_\phi$  et polaire si c'est  $\vec{e}_\theta$ . Pour mieux visualiser ces distributions, la Figure III-16 présente l'orientation des molécules dans le cas de l'eau pour chacune d'entre elles.

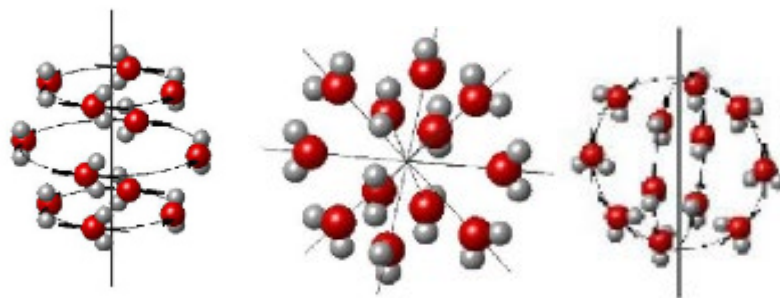


Figure III-16 : Schéma des trois distributions possibles. De gauche à droite : radiale, azimutale et polaire.

En développant les équations, nous obtenons l'expression des coefficients  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$  en fonction du rayon  $r$  de la sphère. Le Tableau III-3 rassemble ces expressions pour les trois distributions.



Tableau III-3 : Coefficients  $a^V$ ,  $b^V$  et  $c^V$  pour les distributions radiales, azimutale et polaire.

Distribution \ Coefficient	Radiale	Azimutale	Polaire
$a^V$	$\frac{32}{35} + \pi^2 K^2 r^2 \frac{128}{2835}$	$\frac{32}{35} + \pi^4 K^2 r^2 \frac{3}{14}$	$\frac{32}{35}$
$b^V$	$\frac{1216}{945} + \pi^2 K^2 r^2 \frac{46976}{42525}$	$\frac{1216}{945} + \pi^4 K^2 r^2 \frac{361}{1890}$	$\frac{1216}{945}$
$c^V$	$\frac{352}{945} + \pi^2 K^2 r^2 \frac{352}{8505}$	$\frac{352}{945} + \pi^4 K^2 r^2 \frac{61}{2520}$	$\frac{352}{945}$

A partir de ces coefficients, on peut calculer l'expression de  $I_4$  pour chaque distribution. Sur la Figure III-17, on trace pour les trois distributions la valeur de  $I_4$  en fonction de rayon de la sphère  $r$ , qui par conséquence représente la distance de corrélation entre les cations à sa surface.

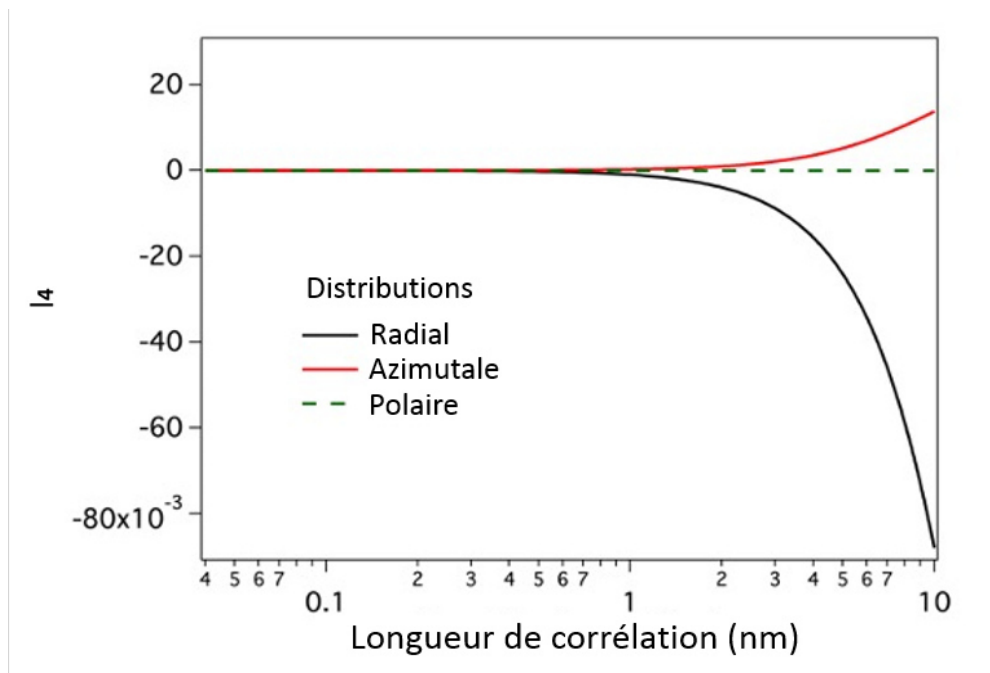


Figure III-17 : Evolutions de la valeur de  $I_4$  pour trois distributions : radiale, azimutale et polaire.

On remarque en premier lieu que  $I_4$  est égale à 0 quel que soit  $r$  pour la distribution polaire. Nous avons vu que pour une molécule distribuée de manière aléatoire dans le liquide, nous avons également un  $I_4$  égale à 0. Notre modèle ne permet donc pas de distinguer ces deux cas.

La seule distribution qui prédit des valeurs négatives de  $I_4$ , comme c'est le cas dans nos mesures expérimentales, est la distribution radiale. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, cette distribution correspond à une géométrie de type micelle, qui est fréquemment observée pour les systèmes amphiphiles tels que les sels d'imidazolium [39]. C'est donc celle-ci que nous retenons pour décrire l'organisation en volume de nos liquides ioniques.

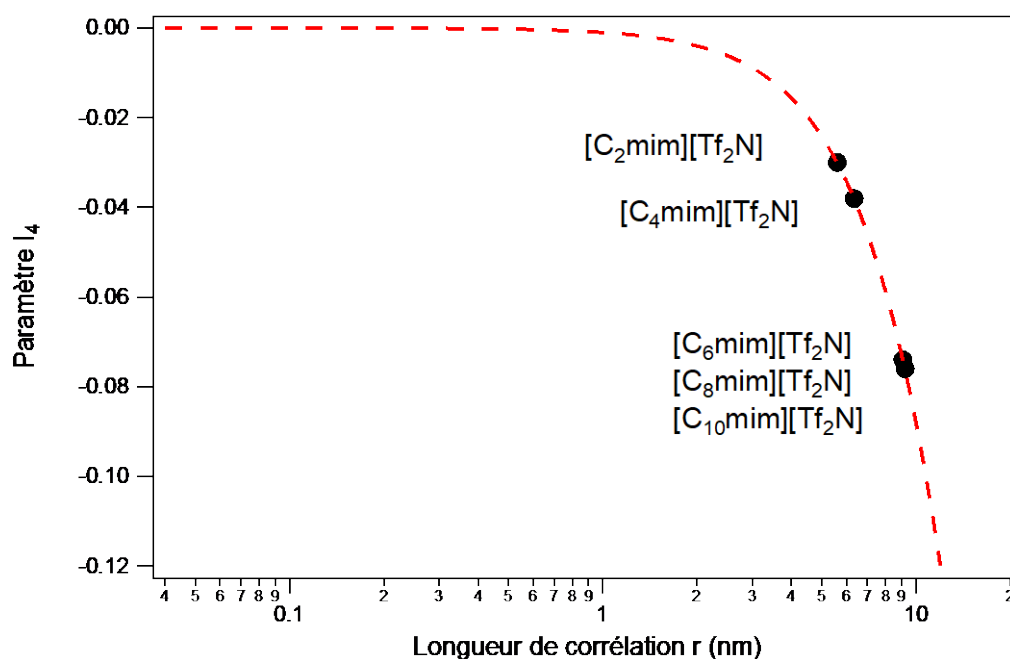


Figure III-18: Evolution du paramètre  $I_4$  en fonction de la longueur de corrélation entre les molécules pour une distribution radiale. On superpose les mesures expérimentales (points noirs) avec la courbe théorique (lignes pointillées rouges).

Pour une distribution radiale, une diminution du  $I_4$  dans les valeurs négatives est synonyme d'augmentation de la longueur de corrélation. Ainsi dans notre modèle la distance de corrélation augmente avec la longueur de chaîne.

Pour pouvoir mieux comprendre l'évolution de la distance de corrélation  $r$ , nous avons tracé sur la Figure III-19 la distance  $r$  en fonction de la longueur de chaîne. Sur cette figure, la courbe rouge n'est pas un ajustement mais un simple guide pour l'œil. On observe une transition abrupte entre les chaînes plus courtes [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], et les plus longues allant de [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] jusqu'à [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Il s'agit de la même transition que celle que nous avons observée et discutée lors des mesures de  $I_4$  (Figure III-11). Une fois de plus, on peut envisager un rapprochement avec la transition vers le régime de percolation discuté dans le chapitre I, d'autant plus qu'on voit ici que notre transition correspond à une augmentation de la distance de corrélation entre les cations, passant de 6 nm environ pour les chaînes courtes à 9 nm pour les plus longues. Cette corrélation de plus en plus forte pourrait être liée à la formation de la structure en éponge, où les domaines apolaires se connectent,

et qui se produit également à ces longueurs de chaînes, cependant cela reste seulement une hypothèse.

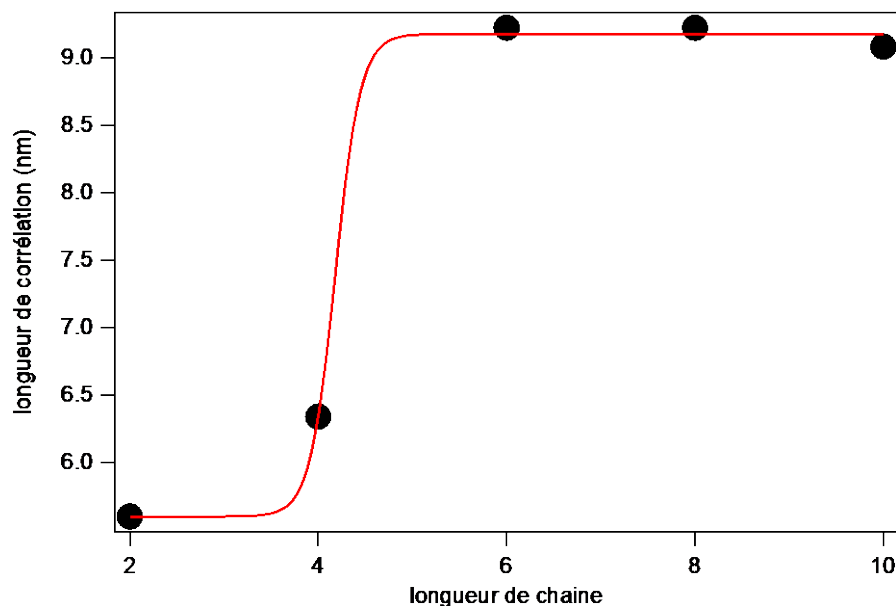


Figure III-19 : Evolution de la longueur de corrélation en fonction de la longueur de chaîne alkyle du liquide ionique. Les points noirs correspondent aux cas expérimentaux étudiés ici.

D'autres expériences ont également été faites sur ces liquides ioniques, mais sondant la structure sur des distance plus courtes. Des expériences de diffusion de rayons X ont par exemple montré une structuration du liquide en domaine dont la taille varie linéairement avec  $n$ , passant de 1.5 nm à 2.5 nm pour les longueurs de chaîne supérieures à 6 [14,16]. Cependant cette méthode se limite aux chaînes de longueur supérieure à 4 carbones, la tendance linéaire pour les chaînes courtes a seulement été extrapolée. Néanmoins, ils proposent une structure locale qui s'organise à partir de  $n=4$  et qui alternerait entre des couches polaires concentrant la tête des cations et des couches apolaires faites des chaînes alkyles. Les valeurs de  $r$  que nous obtenons sont supérieures, cependant la transition que nous observons se fait à la même longueur de chaîne.

Il existe des perspectives pour aller plus loin et améliorer le modèle. Les liquides ioniques étant constitués uniquement d'ions, les interactions les plus importantes sont des liaisons coulombiennes ou Van Der Waals. Celles-ci sont des interactions plus faibles et de moindres portées. Cette différence n'est pas prise en compte ici, mais pourrait permettre d'approfondir le modèle pour mieux décrire le cas spécifique des liquides ioniques.

## C. Origine du signal SHS : comparaison avec des sels

L'une des questions que pose l'étude précédente est l'origine du signal SHS que l'on détecte. Quelle est, dans le liquide, la structure élémentaire qui produit le signal harmonique diffusé dans toutes les directions ? Plusieurs études expérimentales ont été réalisées pour tenter de répondre à cette question.

### 1. Mesures en intensité

Dans le but d'améliorer notre compréhension de l'origine du signal, nous avons réalisé des mesures SHS sur des solutions aqueuses d'électrolytes constituées de l'anion et du cation du liquide ionique [C2mim][Tf<sub>2</sub>N] séparément. Nous savons que pour qu'une molécule émette un signal harmonique fort, celle-ci doit avoir une forte délocalisation de ses électrons accompagnée d'un environnement asymétrique. Dans le cas de nos liquides ioniques, l'anion Tf<sub>2</sub>N, qui est identique pour toutes nos solutions, n'a pas une structure propice à cela. En revanche la structure du cation est bien plus favorable grâce à la présence du cycle aromatique asymétrique. Nous avons donc fait l'hypothèse que le signal SHS provenait essentiellement d'une contribution du cation.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé des solutions de sels possédant l'anion ou le cation mélangé à un contre-ion différent et qui n'a pas à priori de signal SHS. Les trois solutions retenues sont le [C2mim][Cl], le [C2mim][Br] et le [Na][Tf<sub>2</sub>N]. Pour chacun de ces sels, dont le schéma est présenté sur la Figure III-20, nous avons appliqué la méthode de la référence interne décrite dans le chapitre II, en utilisant de l'eau pure comme référence.

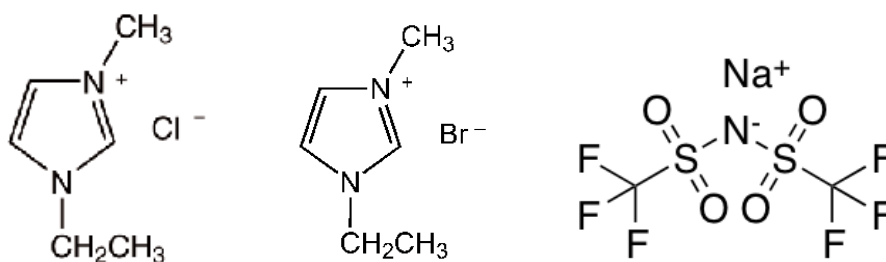


Figure III-20 : Formules chimiques des sels de liquides ioniques. De gauche à droite : [C2mim][Cl], [C2mim][Br] et [Na][Tf<sub>2</sub>N].

Le protocole expérimental que nous avons suivi est le suivant : Les sels, solides à température ambiante, sont dissous dans l'eau. Le Tableau III-4 répertorie pour chaque échantillon la masse de sel utilisée et la masse d'eau dans laquelle elle a été dissoute, ainsi que la concentration en mol/g qui en résulte.

Tableau III-4: Tableau récapitulatif des masses et volumes utilisés pour la fabrication des solutions mères des échantillons de sel.

	Masse molaire (g/mol)	Masse d'eau (g)	Masse de sel pesée (g)	Concentration ( $\times 10^{-3}$ mol/g)
[C <sub>2</sub> mim][Cl]	146.62	5	2.209	2.08
[C <sub>2</sub> mim][Br]	191	5	2.979	1.95
[Na][Tf <sub>2</sub> N]	303.13	1	0.968	1.62

A partir de ces solutions mères, plusieurs solutions diluées à des concentrations différentes ont été préparées. Pour chacune des solutions, nous avons ensuite mesuré le signal SHS. Comme précédemment, la puissance du laser était limitée à 500 mW pour toutes les mesures. Pour chaque échantillon, 40 spectres de 10 secondes de temps d'exposition chacun ont été enregistrés. Nous avons ensuite calculé la valeur moyenne de l'intensité du pic SHS pour chaque échantillon en utilisant la méthode d'ajustement décrite dans le chapitre II. Pour la référence, un échantillon d'eau pure a également fait l'objet d'une mesure le même jour dans les mêmes conditions.

Sur la Figure III-21 nous présentons les résultats pour les deux premiers échantillons de sels : [C<sub>2</sub>mim][Br] et [Tf<sub>2</sub>N][Na]. On y représente la moyenne de l'intensité SHS pour chaque concentration et pour chaque échantillon. Ces valeurs sont normalisées par rapport à la valeur obtenue pour l'eau pure.

Si on considère les ions comme des émetteurs indépendants en solution, on s'attend à ce que l'intensité SHS augmente linéairement avec la quantité de sel dissout dans la solution. Ce comportement est bien observé dans le cas du [C<sub>2</sub>mim][Br]. En revanche on ne constate aucune augmentation de l'intensité pour le [Tf<sub>2</sub>N][Na], le signal SHS restant au même niveau que celui obtenu pour l'eau pure quelle que soit la concentration en sel.

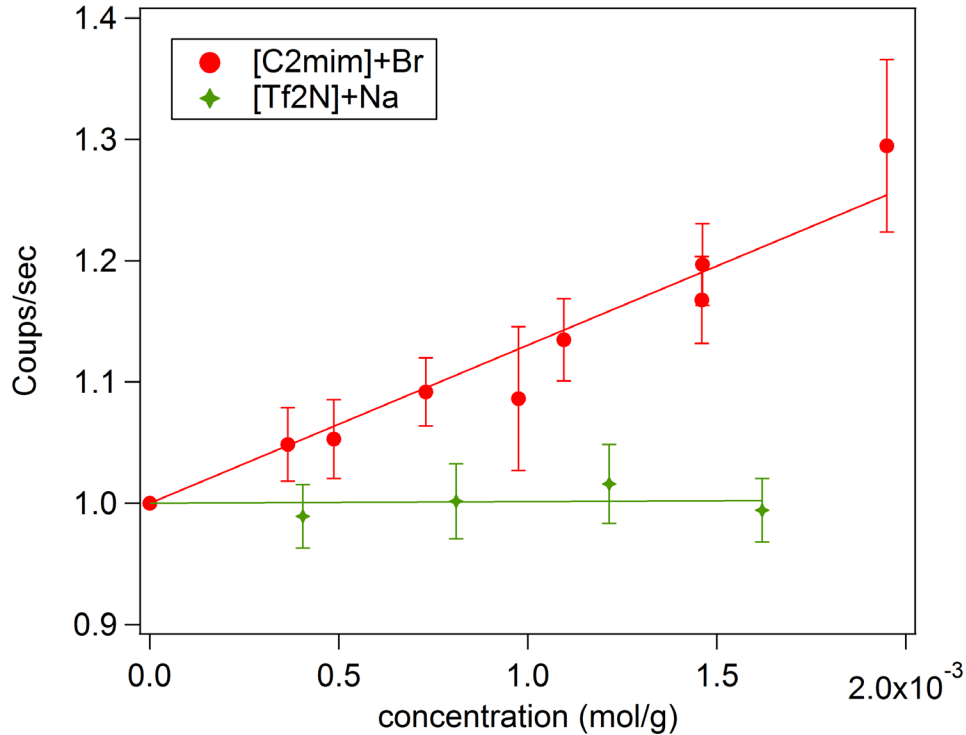


Figure III-21: Evolution de l'intensité SHS des sels [C2mim][Br] (rouge) et du [Tf2N][Na] (vert) en fonction de leur concentration dans l'eau. Les lignes pleines sont les ajustements linéaires correspondants.

A partir de cette courbe, nous pouvons déterminer une hyperpolarisabilité du [C2mim] et la comparer à celle mesurée pour le liquide ionique [C2mim][Tf2N]. A partir de la pente de la droite observée sur la Figure III-21 et en utilisant comme valeur de référence interne pour l'eau  $\beta_{eau} = 0.87 * 10^{-31}$  esu, on trouve  $\beta_{(C2+Br)} = 3.25 * 10^{-31}$  esu. Cette valeur est proche de celle déterminée pour le liquide ionique [C2mim][Tf2N] avec  $\beta_{(C2+Tf2N)} = 3.21 * 10^{-31}$  esu.

S'il reste difficile de conclure sur l'origine de cette hyperpolarisabilité, ce premier résultat semble à première vue confirmer notre hypothèse de départ : le signal non-linéaire du liquide ionique [C2mim][Tf2N] est principalement généré par le cation [C2mim]. En effet, même séparé de l'anion, nous continuons à détecter un signal significatif. Par ailleurs, l'anion [Tf2N] semble ne pas générer de signal de second harmonique. Cependant, cette vision reste très partielle. En effet, le contre-ion (sodium ou bromure) pourrait avoir un rôle dans cette génération de second harmonique. C'est pour étudier cet effet que nous avons étendu nos mesures à un autre sel avec un contre-ion différent. Nous avons ainsi répété l'expérience du [C2mim][Br] sur du [C2mim][Cl], échangeant donc le contre ion bromure par du chlorure. Ces mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment et les résultats sont donnés sur la Figure III-22.

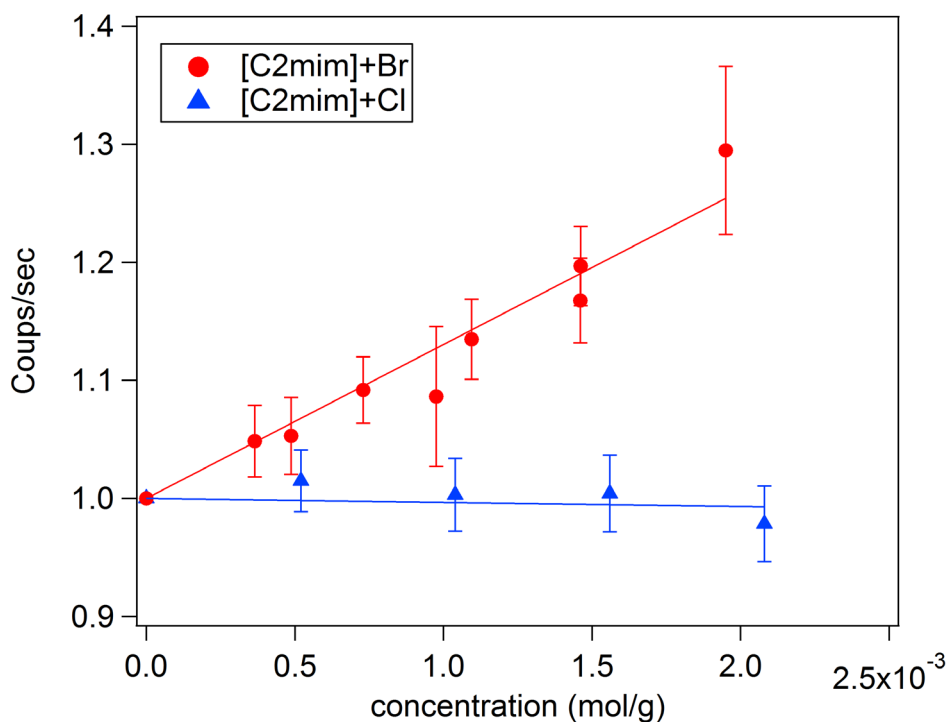


Figure III-22 : Intensité SHS des sels [C2mim][Br] (rouge) et du [C2mim][Cl] (bleu) en fonction de leur concentration dans l'eau. Les lignes pleines sont les ajustements linéaires correspondants.

Nous pouvons voir que le résultat pour le [C2mim][Cl] est similaire à celui du [Na][Tf<sub>2</sub>N] à savoir que l'intensité reste identique à celle de l'eau pure pour toutes les concentrations de sel. C'est un résultat radicalement différent de celui obtenu pour le [C2mim][Br]. Il n'y a pas d'arguments évidents qui nous permettent d'expliquer pourquoi le changement du contre-ion induit une différence aussi importante de la réponse non-linéaire du liquide. Une piste possible est que les concentrations que nous utilisons soient suffisamment grandes pour induire la formation de structures qui influent sur le signal.

En effet, les concentrations en sel que nous utilisons sont élevées, allant au-delà de 3 mol/L pour les échantillons les plus concentrés. Nous avons besoin d'une forte concentration car le signal SHS est faible et donc difficile à détecter sinon. Il est probable que des paires d'ions, voire des structures plus grosses telle que des agrégats, se forment à ces concentrations. Pour vérifier si nous avons effectivement des agrégats, nous avons fait des mesures de conductivité sur le [C2mim][Br], que nous présentons sur la Figure III-23.

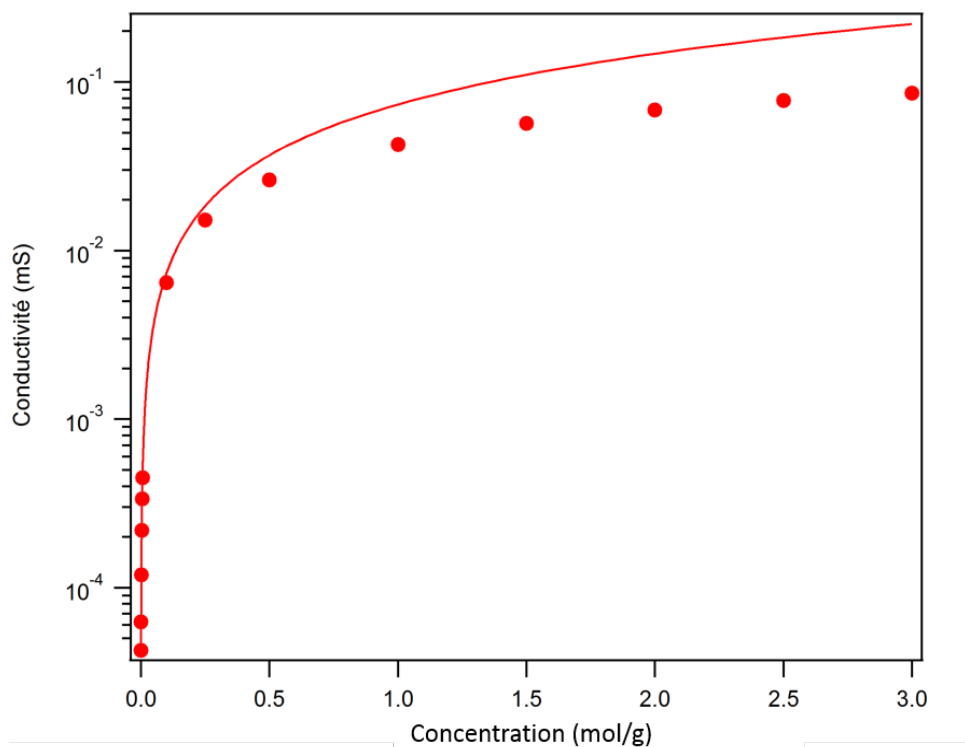


Figure III-23 : Conductivité du [C2mim][Br] en fonction de la concentration. Les points représentent les mesures expérimentales. La ligne pleine l'évolution théorique pour une solution d'ions dispersés individuellement.

Dans le cas d'une solution d'ions dispersés individuellement, la conductivité de la solution augmente avec la concentration en ions suivant une évolution logarithmique telle que représentée par la ligne pleine de la Figure III-23. Or nous observons que, pour le [C2mim][Br], la conductivité commence à s'écarter de cette courbe lorsqu'on atteint environ 0.5 mol/L. Cela confirme la probable formation de structures d'ions puisque c'est à partir de cette concentration qu'on observe l'augmentation de signal SHS sur la Figure III-22.

Pour notre étude SHG, il faudrait peut-être nous limiter à des concentrations plus faibles si nous voulons uniquement capter le signal des ions seuls. Cependant, la génération harmonique est également faible pour ces concentrations, rendant l'expérience difficile à exécuter.

Mais clairement, on démontre par ces mesures qu'il est très difficile de désintriquer les contributions de chacune des espèces en jeu. Des expériences supplémentaires, notamment avec d'autres contre ions permettraient de confirmer ces résultats.

## 2. Mesures résolues en polarisation

Dans cette partie nous allons présenter les mesures résolues en polarisation, toujours sur les mêmes échantillons de sel, afin de mesurer le rapport de dépolarisation et le paramètre  $I_4$ . L'objectif est d'observer l'influence de la concentration de sel sur la structuration du liquide. Pour chacun d'entre



eux, nous avons enregistré la courbe de polarisation V avec 50 spectres de 5 secondes par angle. Puis nous avons extrait le rapport de dépolarisation D et le rapport  $I_4$ .

Pour le [C2mim][Br], les courbes de polarisation ont été mesurées pour 4 concentrations : 3 mol/L, 2.25 mol/L, 1.5 mol/L et 0.75mol/L, on présente quatre d'entre elles sur la Figure III-24. Toutes les courbes ont été normalisées par rapport à leur maximum. On voit que la forme de la polarisation V reste la même quelle que soit la concentration. Nous avons toujours deux lobes de hauteur égale. Cependant on peut noter que le rapport entre le maximum et le minimum de la courbe de polarisation V varie : on le voit particulièrement sur la solution à 3nmol/L où cet écart est clairement moins important que pour les deux autres échantillons.

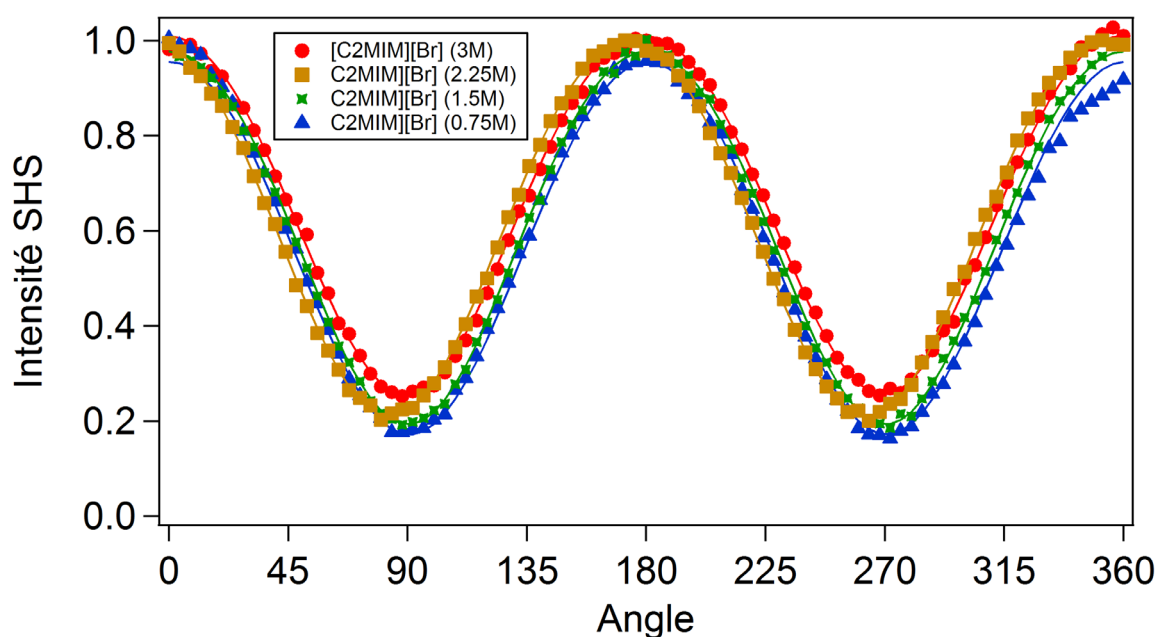


Figure III-24: Courbes normalisées de polarisation V du sel [C2mim][Br] dilué dans l'eau à quatre concentrations différentes: (bleu) 0.75 mol/L, (vert) 1.5 mol/L, (jaune) 2.25 mol/L et (rouge) 3 mol/L. Les points sont les valeurs expérimentales mesurées et les lignes pleines les courbes d'ajustements

Pour les sels de [C2mim][Cl] et [Na][Tf<sub>2</sub>N], nous n'avons mesuré que la courbe de polarisation V. Nous comparons ces courbes de polarisation V avec celles de l'eau pure et du [C2mim][Tf<sub>2</sub>N] pur, du [C2mim][Br] à 3 mol/L et de l'eau dans la Figure III-25. On y voit que, une fois les courbes normalisées par leur maximum, le minimum de signal obtenu pour les sels [C2mim][Br], [C2mim][Cl] et [Na][Tf<sub>2</sub>N] est légèrement plus élevé que pour l'eau pure, mais reste très inférieur à celui obtenu pour le liquide ionique [C2mim][Tf<sub>2</sub>N].

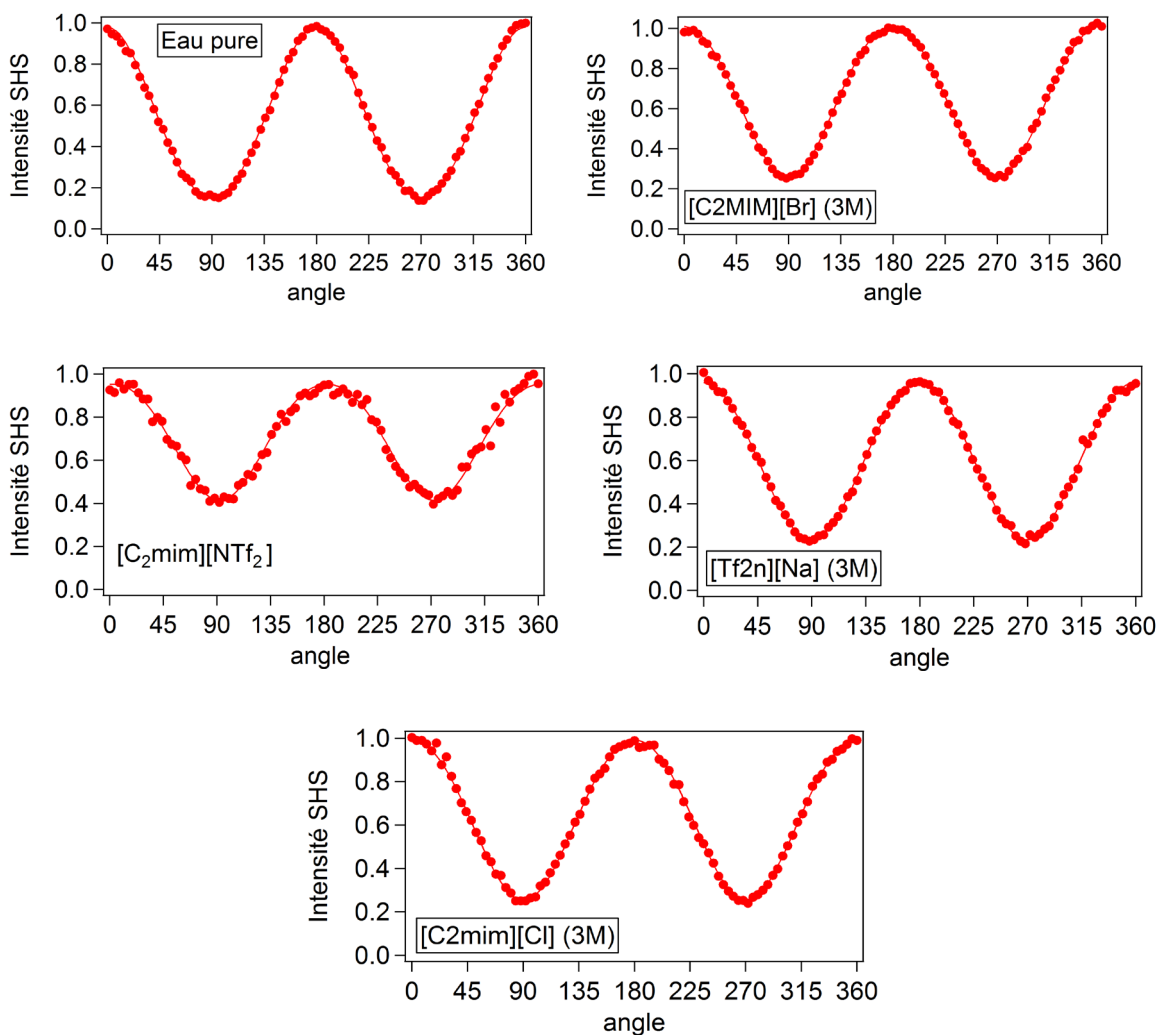


Figure III-25: Courbe de polarisation  $V$  de l'eau pure, du sel  $[C2mim][Br]$  3 mol/L, du  $[C2mim][Tf2N]$  pure, de de  $[Na][Tf2N]$  et de  $[C2mim][Cl]$  3 mol/L. Les points sont les valeurs expérimentales mesurées et les lignes pleines les courbes d'ajustements

Nous avons ensuite mesuré le paramètre  $I_4$  et le coefficient de dépolarisation  $D$  pour tous ces échantillons.

Pour le  $[C2mim][Br]$ , l'évolution de  $D$  en fonction de la concentration en sel est présentée sur la Figure III-26. Elle confirme ce qu'on observe sur les courbes de polarisation, il y a une diminution du rapport entre le minimum et le maximum. On constate de plus que la variation de  $D$  en fonction de la concentration est linéaire. Le coefficient  $D$  augmente donc avec la concentration en sel, s'éloignant de la valeur de l'eau pure, sans pour autant atteindre celle des liquides ioniques purs même à la plus forte concentration testée (3 mol/L).

Pour le  $[C2mim][Br]$ , le paramètre  $I_4$  varie lui aussi avec la concentration en sel comme on peut aussi le voir sur la Figure III-26. Il y a un changement de signe par rapport à l'eau pure dès l'échantillon à 0.75 mol/L, puis on observe une valeur stable de  $I_4$  autour de -0.03, ce qui correspond environ à la valeur que nous avons obtenue pour le  $[C2mim][Tf2N]$  pur dans la partie précédente.

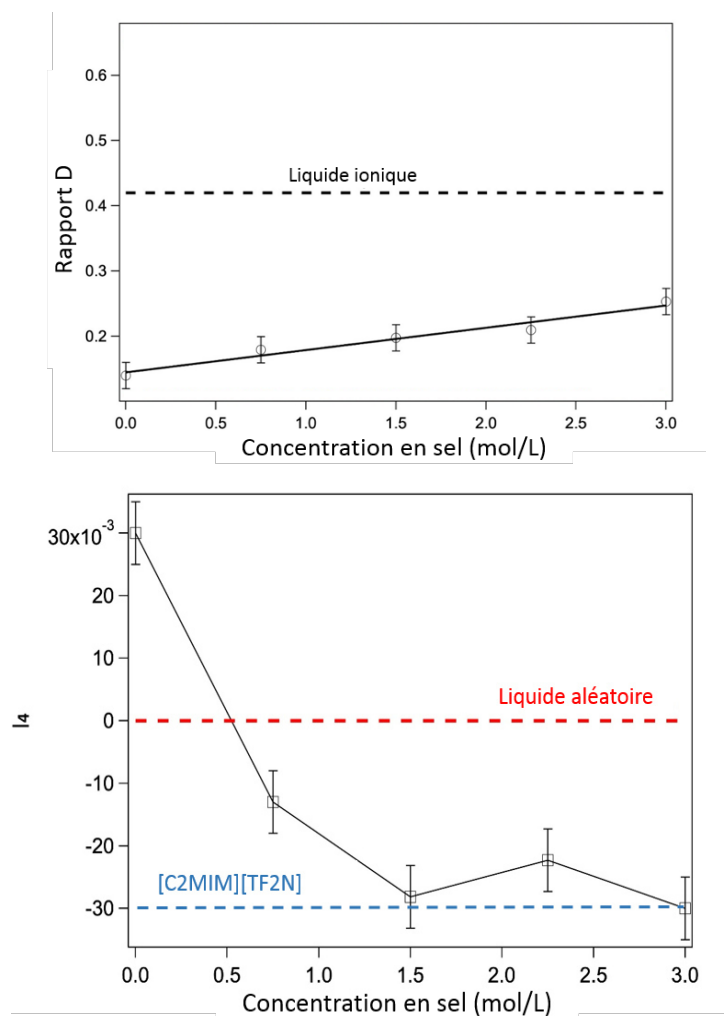


Figure III-26 : Coefficient de dépolarisation  $D$  (haut) et du paramètre  $I_4$  (bas) en fonction de la concentration de sel de  $[C_2mim][Br]$ .

$D$  et  $I_4$  ont également été mesurés pour les autres sels. Le Tableau III-5 rassemble toutes les valeurs de  $I_4$  et du rapport de dépolarisation  $D$  de nos échantillons.

Tableau III-5 : Valeurs mesurées de  $D$  et  $I_4$  pour chacun de nos échantillons.

	$D$	$I_4$
Eau pure	$0.14 \pm 0.02$	$0.03 \pm 0.005$
$[C_2mim][Tf_2N]$	$0.42 \pm 0.02$	$-0.031 \pm 0.005$
$[C_2mim][Br]$ (3 mol/L)	$0.25 \pm 0.02$	$-0.029 \pm 0.005$
$[C_2mim][Cl]$ (3 mol/L)	$0.25 \pm 0.02$	$-0.0236 \pm 0.005$
$[Na][Tf_2N]$ (3 mol/L)	$0.24 \pm 0.02$	$-0.0117 \pm 0.005$

Nous obtenons ainsi pour le [C<sub>2</sub>mim][Cl] un  $I_4$  de  $-0.0236 \pm 0.005$ , qui est donc plus faible que les valeurs obtenues pour le [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et le [C<sub>2</sub>mim][Br].

L'évolution de  $I_4$  ressemble ici à celle observée par J. Duboisset et al. pour de l'eau avec du NaCl et du KCl. On observe probablement le même effet, c'est-à-dire l'influence du sel sur la structuration de l'eau. En effet, d'après l'étude de Duboisset et al., la présence du sel structure le liquide selon une orientation radiale. Ses mesures ont été faites sur une gamme de concentration allant de  $10^{-7}$  à  $10^{-1}$  mol/L pour le KCl et  $10^{-6}$  à 10 mol/L pour le NaCl. Dans notre cas cependant, l'effet est plus important puisque nous atteignons un niveau plus bas : -0.03 contre -0.02 dans l'étude de Duboisset et al.

Ce résultat est surprenant étant donné qu'il signifie qu'il y a bien un changement de structuration dû à la présence du sel, mais que celui-ci n'a aucune conséquence sur le signal SHS, qui reste à la valeur du solvant. Nous pouvons seulement conclure que le contre-ion possède un rôle très important dans la production du signal et que, contrairement à notre hypothèse de départ, il ne peut pas être ignoré. Il est également possible que pour le [C<sub>2</sub>mim][Cl], nous sondions la structuration de l'eau, et non pas de l'ion.

## **D. Etude d'un mélange de liquides ioniques**

### **1. Etat de l'art et problématique**

Après s'être intéressé aux propriétés des liquides ioniques purs, nous avons étudié plusieurs types de mélanges, et notamment un mélange de deux liquides ioniques. L'un des avantages des liquides ioniques est la possibilité de les fabriquer « sur mesure » [40] en sélectionnant la combinaison du cation et de l'anion qui le composent. Mélanger les liquides ioniques permet également d'obtenir des propriétés différentes sans devoir synthétiser de nouveaux composants. De nombreux mélanges ont par conséquent été étudiés [41–50], notamment pour déterminer s'ils se comportent ou non comme des mélanges idéaux.

Dans cette partie, nous rappelons la définition d'un mélange idéal tel qu'il est défini dans la littérature [51]. Un mélange de deux liquides ioniques  $a$  et  $b$  est considéré comme idéal si une certaine propriété  $Z_{a,b}$  du mélange (ex : la densité) est égale à la moyenne de cette même propriété pour les deux composants  $Z_a$  et  $Z_b$ , pondérés par leur fraction molaire. On définit l'écart à l'idéalité par  $\Delta Z_{a,b}$  par :

$$\Delta Z_{a,b} = Z_{a,b} - (x * Z_a + (1 - x) * Z_b) \quad (\text{III-30})$$

qui vaut donc 0 pour un mélange parfaitement idéal.

Des travaux ont été faits sur la densité, la conductivité, la viscosité, la température de fusion de mélanges de liquides ioniques.[41,44–46,50]

La grande variété de liquides ioniques disponible implique une aussi grande variété des mélanges possibles, il est peu probable qu'il existe un comportement commun pour tous. Cependant dans le cas des mélanges de liquides ioniques à base d'imidazolium, la plupart des résultats semblent tendre vers un comportement idéal avec de faibles déviations [41,42,44,46].

Il est rapporté dans la littérature que la densité d'un mélange  $[C_n\text{mim}]$  et  $[C_m\text{mim}]$  avec  $[\text{Tf}_2\text{N}]$  évolue linéairement avec la fraction molaire, ce qui indiquerait un comportement de mélange idéal pour  $n$  et  $m$  allant de 2 à 12 [42]. Cependant il est également noté que lorsque la différence  $(n-m)$  entre la taille des chaînes mélangées est grande, alors on a un léger changement vers un comportement non idéal. Par exemple pour un mélange  $[C_2\text{mim}]$  et  $[C_{12}\text{mim}]$  avec  $[\text{Tf}_2\text{N}]$ , des déviations ont été observées sur l'évolution de la densité, de la conductivité et de la viscosité, mais il est précisé qu'elles sont très faibles et que les mélanges restent proches d'un mélange idéal. Ces changements traduiraient la structuration des cations en un réseau formé de domaines polaires et apolaires. On a l'apparition d'un régime de percolation à partir d'une fraction molaire de 24% de  $[C_{12}\text{mim}]$ .

Pour d'autres mélanges toujours à base d'imidazolium, l'étude de l'enthalpie montre le même comportement, avec un faible excès d'enthalpie par rapport à un mélange idéal qui est maximal pour un mélange stœchiométrique. L'excès d'enthalpie est positif pour les mélanges avec cations différents ( $[C_2\text{mim}]$  et  $[C_6\text{mim}]$  avec  $[\text{BF}_4]$ ) et négatif dans le cas inverse ( $[C_4\text{mim}]$  avec  $[\text{BF}_4]$  et  $[\text{PF}_6]$ ), signifiant respectivement une destruction d'interactions pour le premier et une création d'interactions pour le second par rapport aux solutions pures. [46] L'utilisation de la SHS a pour but d'apporter des informations supplémentaires sur l'évolution des corrélations longues distances dans le mélange.

Dans notre cas, nous avons uniquement étudié un mélange entre le  $[C_2\text{mim}]$  et  $[C_{10}\text{mim}]$  avec  $[\text{Tf}_2\text{N}]$  comme anion. Nous avons vu que la mesure du paramètre  $I_4$  pouvait nous renseigner sur la structuration en volume pour les liquides ioniques purs. Nous avons également observé que le  $I_4$  a une évolution abrupte entre  $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et  $[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Nous nous posons maintenant la question de savoir s'il en va de même pour un mélange de ces deux liquides ioniques. Nous appliquons donc les mêmes mesures au mélange.

## 2. Préparation et résultats

La viscosité des liquides ioniques rendant la manipulation en volume peu précise, la préparation des mélanges s'est faite par mesure de masse. Le  $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et  $[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ont été pesés puis

mélangés et mis sous agitation pendant 1 heure, puis ont été laissés au repos pendant une journée. Ensuite, les courbes de polarisations  $V$  ont été mesurées en SHS pour tous les échantillons avec 50 spectres cumulés par angle, chacun avec un temps d'acquisition de 5 secondes, avec une puissance laser constante de 500 mW. Sur la Figure III-27, les points rouges représentent l'évolution du paramètre  $I_4$  en fonction de la proportion en masse de  $[C_{10}mim][Tf_2N]$ . En pointillés noirs, nous avons tracé, en utilisant l'équation (III-30), la courbe théorique de  $I_4$  pour un mélange idéal.

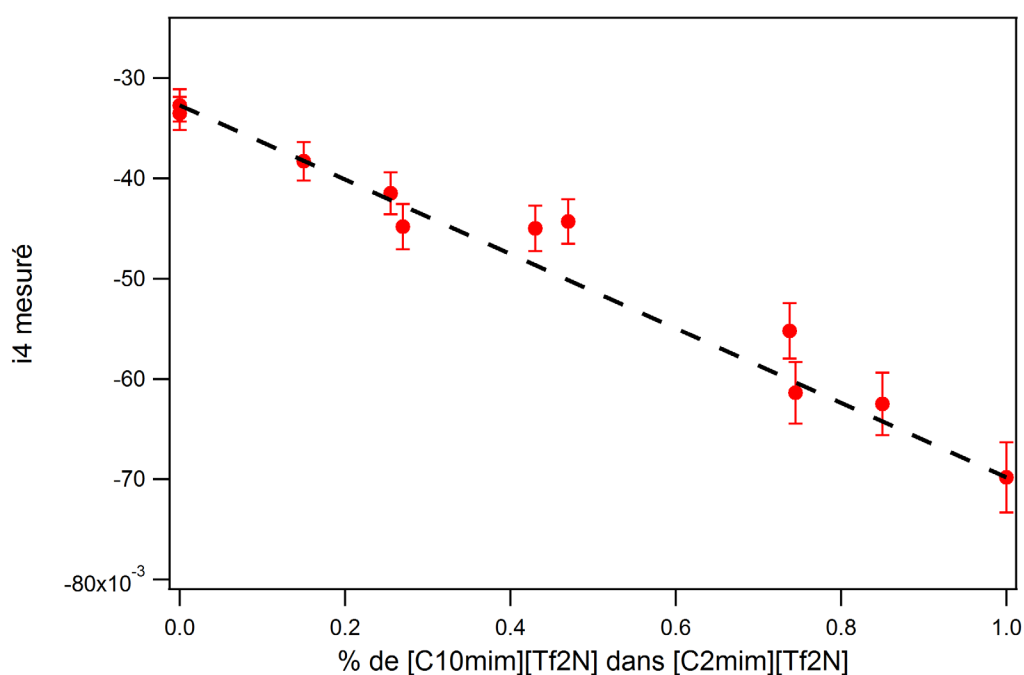


Figure III-27: Paramètre  $I_4$  mesuré en fonction de la proportion en  $[C_{10}mim][Tf_2N]$  du mélange de  $[C_{2}mim][Tf_2N]/[C_{10}mim][Tf_2N]$ . Points rouges : mesures de  $I_4$  expérimentales. La ligne pointillée noire correspond à l'évolution de  $I_4$  telle que modélisé pour un mélange idéal selon l'équation (III-30).

Entre les deux valeurs extrêmes correspondant au  $[C_{2}mim][Tf_2N]$  pur et au  $[C_{10}mim][Tf_2N]$  pur, on constate que l'évolution du  $I_4$  expérimentale se fait de manière linéaire, sans changement de régime. Nos mesures de  $I_4$  correspondent globalement avec l'évolution théorique pour un mélange idéal. D'un point de vue de la structuration en volume, cela suggère aussi que le  $[C_{10}mim][Tf_2N]$  ajouté se répartit de manière aléatoire dans le  $[C_{2}mim][Tf_2N]$  et que les cations du  $[C_{10}mim][Tf_2N]$  n'ont pas d'interaction privilégiée avec les autres cations de  $[C_{10}mim][Tf_2N]$  contre ceux de  $[C_{2}mim][Tf_2N]$ . Nous n'observons donc pas de déviation du comportement idéal comme cela est rapporté pour un mélange avec une chaîne plus longue.

Nous pouvons comparer ces résultats avec des études menées sur la structuration en surface de ces mélanges. Notre équipe a déjà étudié l'évolution de la composition de la surface liquide/air pour un mélange  $[C_{2}mim][Tf_2N]/[C_{12}mim][Tf_2N]$  par génération de second harmonique en surface [4]. Dans

cette étude, le rapport  $R$  a été mesuré en fonction de la proportion en  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  du mélange. Ce rapport mesure l'importance de la contribution de l'axe du cation au signal SHS. Plus il est proche de 0, plus cette contribution est importante. C'est pour les chaînes les plus longues que  $R$  s'approche le plus de 0. Son évolution pour le mélange  $[C_2mim][Tf_2N]/[C_{12}mim][Tf_2N]$  est présentée sur la Figure III-28.

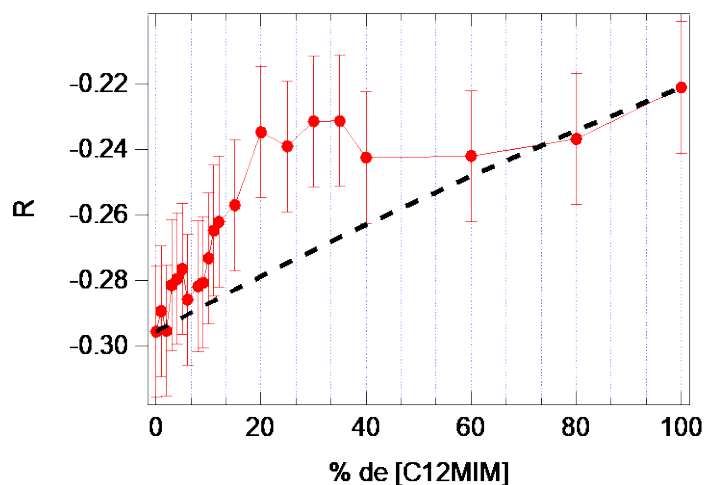


Figure III-28 : Rapport  $R$  en surface en fonction de la proportion de  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  présent dans le mélange  $[C_2mim][Tf_2N]/[C_{12}mim][Tf_2N]$ . La ligne pointillée noire représente l'évolution attendue pour un mélange idéal. Issu de R.Costa et al [4]

$R$  augmente avec la proportion de  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  ajouté, passant de la valeur du  $[C_2mim][Tf_2N]$  pur à celle du  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  pur. Pour un mélange idéal, on s'attend à ce que cette évolution soit linéaire, comme indiqué par la ligne pointillée noire sur la figure. Cependant ce n'est pas ce qui est observé.  $R$  augmente fortement dès qu'on ajoute une faible quantité de  $[C_{12}mim][Tf_2N]$ . A partir de 20 % de  $[C_{12}mim][Tf_2N]$ , on atteint un plateau égal à la valeur du  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  pur. Cela signifie qu'à cette proportion, la surface du mélange se comporte déjà comme celle du  $[C_{12}mim][Tf_2N]$  pur.  $[C_{12}mim]$  s'impose donc très rapidement et sature l'interface.

Bien que l'expérience n'ait pas été faite avec un mélange  $[C_2mim][Tf_2N]/[C_{10}mim][Tf_2N]$ , il est possible qu'on y observe le même comportement que le  $[C_2mim][Tf_2N]/[C_{12}mim][Tf_2N]$  vu que le  $[C_{10}mim]$  comporte une longue chaîne alkyle comme le  $[C_{12}mim]$ . Cela signifierait alors qu'on a une structure idéale ou proche d'idéale en volume pour le  $[C_2mim][Tf_2N]/[C_{10}mim][Tf_2N]$  mais pas en surface.

## E. Mélange Eau/liquide ionique

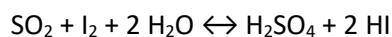
Après les mélanges de liquides ioniques, nous nous intéressons maintenant aux effets que peut avoir sur le signal SHS la présence d'eau avec un liquide ionique. Il existe des liquides ioniques hydrophobes

et hydrophiles. Il est rapporté dans la littérature que l'hydrophobicité d'un liquide ionique dépend beaucoup des interactions entre l'anion et les molécules d'eau [52–55]. Le choix de l'anion est donc capital pour cette propriété.

Les liquides ioniques [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] sont hydrophobes, cette propriété est d'autant plus importante que la longueur de chaîne du cation est grande. Cependant, ils peuvent intégrer une certaine quantité d'eau au contact de celle-ci [56]. En vue de leur utilisation dans des procédés d'extraction en phase aqueuse, il est donc nécessaire de connaître l'influence que peut potentiellement avoir la présence d'eau sur la structuration en volume des liquides ioniques. Pour cela nous avons préparé et étudié des solutions de [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] mélangées à de l'eau pure, pour une concentration allant jusqu'à la saturation.

### 1. Détermination de la quantité d'eau présente dans les liquides ioniques

Pour déterminer la concentration en eau dans nos échantillons, nous avons utilisé un appareil de titrage Karl-Fischer. Le principe de ce système repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode dans une solution d'hydroxyde de méthanol. Dans cette solution, l'eau réagit quantitativement avec le di-iode selon la réaction suivante :



Afin de doser l'eau dans les LI, nous injectons une masse connue du liquide à titrer dans la solution réactif Karl-Fisher, pour obtenir une valeur de la concentration en eau en ppm. Nous avons utilisé le même appareil pour toutes nos mesures (Titrateur coulométrique Karl Fischer DL39 Mettler Toledo), préalablement calibré par une solution étalon.

### 2. Préparation

Des mesures ont été réalisées sur deux liquides ioniques, celui ayant la chaîne la plus courte : [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et celui ayant la plus longue : [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Pour chacun, trois solutions ont été analysées : du LI pur et donc sans ajout d'eau, une solution de LI saturée en eau et une solution de LI contenant une concentration en eau équivalente à 50 % de la solution saturée.

Les LI purs ont une concentration en eau respectivement de 170 ppm pour le [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et 372 ppm pour le [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], ce qui est conforme aux valeurs limites garanties par le fabricant Solvionic.

Nous avons ensuite préparé les solutions saturées. Pour cela nous avons mis en contact 2 mL de liquide ionique avec 2 mL d'eau pure, nous obtenions deux phases séparées. Nous avons agité les deux phases



pour les mélanger durant une heure, puis nous les avons centrifugées à 8500 tours/min durant 10 minutes afin de les séparer de nouveau. Enfin nous avons retiré la phase d'eau en surplus afin de conserver uniquement la phase liquide ionique. Les mesures Karl-Fischer pour ces deux solutions saturées donnent 17830 ppm pour le [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et 9183 ppm pour le [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Il est logique que le liquide ionique ayant une chaîne plus longue sature à plus faible concentration puisque la chaîne est justement la partie hydrophobe.

Les solutions de LI à concentration en eau intermédiaire ont été préparées en se basant sur les concentrations des solutions saturées. Nous avons mis en contact une masse d'eau et une masse de liquide ionique de sorte à obtenir, en ppm, l'équivalent d'une concentration de moitié de celle des saturées. Pour le [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], nous avons mélangé 0.0177 g d'eau dans un total de 4.079 g de liquide, pour une concentration mesurée de 4737 ppm. Pour le [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], c'est 0.0176 g d'eau dans 1.958 g total, pour une concentration de 9159 ppm. Les solutions étaient homogènes.

Toutes les mesures de concentration en eau sur ces échantillons sont répertoriées dans le Tableau III-6.

*Tableau III-6 : concentrations en ppm en eau pour chacun des mélanges eau/liquide ionique.*

	Pur	50 % saturé	saturé
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	170	9159	17830
[C <sub>10</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	372	4737	9183

### 3. Résultats et analyse

Pour chacun des six échantillons, nous avons mesuré les courbes de polarisation par SHS. Les conditions étaient les mêmes pour tous : 40 spectres SHS enregistrés à chaque angle avec 5 secondes de temps d'acquisition chacun. Les spectres ont ensuite été moyennés. La puissance du laser est restée constante à 500 mW.

Le paramètre  $I_4$  a été déterminé pour chaque échantillon à partir de mesures résolues en polarisation et les résultats sont présentés dans la Figure III-29. Le résultat est clair : quel que soit le liquide ionique, [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] ou [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N],  $I_4$  n'évolue pas avec la concentration en eau. Il reste stable à une valeur moyenne de  $-0.031 \pm 0.005$  pour le [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et  $-0.07 \pm 0.005$  pour le [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], elles sont identiques aux valeurs pour les échantillons purs mesurées précédemment.

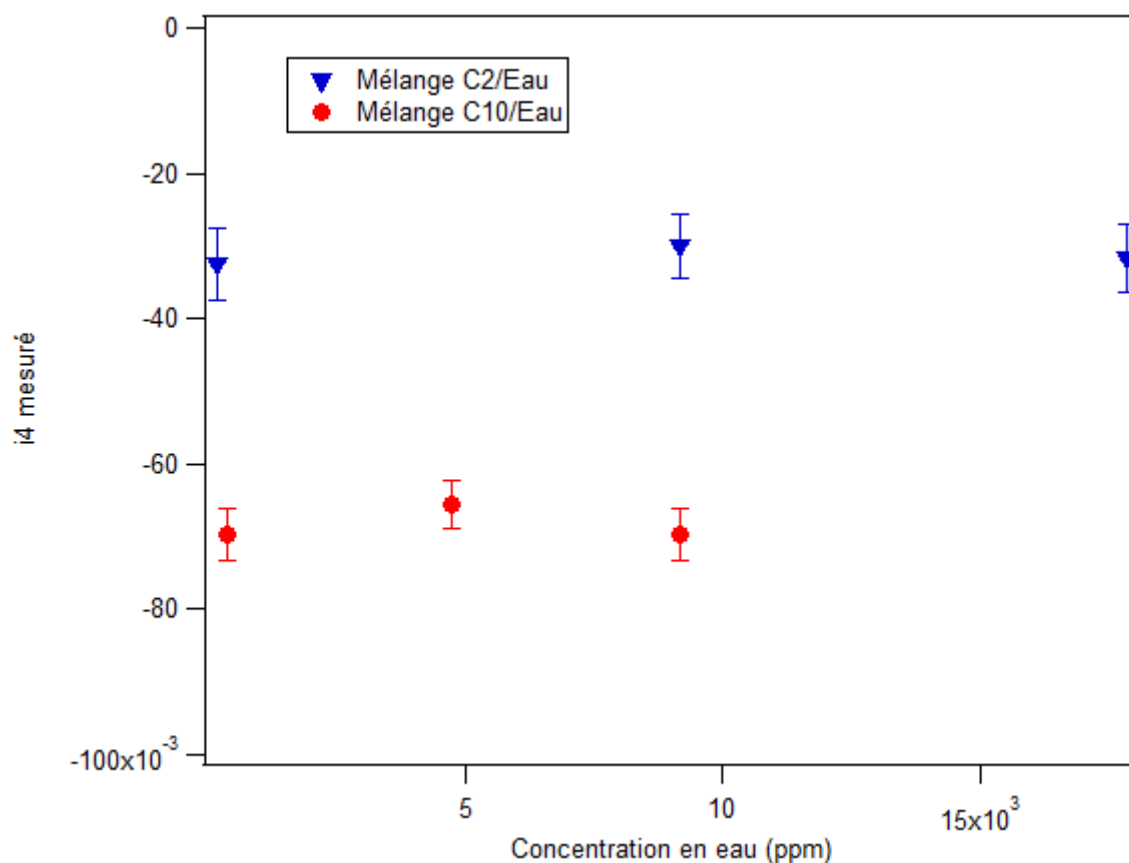


Figure III-29: Valeurs de  $I_4$  mesurées pour les mélanges  $[C_{2mim}][Tf_2N]/eau$  et  $[C_{10mim}][Tf_2N]/eau$  en fonction de la concentration en eau.

Ce résultat signifie qu'à partir de quelques centaines de ppm, la présence d'eau n'a aucune influence sur la valeur de  $I_4$  mesurée. Deux scénarii peuvent expliquer ces observations. Soit la structuration du liquide est effectivement modifiée, mais nos mesures ne permettent pas de mettre en évidence cette modification. Soit l'eau modifie bien la structure du liquide, mais à des concentrations extrêmement faibles, inférieures aux valeurs pour nos échantillons purs. Dans la gamme de concentration testée, la structure serait donc déjà stabilisée et  $I_4$  n'évoluerait plus.

Enfin, l'absence de changement du signal SHS en fonction de la concentration en eau signifie aussi que l'hydratation de nos échantillons n'affecte pas notre mesure. Donc même si un liquide ionique s'hydrate naturellement avec le temps, cela n'empêche pas nos mesures d'être reproductibles.

## F. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en avant l'utilisation de notre montage SHS pour l'étude en volume de plusieurs systèmes de liquides ioniques ayant comme cation  $[C_nmim]$ . Nous nous sommes surtout intéressés à l'impact de la longueur de chaîne alkyle sur le signal SHS, en commençant par mesurer

l'hyperpolarisabilité et le rapport de dépolarisation des liquide ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  pour  $n$  allant de 2 à 10. Nous avons observé une très faible variation pour ces deux grandeurs, qui dépendent donc peu de la longueur de chaîne du cation du LI. Pour aller plus loin, nous avons ensuite analysé les courbes de polarisation avec une méthode basée sur une série de Fourier. Celle-ci nous a permis de mettre en évidence des corrélations en orientation au sein des liquides ioniques et surtout une transition nette entre le  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et le  $[C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , marquant un changement de structuration abrupte. Selon notre modèle, cela correspondrait à une organisation de type micellaire, avec une longueur de corrélation allant jusqu'à 9 nm pour  $[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , ce qui est plus grand que ce qui a été observé pour d'autres expériences, notamment par SWAXS.[14–16].

Nous avons ensuite étudié d'autres systèmes, notamment des sels de liquides ioniques afin de juger l'influence de l'anion et du cation sur le signal SHS mesuré. Notre objectif était de comprendre l'origine du signal pour les liquides ioniques. S'il est difficile de tirer des conclusions claires à ce sujet, il est clair que nous avons mis en évidence le rôle de l'anion qui n'est pas anodin dans la génération de second harmonique, contrairement à ce que sa structure pouvait laisser supposer. Au-delà de cette structure, il faut donc considérer ces possibles interactions avec l'anion. D'autres travaux sur ces systèmes sont nécessaires afin d'approfondir ces résultats.

En plus des liquides ioniques purs, nous avons également étudié des mélanges : un mélange de deux liquides ioniques  $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et  $[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et deux mélanges avec de l'eau pure. Les mesures sur le mélange ont conclu sur un comportement idéal, tel qu'il a déjà été observé concernant d'autres propriétés sur les mélanges de liquides ioniques. La présence d'eau mélangée aux liquides ioniques n'a quant à elle pas d'influence sur le signal SHS.

## **Bibliographie**

1. R. Hayes, G.G. Warr, and R. Atkin, Structure and Nanostructure in Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 115 (13) (2015) 6357–6426.
2. K. Dong et al., Multiscale Studies on Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 117 (10) (2017) 6636–6695
3. J.N.A. Canongia Lopes and A.A.H. Pádua, Nanostructural Organization in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 110 (7) (2006) 3330–3335.
4. R. Costa et al., Ordering and Nonideality of Air–Ionic Liquid Interfaces in Surface Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. B* 124 (19) (2020) 3954–3961.
5. R. Hayes, G.G. Warr, and R. Atkin, Structure and Nanostructure in Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 115 (13) (2015) 6357–6426.
6. T. Welton, Ionic liquids: a brief history, *Biophys. Rev.* 10 (3) (2018) 691–706.
7. J.K. Konieczny and B. Szefczyk, Structure of Alkylimidazolium-Based Ionic Liquids at the Interface with Vacuum and Water—A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B* 119 (9) (2015) 3795–3807.
8. M. Mezger et al., Surface layering and melting in an ionic liquid studied by resonant soft X-ray reflectivity, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (10) (2013) 3733–3737.
9. J. Haddad et al., Surface structure evolution in a homologous series of ionic liquids, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 115 (6) (2018) E1100–E1107.
10. Hunt, Patricia A., Barbara Kirchner, and Tom Welton. "Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair." *Chemistry—A European Journal* 12.26 (2006): 6762-6775.
11. Köddermann, Thorsten, et al. "Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Bis (triflyl) imide as a function of temperature and concentration." *ChemPhysChem* 7.9 (2006): 1944-1949.
12. V. Rodriguez et al., Local Structure in Ionic Liquids Investigated by Hyper-Rayleigh Scattering, *J. Phys. Chem. B* 114 (46) (2010) 15057–15065.
13. S. Shigeto and H. Hamaguchi, Evidence for mesoscopic local structures in ionic liquids: CARS signal spatial distribution of Cnmim[PF<sub>6</sub>] (n=4,6,8), *Chem. Phys. Lett.* 427 (4–6) (2006) 329–332.
14. O. Russina et al., Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethane)sulfonyl}amide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (42) (2009) 424121.
15. K. Fujii, S. Kohara, and Y. Umebayashi, Relationship between low-Q peak and long-range ordering of ionic liquids revealed by high-energy X-ray total scattering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (27) (2015) 17838–17843.
16. D. Pontoni et al., Self-segregated nanostructure in room temperature ionic liquids, *Soft Matter* 13 (38) (2017) 6947–6955.
17. H.K. Kashyap et al., Temperature-dependent structure of ionic liquids: X-ray scattering and simulations, *Faraday Discuss* 154 (2012) 133–143.
18. A. Triolo et al., Thermodynamics, Structure, and Dynamics in Room Temperature Ionic Liquids: The Case of 1-Butyl-3-methyl Imidazolium Hexafluorophosphate ([bmim][PF<sub>6</sub>]), *J. Phys. Chem. B* 110 (42) (2006) 21357–21364.
19. J. De Roche et al., Application of Complementary Experimental Techniques to Characterization of the Phase Behavior of [C<sub>16</sub>mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>14</sub>mim][PF<sub>6</sub>], *Chem. Mater.* 15 (16) (2003) 3089–3097.
20. R. Hayes et al., Effect of Cation Alkyl Chain Length and Anion Type on Protic Ionic Liquid Nanostructure, *J. Phys. Chem. C* 118 (25) (2014) 13998–14008.
21. K. Fujii et al., Experimental evidences for molecular origin of low- Q peak in neutron/x-ray scattering of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids, *J. Chem. Phys.* 135 (24) (2011) 244502.

22. C. Hardacre et al., Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ([C<sub>n</sub>mim][PF<sub>6</sub>], n=4, 6, and 8), *J. Chem. Phys.* 133 (7) (2010) 074510.
23. S. Schrödle et al., Broadband dielectric response of the ionic liquid N-methyl-N-ethylpyrrolidinium dicyanamide, *Chem Commun* (16) (2006) 1748–1750.
24. B.-R. Hyun et al., Intermolecular Dynamics of Room-Temperature Ionic Liquids: Femtosecond Optical Kerr Effect Measurements on 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides, *J. Phys. Chem. A* 106 (33) (2002) 7579–7585.
25. D. Xiao et al., Intermolecular Vibrational Motions of Solute Molecules Confined in Nonpolar Domains of Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 113 (14) (2009) 4544–4548.
26. K. Iwata et al., Local Structure Formation in Alkyl-imidazolium-Based Ionic Liquids as Revealed by Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy, *Acc. Chem. Res.* 40 (11) (2007) 1174–1181.
27. K. Yamamoto, M. Tani, and M. Hangyo, Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Imidazolium Ionic Liquids †, *J. Phys. Chem. B* 111 (18) (2007) 4854–4859.
28. H. Weingärtner et al., The Dielectric Response of Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Cation Variation †, *J. Phys. Chem. B* 111 (18) (2007) 4775–4780.
29. N.T. Hunt, A.A. Jaye, and S.R. Meech, Ultrafast dynamics in complex fluids observed through the ultrafast optically-heterodyne-detected optical-Kerr-effect (OHD-OKE), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (18) (2007) 2167.
30. J.C. Araque, J.J. Hettige, and C.J. Margulis, Modern Room Temperature Ionic Liquids, a Simple Guide to Understanding Their Structure and How It May Relate to Dynamics, *J. Phys. Chem. B* 119 (40) (2015) 12727–12740.
31. J.C. Araque, J.J. Hettige, and C.J. Margulis, Modern Room Temperature Ionic Liquids, a Simple Guide to Understanding Their Structure and How It May Relate to Dynamics, *J. Phys. Chem. B* 119 (40) (2015) 12727–12740.
32. B.L. Bhargava and M.L. Klein, Molecular Dynamics Studies of Cation Aggregation in the Room Temperature Ionic Liquid [C<sub>10</sub>mim][Br] in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. A* 113 (10) (2009) 1898–1904.
33. A.A.H. Pádua, M.F. Costa Gomes, and J.N.A. Canongia Lopes, Molecular Solutes in Ionic Liquids: A Structural Perspective, *Acc. Chem. Res.* 40 (11) (2007) 1087–1096.
34. K. Shimizu, C.E.S. Bernardes, and J.N. Canongia Lopes, Structure and Aggregation in the 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid Homologous Series, *J. Phys. Chem. B* 118 (2) (2014) 567–576.
35. S. Brasselet and J. Zyss, “Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media”, *J Opt Soc Am* (1998) 257–288.
36. J. Zyss et al., Harmonic rayleigh scattering from nonlinear octupolar molecular media: the case of crystal violet, *Chem. Phys.* 177 (1) (1993) 281–296.
37. J. Duboisset and P.-F. Brevet, Salt-induced Long-to-Short Range Orientational Transition in Water, *Phys. Rev. Lett.* 120 (26) (2018) 263001.
38. G. Revillod, Diffusion hyper Rayleigh des assemblages moléculaires, *Thèse* (2002) 159.
39. J. Bowers et al., Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids, *Langmuir* 20 (6) (2004) 2191–2198.
40. M. Freemantle, Ionic liquids may boost clean technology development *Chem Eng News*, 76(13), (1998) 32-37.
41. M.T. Clough et al., A physicochemical investigation of ionic liquid mixtures, *Chem. Sci.* 6 (2) (2015) 1101–1114.
42. J.N. Canongia Lopes et al., Deviations from Ideality in Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Ion, *J. Phys. Chem. B* 109 (8) (2005) 3519–3525.
43. A. Stoppa, R. Buchner, and G. Hefter, How ideal are binary mixtures of room-temperature ionic liquids?, *J. Mol. Liq.* 153 (1) (2010) 46–51.

44. G. Annat, M. Forsyth, and D.R. MacFarlane, Ionic Liquid Mixtures—Variations in Physical Properties and Their Origins in Molecular Structure, *J. Phys. Chem. B* 116 (28) (2012) 8251–8258.
45. G. Chatel et al., Mixing ionic liquids – “simple mixtures” or “double salts”?, *Green Chem.* 16 (4) (2014) 2051.
46. H. Niedermeyer et al., Mixtures of ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 41 (23) (2012) 7780.
47. M. Egashira, The effect of the coexistence of anion species in imidazolium cation-based molten salt systems, *Solid State Ion.* 148 (3–4) (2002) 457–461.
48. D.W. Bruce et al., Nanosegregation and Structuring in the Bulk and at the Surface of Ionic-Liquid Mixtures, *J. Phys. Chem. B* 121 (24) (2017) 6002–6020.
49. O.J. Kleppa, The Solution Chemistry of Simple Fused Salts, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 16 (1) (1965) 187–212.
50. P. Navia, J. Troncoso, and L. Romani, Viscosities for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion, *J. Solut. Chem.* 37 (5) (2008) 677–688.
51. D. Pontoni, M. DiMichiel, and M. Deutsch, Binary mixtures of homologous room-temperature ionic liquids: Temperature and composition evolution of the nanoscale structure, *J. Mol. Liq.* 338 (2021) 116587.
52. S. Feng and G.A. Voth, Molecular dynamics simulations of imidazolium-based ionic liquid/water mixtures: Alkyl side chain length and anion effects, *Fluid Phase Equilibria* 294 (1–2) (2010) 148–156.
53. J.G. Huddleston et al., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem.* 3 (4) (2001) 156–164.
54. H.E. Bailey, Y.-L. Wang, and M.D. Fayer, The influence of hydrophilicity on the orientational dynamics and structures of imidazolium-based ionic liquid/water binary mixtures, *J. Chem. Phys.* 149 (4) (2018) 044501.
55. D. Ghoshdastidar and S. Senapati, Ion-water wires in imidazolium-based ionic liquid/water solutions induce unique trends in density, *Soft Matter* 12 (12) (2016) 3032–3045.
56. M.G. Freire et al., Mutual Solubilities of Water and the [C<sub>n</sub> mim][Tf<sub>2</sub> N] Hydrophobic Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 112 (6) (2008) 1604–1610.



# Chapitre IV : Réponse SHG des interfaces air/liquide ionique et eau/liquide ionique

## A. Introduction

L'étude des liquides ioniques aux interfaces représente un enjeu important pour de nombreuses applications, comme par exemple en électrochimie [1,2] ou encore pour des réactions de biocatalyse [3]. Plusieurs techniques ont déjà été employées pour sonder l'interface des liquides ioniques avec l'air ou l'eau en particulier.

Des techniques telles que la réflexion de rayons X ont permis d'étudier la topologie de l'interface air/liquide ionique par exemple [4–6]. Elles ont porté sur des liquides ioniques variés dont plusieurs à base d'imidazolium, afin de mettre en évidence la structuration des ions au niveau de l'interface. L'interface  $[C_{18}mim][FAP]/air$  par exemple, est constituée d'une couche allant jusqu'à 10 nm faite d'une succession de domaines polaires et apolaires [5]. Dans le cas des liquides ioniques que nous étudions, les  $[C_nmim][Tf_2N]$ , cette structuration dépend de la longueur de chaîne alkyle  $n$  [6]. Une étude portant sur les longueurs de chaîne de 2 à 22 indique que pour  $n < 6$ , l'interface n'a pas de structuration visible par spectroscopie RX. Cependant, pour  $n > 6$ , on retrouve une structuration en couches faites de domaines polaires et apolaires, dont l'épaisseur augmente avec  $n$  de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Cette structuration à l'interface avec l'air a également été observée dans d'autres liquides ioniques tels que l'éthylammonium nitrate (EAN), propylammonium nitrate (PAN), et l'éthylammonium formate (EAF)[4]. Enfin, notre équipe a précédemment utilisé la SHG de surface pour montrer que les cations des liquides ioniques  $[C_nmim][Tf_2N]$  s'orientent perpendiculairement à l'interface, avec un effet qui augmente avec la longueur de chaîne [7].

L'interface entre les liquides ioniques et l'eau a elle aussi été étudiée à travers l'utilisation de techniques variées, par exemple par réflexion de rayons X ou réflexion de neutrons [8–11]. Des techniques d'optique non linéaire ont également déjà prouvé par le passé leur utilité pour sonder ces interfaces. Pour un liquide ionique de type  $[C_{12}ppy]^+$  avec du bis(pentafluoroéthylsulfonyl)-imide, la SHG de surface a par exemple permis de déterminer l'orientation des cations à l'interface avec l'eau et de la comparer avec l'interface avec l'air [12]. Les mesures ont montré que l'angle de la chaîne alkyle du cation par rapport à la normale de l'interface augmentait en passant de l'air à l'eau. Plus récemment, la SHG de surface a été utilisée avec du vert de malachite pour sonder l'influence de différents liquides ioniques sur l'interface eau/dodécane [13]. Il en est ressorti que cette influence était similaire à celle d'autres sels conventionnels.



Dans notre cas, nous allons employer la technique de SHG de surface décrite dans le chapitre II pour obtenir des informations structurales sur des interfaces liquides ioniques/eau, en nous intéressant à l'orientation des molécules à ces interfaces. Comme indiqué dans le chapitre précédent, nous nous focaliserons sur les liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , avec  $n = 2, 4, 6$  et  $8$ .

Avant de présenter les résultats obtenus sur ces interfaces, nous décrivons dans une première partie les résultats qui avaient été obtenus sur des interfaces air/liquides ioniques [7]. Ces études avaient été réalisées avant mon arrivée dans l'équipe. Mais mon premier travail avait été de retrouver ces résultats, après la mise en œuvre du nouveau montage SHG de surface. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus sur les interfaces eau / liquides ioniques et nous montrerons comment il est possible d'obtenir des informations structurales sur ces interfaces. Enfin, dans une dernière partie, nous introduirons des mesures complémentaires de tension de surface de surface en utilisant la méthode de la goutte pendante. La tension de surface est en effet une propriété thermodynamique capitale pour l'étude des interfaces. Nous avons donc mis au point un montage dont nous présenterons le fonctionnement ainsi que les résultats obtenus.

## **B. Etude des interfaces air/liquide ionique par SHG de surface**

### 1. Etude de référence

En amont du travail réalisé durant cette thèse, l'équipe a étudié la structuration de LI à l'interface avec l'air en utilisant un montage de SHG de surface [7]. L'objectif était de démontrer l'efficacité de cette technique pour obtenir des informations structurales sur ces interfaces. L'équipe a étudié six liquides ioniques composés de  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  avec  $n = 2, 4, 6, 8, 10$  et  $12$ , avec pour ambition de mesurer l'impact de la longueur de chaîne  $n$  sur l'organisation à l'interface avec l'air.

L'étude est faite en versant chaque LI dans une cuve en téflon. Pour chacun des LI, des courbes résolues en polarisation pour les deux configurations S et P ont été enregistrées. Pour rappel, la configuration P correspond à un alignement de la polarisation en sortie dans le plan d'incidence et la S selon la normale à ce même plan. Pour chaque configuration, on enregistre le spectre en faisant varier l'angle de polarisation incident et on extrait l'intensité du pic SHG.

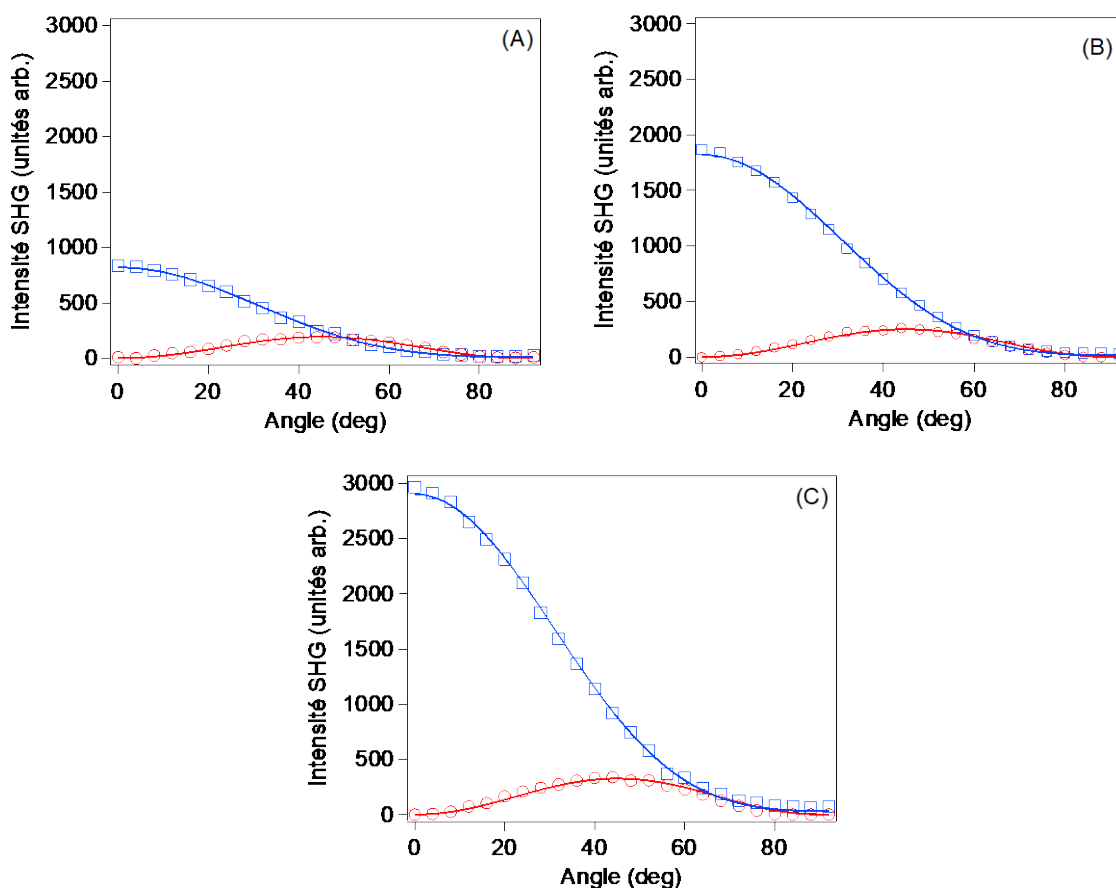


Figure IV-1 : Courbes de polarisation pour la configuration P (bleu) et S (rouge) pour l'interface  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{air}$  pour (A)  $n=2$ , (B)  $n=6$ , et (C)  $n=12$ . Issues de R. Costa et al.[7]

Les courbes de polarisation P et S sont présentées dans la Figure IV-1 pour  $n=2, 6$  et  $12$ , en bleu pour la P et en rouge pour la S. Seules les données de  $0^\circ$  à  $90^\circ$  sont présentées car les courbes sont périodiques. On observe que, indépendamment de la longueur de chaîne, les courbes ont la même forme pour tous les LI. Le maximum de la courbe de polarisation P se trouve à l'angle  $0^\circ$ . On appelle cette position pP (polarisation P en entrée et en sortie), tandis que son minimum est atteint à  $90^\circ$ . Pour la S, le maximum de l'intensité est obtenu pour un angle de polarisation égal à  $45^\circ$ . Cette position est appelée 45S (polarisation  $45^\circ$  en entrée et S en sortie). En revanche, les courbes de polarisation de la Figure 1 montrent que l'intensité pP semble évoluer beaucoup plus fortement lorsque la longueur de la chaîne alkyle du cation augmente.

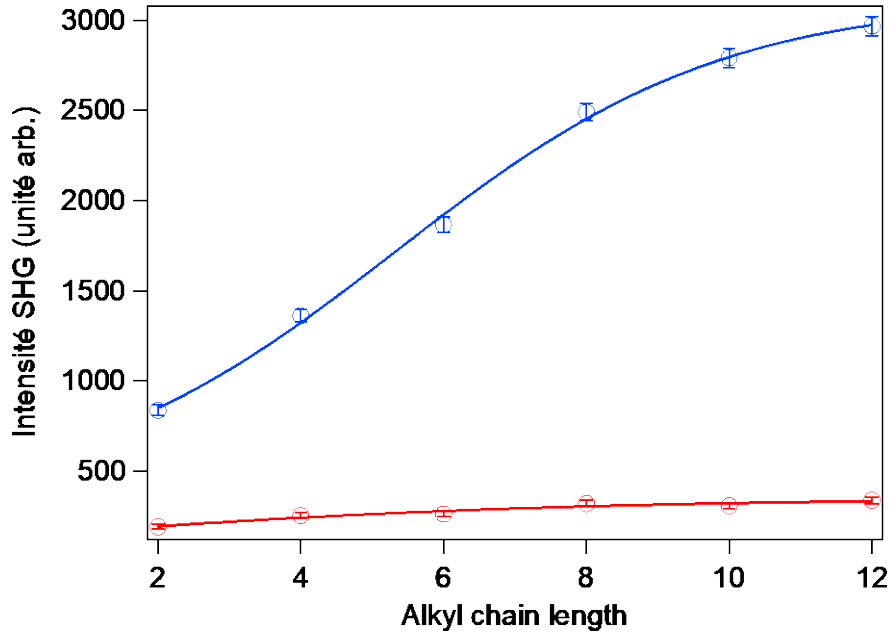


Figure IV-2 : Valeur du maximum 45S (rouge) et pP (bleu) en fonction de la longueur de chaîne.

Cette tendance est confirmée sur la Figure IV-2 qui présente l'évolution des intensités pP et 45S en fonction de la longueur de chaîne alkyle. Nous constatons que l'intensité 45S augmente d'un facteur 2 entre n=2 et n=12 alors que l'intensité pP augmente dans le même temps d'un facteur supérieur à 3. On constate également qu'à partir de n=8, l'augmentation de l'intensité pP est moins importante.

Enfin, dans leur étude, R. Costa et al ont également mesuré le rapport  $\chi_{ZZZ}/\chi_{ZXX}$  des éléments du tenseur de susceptibilité, dont le résultat est présenté sur la Figure IV-3.

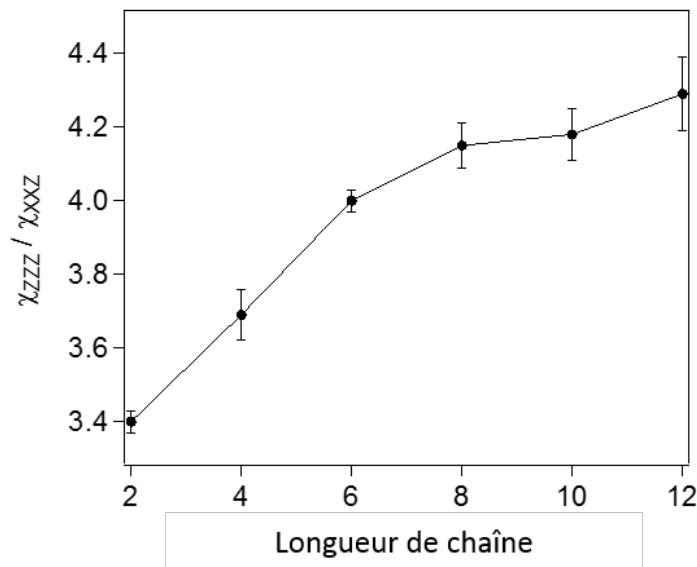


Figure IV-3 : Rapport  $\chi_{ZZZ}/\chi_{ZXX}$  pour l'interface  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{air}$  avec  $n = 2, 4, 6, 8, 10$  et  $12$

On y observe une augmentation claire du rapport, signifiant que la contribution de  $\chi_{zzz}$  devient de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on augmente la longueur de chaîne.

Etant donné que l'anion  $[\text{Tf}_2\text{N}]$  est le même pour tous les liquides ioniques, on attribue le changement d'intensité observé précédemment et l'augmentation de  $\chi_{zzz}/\chi_{zxx}$  au cation  $[\text{C}_n\text{mim}]$  et à l'augmentation de sa longueur de chaîne alkyle. Comme pour notre étude en HRS dans le chapitre précédent, on part de l'hypothèse que seul celui-ci est responsable de la génération du signal harmonique. L'analyse des mesures résolues en polarisation et des tenseurs de susceptibilité qui en sont extraits a permis de conclure que ce changement est le fait d'une réorientation des cations à l'interface. Cette réorientation se fait soit par un redressement de la chaîne du cation par rapport à l'interface, soit par une réduction de la fluctuation de l'angle entre la chaîne et la normale de l'interface. Dans ces deux cas, l'organisation des cations à l'interface devient de plus en plus importante lorsque la longueur de chaîne augmente.

## 2. Mesures air/liquide ionique

Lorsque je suis arrivé dans l'équipe, le montage SHG avait été totalement démonté pour réaliser les travaux du plan campus. Mon premier objectif a été de remonter le dispositif expérimental en apportant quelques améliorations sur le montage comme un nouveau dispositif de détection (spectromètre + caméra CCD). Après l'alignement et la mise en route de ce nouveau montage, il a été nécessaire de vérifier le bon fonctionnement de ce dispositif en réalisant des mesures sur des interfaces connues. Nous avons donc étudié les interfaces air/liquides ioniques et nous présentons donc dans la partie suivante nos résultats expérimentaux obtenus sur ces interfaces.

Afin de confirmer le bon fonctionnement de notre montage SHG de surface, nous avons reproduit les mesures, publiées dans Journal of Physical Chemistry B en 2020 [7], sur deux interfaces :  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{air}$  et  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{air}$ . Nous avons enregistré, pour ces deux interfaces, les courbes de polarisation S et P. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-4. Pour ces mesures, nous avons fait varier l'angle de polarisation d'entrée de 0 à 360°.

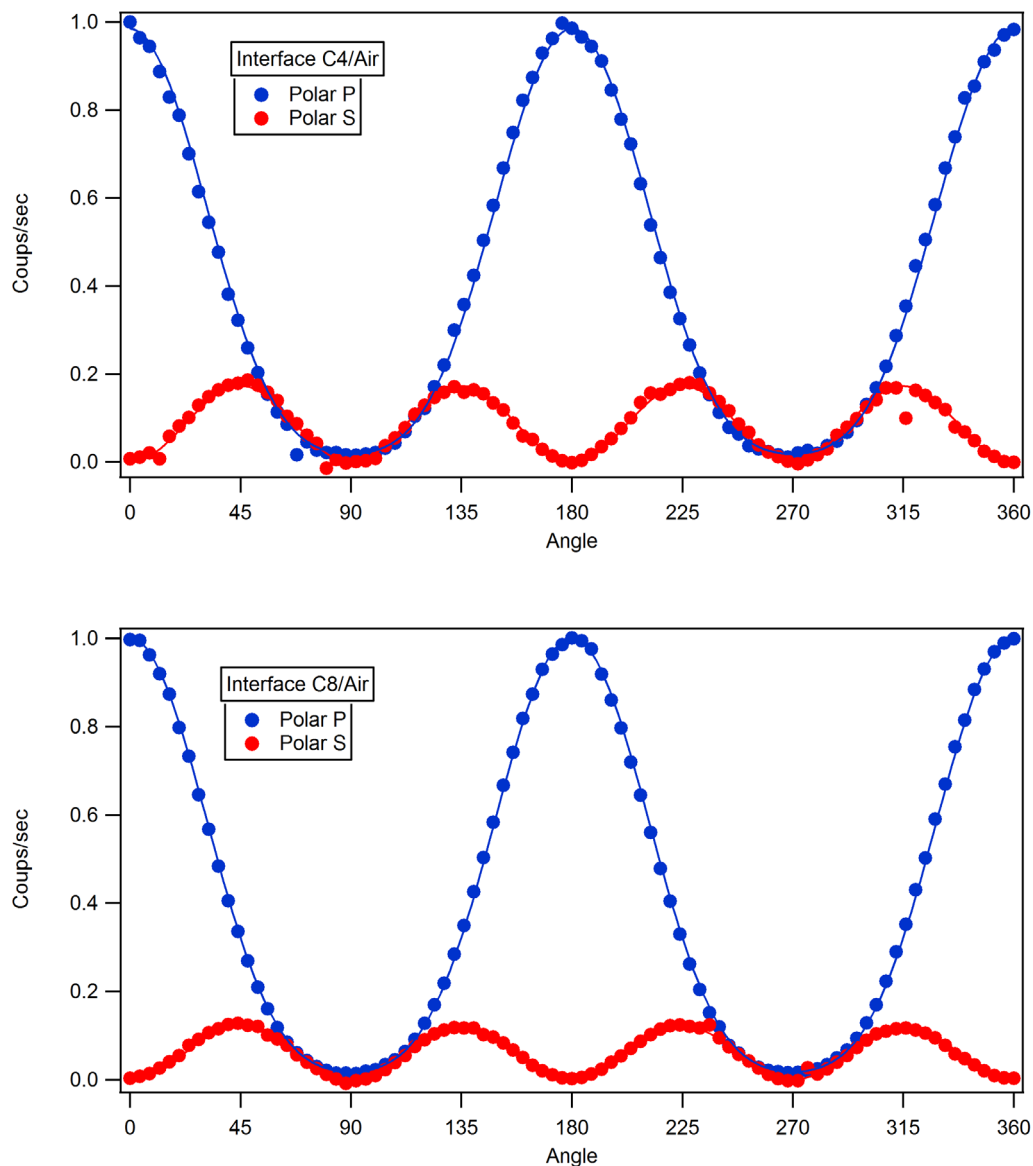


Figure IV-4 : Courbes de polarisation pour les interfaces  $[C_4mim][Tf_2N]/air$  et  $[C_8mim][Tf_2N]/air$ .

Nous extrayons ensuite les valeurs des positions 45S et pP. Nous présentons dans le Tableau IV-1 une comparaison du rapport pP/45S entre nos mesures et celle de R. Costa. Pour aller plus loin, nous comparons également le rapport  $\chi_{zzz}/\chi_{zxx}$  que nous avons également extrait de nos courbes de polarisations :

Tableau IV-1 : Rapports  $\rho P/45S$  et  $\chi_{ZZZ}/\chi_{ZXX}$  pour les interfaces  $[C_8mim][Tf_2N]/air$  et  $[C_4mim][Tf_2N]/air$

	Rapport $\rho P/45S$ (R. Costa)[7]	Rapport $\rho P/45S$ nos mesures	$\chi_{ZZZ}/\chi_{ZXX}$ (R. Costa)[7]	$\chi_{ZZZ}/\chi_{ZXX}$ de nos mesures
$[C_4mim][Tf_2N]/air$	0.129 ( $\pm 0.01$ )	0.122 ( $\pm 0.01$ )	3.68 ( $\pm 0.1$ )	3.64 ( $\pm 0.1$ )
$[C_8mim][Tf_2N]/air$	0.187 ( $\pm 0.01$ )	0.173 ( $\pm 0.01$ )	4.1 ( $\pm 0.1$ )	4.09 ( $\pm 0.1$ )

On retrouve bien dans nos mesures le changement du rapport  $\rho P/45S$  qui augmente avec la longueur de chaîne, ainsi qu'un rapport  $\chi_{ZZZ}/\chi_{ZXX}$  qui augmente entre les deux liquides ioniques  $[C_4mim][Tf_2N]$  et  $[C_8mim][Tf_2N]$ . Les valeurs que nous obtenons, et les marges d'erreurs associées, ont une bonne concordance avec celles mesurées par R. Costa utilisant l'ancien montage.

Notre nouveau montage nous a permis de retrouver des résultats sur les interfaces liquide ionique /air comparables à ceux ayant déjà été publiés. Nous avons donc validé la capacité de ce montage pour l'étude des interfaces avec l'air et nous allons maintenant passer à l'étape suivante : les mesures aux interfaces eau/liquide ionique, qui sont au centre de ce projet de recherche.

## C. Etude des interfaces eau/liquides ioniques

### 1. Préparation des interfaces

Le passage de l'étude d'une interface air/liquide à une interface de type liquide/liquide a nécessité des adaptations du montage expérimental. Comme présenté sur la Figure IV-5, nous préparons l'interface dans une cuve de verre transparente de carré de 5 cm de côté. Il est important d'utiliser une cuve suffisamment grande pour s'affranchir le plus possible du ménisque et avoir une interface plane. Le liquide ionique, plus dense, est introduit en premier avant d'ajouter l'eau au-dessus. La cuve est positionnée tel que le champ incident  $\vec{E}^\omega$  traverse une paroi de la cuve, puis est focalisé à travers l'eau sur l'interface avec le liquide ionique. Le champ harmonique  $\vec{E}_p^{2\omega}$  émis depuis l'interface traverse ensuite l'eau puis la paroi de verre avant d'être détecté. Nous faisons en sorte que la hauteur de phase aqueuse au-dessus du liquide ionique soit suffisante pour que le laser incident pénètre directement dans l'eau après la paroi, et non dans l'air.

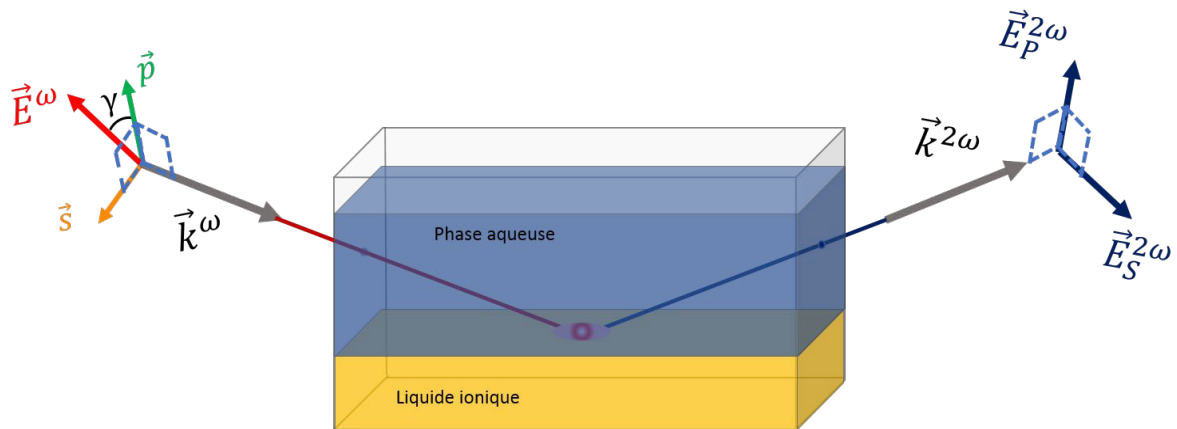


Figure IV-5 : schéma d'une interface eau/liquide ionique telle que préparée pour être étudiée par le montage de SHG de surface.

Cette configuration implique plusieurs nouvelles contraintes par rapport à l'interface air/liquide. Le passage par la paroi induit des réflexions, ainsi qu'une légère déviation du laser due au changement d'indice entre l'air et l'eau, ce qui réduit l'intensité du laser incident au point de focalisation. Le ménisque présent à l'interface est également plus problématique que dans le cas de l'interface avec l'air. Avec une cuve, il est plus difficile d'atteindre la zone la plus plane possible sur le ménisque, à cause notamment de la hauteur de l'eau qui est limitée, ou encore de la longueur de focalisation des lentilles. Ces facteurs contribuent à réduire l'intensité du signal SHG que nous collectons par rapport à l'interface air/liquide. Cependant, en modifiant la distance de la lentille d'entrée à l'interface, on ajuste la focalisation du faisceau incident de sorte à optimiser l'intensité du signal provenant de l'interface.

## 2. Résultats expérimentaux et discussion

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur l'interface  $[C_8mim][Tf_2N]/\text{eau}$  pour vérifier s'il y avait une évolution au cours du temps du signal. Pour cela, nous avons préparé une interface et mesuré ses courbes de polarisation P et S immédiatement. Puis nous avons laissé l'interface ainsi durant 4 semaines avant de mesurer à nouveau les courbes de polarisation. Les deux mesures sont présentées et comparées sur la Figure IV-6.

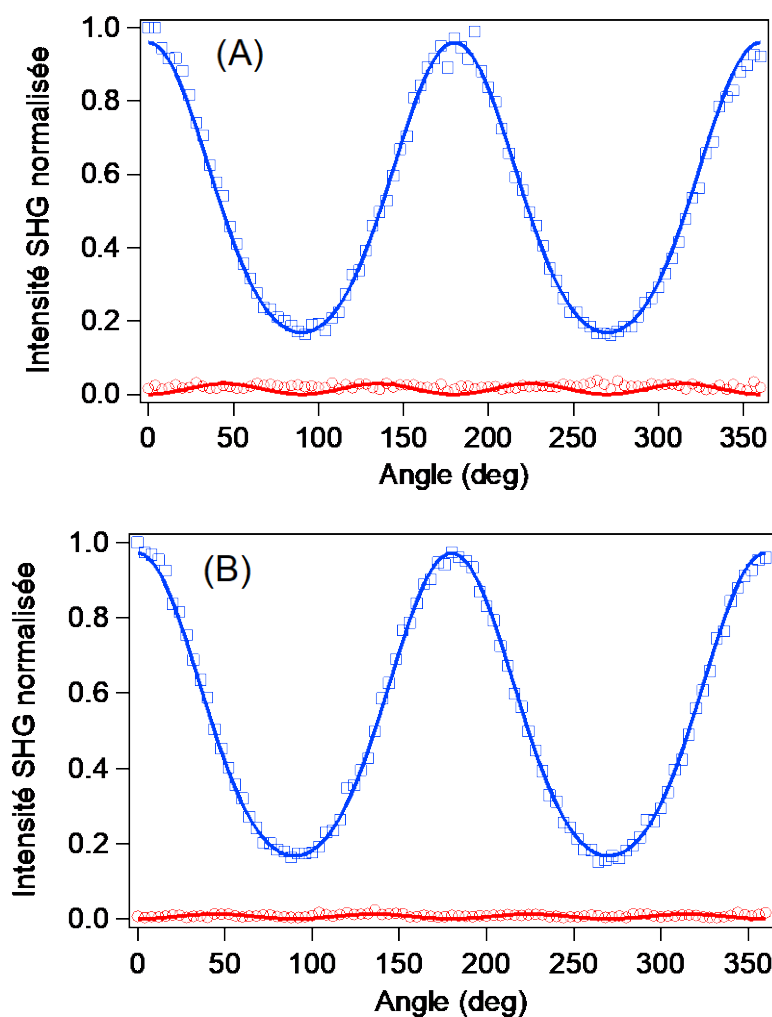


Figure IV-6 : Courbes de polarisation de l'interface  $[C_8mim][Tf_2N]/eau$ . (A) mesuré immédiatement, (B) mesuré après 4 semaines.

On constate qu'il n'y a aucune évolution du signal même après 4 semaines. Les courbes de polarisations restent identiques. On ne voit pas d'effet d'hydratation du LI au contact de l'eau. Cela signifie soit que cette hydratation n'a pas lieu, soit qu'elle n'est pas observable sur le signal de SHG de surface. L'interface est donc stable au cours du temps pour les liquides ioniques purs.

Quatre interfaces ont ensuite été préparées avec les quatre liquides ioniques suivants :  $[C_2mim][Tf_2N]$ ,  $[C_4mim][Tf_2N]$ ,  $[C_6mim][Tf_2N]$  et  $[C_8mim][Tf_2N]$ . Pour chacun d'entre eux, nous avons mis en contact les deux phases puis procédé immédiatement aux mesures.

Nous avons enregistré à chaque fois les courbes de polarisation P et S avec un temps d'exposition de 10 secondes pour chaque spectre. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-7, où nous avons normalisé les courbes par l'intensité maximale de la polarisation P.



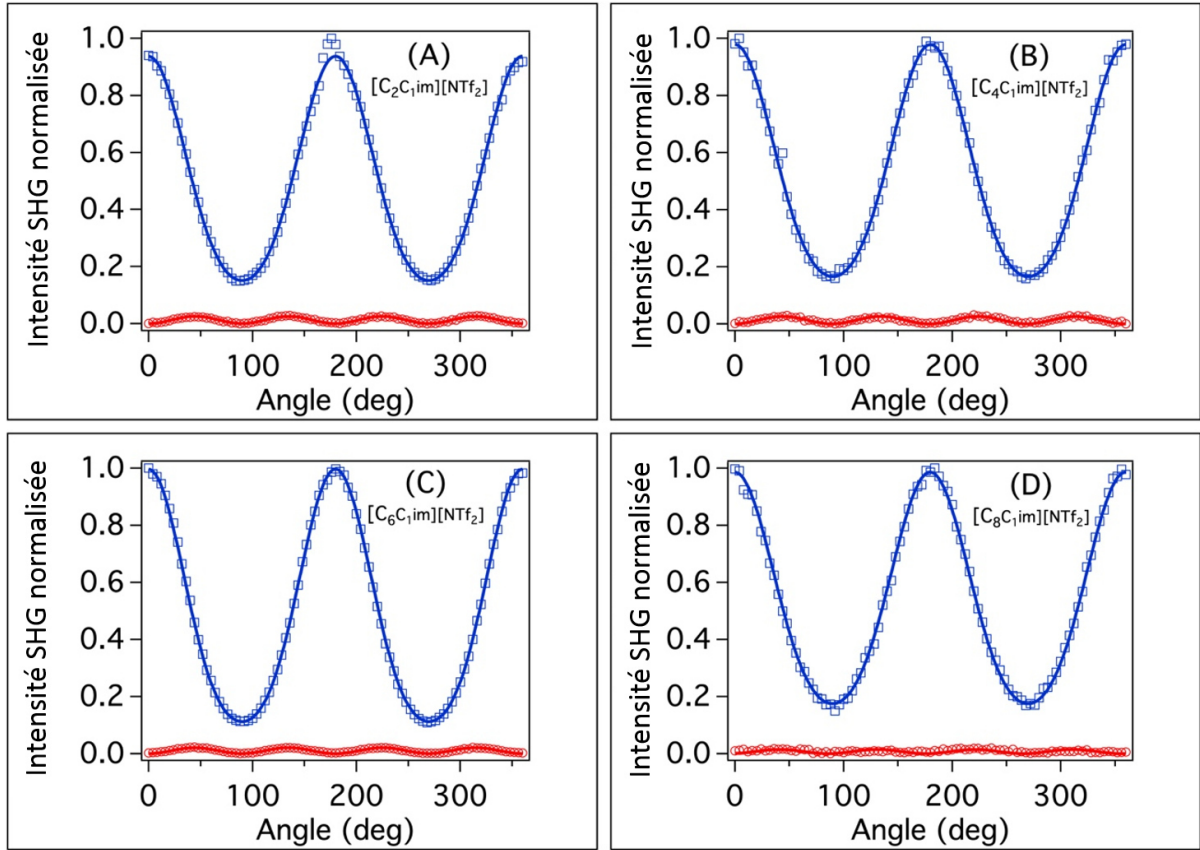


Figure IV-7 : Courbes de polarisation des interfaces liquides ioniques/eau. (A) pour  $[C_2mim][Tf_2N]/eau$ , (B) pour  $[C_4mim][Tf_2N]/eau$ , (C) pour  $[C_6mim][Tf_2N]/eau$  et (D) pour  $[C_8mim][Tf_2N]/eau$ .

On observe sur ces courbes des différences nettes par rapport aux résultats obtenus sur les interfaces air/liquides ioniques. Si les formes globales restent les mêmes (nous avons toujours deux lobes avec une forte intensité pour la polarisation P et quatre lobes plus faibles pour la polarisation S), le minimum de la courbe de polarisation P est plus élevé pour l'interface eau/liquide ionique que pour air/liquide ionique. La polarisation S est également bien moins intense pour cette interface par rapport à air/liquide. Concernant l'effet de la longueur de chaîne à l'interface eau/liquide ionique, le seul changement notable à ce stade est une diminution de l'amplitude de la polarisation S pour  $[C_8mim][Tf_2N]$ .

### 3. Détermination des éléments du tenseur de susceptibilité

Pour analyser les courbes de polarisation présentées sur la Figure 5, nous les avons ajustées (traits pleins sur la Figure IV-7) en utilisant l'équation donnée dans le chapitre II. Pour rappel, cette équation s'exprime de la manière suivante :

$$I_{\Omega}^{\Gamma} \propto [(a_2\chi_{XXZ} + a_3\chi_{ZXX} + a_4\chi_{ZZZ}) \cos^2 \gamma + a_5 \sin^2 \gamma \chi_{ZXX}] \cos \Gamma + [a_1 \sin 2\gamma \chi_{XXZ}] \sin \Gamma^2 \quad (IV-1)$$

Où  $\gamma$  est l'angle de polarisation incidente et  $\Gamma$  l'angle de polarisation sortant, fixé soit à  $0^\circ$  (polarisation P) soit à  $90^\circ$  (polarisation S). Les coefficients  $a_i$ , définis dans le chapitre II, dépendent des coefficients de transmission et de réflexion de Fresnel et de l'indice optique de chaque milieu.

Grâce aux ajustements faits sur les courbes de polarisation P et S de la Figure IV-7, nous avons extrait les éléments de tenseur  $\chi_{ZZX}$ ,  $\chi_{XZX}$  et  $\chi_{ZZZ}$ , et ainsi calculé les rapports  $\chi_{ZZX}/\chi_{ZZZ}$  et  $\chi_{XZX}/\chi_{ZZZ}$ . Leur évolution en fonction de la longueur de chaîne est présentée sur la Figure IV-8.

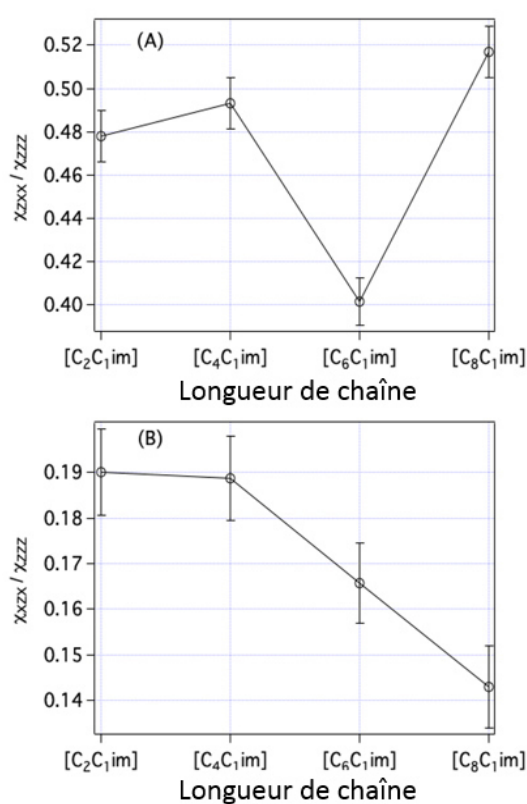


Figure IV-8 : Rapports  $\chi_{ZZX}/\chi_{ZZZ}$  et  $\chi_{XZX}/\chi_{ZZZ}$  pour les interfaces eau/liquide ionique en fonction de la longueur de chaîne alkyle du cation

Le rapport  $\chi_{ZZX}/\chi_{ZZZ}$  varie entre 0.4 et 0.52 sans qu'une tendance globale se dégage. L'augmentation ou la diminution de la longueur de chaîne ne semble pas influencer sur ce paramètre. On note que c'est la valeur pour [C<sub>6</sub>mim] qui est particulièrement basse, ce point pourrait faire l'objet d'une nouvelle mesure afin de confirmer cette valeur. De son côté, le rapport  $\chi_{XZX}/\chi_{ZZZ}$  diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne.

#### 4. Approche microscopique

Pour obtenir des informations à l'échelle microscopique à partir des résultats précédents, nous cherchons à exploiter le lien entre les éléments du tenseur macroscopique  $\chi$  que nous mesurons, et la grandeur microscopique d'hyperpolarisabilité  $\beta$  qui caractérise les molécules. Ce lien se fait selon l'équation suivante [14] :

$$\chi = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i N_s \langle T_i \rangle \beta_i \quad (\text{IV-2})$$

Où  $N_s$  est la densité moléculaire à l'interface et  $T$  est la matrice de transformation entre les référentiels microscopique et macroscopique, et dépend de l'orientation des molécules à l'interface.

Une modification du signal SHG (et donc de  $\chi^{(2)}$ ) en fonction de la longueur de chaîne, comme on le constate pour nos interfaces LI/air, signifie qu'un ou plusieurs de ces paramètres sont modifiés. Puisque le rapport entre les maximums des courbes de polarisation S et P est aussi modifié, il ne s'agit pas d'un effet de la densité moléculaire. Nous avons également vu dans le chapitre précédent que l'hyperpolarisabilité des liquides ioniques varie très peu en fonction de la longueur de chaîne. La variation des éléments du tenseur de susceptibilité observée sur nos mesures à l'interface avec l'eau semble donc liée à un changement de  $T_i$ , qui est lié à l'orientation des molécules.

Pour aller plus loin, nous allons introduire des hypothèses sur l'origine du signal SHG. Nous avons vu dans le chapitre précédent que cette origine est difficile à établir de manière certaine, nous conservons donc notre hypothèse de base selon laquelle la plus grande contribution provient du cation. Si on considère maintenant la structure du cation, nous sommes dans le cas d'une molécule ayant une structure plane et donc  $\beta$  ne possède que deux composantes dominantes dans le plan qui le définit :  $\beta_{zzz}$  et  $\beta_{zxx}$ . On représente le cation avec ses axes à l'interface sur la Figure IV-9.

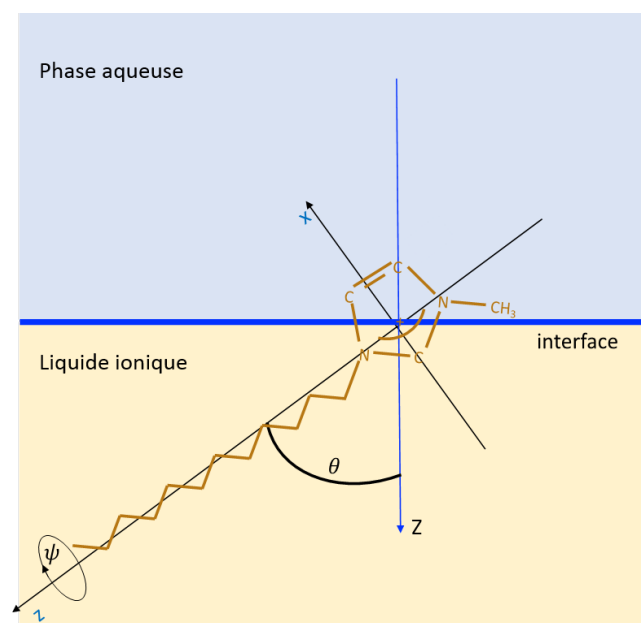


Figure IV-9 : Schéma d'un cation d'imidazolium à l'interface eau/LI. Les axes (x,z) représentent le repère de la molécule, l'axe Z est la normale à l'interface et ( $\vartheta, \psi$ ) sont les angles définissant l'orientation du cation.

Ensuite, d'un point de vue macroscopique, l'interface considérée est de symétrie  $C_{2v}$ , ce qui signifie que  $\chi$  peut être réduit à 3 éléments indépendants :  $\chi_{XZX}$ ,  $\chi_{ZXX}$  et  $\chi_{ZZZ}$ . Dans ces conditions, le lien entre les éléments  $\chi_{ijk}$  et  $\beta_{ijk}$  s'exprime par les équations (IV-3), (IV-4) et (IV-5) [14]:

$$\chi_{XZX} = \frac{1}{2\varepsilon_0} N_s [\langle \sin^2(\theta) \cos(\theta) \rangle \beta_{ZZZ} - \langle \sin^2(\psi) \cos(\theta) \sin^2(\theta) \rangle \beta_{ZXX}] \quad (IV-3)$$

$$\chi_{ZXX} = \frac{1}{2\varepsilon_0} N_s [\langle \sin^2(\theta) \cos(\theta) \rangle \beta_{ZZZ} - \langle \sin^2(\psi) \cos(\theta) \sin^2(\theta) \rangle \beta_{ZXX} + \langle \cos(\theta) \rangle \beta_{ZXX}] \quad (IV-4)$$

$$\chi_{ZZZ} = \frac{1}{\varepsilon_0} N_s [\langle \cos^3(\theta) \rangle \beta_{ZZZ} - \langle \sin^2(\psi) \cos(\theta) \sin^2(\theta) \rangle \beta_{ZXX}] \quad (IV-5)$$

Où  $\theta$  est l'angle d'orientation de la molécule tel que défini sur la Figure IV-9, c'est-à-dire l'angle entre la chaîne alkyle et la normale de l'interface. Les symboles  $\langle \dots \rangle$  représentent une moyenne selon toutes les orientations de la molécule.

Nous définissons ensuite deux rapports. Le premier est le rapport R, équation (IV-6), défini comme le rapport entre les deux composantes dominantes du tenseur d'hyperpolarisabilité. Sa valeur nous permet donc de connaître l'axe dominant dans la génération du signal SHG.

$$R = \frac{\beta_{ZXX}}{\beta_{ZZZ}} \quad (IV-6)$$

Le second rapport est appelé le paramètre d'orientation D, et est directement lié à  $\theta$  selon l'équation (IV-7). D dépend donc à la fois de l'inclinaison de la molécule à l'interface et de la distribution de cet angle dans le temps.

$$D = \frac{\langle \cos^3(\theta) \rangle}{\langle \cos(\theta) \rangle} \quad (IV-7)$$

En exploitant les équations (IV-3), (IV-4) et (IV-5), D et R peuvent tout deux être exprimés en fonction des éléments  $\chi_{XZX}^{(2)}$ ,  $\chi_{ZXX}^{(2)}$  et  $\chi_{ZZZ}^{(2)}$  selon les équations suivantes :

$$R = \frac{2 \left( \frac{\chi_{ZXX}^{(2)}}{\chi_{XZX}^{(2)}} - 1 \right)}{\frac{\chi_{ZZZ}^{(2)}}{\chi_{XZX}^{(2)}} + 2} \quad (IV-8)$$

$$D = \frac{\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{xxx}} - \frac{\chi_{zxx}}{\chi_{zzz}} + 1}{\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{xxx}} - \frac{\chi_{zxx}}{\chi_{zzz}} + 3} \quad (IV-9)$$

Ainsi, à partir des rapports  $\frac{\chi_{xxx}}{\chi_{zzz}}$  et  $\frac{\chi_{zxx}}{\chi_{zzz}}$  précédemment déterminés, nous pouvons calculer les paramètres D et R. Ces deux grandeurs sont données sur la Figure IV-10 en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation.

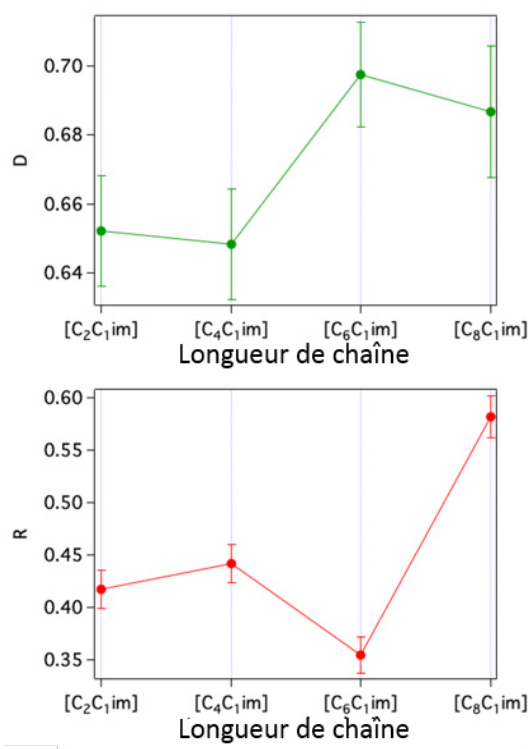


Figure IV-10 : Evolution des rapports de dépolarisation D (en haut) et rapport R (en bas) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle à l'interface LI/eau.

Quelle que soit la longueur de chaîne, R est toujours inférieur à 1 pour nos mesures. Cela signifie que la contribution dominante est celle de l'élément  $\beta_{zzz}$ , et que la majorité du signal SHG est produite selon l'axe z de la molécule. Cependant, la contribution de  $\beta_{zxx}$  reste non négligeable.

La chaîne alkyle est donc la principale source de SHG pour le cation. Il est néanmoins surprenant de constater que R augmente avec la longueur de chaîne. Cela signifie que plus la chaîne est longue, moins la contribution selon son axe est importante. Cela signifie que pour l'interface eau/liquide ionique, la contribution selon le plan de la molécule, là où se situe le cycle du cation, augmente plus fortement que celle selon l'axe de la chaîne. Nous n'avons, pour l'instant, pas d'explication qui pourrait justifier ce phénomène. Dans les travaux de R. Costa, l'inverse est observé sur l'interface air/liquide ionique.

Le paramètre D dépend à la fois de l'orientation des cations à l'interface et de la probabilité de distribution de cette orientation. Cette probabilité de distribution est contenue dans le terme moyen  $\langle \cos^3(\theta) \rangle$  de D, qui s'exprime tel que :

$$\langle \cos^3(\theta) \rangle = \int_0^\pi f(\theta) \cos^3 \theta d\theta \quad (\text{IV-10})$$

Où  $f(\theta)$  est la fonction de distribution de l'orientation de la molécule l'angle  $\theta$ . Très souvent dans la littérature, on considère une distribution de Dirac, qui permet de simplifier le calcul. Cependant dans notre cas, on fait l'hypothèse d'une distribution gaussienne qui est plus large, où on a alors :

$$f(\theta) = \exp[-(\theta - \theta_0)^2 / \sigma^2] \quad (\text{IV-11})$$

Où  $\theta_0$  est l'angle maximal obtenu pour une distribution de Dirac.  $\sigma$  est la distribution de  $\theta$  au cours du temps.

Une variation de D peut signifier une variation d'un de ces deux paramètres ou des deux à la fois. On ne peut pas conclure laquelle de ces possibilités correspond à l'augmentation de D que nous observons, mais nous pouvons néanmoins décrire les différentes possibilités et leur signification. Sur la Figure IV-11, on représente une cartographie de D en fonction des deux paramètres qui sont l'angle d'orientation  $\theta$  et la largeur de distribution  $\sigma$ . Chaque courbe correspond à une valeur de D.

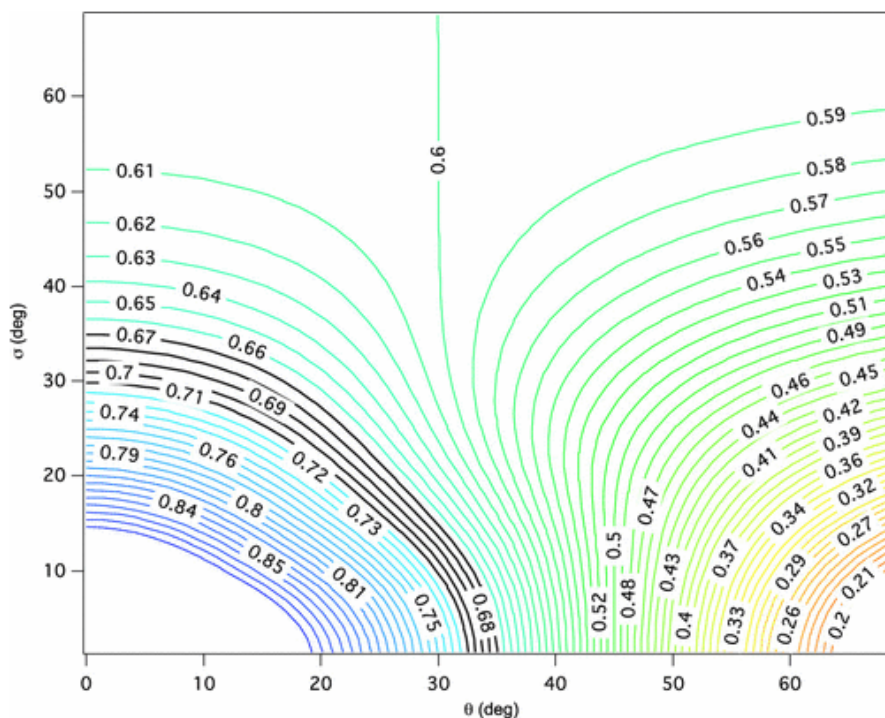


Figure IV-11 : Cartographie du paramètre d'orientation D en fonction de l'angle  $\vartheta$  et de la largeur  $\sigma$  de la distribution gaussienne. Chaque courbe correspond à une valeur de D.

Nous observons sur nos mesures une augmentation prononcée de D entre les chaînes courtes  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et les chaînes longues  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . D'après la

Figure IV-10, en augmentant la longueur de chaîne de 4 à 6 carbones, on passe d'une valeur de  $D$  de 0,65 à une valeur de 0,69. Grâce à la cartographie de la Figure IV-11, on peut proposer deux interprétations :

- Si on considère que  $\sigma = 0$ , la chaîne du cation a une position fixe dans le temps et ne fluctue pas. Dans ce cas, si  $D$  augmente, alors  $\theta$  diminue, ce qui signifie que le cation se « redresse » par rapport à l'interface.
- Si on considère que  $\theta = 0$ , le cation est orienté avec sa chaîne perpendiculaire à l'interface, et il oscille autour de cette position car  $\sigma$  est nécessairement non-nul. Dans ce cas, si  $D$  augmente, alors  $\sigma$  diminue et donc l'oscillation devient moins importante.

Ainsi, dans les deux cas limites, l'augmentation de  $D$  avec la longueur de chaîne du cation peut donc être interprété de la même façon : plus la chaîne alkyle est longue, plus le cation s'oriente vers la normale de l'interface et moins il oscille autour de sa position à l'angle  $\theta$ . Il est probable qu'il s'agisse d'une combinaison de ces deux effets et non pas d'un seul comme décrit dans les cas extrêmes.

En conclusion, l'augmentation de la longueur de chaîne conduit sans aucun doute à une organisation de plus en plus prononcée de l'interface entre le liquide ionique et l'eau. En revanche, l'évolution de  $R$  est difficile à interpréter, il est possible que son augmentation soit le signe d'apparition d'interactions entre le cycle aromatique du cation et l'eau, et qui augmenterait la contribution SHG des molécules dans le plan de l'interface. Mais nous n'avons pas de réponse claire sur ce sujet pour le moment.

En complément de nos mesures faites en SHG de surface, nous avons voulu approfondir notre étude des interfaces liquides ioniques/eau en nous intéressant à une autre propriété importante les caractérisant : la tension de surface. Pour cela nous avons développé notre propre montage de tensiométrie par goutte pendante dont nous allons présenter le fonctionnement et l'utilisation dans la partie suivante.

## **D. Mesure de tension de surface par la méthode de la goutte pendante**

La tension de surface est une propriété particulièrement intéressante à connaître d'une manière générale lorsqu'on s'intéresse aux interfaces, et en particulier pour les liquides ioniques. Certaines propriétés mises en avant pour ces solvants sont liées à l'interface, telle que leur faible pression de vapeur ou leur utilisation pour des extractions en phase aqueuse. Dans le cadre de nos travaux et de

l'étude de ligands qui agissent à l'interface entre le liquide ionique et l'eau, connaître l'évolution de la tension de surface en fonction du ligand et de la nature du liquide ionique est donc primordial.

La mesure de la tension de surface pour des liquides ioniques n'est pas nouvelle et a déjà été faite pour de nombreuses combinaisons d'anions et de cations, y compris pour le  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , dans la littérature. Plusieurs techniques ont été utilisées : on trouve la montée capillaire [15–17], les techniques dites de détachement tel que la plaque de Wilhelmy et l'anneau de Noüy [18–21], ou encore la goutte pendante [22–25]. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée, car c'est la plus adaptée pour les mesures aux interfaces de type liquide/liquide.

Notre objectif est à terme de mesurer la tension de surface de solutions de ligands BTP dissous dans du liquide ionique, afin de déterminer le pouvoir tensioactif du ligand à l'interface avec l'eau, en complément des mesures par SHG de surface sur ces mêmes interfaces. Avant cela, nous allons dans cette partie présenter le montage que nous avons développé et sa calibration sur des interfaces de liquides ioniques purs.

### 1. Montage et protocole expérimental

Notre montage de tensiométrie repose sur le principe de la goutte pendante. Dans cette méthode, on suspend une goutte du liquide dont on souhaite connaître la tension de surface dans le liquide ou le gaz de choix. La forme de cette goutte est fixée par un équilibre entre son propre poids et la tension de surface. En analysant le profil de la goutte et en connaissant la différence de densité entre les deux milieux, on peut en déduire la tension de surface.

Dans notre montage, on extrait une goutte du liquide étudié d'une seringue qu'on suspend vers le bas par une pince. Une caméra avec un grossissement de 50 est pointée sur la goutte, nous permettant de la visualiser. A l'opposé de la caméra, nous plaçons une lampe servant de rétro-éclairage. Cet élément est important car il permet d'obtenir un contraste fort entre la goutte et le fond, et donc d'accentuer la netteté du bord de la goutte. Or plus le contour de la goutte est net, plus son profil permettant de calculer la tension de surface sera précis. Pour faire des mesures à l'interface LI/eau, nous avons placé sous la seringue une cuve en verre qui peut être montée jusqu'à immerger le bout du capillaire de la seringue.



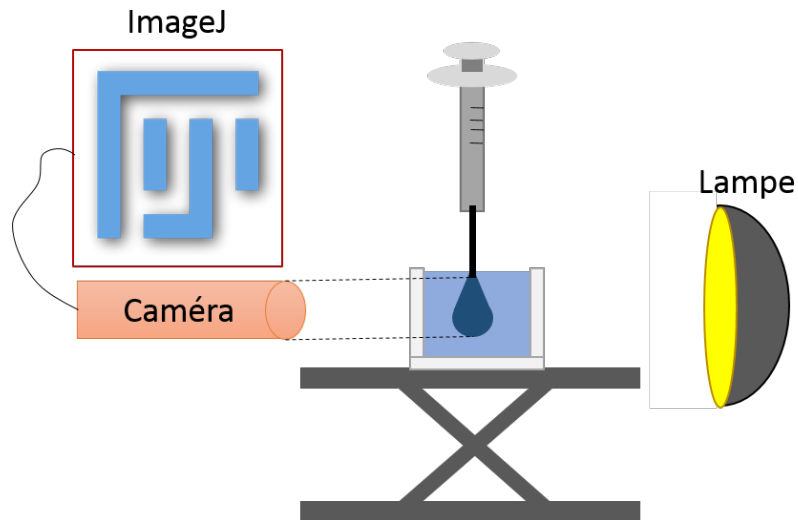


Figure IV-12 : Schéma du montage de tensiométrie de surface par goutte pendante

Une goutte pendante est créée par simple pression de la seringue, et son image enregistrée par la caméra. Nous utilisons ensuite le logiciel ImageJ pour analyser son profil. Pour cela, nous employons un programme développé spécifiquement pour cette fonction [26]. Pour fonctionner, il est nécessaire de connaître la différence de densité entre les deux milieux (le liquide de la goutte et le liquide environnant) ainsi que la dimension du capillaire. La largeur du capillaire sert d'échelle pour l'image et permet ainsi de calibrer la taille de la goutte pour le logiciel. Le capillaire que nous avons utilisé a une largeur de 1,27 mm. Avec ces paramètres, nous obtenons directement une mesure de la tension de surface de la goutte.

La tension de surface  $\gamma$  qui en résulte est reliée à la courbure de la goutte par une équation différentielle dont les détails de la modélisation sont mis à disposition par les créateurs du plugin [27]. Un exemple d'image obtenue avec notre montage pour une goutte d'eau est présenté sur la Figure IV-13, pour laquelle nous avons mesuré une tension de surface de 72,7 mN/m.

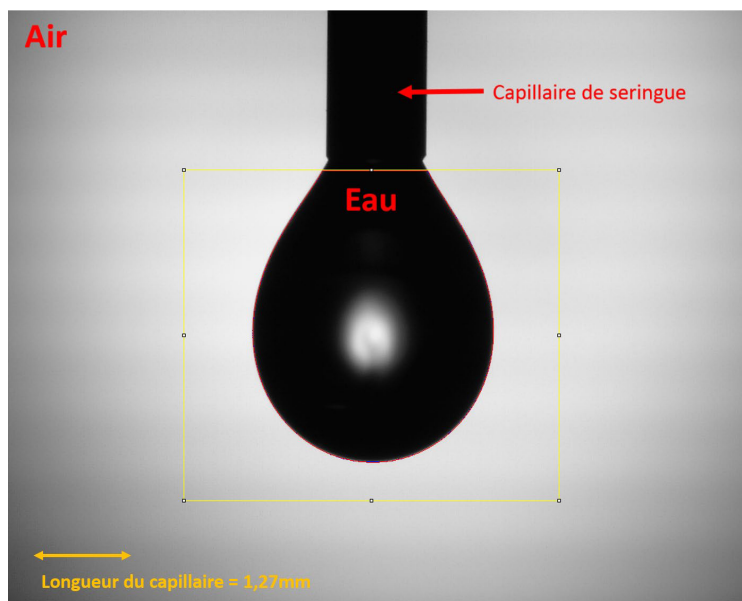


Figure IV-13 : Image enregistrée par le montage de tensiométrie d'une goutte pendante d'eau dans l'air. Le cadre jaune correspond à la zone contenant le profil à prendre en compte pour le calcul de la tension de surface. Le capillaire de seringue sert d'échelle.

Quelle que soit la méthode employée, la tension de surface est toujours une grandeur sensible à mesurer car l'interface est facilement perturbée par des paramètres extérieurs tels que la température, la poussière ou les vibrations. Dans notre cas les mesures ont toujours été faites à température ambiante.

Pour nous assurer que notre montage de mesure par goutte pendante est fonctionnel et permet d'obtenir des valeurs correctes de la tension de surface, nous réalisons une série de mesures sur une solution savonneuse de Sodium Dodécyl Sulfate (SDS) diluée dans l'eau. En effet, le SDS est un tensioactif connu pour lequel l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration est largement documentée dans la littérature et peut être décrite par le modèle des isothermes de Langmuir.

## 2. Mesures de référence avec un tensioactif et modèle des isothermes de Langmuir

Nous avons préparé 9 solutions de SDS dissous dans l'eau. L'échelle de concentration va de 1 fois à 3 fois la Concentration Micellaire Critique (CMC), qui correspond à la concentration seuil au-delà de laquelle la surface est saturée en tensioactif. Ces solutions sont préparées en pesant précisément la masse et en les dissolvant dans de l'eau ultra-pure.

Pour chaque échantillon, nous avons fait 5 gouttes avec notre montage. Les mesures ont été faites à température ambiante, rapidement après la préparation des échantillons afin d'éviter la pollution de ces derniers. Le capillaire de la seringue est rigoureusement nettoyé entre chaque mesure. La tension

de surface est relevée pour les 5 gouttes, qui sont ensuite moyennées pour obtenir notre valeur expérimentale finale. Le tracé de la tension de surface en fonction de la concentration est présenté sur la Figure IV-14. L'incertitude des mesures est calculée à partir de l'écart type de la valeur moyenne des 5 gouttes.

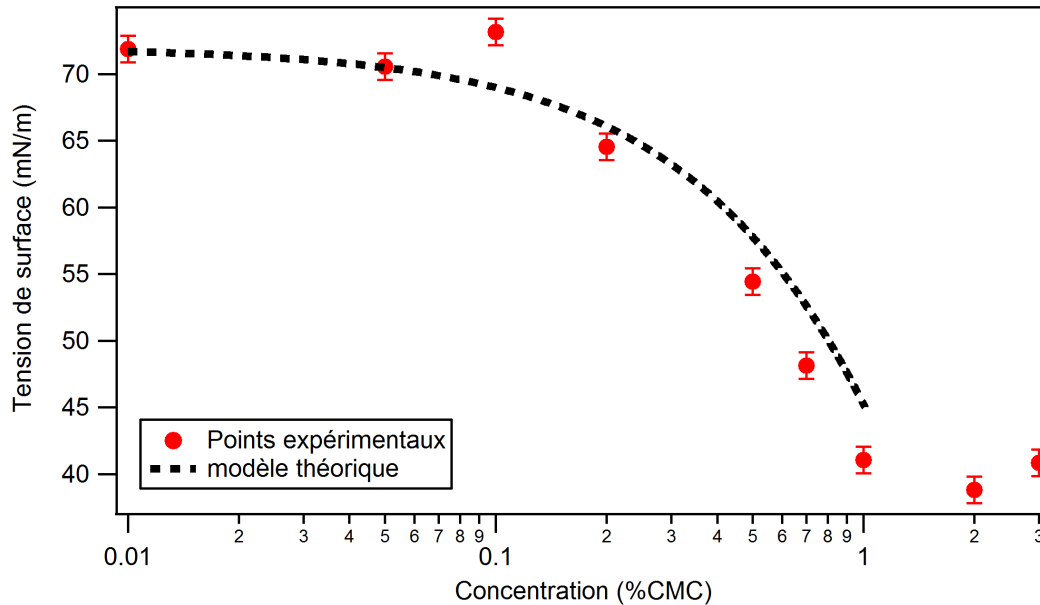


Figure IV-14 : Evolution de la tension de surface du SDS en solution en fonction de la concentration. Les points rouges sont les mesures expérimentales faites avec le montage en goutte pendante. La courbe pointillée noire représente l'évolution théorique selon le modèle de Gibbs-Duhem décrit par l'équation (IV-14).

La tension de surface diminue au fur et à mesure que la concentration de SDS augmente jusqu'à atteindre la CMC. Au-delà, la tension de surface reste constante, ce qui est logique puisque la surface est saturée, et donc l'apport de molécule de tensioactifs supplémentaire n'affecte plus la surface.

Pour modéliser le lien entre tension de surface et concentration de surface en tensioactifs, on utilise le modèle de Langmuir [28,29]. Ce modèle suppose que les molécules n'interagissent pas en surface et qu'il y a un équilibre entre surface et volume, cependant il est suffisant dans une première approximation pour décrire l'adsorption d'un tensioactif à l'interface eau/air. Si on nomme la couverture de surface  $\Gamma$ , qui correspond à la quantité de tensioactif présent sur l'interface, elle s'exprime dans ce modèle, par la relation suivante :

$$\Gamma = \Gamma^\infty \frac{K_{SL}[S]}{1 + K_{SL}[S]} \quad (IV-12)$$

Où  $[S]$  est la concentration de tensioactif dans la solution,  $K_{SL}$  est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption de la molécule de tensioactif à l'interface et  $\Gamma^\infty$  est la couverture de surface lorsqu'elle est saturée. Lorsque  $\Gamma$  est faible, la quantité de tensioactif présent à la surface est proportionnelle à celle dissoute dans le liquide. Lorsque  $[S]$  devient très grand, on tend vers  $\Gamma = \Gamma^\infty$ ,

et la surface devient saturée. Au-delà de ce seuil de concentration en surface, les molécules de tensioactif en excès dans le volume commencent à former des micelles. C'est la concentration volumique correspondant à ce seuil qu'on appelle la Concentration Micellaire Critique (CMC).

Pour évaluer la cohérence de nos mesures, nous développons le modèle basé sur la relation surfacique de Gibbs-Duhem [29] et qui permet d'exprimer la tension de surface  $\gamma$  en fonction de la concentration de tensioactif dans la solution  $[S]$ . Nous nous limitons ici au cas d'une interface à l'équilibre, sans variation de température, et uniquement pour une concentration de la solution inférieure à la CMC. On a alors l'équation suivante :

$$\frac{d\gamma}{d \ln[S]} = -RT\Gamma \quad (\text{IV-13})$$

En intégrant l'équation (IV-13) et en y injectant l'équation de l'isotherme de Langmuir, on obtient l'expression de  $\gamma$  en fonction de  $[S]$  comme voulue :

$$\int \frac{d\gamma}{d[S]} = -RT\Gamma_{\infty}K_{SL} \int \frac{1}{1 + K_{SL}[S]}$$

$$\Rightarrow \gamma = \gamma_{eau} - RT\Gamma_{\infty} \ln(1 + K_{SL}[S]) \quad (\text{IV-14})$$

Où  $\gamma_{eau}$  est la tension de surface de l'eau.

Ainsi, pour vérifier le fonctionnement adéquat de notre montage en goutte pendante, nous avons tracé sur la Figure IV-14 le modèle de l'équation (IV-14). Pour cette dernière, nous avons utilisé comme valeur pour les constantes :  $\Gamma_{\infty} = 8.91 * 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$  et  $K_{SL} = 0.283 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ . Ces valeurs proviennent de la littératures [30]. La tension de surface de l'eau utilisée est de 72 mN/m. On constate que l'accord avec les mesures expérimentales est bon jusqu'aux concentrations approchant la CMC, où nos mesures sont un peu plus faibles que les valeurs du modèle. Ce décrochage pourrait s'expliquer par la non-validité du modèle de Langmuir quand la concentration de surface devient importante. En effet, il est difficile de justifier l'hypothèse qui consiste à négliger les interactions entre les tensioactifs chargés en surface quand leur concentration devient importante.

### 3. Mesures de tension de surface avec des liquides ioniques

Dans cette partie, nous allons présenter nos mesures de tension de surface sur les liquides ioniques aux interfaces avec l'air et l'eau. J'ai d'abord réalisé ces mesures avec mon propre montage présenté précédemment. J'ai plus tard eu accès à un appareil commercial, un Tracker-M de Teclis, avec lequel j'ai pu comparer mes mesures. Pour chaque interface, nous présenterons les résultats de mon montage ainsi que ceux du montage commercial pour comparaison.

### 3.1 Interface Air/liquide ionique :

Pour chaque liquide ionique, nous avons mesuré la valeur de tension de surface sur cinq gouttes. Nous avons ensuite moyenné ces valeurs pour obtenir une valeur finale, dont l'erreur est estimée à partir de l'écart entre la moyenne et les valeurs extrêmes. Sur la Figure IV-15, nous présentons la courbe de la tension de surface que nous avons ainsi mesurée en fonction de la longueur de chaîne du cation.

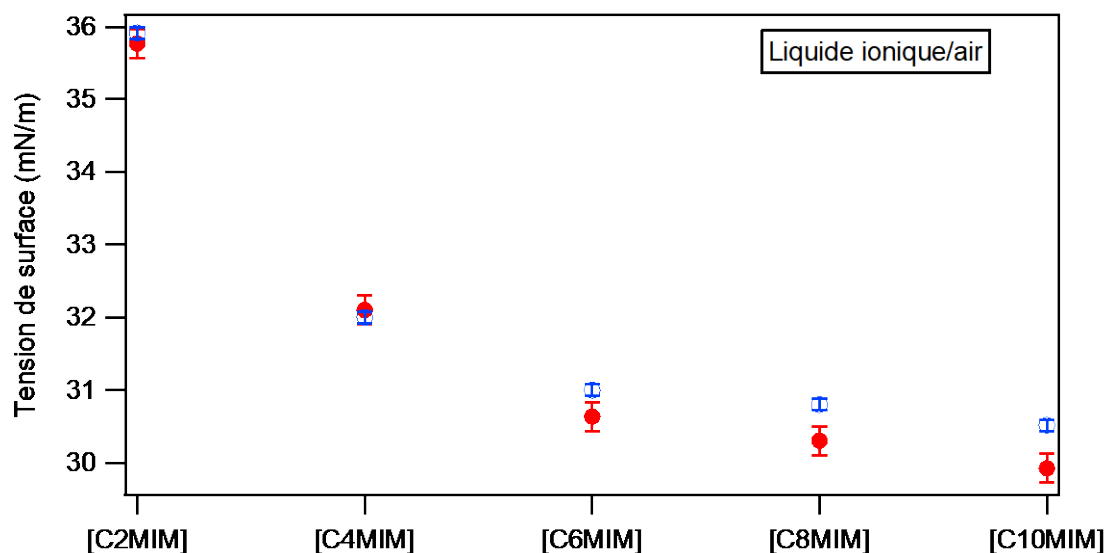


Figure IV-15 : évolution de la tension de surface à l'interface  $[C_nMIM][Tf_2N]/air$  en fonction de la longueur de chaîne. En rouge : montage de la thèse. En bleu : montage commercial.

On observe une diminution de la tension de surface au fur et à mesure que la longueur de chaîne augmente. Cette diminution n'est cependant pas linéaire. Elle commence fortement pour les chaînes plus courtes puis continue plus lentement à partir de  $[C_6mim][Tf_2N]$ . La tension de surface semble ensuite se stabiliser. Cette évolution a déjà été observée dans la littérature [22,24,25], notamment en utilisant la méthode de la goutte pendante.

Dans le tableau suivant, on compare les valeurs de tension de surface de chaque liquide ionique pour les deux montages (commercial et non-commercial) avec les données de la littérature :

Tableau IV-2 : Comparaison entre la tension de surface donnée dans la littérature et les valeurs mesurées expérimentalement de tension de surface pour le  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  à l'interface avec l'air, pour  $n$  égal à 2, 4, 6, 8 et 10.

	Montage non commercial ( $\pm 0.2$ en N/m)	Montage commercial ( $\pm 0.08$ en N/m)	Littérature [25] (en N/m)
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	35.7	35.91	35.1
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	32.1	32	31.1
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	30.6	31	30.2
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	30.3	30.8	29.9
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	29.9	30.52	29.5

On constate que les valeurs concordent bien entre elles, prouvant que notre montage non-commercial obtient des résultats satisfaisants sur cette interface. D'après la littérature [25], cette chute de la tension de surface lorsqu'on augmente la longueur de chaîne alkyle du cation du LI serait due à une différence d'organisation en surface. Pour les chaînes plus courtes, l'interface entre le liquide ionique et l'air serait structurellement proche de celle en volume, et globalement homogène.

En revanche, pour les liquides ioniques avec des chaînes plus longues, les cations sont plus orientés vers l'air selon les études [22,23]. La surface est donc plus riche en chaînes alkyles, mais aussi moins homogène car les cations forment plus facilement des clusters, laissant des zones dénuées de cations. Ces facteurs induisent en conséquence une baisse de la tension de surface [22,23]. Cependant, l'effet s'estompe au fur et à mesure que la longueur de chaîne continue à augmenter.

### 3.2 Interface eau/liquide ionique

Nous avons suivi le même protocole expérimental pour mesurer la tension de surface des interfaces eau/liquides ioniques. Nous relevons la tension de surface de cinq gouttes et moyennons les valeurs pour obtenir le résultat final. La Figure IV-16 présente le tracé de ces valeurs pour chaque liquide ionique.

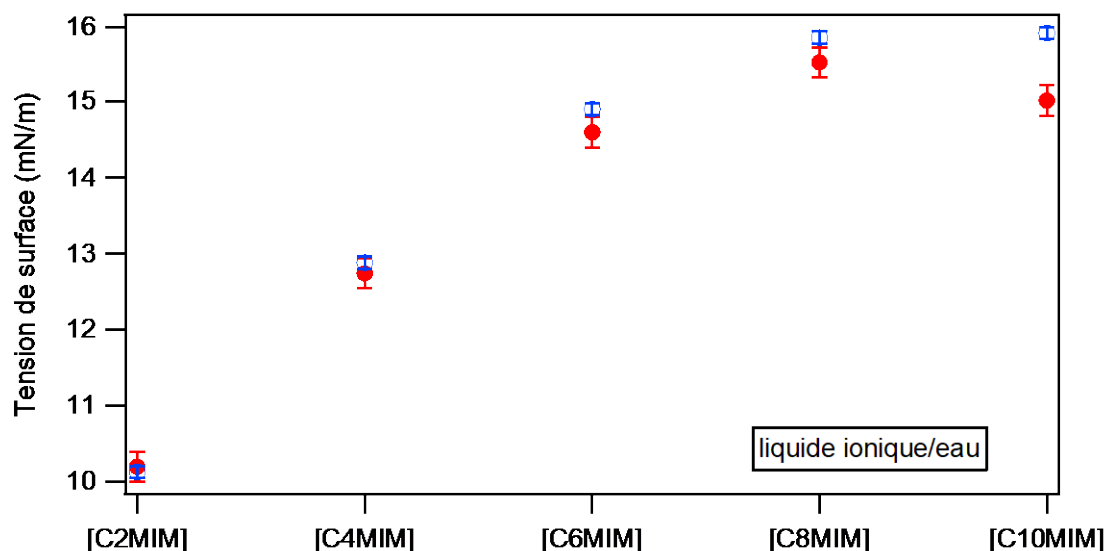


Figure IV-16 : Courbe d'évolution de la tension de surface à l'interface  $[C_nMIM][Tf_2N]/eau$  en fonction de la longueur de chaîne. En rouge : montage de la thèse, en bleu : montage commercial.

Dans la littérature, des mesures similaires ont été faites par goutte pendante sur les liquides ioniques  $[C_4mim][Tf_2N]$  et  $[C_8mim][Tf_2N]$  [31]. On les compare avec nos mesures expérimentales sur les deux montages dans le tableau suivant :

Tableau IV-3 : Comparaison entre les valeurs de tension de surface données dans la littérature et les valeurs mesurées expérimentalement pour le  $[C_nmim][Tf_2N]$  dans l'eau, pour  $n$  égal à 2, 4, 6, 8 et 10.

	Montage non commercial ( $\pm 0.2$ en N/m)	Montage commercial ( $\pm 0.08$ en N/m)	Littérature [31] (en N/m)
$[C_2mim][Tf_2N]$	10.1	10.12	X
$[C_4mim][Tf_2N]$	12.7	12.88	15.15
$[C_6mim][Tf_2N]$	14.5	14.90	X
$[C_8mim][Tf_2N]$	15.5	15.84	22.81
$[C_{10}mim][Tf_2N]$	15.0	15.90	X

Les valeurs sont très proches entre celles du montage non-commercial et celle du commercial, prouvant que le premier fonctionne de manière satisfaisante également sur l'interface eau/liquide ionique. Cependant on observe un écart non négligeable avec les valeurs de la littérature difficilement explicable. Une piste est que dans la littérature, les liquides ioniques ont été saturés en eau avant la mesure, ce qui n'est pas notre cas. Cependant, cette hypothèse est à relativiser puisque nos mesures de SHG à l'interface eau/liquide ionique du chapitre précédent restent identiques que le liquide

ionique soit saturé en eau ou qu'il soit pur. Il est possible que l'hydratation soit visible sur les mesures de tensions de surface mais pas de SHG.

Néanmoins on observe la même évolution des valeurs : une augmentation de la tension de surface avec la longueur de chaîne alkyle du cation. Sur nos mesures allant de [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] à [C<sub>10</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], nous pouvons voir que cette augmentation atteint un plateau à partir de [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. Une hypothèse avancée dans la littérature pour expliquer cette augmentation est la création de plus en plus facilitée de liaisons hydrogène entre la chaîne alkyle et l'eau [31].

Ces mesures sur les interfaces de liquides ioniques purs nous permettent de constater que notre montage non-commercial donne des résultats satisfaisants et reproductibles par rapport à un appareil commercial. De plus ces résultats serviront de références pour nos futures mesures de tension de surface lorsque nous rajouterons un ligand dans le liquide ionique en vue d'étudier son rôle durant l'extraction en phase aqueuse. Nous pourrons ainsi comparer le pouvoir tensioactif du BTP avec la réponse non-linéaire de l'interface sur laquelle il se trouve, ainsi qu'observer les différences entre les interfaces avec et sans BTP.

## **E. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus par SHG de surface sur deux types d'interface : air/liquide ionique et eau/liquide ionique. Ces deux cas ont conduit à des résultats très différents que nous avons pu interpréter pour mieux comprendre la structuration des liquides ioniques lorsqu'ils sont en contact avec l'air ou l'eau.

Dans le premier cas, notre nouveau montage reproduit bien les résultats obtenus précédemment par l'équipe. L'augmentation du rapport entre le maximum de chaque courbe de polarisation (S et P) confirme l'orientation de plus en plus nette du cation [C<sub>n</sub>mim], avec la chaîne alkyle qui se redresse vers la normale à l'interface lorsque n augmente. Pour l'interface eau/liquide ionique, l'analyse de nos mesures nous indique que le cation s'oriente également de manière prononcée à la verticale lorsque la longueur de chaîne augmente. Cependant on note également la présence de plus en plus importante d'une contribution dans le plan de l'interface au fur et à mesure que la longueur de chaîne du cation augmente, qui pourrait être le signe d'autres interactions que nous n'avons pas pris en compte.

Enfin, dans le but de coupler nos mesures de SHG de surface avec des mesures de tension de surface, nous avons développé un montage de tensiométrie par goutte pendante et réalisé des mesures sur les interfaces entre les liquides ioniques, l'air et l'eau. Sa robustesse a été prouvée en comparant ces résultats à ceux obtenus sur les mêmes interfaces par un montage commercial. Ces mesures peuvent



ainsi nous servir de référence pour la suite, où notre montage non-commercial sera utilisé dans les expériences futures sur nos interfaces avec ligands, que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

## Bibliographie

1. M. Watanabe et al., Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices, *Chem. Rev.* 117 (10) (2017) 7190–7239.
2. R. Costa et al., Enhancement of differential double layer capacitance and charge accumulation by tuning the composition of ionic liquids mixtures, *Electrochimica Acta* 261 (2018) 214–220.
3. K. Palunas et al., Effect of an ionic liquid/air Interface on the structure and dynamics of amphiphilic peptides, *Journal of Molecular Liquids* 236 (2017) 404–413.
4. D. Wakeham et al., Probing the protic ionic liquid surface using X-ray reflectivity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (46) (2011) 20828.
5. M. Mezger et al., Surface layering and melting in an ionic liquid studied by resonant soft X-ray reflectivity, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (10) (2013) 3733–3737.
6. J. Haddad et al., Surface structure evolution in a homologous series of ionic liquids, *Proc Natl Acad Sci USA* 115 (6) (2018) E1100–E1107.
7. R. Costa et al., Ordering and Nonideality of Air–Ionic Liquid Interfaces in Surface Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. B* 124 (19) (2020) 3954–3961.
8. E. Scoppola et al., Solvent Extraction: Structure of the Liquid–Liquid Interface Containing a Diamide Ligand, *Angewandte Chemie* 128 (32) (2016) 9472–9476.
9. A. Benedetto et al., Structure and Stability of Phospholipid Bilayers Hydrated by a Room-Temperature Ionic Liquid/Water Solution: A Neutron Reflectometry Study, *J. Phys. Chem. B* 118 (42) (2014) 12192–12206.
10. N. Nishi, T. Uruga, and H. Tanida, Potential dependent structure of an ionic liquid at ionic liquid/water interface probed by x-ray reflectivity measurements, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 759 (2015) 129–136.
11. S. Katakura et al., Evolution and Reversible Polarity of Multilayering at the Ionic Liquid/Water Interface, *J. Phys. Chem. B* 124 (29) (2020) 6412–6419.
12. N. Nishi et al., Orientation of 1-Dodecyl-4-phenylpyridinium Ions Constituting an Ionic Liquid at the Ionic Liquid|Water Interface Studied by Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. C* 111 (33) (2007) 12461–12466.
13. J. Sissaoui, D.S. Budkina, and E. Vauthey, Probing Liquid Interfaces with Room-Temperature Ionic Liquids Using the Excited-State Dynamics of a Cationic Dye, *J. Phys. Chem. B* 124 (46) (2020) 10546–10555.
14. P.-F. Brevet, Surface Second Harmonic Generation, *PPUR presses polytechniques*, (1997).
15. L.A.S. Ries et al., Evidence of change in the molecular organization of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid solutions with the addition of water, *Polyhedron* 27 (15) (2008) 3287–3293.
16. W. Martino et al., Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids, *Green Chem.* 8 (4) (2006) 390.
17. M.H. Ghatee and A.R. Zolghadr, Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid–vapor equilibrium, *Fluid Phase Equilibria* 263 (2) (2008) 168–175.
18. P. Kilaru, G.A. Baker, and P. Scovazzo, Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations, *J. Chem. Eng. Data* 52 (6) (2007) 2306–2314.
19. L.G. Sánchez et al., Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 54 (10) (2009) 2803–2812.
20. A. Ahosseini et al., Phase Equilibrium, Volumetric, and Interfacial Properties of the Ionic Liquid, 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-Octene, *J. Chem. Eng. Data* 55 (4) (2010) 1611–1617.

21. P.J. Carvalho et al., Surface Tensions for the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 53 (6) (2008) 1346–1350.
22. C. Kolbeck et al., Density and Surface Tension of Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 114 (51) (2010) 17025–17036.
23. K.R.J. Lovelock et al., Influence of Different Substituents on the Surface Composition of Ionic Liquids Studied Using ARXPS, *J. Phys. Chem. B* 113 (9) (2009) 2854–2864.
24. Z. Chen, O. Morales-Collazo, and J.F. Brennecke, Protic Imidazolium Cation-Based Ionic Liquids Show Unexpected Interfacial Properties, *Langmuir* 36 (30) (2020) 8904–8913.
25. M. Tariq et al., Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2) (2012) 829–868.
26. A. Daerr and A. Mogne, Pendent\_Drop: An ImageJ Plugin to Measure the Surface Tension from an Image of a Pendent Drop, *Journal of Open Research Software* 4 (1) (2016).
27. A. Daerr and A. Mogne, Measuring liquid surface tension through the pendent drop method: description of a measurement bench and an ImageJ Plugin.
28. Diu, *Éléments de physique statistique* (Vol 37) Editions Hermann, (1989).
29. J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Soft Colloids*, Elsevier, (2005).
30. N. Mucic et al., Dynamics of interfacial layers—Experimental feasibilities of adsorption kinetics and dilational rheology, *Advances in Colloid and Interface Science* 168 (1–2) (2011) 167–178.
31. G.V.S.M. Carrera, C.A.M. Afonso, and L.C. Branco, Interfacial Properties, Densities, and Contact Angles of Task Specific Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2) (2010) 609–615.

# Chapitre V : Etude d'un ligand aux interfaces air/liquide et liquide/liquide

## A. Introduction

Les liquides ioniques ont trouvé de nombreuses applications dans l'industrie chimique depuis leur découverte [1]. Si leurs premières applications étaient surtout dans l'électrochimie et la synthèse [2–7], ils ont aujourd'hui dépassé ce cadre. On les utilise notamment pour l'extraction liquide/liquide. Comme cela a été précisé dans le chapitre 1, le principe général consiste à transférer une substance (généralement un ion) d'une phase liquide à une autre phase liquide en les mettant en contact. L'efficacité du processus dépend de la solubilité de la molécule à extraire dans les deux liquides. En général, les deux phases utilisées sont d'une part une phase aqueuse, contenant le soluté, et une phase organique, où il sera extrait.

L'extraction liquide/liquide représente un enjeu important pour de nombreux domaines, comme par exemple le recyclage de matières premières telles que les terres rares [8] ou celui des combustibles nucléaires usés [9], des domaines dans lesquels l'extraction d'ions tels que les actinides, sont des enjeux cruciaux. Dans ce contexte, plusieurs études ont déjà porté sur l'utilisation de liquides ioniques comme possibles remplaçants de la phase organique pour l'extraction de ces ions [10–17]. Des travaux récents ont également montré que les liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  pouvaient non seulement être utilisés pour remplacer les phases organiques traditionnelles dans la séparation d'actinides et de lanthanides, et plus particulièrement de la séparation d' $\text{Am}^{3+}$  et d' $\text{Eu}^{3+}$  [18]. C'est à cette réaction d'extraction que nous avons choisi de nous intéresser dans ce chapitre en nous focalisant sur l'extraction d'ions europium  $\text{Eu(III)}$ .

L' $\text{Eu(III)}$  est extrait par solvatation. Ce type d'extraction se fait en ajoutant à la phase organique, ou le liquide ionique dans le cas présent, une molécule servant de ligand. Le ligand forme à l'interface un complexe avec l' $\text{Eu(III)}$  qui est plus soluble dans la phase organique, permettant ainsi le transfert de l'ion métallique d'une phase à l'autre. Le ligand que nous avons choisi pour cette étude est le Me(bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazinyl)pyridine, ou MeBTP, que nous appelons BTP. C'est un ligand utilisé normalement pour l'extraction d'actinides, pour lesquelles il est le plus efficace, cependant il permet également d'extraire les lanthanides avec une efficacité plus faible. Nous l'utilisons ici pour extraire justement un lanthanide, l'euporium, malgré cette efficacité plus faible car il a l'avantage par rapport aux actinides de ne pas être radioactif [18,21].

L'objectif de ce chapitre est d'utiliser la SHG de surface pour suivre l'évolution de l'interface au cours de l'extraction. Nous avons vu le potentiel de cette technique pour étudier les interfaces liquides dans le chapitre précédent. Le mécanisme précis qui amène à la formation du complexe d'euporium et BTP à l'interface et à son transfert dans la phase organique est encore mal compris ; ainsi que la structuration moléculaire de l'interface durant le processus. Notamment, on ne sait pas si ce complexe se forme à partir de 1, 2 ou 3 molécules de BTP. Pour essayer de répondre à ces problématiques, nous allons développer dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus par SHG de surface.

Nous commencerons par caractériser la réponse optique non-linéaire de la molécule de BTP par la technique SHS et déterminer ainsi son hyperpolarisabilité. Ensuite, nous étudierons par SHG de surface les interfaces air/liquide ionique et eau/liquide ionique en présence de BTP dans la phase liquide ionique. Enfin, toujours à l'aide de la technique SHG de surface, nous étudierons les modifications à l'interface liquide/liquide au cours d'un processus d'extraction d'ions Eu(III). Pour cela, deux stratégies ont été mises en œuvre : une avec émulsion, où les deux phases sont préalablement mélangées, et une sans émulsion. Nous verrons également l'influence de la présence d'acide dans la phase aqueuse sur les signaux non-linéaires.

## **B. Caractérisation du ligand**

La première étape de cette étude a consisté à déterminer les propriétés optiques non-linéaires du ligand. Pour pouvoir sonder le mécanisme d'extraction de l'Eu(III) à l'interface liquide/liquide par optique non linéaire, il est nécessaire que ce ligand génère un signal SHG significatif. C'est cette caractéristique qui a guidé le choix du ligand pour cette étude. Dans le cadre du projet ANR Profile, nous avons recherché une molécule connue pour ses propriétés extractantes et présentant une délocalisation électronique (présence de cycles aromatiques, voir Chapitre 1). Nous avons ainsi ciblé la molécule de BTP. Cette molécule a été synthétisée par notre collègue Ali Ouadi de l'IPHC (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien). Une fois la molécule synthétisée, il a été nécessaire de déterminer son efficacité optique non-linéaire. Pour cela, nous avons appliqué la méthode de référence interne (voir chapitre 2) pour obtenir l'hyperpolarisabilité de cette molécule.

Dans toute la suite de cette thèse, nous avons limité notre étude au BTP dissous dans un seul liquide ionique : le [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], qui est le liquide sélectionné pour nos expériences sur l'extraction liquide/liquide.

## 1. Mesures d'absorbance UV-vis

L'échantillon synthétisé par nos collègues de l'IPHC a l'apparence d'une poudre jaune solide. A partir de cette poudre, nous avons pu préparer des solutions par dispersion dans le liquide ionique [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]. La dissolution n'est pas immédiate, chaque échantillon est soumis à une agitation par ultrasons afin d'assurer que l'intégralité de la poudre soit dissoute. Les solutions préparées sont ensuite laissées au repos une journée avant de réaliser les mesures.

Trois concentrations de BTP ont été préparées dans du [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] :  $5 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $2 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Jusqu'à maintenant, les échantillons analysés étaient transparents car constitués uniquement de liquide ionique. Cependant l'ajout du BTP modifie visuellement l'absorbance du mélange en le colorant jaune. Il faut donc prendre en compte cela dans nos expériences. En effet, si l'absorbance est non-nulle à la longueur d'onde du laser fondamental, alors il y a un risque de dégradation par échauffement. De même, une grande absorbance à la longueur d'onde harmonique signifierait une absorption des photons SHG produite par le liquide, et donc un signal détecté plus faible que celui réellement généré.

Nous avons donc mesuré le spectre d'absorbance UV-vis de chacune de ces solutions en utilisant le [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] pur comme référence.

Les spectres d'absorbance pour les quatre échantillons sont présentés sur la Figure V-1. Ils ont été mesurés par un spectromètre UV-visible dans les mêmes cuvettes que celles utilisées pour les mesures SHS. On voit qu'il n'y a aucune absorbance au-delà de 500 nm, en revanche pour les longueurs d'onde plus courtes, l'absorbance augmente en fonction de la concentration en BTP.

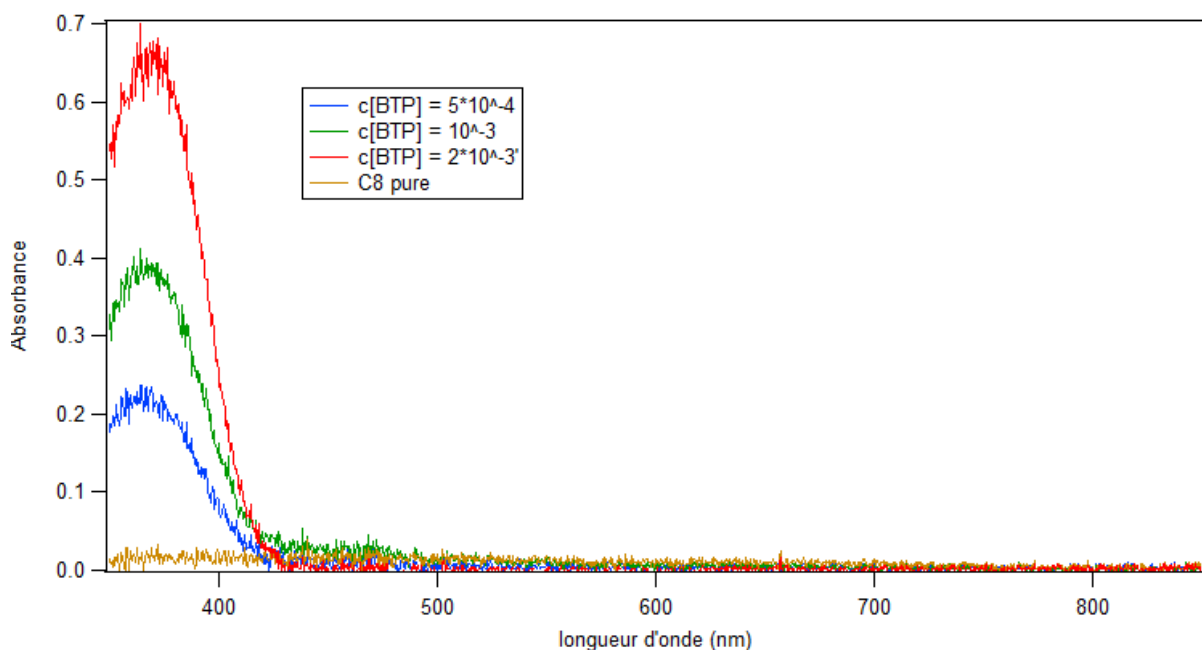


Figure V-1: Spectres d'absorbance du [C8mim][Tf2N] pur et des trois solutions de BTP dans ce liquide ionique.

A 400 nm, qui sont la longueur d'onde du signal harmonique, l'absorbance augmente linéairement comme on peut le voir sur la Figure V-2. Cela nous permet de confirmer que le BTP se dissout correctement dans le liquide ionique.

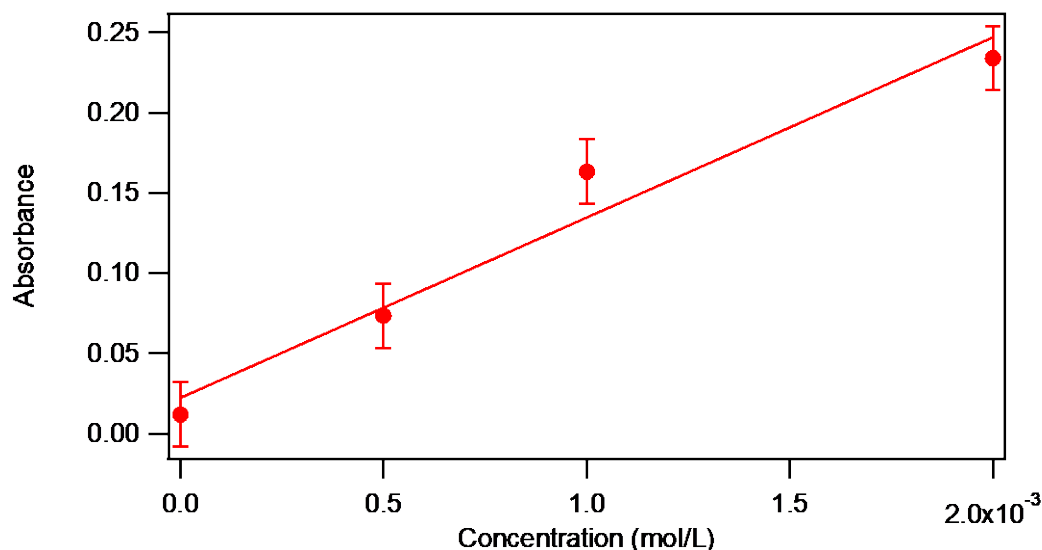


Figure V-2 : Absorbance à 400nm en fonction de la concentration en BTP dans une solution de [C8mim][Tf2N].

Ces mesures UV-Vis nous permettront, comme nous allons le voir dans la section suivante, de corriger les intensités de second harmonique des effets d'absorption.

## 2. Mesure de l'hyperpolarisabilité du BTP

Les mesures SHS ont été réalisées sur les échantillons, précédemment décrits. Nous avons ajusté la longueur d'onde fondamentale du laser à 840 nm au lieu de 800 nm pour les mesures précédentes, et donc ici le signal SHS sera à 420 nm. Ce changement a été décidé car la présence du BTP induit une fluorescence très importante à 400 nm, au point de rendre difficilement visible le pic SHS. L'absorbance étant nulle à 840 nm pour tous les échantillons, le faisceau incident ne sera pas affecté. A 420 nm, l'absorbance est très faible voire nulle dans le cas de l'échantillon à 5x10<sup>-4</sup> mol/L. Nous pouvons donc effectuer des mesures à ces longueurs d'onde sans craindre un impact de l'absorbance.

Pour chacun des quatre échantillons, nous avons enregistré 20 spectres de 30 secondes de temps d'exposition. Les spectres sont ensuite moyennés et la valeur de l'intensité du pic est extraite.

L'évolution de l'intensité SHS en fonction de la concentration de BTP est donnée sur la Figure V-3.

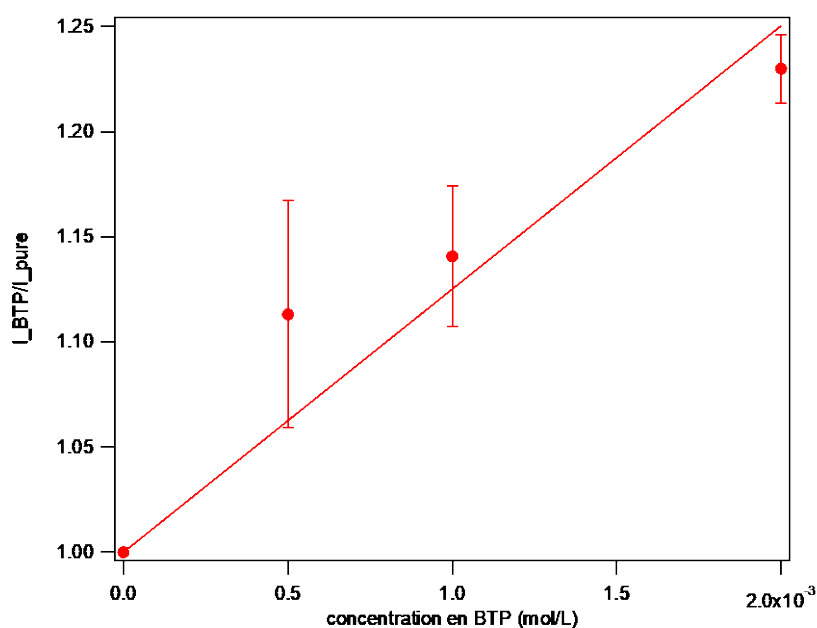


Figure V-3: Intensité du pic SHS des solutions de BTP dilué dans du [C8mim][Tf2N] en fonction de la concentration en BTP. Le signal est normalisé par l'intensité de l'échantillon sans BTP.

Comme attendu, on voit que l'intensité SHS augmente linéairement avec la concentration, ce qui nous permet de déterminer, par ajustement la pente de la droite (voir chapitre II). En prenant comme  $\beta_{C8} = 3.81 * 10^{-31}$  e. s. u c'est-à-dire la valeur que nous avons obtenue par méthode de référence externe dans le chapitre II pour ce liquide ionique, on trouve par calcul  $\beta_{BTP} = 7.1 * 10^{-30}$  e. s. u .

Cette valeur est supérieure à celle que nous avons mesurée pour le liquide ionique pur, mais reste faible. Par comparaison, le DiA, qui est une molécule générant un fort signal harmonique et que nous avons vus dans le Chapitre II, a une hyperpolarisabilité de  $\beta_{DIA} = 1.76 * 10^{-27}$  e. s. u.

Au vu de ce résultat, il sera sans doute difficile de détecter la présence de cette molécule à l'interface. Néanmoins, on peut espérer observer des modifications de l'interface par la présence du BTP comme cela a été observé dans le passé avec des ligands de la famille des malonamides [22].

### **C. Interface air/ liquide ionique**

Nous avons tout d'abord voulu vérifier s'il était possible de détecter la présence de molécules de BTP à l'interface air/liquide ionique. Pour cela, nous avons préparé une solution de BTP diluée dans du [C8mim][Tf2N] avec une concentration de  $10^{-2}$  mol/L. Nous avons choisi une concentration plus forte en BTP par rapport à notre étude de SHS précédente afin d'avoir le maximum de signal possible.

Pour l'étude de l'interface air/[C8mim][Tf2N]+BTP, nous avons utilisé le même protocole que celui décrit dans le chapitre précédent. Les courbes de polarisations S et P ont été mesurées et sont



présentées sur la Figure V-4 en couleur foncée. En parallèle, nous avons également fait une mesure sur l'interface air/[C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] pur dans des conditions identiques afin de pouvoir comparer les deux résultats, et dont les courbes ont été superposées à celle de l'interface avec BTP sur la Figure V-4 (couleurs claires). Les courbes n'ont pas été normalisées afin de pouvoir également comparer leur intensité en plus de leur forme.

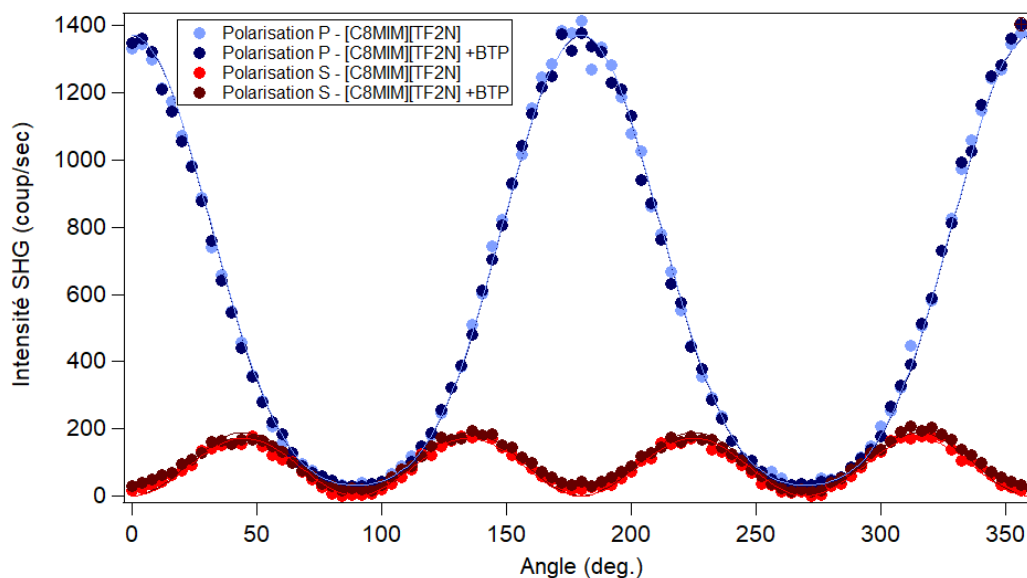


Figure V-4 : Courbes de polarisation S (rouge) et P (bleu) en SHG de surface pour l'interface [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]/air avec (foncée) et sans BTP (claire)

Ces courbes montrent que la présence de BTP dans la solution ne modifie pas les courbes de polarisation, aussi bien en intensité, qu'en forme. Que ce soit pour la courbe de polarisation P ou S, elles se superposent parfaitement dans les deux cas. Cela se vérifie par la mesure du rapport des éléments du tenseur de susceptibilité  $\chi_{ZZZ}/\chi_{ZXX}$ . Nous obtenons respectivement 4.11 ( $\pm 0.1$ ) avec BTP et 3.93 ( $\pm 0.1$ ) sans BTP. Pour rappel, nos mesures dans le chapitre IV donnaient pour l'interface [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]/air un rapport de 4.09 ( $\pm 0.1$ ). La présence de BTP dans le liquide ionique n'a donc aucun impact sur le signal SHG de surface. Cela peut signifier soit qu'il ne se trouve pas à l'interface, soit que sa présence ne modifie pas l'intensité SHG. Pour aider à distinguer ces deux cas, nous avons mesuré la tension de surface dans l'air de l'échantillon avec BTP par les techniques décrites dans le chapitre IV pour la comparer à la valeur de l'interface [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] pur/air.

On réalise 5 gouttes pendantes de [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]+BTP dans l'air dont on mesure la tension de surface, puis on moyenne le résultat.

On trouve une tension de 30.5 ( $\pm 0.4$ ) mN/m, très proche de la valeur obtenue pour l'interface de [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] pure, qui est de 30.3 ( $\pm 0.2$ ) (cf Chapitre IV). Ceci confirme que la BTP ne modifie pas la tension de surface à l'interface air/liquide ionique, et donc qu'il ne s'adsorbe pas ou peu à la surface.

A noter que des simulations de dynamique moléculaire réalisées par l'équipe CMC (Modélisation et Simulations Moléculaires) de l'Université de Strasbourg en partenariat de cette thèse confirment que seule une faible quantité de BTP s'adsorbe à l'interface avec l'air.

Avec ces résultats, nous pouvons passer à l'interface qui est l'intérêt principal de notre étude : l'interface entre le liquide ionique et la phase aqueuse, dans les conditions similaires à l'extraction habituellement faite avec du BTP.

## **D. Interface liquide/liquide**

### **1. Préparation des solutions et des interfaces**

Au cours de notre étude sur les interfaces liquide/liquide, nous avons utilisé comme précédemment, une seule solution comme phase extractante : une solution de  $[C_8mim][Tf_2N]$  dans laquelle nous avons dissous du BTP à une concentration de  $10^{-2}$  mol/L.

Nous avons mis en contact de cette solution six phases aqueuses distinctes. Les deux premières sont des phases aqueuses contenant de l'acide nitrique  $HNO_3$ . En effet, la présence d'acide dans la phase aqueuse pourrait donc avoir un effet non négligeable sur les molécules de BTP proches l'interface. L'étude sur l'extraction d'Eu(III) de l'équipe de l'IPHC associée au projet ANR Profile a montré qu'une phase aqueuse avec une faible acidité permet d'avoir une meilleure efficacité d'extraction que l'eau pure, mais que cette efficacité diminue si l'acidité devient trop importante. Ce résultat a été obtenu en mesurant le coefficient de distribution  $D$ , rapport des concentrations d'euporium dans chaque phase après extraction, défini par la relation suivante :

$$D_{ext} = \frac{[Eu]_{LI}}{[Eu]_{aqu}}$$

Pour une concentration de BTP de  $10^{-2}$  mol/L dans du  $[C_8mim][Tf_2N]$ , une valeur de  $D$  proche de 500 a été mesurée pour une concentration d'acide de  $3 \times 10^{-4}$  mol/L mais seulement de 100 à 0.1 mol/L. Ce sont ces deux concentrations d'acide que nous avons retenues pour notre étude. Les solutions ont été préparées à partir d'une solution mère de  $HNO_3$  à 0.5 mol/L qui a été diluée.

Dans un second temps, nous avons préparé deux autres solutions d'acide à ces mêmes concentrations dans lesquelles nous avons ajouté de l'euporium III, noté Eu(III), à  $10^{-3}$  mol/L. L'objectif est de reproduire l'extraction de ce lanthanide afin d'étudier l'évolution de l'interface lors de la réaction, mais également nous permettre de connaître le rôle du complexe d'euporium.

Enfin, les deux dernières solutions que nous utiliserons comme phase aqueuse sont une d'eau pure et une d'Eu(III) dissous dans l'eau pure à  $10^{-3}$  mol/L, qui serviront de références pour observer l'impact des différentes concentrations d'acide ainsi que de la présence ou non d'Eu(III).

Dans le Tableau V-1, nous rassemblons les six solutions utilisées comme phase aqueuse dans nos mesures et leur composition associée et on attribue à chacune un numéro. Dans la suite de ce chapitre, nous ferons référence à ces solutions par ce numéro.

*Tableau V-1 : Compositions des six phases aqueuses utilisées pour former une interface liquide/liquide avec le [C8mim][Tf2N]+BTP*

	Concentration $[\text{HNO}_3^-]$ en mol/L	Concentration en Eu(III) en mol/L
Solution 1 (eau pure)	0	0
Solution 2	0.0003	0
Solution 3	0.11	0
Solution 4	0	$10^{-3}$
Solution 5	0.0003	$10^{-3}$
Solution 6	0.11	$10^{-3}$

Avec ces six solutions, nous avons donc la possibilité d'avoir 3 mesures avec la présence d'euprium et 3 mesures sans, à chaque fois en fonction de la concentration d'acide. Nous avons conscience que cela représente un nombre faible de mesures et qu'il sera difficile de dégager une tendance avec seulement trois points. Les raisons qui nous ont poussées à limiter le nombre de solutions préparées sont avant tout pratiques. Le BTP qui nous sert de ligand n'est pas d'origine commerciale mais synthétisé par l'équipe de l'IPHC de Strasbourg. La quantité que nous avons à disposition est donc limitée. A cela s'ajoute les contraintes liées à la préparation d'une interface suffisamment bonne pour pouvoir être étudié par SHG de surface. Pour cela l'interface doit être assez grande pour éviter d'avoir un ménisque trop important, et les deux phases doivent avoir une épaisseur suffisamment importante pour s'assurer que la focalisation du laser se fait uniquement sur leur interface et pas une autre (comme celle entre la cuve et la phase organique par exemple). Dans les deux cas, cela signifie que nous sommes contraint d'utiliser un volume important de phase organique pour créer chaque interface (environ 3 ml). Ces facteurs combinés nous ont donc amenés à fabriquer seulement 6 solutions.

Pour la préparation des interfaces liquide/liquide elles-mêmes, nous avons procédé de deux manières différentes.

## 2. 1<sup>ère</sup> méthode : mise en contact des phases sans mélange

Cette méthode consiste à mettre en contact les deux phases liquides en s'assurant qu'il n'y ait aucun mélange entre les deux. Pour cela, la phase la plus dense, ici le liquide ionique, est d'abord versée au fond de la cuve. Ensuite on verse la phase aqueuse lentement, goutte à goutte, sur la première phase, de sorte à créer une interface plane sans que les deux phases soient mélangées. Cette méthode a été appliquée à trois interfaces ayant pour phases aqueuses les solutions 1, 2 et 3, c'est-à-dire celles sans europium. En effet, nous avons voulu dans un premier temps étudier uniquement l'impact de la présence de BTP sur l'interface

### 2.1 Etude en intensité

Avec cette première méthode, l'objectif était de pouvoir réaliser un suivi temporel de l'intensité SHG pour ces trois interfaces. Nous avons donc réalisé des mesures justes après la mise en contact des deux phases et nous avons mesuré l'évolution au cours du temps de l'intensité pP. Pour cela, nous avons réalisé des mesures régulières de spectres SHG pour une polarisation pP pendant cinq jours consécutifs. Les évolutions au cours du temps de cette intensité pP pour les trois interfaces sont présentées sur la Figure V-5. Sur ces figures, les courbes en traits pleins représentent uniquement un guide pour l'œil, et non un ajustement ou un modèle.

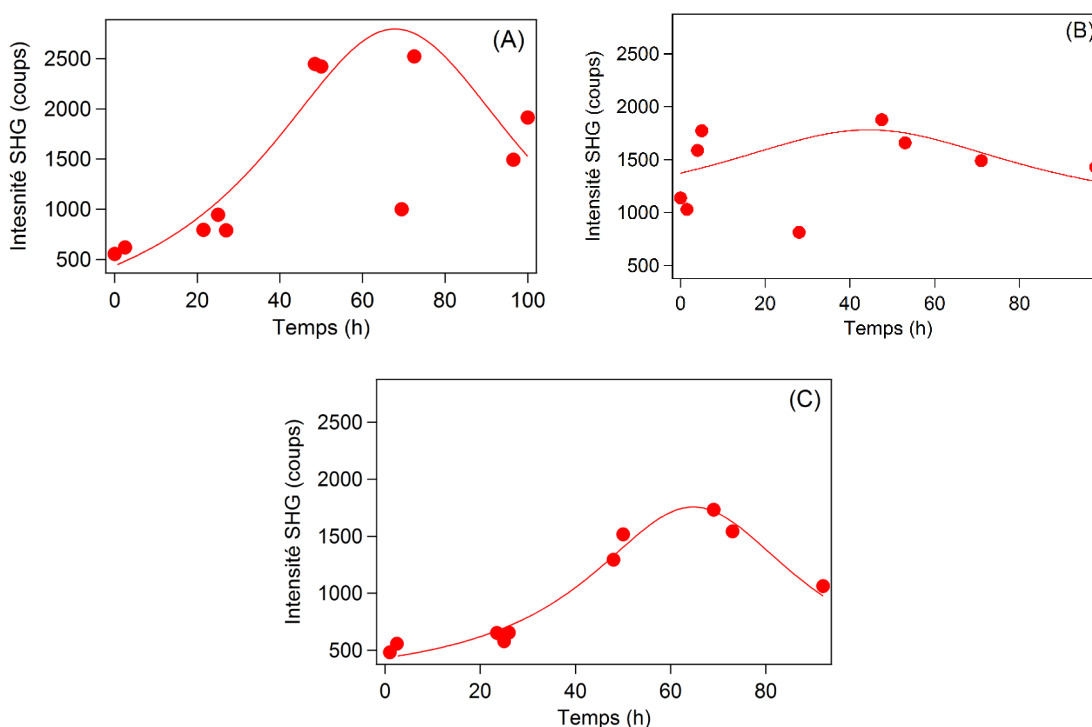


Figure V-5 : Mesures de l'intensité en position pP au cours du temps pour les trois interfaces de  $[C8mim][Tf_2N]+BTP$  avec : (A) la solution 1 (l'eau pure), (B) la solution 2 et (C) la solution 3 (voir Tableau V-1). Les points sont les mesures expérimentales, les courbes sont des guides pour l'œil

On observe, pour les solutions 1 et 3, une évolution globale similaire, avec une première augmentation de l'intensité significative avant d'atteindre un pic, puis une diminution. Pour ces interfaces, le pic est atteint lors du quatrième jour de mesure. Pour l'interface avec la solution 2, c'est-à-dire peu d'acide, le pic semble absent ou très faible. Ainsi, pour l'interface avec l'eau pure, l'intensité SHG est multipliée par 5, passant de 500 coups à 2500, tandis que pour l'interface avec la solution 3 l'intensité est multipliée par 4 environ. Nous pensons que cette augmentation est le signe de l'adsorption du BTP à l'interface au cours du temps. La cinétique serait lente et l'adsorption ne serait maximale qu'au bout de 4 jours environ avant d'observer une diminution, qui pourrait être le signe d'une dégradation de l'interface. Cependant, sur des mesures de plusieurs jours, plusieurs facteurs extérieurs peuvent venir influencer des mesures d'intensité rendant ces mesures délicates à interpréter. Par exemple la focalisation sur l'interface, qui doit être réajustée pour chaque mesure de chaque interface, ou dans une moindre mesure la fluctuation possible de la puissance du laser. Mais ces facteurs ne peuvent cependant expliquer seuls une variation aussi importante de l'intensité.

Seule l'interface avec la solution 2 se comporte différemment, avec une augmentation beaucoup plus faible. Cependant on remarque que pour ce cas, l'intensité est dès le départ très importante, autour de 1500 coups contre 500 pour les deux autres. On note également que cette intensité de départ est au même niveau que l'intensité au bout de 5 jours pour l'interface avec l'eau pure. Cela pourrait signifier que pour la solution 2, avec une acidité faible, la cinétique est bien plus rapide.

## 2.2 Etude en polarisation

Le premier jour des mesures, nous avons également mesuré les courbes de polarisation P et S de chacune des interfaces. En plus des interfaces des solutions 1, 2 et 3, nous avons également mesuré la polarisation de l'interface pure [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]/eau, sans aucun BTP, afin d'observer l'impact du ligand. On présente ces courbes, normalisées par leur maximum, sur la Figure V-6.

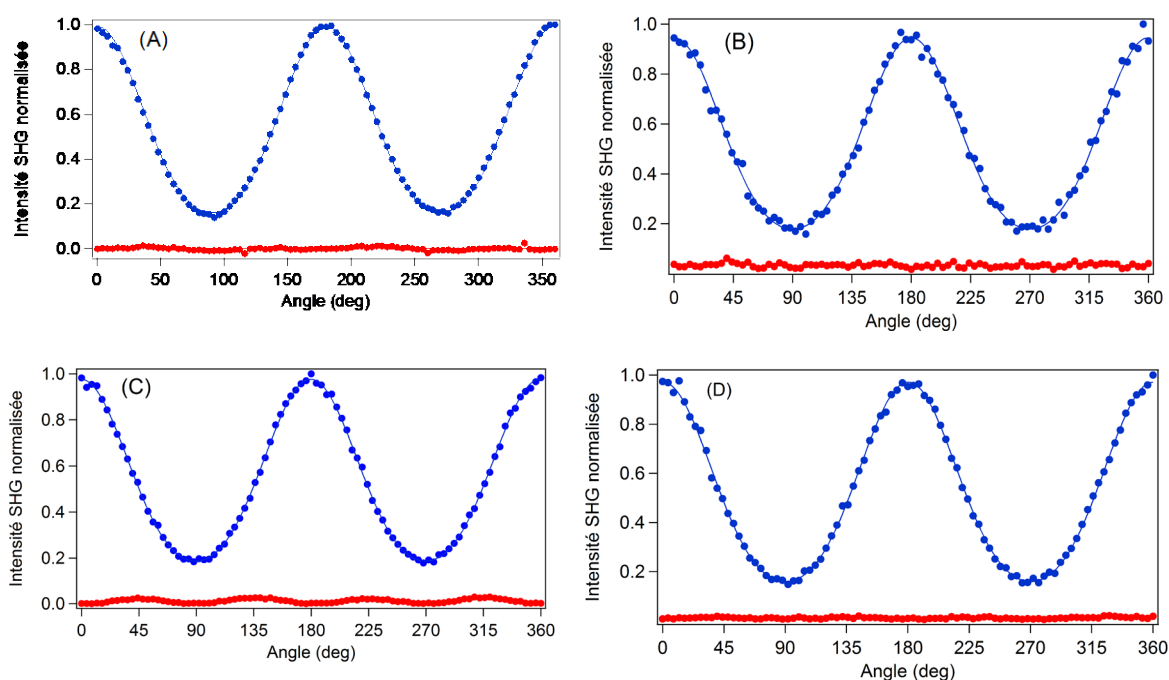


Figure V-6 : Courbes de polarisation des interfaces liquide/liquide normalisée par le maximum de PP de chaque courbe. (A) [C8mim][Tf2N]/eau, (B) [C8mim][Tf2N]+BTP/solution 1, (C) [C8mim][Tf2N]+BTP/solution 2, (D) [C8mim][Tf2N]+BTP/solution 3

Sur la Figure V-6, on n'observe pas de différences entre les courbes de polarisation mesurées pour l'interface pure, celle de la solution 1 et celle de la solution 3. On retrouve à chaque fois la même forme pour les deux courbes S et P, avec une courbe S plate et proche de zéro. Seule l'interface avec la solution 2, c'est à dire l'acide à 0.0003 mol/L, semble avoir une courbe de polarisation S différente, avec une oscillation plus visible en quatre lobes. Cette oscillation est très faible, et donc difficile à interpréter, mais pourrait néanmoins être le signe de la présence du BTP. Cela rejoindrait les résultats de l'étude d'intensité (Figure V-5) où cette interface était également différente, avec potentiellement une cinétique plus rapide.

La forme de la courbe P reste en revanche inchangée pour toutes les interfaces, avec deux lobes dont le minimum (soit le rapport d'intensité  $s_P/p_P$ ) se situe toujours proche de 0.17. Les valeurs mesurées à partir de ces courbes sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau V-2 : minimum de la courbe de polarisation P pour les quatre interfaces. « LI » signifie liquide ionique et fait référence au [C8mim][Tf2N] dans le tableau.

	Solution 1/LI	Solution 1/LI+BTP	Solution 2/LI+BTP	Solution 3/LI+BTP
Position $s_P/p_P$	0.175	0.17	0.171	0.168

L'observation générale de ces courbes de polarisation nous montre donc deux points. D'abord le BTP n'a pas d'influence sur l'interface, puisque les courbes résolues en polarisation des interfaces [C8mim][Tf2N]/eau et [C8mim][Tf2N]+BTP/eau sont identiques. Puis, nous constatons également une

absence d'influence de l'acide dans la phase aqueuse sur la structure de l'interface, puisque son ajout ne modifie pas non plus les courbes de polarisation. Ces courbes de polarisation proviennent toutes du premier jour des mesures, et ces résultats indiquent donc que le BTP ne s'adsorbe pas l'interface à ce stade.

On s'intéresse maintenant au rapport entre l'intensité 45S sur l'intensité pP (c'est-à-dire entre le maximum de la courbe de polarisation S sur celle de la P) mesuré durant les cinq jours d'expérience. Sur la Figure V-7, nous présentons l'évolution de ce rapport au cours des cinq jours de mesures sur nos trois interfaces liquides.

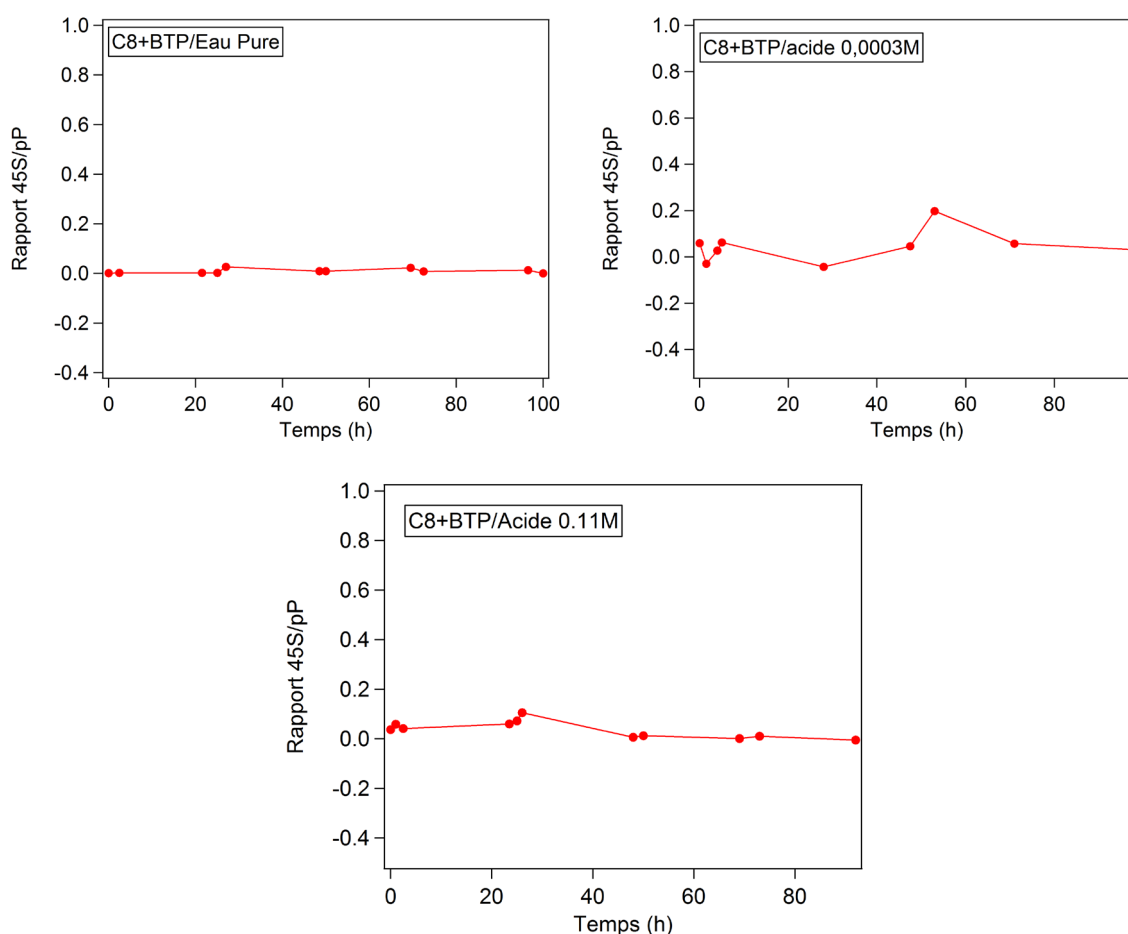


Figure V-7 : Rapport de l'intensité du signal SHG de surface mesuré en 45S et pP pour les trois interfaces de  $[C_8mim][Tf_2N]+BTP$  avec l'eau pure,  $HNO_3$  à 0.0003 mol/L et  $HNO_3$  à 0.11 mol/L

Le résultat est identique pour les trois interfaces : il n'y a pas d'évolution marquée de ce rapport au cours du temps, qui reste à un niveau proche de zéro tout le long des cinq jours de mesure.

On observe donc que la présence de BTP dans le  $[C_8mim][Tf_2N]$  et d'acide dans la phase aqueuse n'induit pas de changement important des courbes de polarisation au cours du temps. Cela pourrait signifier que les molécules de BTP ne vont pas à l'interface, mais cela semble être contradictoire avec les résultats précédents observés sur la Figure V-5, où on constate une très forte augmentation de

l'intensité SHG qu'on suppose comme étant le résultat du BTP diffusant justement à l'interface. Pour compléter cette étude et essayer de comprendre ces résultats, nous avons réalisé des mesures de tension de surface sur ces mêmes échantillons.

La tension de surface a été mesurée par le même protocole que pour l'interface [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]+BTP/air précédemment. On réalise cinq gouttes de [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]+BTP dans les trois phases aqueuses : eau pure, HNO<sub>3</sub> à 0.0003 mol/L et HNO<sub>3</sub> à 0.11 mol/L. On moyenne la valeur obtenue pour les cinq gouttes pour obtenir notre valeur finale. Le résultat est présenté dans le tableau suivant :

*Tableau V-3 : Tension des surfaces d'une solution de [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] pure dans l'eau et d'une solution de BTP dans du [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] (10<sup>-2</sup> mo/L) dans trois liquides : eau pure, HNO<sub>3</sub> à 0.003 mol/L et HNO<sub>3</sub> à 0.11 mol/L.*

	Eau pure/ [C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	Solution1/ [C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]+BTP	Solution2/ [C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]+BTP	Solution3/ [C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]+BTP
Tension de surface (mN/m)	15.5 (±0.2)	15.15 (±0.2)	14.98 (±0.2)	14.8 (±0.1)

En tenant compte de la marge d'erreur, on voit que la tension de surface ne varie presque pas pour les différentes interfaces liquide/liquide. Comme à l'interface de l'air, le BTP n'est pas un tensioactif. Une fois de plus, les résultats de dynamique moléculaire de l'équipe CMC de l'Université de Strasbourg montrent qu'à ces interfaces, peu de molécules de BTP s'adsorbent.

### 3. 2<sup>ème</sup> méthode : Mélange puis décantation

Dans cette deuxième partie, nous allons de nouveau étudier les interfaces du [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]+BTP avec toutes les solutions de 1 à 6, afin d'étudier également l'impact de la formation de complexes d'euporium à l'interface.

Cependant nous allons adopter une approche différente dans la préparation des échantillons par rapport à la première étude des interfaces liquide/liquide. Précédemment, nous avons pris soin de faire en sorte que le contact entre les deux phases, le liquide ionique et la phase aqueuse, ne se fasse qu'à l'interface, sans mélange. Avec cette méthode, nous avons observé une forte variation de l'intensité au cours du temps, signe potentiel de l'adsorption du BTP, mais que nous n'avons néanmoins pas réussi à confirmer par les mesures de polarisation et de tension de surface

Dans cette partie, nous avons au contraire mélangé les deux phases préalablement. Pour chacune des interfaces de cette partie, les deux phases ont été mises en contact dans une fiole et mélangées par agitation durant 2h. Ensuite, les phases ont été séparées par centrifugation à 7000 tours/min durant



10 minutes et mis au repos 24 h. Ce protocole est le même que le protocole d'extraction de l'euporium par le BTP que celui de nos collègues de l'IPHC lorsqu'ils ont mesuré les coefficients de distribution. Enfin les deux phases sont versées directement dans une cuve en verre pour pouvoir étudier leur interface par SHG de surface.

. Nous espérons que ces conditions plus favorables pour l'extraction engendrent une plus grande concentration de complexes  $\text{Eu}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)_3$  à l'interface qui serait alors visible par SHG de surface. Nous avons donc appliqué cette méthode au  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]+\text{BTP}$  aux six interfaces aqueuses: avec et sans acide, et avec et sans europium.

Contrairement à la partie précédente, dans laquelle les phases n'avaient pas été mélangées, nous n'étudierons pas ici les interfaces sur une longue durée. Cela se justifie par le fait que les phases ont été mélangées, puis séparées et laissées au repos. Nous partons donc du principe qu'elles ont atteint un état d'équilibre.

Nous mesurons les courbes de polarisation P de chaque interface, et présentons les résultats sur la Figure V-8. Les courbes ne sont pas normalisées afin de pouvoir comparer les intensités.

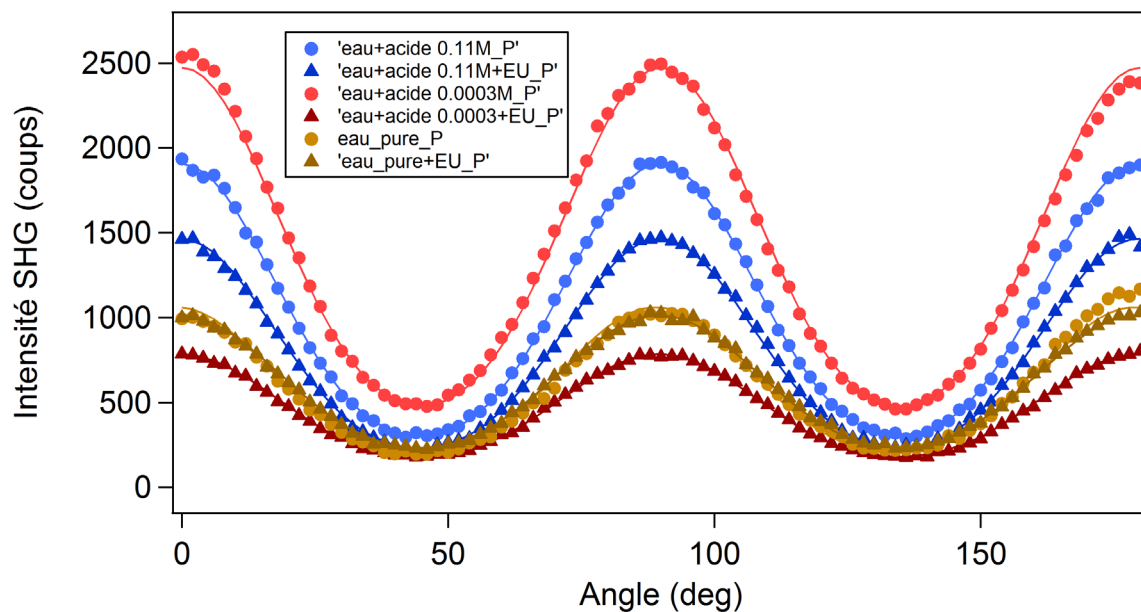


Figure V-8 : Courbes de polarisation P pour les six interfaces étudiées de  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]+\text{BTP}$ . En jaune sont les interfaces avec l'eau pure, en rouge avec l'acide à 0.0003 mol/L, et en bleu l'acide à 0.11 mol/L. Les cercles représentent les interfaces sans europium et les triangles celles avec europium.

Pour les interfaces  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]+\text{BTP}/\text{eau}$  (c'est-à-dire en l'absence d'acide dans la phase aqueuse), dont les résultats sont représentés en jaune sur la figure, les courbes de polarisation P sont identiques avec ou sans europium dans l'eau. En revanche, on observe une variation de l'intensité des courbes en fonction de la concentration d'acide et la présence d'euporium dans la phase aqueuse : on observe

dans les deux cas une intensité plus faible pour l'interface avec europium par rapport à celle sans europium.

Afin de mieux caractériser ceci, nous présentons sur la Figure V-9-(A) l'évolution de l'intensité en position pP de chaque courbe en fonction de la concentration en acide. A noter que sur cette figure et les suivantes, le point d'abscisse pour les mesures sans acide a été fixé à  $10^{-8}$  plutôt que 0 afin les figures soient lisibles avec une échelle log. Ensuite, pour évaluer la différence entre les phases avec et sans europium, on calcule le rapport suivant à chaque concentration d'acide :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I - I_{Eu}}{I}$$

Où  $I$  est l'intensité pP pour les courbes sans Eu(III) et  $I_{Eu}$  l'intensité avec Eu(III). Ce rapport nous permet de mesurer l'écart d'intensité entre les cas avec et sans europium, on le trace sur la Figure V-9-(B)

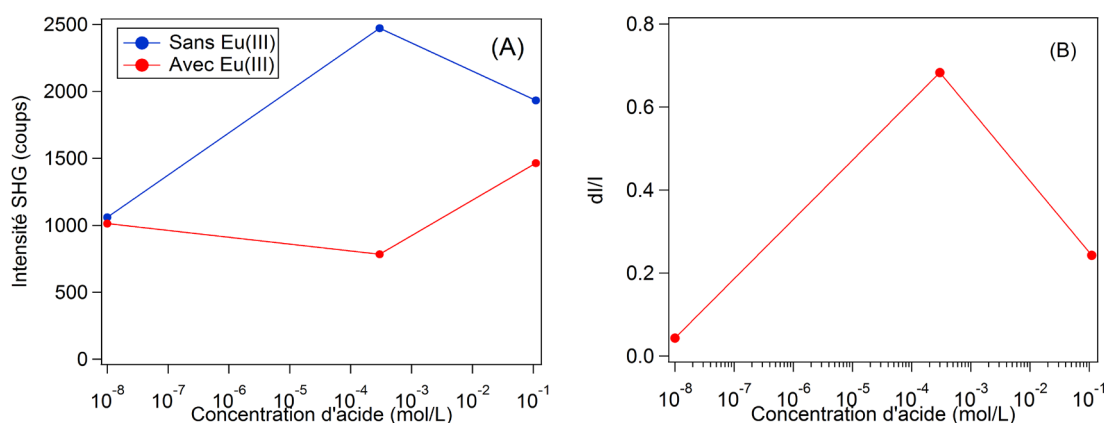


Figure V-9 : (A) – Evolution de l'intensité en position pP des courbes de polarisation en fonction de la concentration en acide de la phase aqueuse. (B) – Evolution du rapport  $dI/I$  en fonction de la concentration d'acide

On confirme que pour l'interface avec une concentration faible d'acide (0,0003 mol/L), l'écart est bien plus important avec et sans europium par rapport à l'interface ayant une forte acidité. Or c'est justement l'interface avec une faible acidité qui, selon les résultats du laboratoire partenaire de Strasbourg, est le plus efficace pour l'extraction. Inversement l'interface  $[C_{8}mim][Tf_{2}N]+BTP/eau$ , où la formation de complexe est en théorie plus compliquée due à l'absence d'acide, n'a aucune variation. Il est donc possible que la variation d'intensité observée soit liée à la présence de complexe à l'interface, cependant ces mesures sont sujettes à caution car soumises à des influences extérieures telles que des variations d'alignement et nécessiteraient d'être reproduites.

Pour interpréter plus en détails ces résultats nous allons maintenant nous intéresser aux rapports  $\chi_{zxx}/\chi_{zzz}$  et  $\chi_{xzx}/\chi_{zzz}$  qui peuvent être extraits à partir des courbes de la Figure V-8.

Nous présentons sur la Figure V-10 l'évolution de ces deux rapports en fonction de la concentration en acide dans la phase aqueuse, pour les interfaces avec et sans Eu(III).

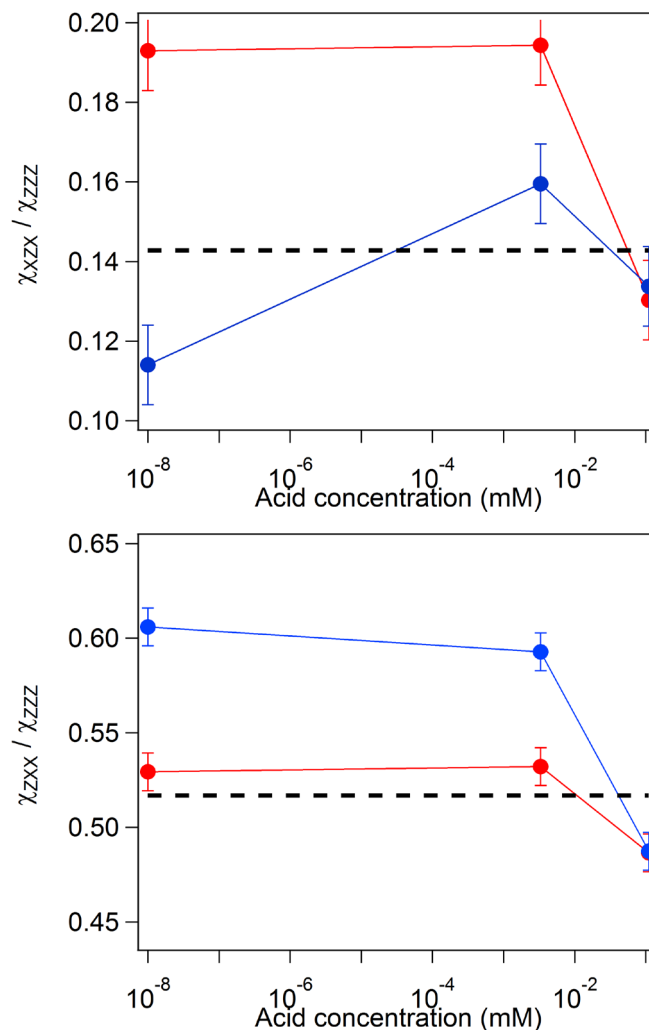


Figure V-10 : Evolution des rapports  $\chi_{ZXZ}/\chi_{ZZZ}$  et  $\chi_{ZXX}/\chi_{ZZZ}$  à l'interface du [C8mim][Tf2N]+BTP avec les solutions 1 à 6 en fonction de la concentration d'acide dans la phase aqueuse. En rouge, les valeurs pour les interfaces sans Eu(III). En bleu les valeurs pour les interfaces avec Eu(III). La ligne en pointillé représente la valeur pour l'interface pure [C8mim][Tf2N]/eau

On observe bien des changements dans les deux rapports, à la fois en fonction de la concentration d'acide et de la présence ou non d'Eu(III). En l'absence d'euporium, le rapport  $\chi_{ZXZ}/\chi_{ZZZ}$  est égal à environ 0.19 avec peu ou pas d'acide et cette valeur est très éloignée de la valeur obtenue dans le cas d'une interface eau/liquide ionique sans BTP. La différence pourrait provenir du fait que la mesure sur l'interface sans BTP (représentée par la ligne pointillée sur la Figure V-10) a été faite sans agitation, qui favorise en théorie l'effet du BTP à l'interface. Ce rapport  $\chi_{ZXZ}/\chi_{ZZZ}$  diminue jusqu'à 0.13 lorsque la concentration d'acide devient grande en se rapprochant ainsi de la valeur de l'interface pure. Lorsqu'on rajoute de l'euporium, on voit au contraire une variation entre l'interface avec l'eau pure et celle avec l'acide faible, passant de 0.11 à 0.16 avant de retomber à 0.13 à haute concentration d'acide, la même valeur qu'en l'absence d'euporium. Le second rapport  $\chi_{ZXX}/\chi_{ZZZ}$  évolue différemment. La

présence d'une faible quantité d'acide ne semble pas influencer la mesure que ce soit avec ou sans europium. Cependant l'ajout d'une forte concentration d'acide a un effet similaire à celui sur le rapport  $\chi_{zxz}/\chi_{zzz}$ , à savoir une baisse jusqu'à la valeur 0.48, identique avec ou sans europium.

On note que pour les deux rapports, l'interface avec une haute concentration d'acide donne une valeur identique avec ou sans europium et finalement très proche des rapports obtenus dans le cas d'une interface eau/liquide ionique pur. Cela pourrait être le signe qu'une forte concentration d'acide n'est pas favorable à la présence d'espèces (complexes ou molécules de BTP) à l'interface. Pour voir des effets notables de modification de l'interface, il est nécessaire de travailler avec des petites quantités d'acide dans la phase aqueuse.

Afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans le cas d'une interface eau/liquide ionique pur, nous avons déterminé le rapport de dépolarisation D qui a été présenté dans le chapitre précédent. Pour rappel, le rapport D nous renseigne sur l'orientation des sources du signal non-linéaire à l'interface et le rapport R compare le poids de la contribution  $\beta_{zxx}$  sur celui de  $\beta_{zzz}$  (dans l'hypothèse que l'hyperpolarisabilité n'a que ces deux contributions dominantes). D est donné sur la Figure V-11 en fonction de la concentration d'acide.

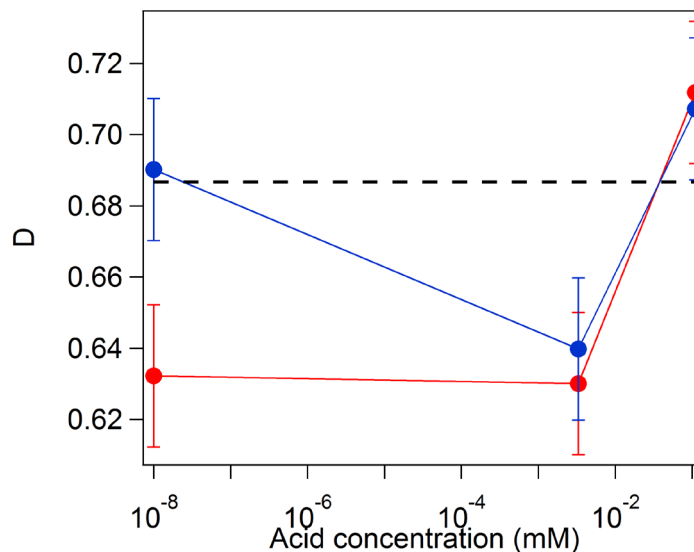


Figure V-11 : Rapport de dépolarisation D en fonction de la concentration d'acide dans la phase aqueuse. En rouge, les valeurs pour les interfaces sans Eu(III). En bleu les valeurs pour les interfaces avec Eu(III). La ligne en pointillé représente la valeur pour l'interface [C8mim][Tf2N]/eau

Pour le rapport D, comme discuté précédemment pour les rapports d'éléments du tenseur de susceptibilité, à très forte acidité, on retrouve la situation observée pour l'interface pure. Pour les faibles quantités d'acide, on observe des valeurs similaires avec et sans europium. Les valeurs obtenues pour D sont significativement plus faibles que celles obtenues pour l'interface pure. Cette diminution de D pourrait être interprétée par une interface moins structurée (largeur de la distribution

angulaire plus importante). Reste le cas de l'eau pure, pour lequel D est plus grand en présence d'euporium, environ 0.69 contre 0.63, et est donc proche de la valeur pour l'interface de [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]/eau.

Malgré les variations observées de D, il est difficile d'affirmer que nous détectons un signal non-linéaire provenant des complexes que peut former le BTP avec l'euporium. Nous observons des variations dans les rapports, mais globalement nous voyons peu de différence entre les interfaces avec Eu et sans Eu, ce qui pourrait signifier que le complexe du BTP avec l'euporium n'est pas à l'interface. Ce résultat nous demanderait donc de réfléchir à d'autres possibles hypothèses sur la structuration de l'interface dans le cadre de cette extraction. Par exemple une étude a été menée sur l'extraction d'ions UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> par du tributyl phosphate (TBP), qui est une extraction par solvatation au même titre que celle que nous étudions, sur une interface [23]. Cette étude montre par des mesures de SFG de surface que le complexe UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub> ne se forme pas à l'interface mais plutôt dans la phase organique. C'est une possibilité qui pourrait être explorée à l'avenir pour notre cas.

## **F. Conclusion**

Dès la caractérisation du BTP par SHS, les résultats ont montré qu'il serait difficile d'observer celui-ci aux interfaces à cause de son hyperpolarisabilité assez faible, et ce malgré la structure du BTP qui semblait favorable pour produire un signal de second harmonique. Les mesures de SHG de surface que nous avons réalisées aux interfaces liquide/air et liquide/liquide sont ensuite venues confirmer cette difficulté.

L'absence de modification du signal à l'interface avec l'air montre que le BTP n'a aucune interaction avec l'air. A l'interface liquide/liquide, nous avons utilisé deux méthodes de préparation pour analyser l'influence du BTP, de la concentration d'acide de la phase aqueuse et de la présence d'euporium. Nous avons observé une importante évolution de l'intensité SHG dans le temps qui indique que le BTP pourrait s'adsorber lentement à l'interface, et peut-être plus rapidement avec une faible concentration d'acide dans la phase aqueuse. Nous n'avons pas pu confirmer ces résultats par l'analyse des courbes de polarisation, cependant nous nous sommes limités à l'analyse d'un seul paramètre : le rapport 45S/pP. Nous avons également mis en évidence une influence de l'euporium sur l'intensité du signal SHG, cependant l'analyse du rapport de dépolarisation D ne confirme pas cette influence non-plus.

Enfin, nos mesures de tension de surface indiquent que ni le BTP, ni son complexe avec l'euporium ne sont tensioactifs. Des simulations de dynamique moléculaire réalisées par l'équipe CMC (Modélisation et Simulations Moléculaires) de l'Université de Strasbourg en parallèle de cette thèse confirment en

partie nos résultats. En effet, elles indiquent que seule une faible quantité de BTP et de complexes s'adsorbent à l'interface.

Pour la suite de ce projet, il est envisagé de fonctionnaliser le BTP de manière à ce qu'il soit plus susceptible de rester à l'interface. Une proposition a été faite par l'équipe CMC de prendre un nouveau ligand de type R-BTP-R' tel que présenté sur la Figure V-12, où R est un groupe formé d'une chaîne polaire longue et flexible qui permettrait au ligand de se positionner à l'interface liquide-liquide.

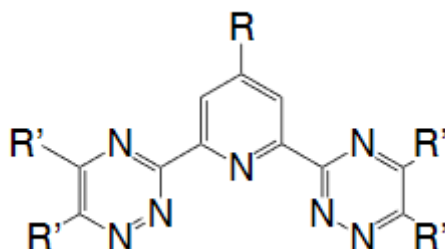


Figure V-12 : Schéma du ligand de type R-BTP-R' où R est un groupe formé d'une chaîne polaire et R' est un groupe méthyle

Des simulations numériques ont été réalisées par G. Wipff et al de l'équipe CMC, avec R= OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH (noté L-OH) ou R= OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (noté L- CO<sub>2</sub>). R' est quant à lui un groupe méthyle. Les premiers résultats ont montré que les ligands non complexés étaient plus tensioactifs que le BTP que nous avons utilisé dans cette thèse, avec un avantage pour le L- CO<sub>2</sub>, mais qu'ils restaient néanmoins majoritairement dans la phase liquide ionique. Quant aux formes complexes avec l'euporium, celui Eu(L-OH)<sub>3</sub><sup>3+</sup> se trouve majoritairement dans le volume du liquide ionique mais proche de l'interface. En revanche, le complexe Eu(L- CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3+</sup> est nettement plus tensioactif selon les simulations, et reste majoritairement présent à l'interface.

Ces variantes de BTP sont donc potentiellement de meilleures alternatives pour observer l'adsorption du ligand à l'interface liquide-liquide. Si ces résultats de simulations sont encourageants, ils restent à les confirmer expérimentalement.

## Bibliographie

1. N.V. Plechkova and K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem Soc Rev* 37 (1) (2008) 123–150.
2. M. Watanabe et al., Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices, *Chem. Rev.* 117 (10) (2017) 7190–7239.
3. R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 44–60.
4. R. Costa et al., Enhancement of differential double layer capacitance and charge accumulation by tuning the composition of ionic liquids mixtures, *Electrochimica Acta* 261 (2018) 214–220.
5. T. Welton, Ionic liquids in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 248 (21–24) (2004) 2459–2477.
6. P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, John Wiley & Sons, (2008).
7. S.K. Singh and A.W. Savoy, Ionic liquids synthesis and applications: An overview, *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 112038.
8. K. Binnemans et al., Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 1–22.
9. S. Kentish, Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams, *Chem. Eng. J.* 84 (2) (2001) 149–159.
10. A.-V. Mudring and S. Tang, Ionic Liquids for Lanthanide and Actinide Chemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010 (18) (2010) 2569–2581.
11. I.A. Shkrob, T.W. Marin, and M.P. Jensen, Ionic Liquid Based Separations of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (9) (2014) 3641–3653.
12. X. Sun, H. Luo, and S. Dai, Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle, *Chem. Rev.* 112 (4) (2012) 2100–2128.
13. P.K. Mohapatra et al., A novel CMPO-functionalized task specific ionic liquid: synthesis, extraction and spectroscopic investigations of actinide and lanthanide complexes, *Dalton Trans.* 42 (13) (2013) 4343.
14. P.J. Panak and A. Geist, Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine *N*-Donor Ligands, *Chem. Rev.* 113 (2) (2013) 1199–1236.
15. I. Billard, A. Ouadi, and C. Gaillard, Liquid–liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (6) (2011) 1555–1566.
16. S.J. Yoon et al., Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (3) (2010) 350–354.
17. K. Binnemans, Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 107 (6) (2007) 2592–2614.
18. A. Bhattacharyya et al., A remarkable enhancement in Am<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* 44 (13) (2015) 6193–6201.
19. P.J. Panak and A. Geist, Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine *N*-Donor Ligands, *Chem. Rev.* 113 (2) (2013) 1199–1236.
20. E. Quijada-Maldonado, M.J. Torres, and J. Romero, Solvent extraction of molybdenum (VI) from aqueous solution using ionic liquids as diluents, *Sep. Purif. Technol.* 177 (2017) 200–206.
21. P.J. Panak and A. Geist, Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine *N*-Donor Ligands, *Chem. Rev.* 113 (2) (2013) 1199–1236.

22. G. Martin-Gassin et al., Nitric acid extraction with monoamide and diamide monitored by second harmonic generation at the water/dodecane interface, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 413 (2012) 130–135.
23. R. Kusaka and M. Watanabe, Mechanism of phase transfer of uranyl ions: a vibrational sum frequency generation spectroscopy study on solvent extraction in nuclear reprocessing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (47) (2018) 29588–29590.





## Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué en plusieurs étapes. Nous avons tout d'abord commencé par étudier l'organisation en volume des liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  en utilisant la technique SHS. Cela nous a permis de réaliser des mesures d'hyperpolarisabilité sur les différents liquides, et de constater que cette quantité variait assez peu avec la longueur de chaîne alkyle. Si l'origine de cette hyperpolarisabilité n'est pas très claire, on peut supposer, en se basant sur la littérature, qu'elle proviendrait de structures ioniques comme des paires ou des doubles paires d'ions. On peut également avancer que la contribution principale proviendrait des cations. Ensuite, en analysant les mesures de l'intensité résolue en polarisation à l'aide d'un développement en série de Fourier, nous avons pu mettre en évidence une corrélation en orientation des sources non-linéaires à des échelles nanométriques. L'organisation de ces sources correspond à une distribution radiale, similaire à une structuration sous forme de micelles. Nous avons pu également étudier l'impact de mélanges (entre liquides ioniques ou mélanges eau-liquides ioniques) sur cette structuration. Cette étude sur la structuration des liquides ioniques ouvre des perspectives intéressantes. On peut ainsi mentionner des effets de température qui pourraient fortement modifier les distances de corrélation. Ensuite, une étude sur la réponse non-linéaire des sels nous a montré que changer la nature de l'anion avait un impact direct sur le signal global produit par la solution ionique. Si ces mesures peuvent être améliorées, notamment en étudiant d'autres combinaisons cation-anion, elles montrent qu'il est difficile de désintriquer les contributions des deux ions.

Dans une seconde partie, nous avons mis en place un montage de SHG de surface qui nous a permis de mesurer l'intensité résolue en polarisation du signal harmonique produit à la surface des liquides ioniques. Nous avons donc mis en pratique ce montage aussi bien aux interfaces air/liquides ioniques et eau/liquides/ioniques. Dans les deux cas, nous avons montré que l'interface était de plus en plus structurée à mesure que la longueur de la chaîne alkyle des cations augmentait. Cependant dans le cas de l'interface avec l'eau, la mesure du ratio R entre deux composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité nous indique qu'il y a également une contribution de plus en plus grande dans le plan de l'interface. L'origine de cette augmentation est pour l'instant inconnue. Plusieurs explications sont possibles notamment des termes d'interaction entre espèces qui pourraient modifier l'hyperpolarisabilité. De nouvelles mesures à l'interface avec l'eau en variant la nature de l'anion, comme nous l'avons fait en SHS, seraient une perspective intéressante pour mieux répondre à cette problématique. Des mesures

SHG résolues en phase seraient également intéressantes, nous permettant ainsi de déterminer le signe des différents éléments du tenseur de susceptibilité.

Enfin, dans la dernière partie de cette thèse, nous avons utilisé les techniques SHS et SHG de surface pour étudier l'interface eau /  $[C_8mim][Tf_2N]$  dans le cadre d'un processus d'extraction d'Eu(III) dissous dans une phase aqueuse acide et en utilisant la molécule BTP comme ligand. Les mesures de SHS ont permis tout d'abord de caractériser la réponse optique non-linéaire de la molécule de BTP en mesurant son hyperpolarisabilité. Nous avons pu montrer que cette hyperpolarisabilité était relativement faible rendant plus compliquées les mesures à l'interface liquide/liquide. Cependant, ces mesures ont pu être réalisées et nous avons pu observer une forte variation de l'intensité SHG au cours du temps, qui serait le signe de l'adsorption lente du BTP. Malheureusement, les mesures résolues en polarisation ne confirment pas ce résultat. De même, les mesures de tension de surface nous indiquent que ni le BTP, ni le complexe qui doit se former en présence d'Eu(III), ne sont présents à l'interface.

Plusieurs pistes existent pour poursuivre cette étude et ainsi mieux comprendre les résultats que nous avons obtenus. Un paramètre qui n'a pas été complètement exploité est l'influence de la concentration en BTP dans le  $[C_8mim][Tf_2N]$ . Dans la plupart de nos mesures, cette concentration était fixée à  $10^{-2}$  mol/L. Or des mesures préliminaires de tension de surface dans eau et l'acide faites avec une concentration de BTP de  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L commencent à montrer une diminution de cette tension de surface par rapport à celle mesurée en l'absence de BTP. Il est donc envisageable qu'à cette concentration, nous observions un résultat différent en SHG de surface. Une autre perspective serait de fonctionnaliser le BTP afin de le rendre plus tensioactif. Des simulations de l'équipe CMC de l'université de Strasbourg, associée à ce projet, montrent des résultats encourageants mais qui doivent être confirmés expérimentalement. Une fonctionnalisation de la molécule de BTP avec un groupe à forte réponse non-linéaire (structure push-pull) pourrait être également envisagée.