

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM



Faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie
Département de Physique
Mémoire de Magister

en

Filière :Physique

Option :Propriétés optiques linéaires et non linéaires
des matériaux organiques et leurs applications

présenté par :

Medani mohammed

sous le thème :

Etude de la dynamique vibrationnelle des molécules adsorbées sur
une surface

par spectroscopies optiques non linéaires de génération
fréquence-somme
résolues en temps

Composition du jury de soutenance

Nom et Prénom	Grade	Qualité	Appartenance Administrative
Ahmadouche Ahmed	M. C. A	Président	U. A. B Mostaganem
Benotsmane Ahmed	M. C. A	Encadreur	U. A. B Mostaganem
Terki Hassaine	M. C. A	Examineur	U. A. B Mostaganem
Aibout Abdellah	M. C. A	Examineur	U. A. B Mostaganem
Belhouari Aissa	M. C. B	Examineur	U. A. B Mostaganem

Année scolaire 2011-2012

Table des matières

Remerciements	4
Introduction	5
5	
1 Introduction à l'optique non linéaire :	6
1.1 Introduction	6
1.2 Optique des milieux linéaires	7
1.3 Traitement classique, modèle de l'oscillateur anharmonique	8
1.4 Optique des milieux non linéaires	10
1.4.1 polarisation et susceptibilité non linéaire	10
1.4.2 Génération de la fréquence somme (SFG)	11
1.4.3 Tenseur de susceptibilité d'ordre 2	12
1.4.4 propriétés de symétrie du tenseur de susceptibilité d'ordre $2n$: $\chi^{(2n)}$	13
1.5 Surface et interface	14
1.5.1 Expressions des intensités de SFG.	17
2 Théorie quantique de l'optique non linéaire	32
2.1 Introduction	32
2.1.1 Formalisme de la matrice densité $\rho(t)$	32
2.1.2 Evolution temporaire de $\rho(t)$:	34
2.1.3 Cohérence et déphasage	34
2.1.4 Matrice densité : déphasage et cohérence	36
3 Theorie spectroscopique du SFG résolue en temps et ses applications	41
3.1 Historique et perpesctive	41
3.2 Principe de la spectroscopie résolue en temps	42
3.2.1 Théorie de SFG par la méthode de la matrice densité : approche générale	45
3.2.2 Polarisation induite et susceptibilité du second ordre	47
3.3 SFG résolue en temps et FID-SFG	50
3.3.1 détails de l'expèrience	50
3.3.2 Influence de la forme de l'enveloppe de l'impulsion	50
3.3.3 Atténuation libre de la SFG (FID-SFG)	52
3.3.4 Analyse de la forme du spectre par les FID	55
3.4 Influence de la durée de l'impulsion sur le SFG résolue en temps des vibrations de surfaces	61

3.5	Exemple d'application :	64
3.5.1	Mouvement d'orientation de l'axe de vibration de -C=O dans des molécules adsorbées à l' interface Air/eau avec la spectroscopie de génération fréquence résolue en temps	64
3.5.2	Résultats et discussions :	65
3.6	Conclusion générale	68
3.7	Summary :	69
3.8	Annexe	70
	Bibliographie	74

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Ahmed Benotsmane, mon encadreur pour son soutien constant, son encouragement et pour sa disponibilité. J'ai pu bénéficier de ses compétences, de ses qualités humaines et de ses conseils précieux tout au long de ses années de travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur Ahmadouche Ahmed pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Terki Hassaine Mounir d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire et d'être examinateur.

Je remercie également Monsieur Aibout Abdellah d'avoir accepté d'être dans le jury et surtout d'en être examinateur.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Belhouari Aissa d'avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire et d'être examinateur.

Je suis également très reconnaissant envers Monsieur Hocine Ahmed, pour m'avoir offert sa collaboration, son aide constante, et ses multiples discussions qui ont précédé l'élaboration de ce manuscrit.

Un grand merci à tous les chercheurs du Laboratoire d'électromagnétique et d'optique guidée, à son directeur et à tous mes amis de l'Université de Mostaganem.

Naturellement, je tiens à remercier ma famille pour leur patience et leur indéfectible soutien, en particulier mon père, ma mère, mon frère yassine et mes sœurs.

Et bien évidemment je n'oublie pas de citer les amis de toujours qui m'ont soutenu et m'ont encouragé à continuer mon cursus universitaire, à savoir le pharmacien Bouziane A.

Enfin, je voudrais dédier ce travail à ma très chère mère

0.1 introduction

La plupart de nos connaissances sur les structures des atomes et des molécules sont basées sur la l'investigation spectroscopique .

Des informations sur ces structures et sur leurs interactions avec leur environnement peuvent être tirés de diverses façons du spectre d'absorption ou d'émission. Ainsi les mesures des longueurs d'ondes du spectre déterminent les niveaux d'énergies du système atomique ou moléculaire, l'intensité de la raie spectrale est proportionnelle à la probabilité de transition, la longueur naturelle de la raie permet de déterminer la vie moyenne des états moléculaires excités, les mesures des largeurs doppler donnent la distribution de la vitesse des molécules, les structures hyperfines donnent des informations sur l'interaction noyau-électron .

Des nouvelles techniques ont vu le jour avec l'introduction du laser qui est capable de surpasser les limites classiques de résolution et de sensibilité. Ainsi les mesures résolues en temps ont permis entre d'autres de suivre en temps réel les processus dynamiques des états moléculaires, les processus de collision et des mécanismes de transfert d'énergie ,...etc

Les fondements théoriques de la spectroscopie vibrationnelle de surface (pompe-sonde) qui nous donnent une détermination directe des temps de relaxation T_1 et de déphasage T_2 sont présentés sous la base de la formulation de la matrice densité. Une expression analytique peut être obtenue à partir de l'intensité transitoire de la génération fréquence somme (SFG) donnant ainsi une mesure directe de ces deux temps caractéristique de la dynamique.

La spectroscopie infrarouge de surface conventionnelle s'est établie comme un moyen d'identification des molécules et des atomes adsorbés. Mais malgré les efforts expérimentaux et les analyses théoriques, il restait difficile d'extraire le temps de relaxation intrinsèque à partir du spectre d'absorption infrarouge qui peut contenir un élargissement inhomogène.

La génération fréquence somme (SFG) est une technique de spectroscopie optique non linéaire appropriée pour l'analyse de molécules adsorbées sur des surfaces . L'utilisation des lasers pulsés ultracourts sur des durées allant jusqu'au femtoseconde ont rendu ainsi possible des mesures résolues en temps et cela a pu révéler des changements ultrarapides de certaines grandeurs dynamiques des systèmes moléculaires .

Le but de ce mémoire est de présenter une étude de la dynamique vibrationnelle de molécules adsorbées sur une surface par spectroscopies optiques non linéaires de génération fréquence-somme résolues en temps . Nous commençons par donner une description théorique de SFG en régime stationnaire et en régime pulsé, cette description microscopique est valable tant pour un système moléculaire isolé que pour un système moléculaire adsorbé sur une surface. pour ce dernier cas, le modèle microscopique de l'adsorbé prend en compte à la fois les propriétés vibrationnelles et électroniques, sans toutes fois expliciter l'interaction entre l'adsorbé et la surface. tout en étant dans l'approximation adiabatique ,la base de la description reste celle d'un composé moléculaire pour le quel les caractéristiques spectrales , ainsi que les différentes constantes rendant compte des processus dynamiques internes, doivent être renormalisées ainsi le système total molécule-surface. En régime impulsionnel , les variations de l'intensité du signal SFG sont étudiées en fonction des différents paramètres qui caractérisent à la fois le système ainsi que le champ d'excitation .

Enfin lorsque le système est couplé à un bain de phonons de surface, la forme spectrale de raie associée au processus de génération fréquence somme SFG est établie, et nos résultats sont confrontés à des mesures expérimentales portant sur des molécules adsorbées sur des surfaces.

Chapitre 1

Introduction à l'optique non linéaire :

1.1 Introduction

L'optique non-linéaire est l'étude des phénomènes qui apparaissent comme conséquence de la modification des propriétés optiques du système matériel en interaction avec un champ de radiation électromagnétique. Typiquement seuls les lasers sont suffisamment intenses pour générer des champs électromagnétiques d'une intensité comparable à celle des champs coulombiens atomique $\left(\left| \vec{E} \right| = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 5,1410^{11} Vm^{-1} \right)$, où a_0 rayon de Bohr, et peut modifier ainsi les propriétés optiques du système atomique.

Le début de ces phénomènes fut la découverte de la génération de la seconde harmonique par Franken et ses coéquipiers en (1961) [1] et cela juste après la mise au point du laser à rubis par T.Maiman (1960).

Le phénomène est dit non linéaire dans la mesure où la réponse au champ électromagnétique dépend d'une manière non linéaire avec l'intensité de ces derniers. Ainsi la génération de seconde harmonique (SHG), la génération de fréquence somme (SFG), la génération de fréquence différence (DFG), la rectification optique (RO), l'amplification paramétrique et l'effet Pockels sont les résultats d'une dépendance quadratique de l'intensité des champs appliqués. Pour une dépendance cubique on trouve entre autres, la génération du troisième harmonique, l'effet Raman et l'effet Kerr.

Ainsi dit les processus optiques sont classés suivant l'ordre de dépendance aux champs appliqués.

Dans les milieux optiques l'évolution de ces phénomènes est gouvernée par les équations électromagnétiques de Maxwell et qui dans l'approximation dipolaire où on a négligé le terme de dipôle magnétique et les ordres supérieurs du développement multipolaire de la densité de courant et de la densité de charge et où on a retenu que la polarisation dipolaire induite par le champ appliqué \vec{E} sont

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.1a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}. \quad (1.1b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (1.1c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.1d)$$

où \vec{P} représente la polarisation dipolaire induite et \vec{J} vecteur densité de courant

En général, \vec{P} est une fonction complexe de \vec{E} qui décrit pleinement la réponse du milieu au champ électromagnétique.

1.2 Optique des milieux linéaires

La linéarité ou la non linéarité de l'interaction dépend en général de l'intensité du champ électromagnétique appliqué. Loin de toutes fréquences de résonance et pour un champ suffisamment faible, la polarisation induite peut être développée en série de puissances de \vec{E} comme suit [2]

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t) + \dots + \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

où $\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t)$ est la polarisation à l'ordre n engendrée par le champ appliqué \vec{E} .

Dans le cas linéaire, qui n'est qu'un cas idéal,

$\vec{P}(\vec{r}, t) \cong \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$ et sa représentation générale peut s'écrire

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} R^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') : \vec{E}(\vec{r}', t') dr' dt' \quad (1.3)$$

où $R^{(1)}(\vec{r}, t)$ est le tenseur de réponse linéaire le plus général.

Pour une onde plane monochromatique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ tel que

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{k}, w) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)} \quad (1.4)$$

la transformée de Fourier de (1.3) donne

$$\vec{P}(\vec{k}, w) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\vec{k}, w) : \vec{E}(\vec{k}, w) \quad \text{où} \quad \chi^{(1)}(\vec{k}, w) = \int_{-\infty}^{+\infty} R^{(1)}(\vec{r}, t) e^{i(wt - \vec{k} \cdot \vec{r})} d^3r dt. \quad (1.5)$$

Pour voir l'origine de la polarisation linéaire, le système atomique ou moléculaire est modélisé comme une charge ponctuelle (+q) entourée d'une distribution de charge (-q) et présentant un centre de symétrie : le barycentre de charge positifs coïncide avec celui des charges négatifs.

Par application d'un champ électrique faible $\vec{E}(\vec{r}, t)$, cette symétrie est rompue : le champ extérieur sépare les deux barycentres et les forces extérieures $q\vec{E}_{ext}$ et $-q\vec{E}_{ext}$ sont équilibrées par les forces internes des molécules créant ainsi un dipôle électrique de moment

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \tilde{\alpha}^{(1)} \vec{E}_{loc}(\vec{r}, t) \quad (1.6)$$

avec ε_0 (permittivité du vide) = $8,86 \cdot 10^{-12} c^2 j^{-1} m^{-1}$ et $\tilde{\alpha}^{(1)}$ définissant la polarisabilité électrique du système : c'est un tenseur d'ordre 2 traduisant le fait que \vec{E}_{loc} n'est pas

forcement parallèle à \vec{P}_{ind} et où $\vec{E}_{loc}(\vec{r}, t)$ représente le champ local donné par la somme du champ macroscopique et du champ électrique \vec{E}_{dip} rayonné par les dipôles entourant le point considéré et tel que

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_{dip} \quad (1.7)$$

Dans le cas des milieux isotropes ou à symétrie cubiques $\vec{E}_{dip} = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}^{(1)}$

Pour les molécules polaires ces dernières ont tendance à orienter leur moment dipolaire parallèlement au champ électrique appliqué

1.3 Traitement classique, modèle de l'oscillateur anharmonique

Pour avoir une idée des grandeurs, on considère le milieu comme composé de N oscillateurs classiques anharmoniques. Ces oscillateurs décrivent les vibrations moléculaires actives en IR où les électrons sont élastiquement liés .

En présence d'une force, le mouvement est régi par l'équation dynamique suivante

$$\frac{dx^2}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + ax^2 = F \quad (1.8)$$

avec $\Gamma = f/m$, f constante de frottement et m masse de l'électron, $\omega_0 = k/m$ (fréquence propre de l'oscillateur) et k constante de raideur.

En appliquant à cet oscillateur de charge (q) un champ électrique de composantes de Fourier de fréquences $\pm\omega_1$ et $\pm\omega_2$, cette oscillateur sera soumis à une force

$$\vec{F} = \frac{q}{m} \left[\vec{E}_1 (e^{-i\omega_1 t} + e^{+i\omega_1 t}) + \vec{E}_2 (e^{-i\omega_2 t} + e^{+i\omega_2 t}) \right] \quad (1.9)$$

En supposant le terme anharmonique ax^2 très petit on peut faire une approximation perturbative sur déplacement x de cette oscillateur

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + .. \quad (1.10)$$

Pour un milieu suffisamment dilué de densité N (nbre d'oscillateur par unité de volume) ; la polarisation induite est simplement

$$\vec{P} = Nq \vec{x} \quad (1.11)$$

La solution au premier ordre de l'équation différentielle linéaire de (1.8) est

$$x = x^{(1)}(\omega_1) + x^{(1)}(\omega_2) + c.c \quad (1.12)$$

avec

$$x^{(1)}(\omega_i) = \frac{q/m}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - i\omega_i\Gamma)} E_i e^{-i\omega_i t} \quad (1.13)$$

et $c.c$ le complexe conjugué des premiers termes

Au deuxième ordre la solution est obtenue en faisant l'approximation $ax^2 = ax^{(1)}$ et cette solution prendra la forme

$$x^{(2)} = x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) + x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) + x^{(2)}(2\omega_1) + x^{(2)}(2\omega_2) + x^{(2)}(0) + cc \quad (1.14a)$$

$$x^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2) = \frac{-2a(q/m)^2 E_1 E_2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 \mp i\omega_2 \Gamma)} \times \frac{1}{(\omega_0^2 - (\omega_1 \pm \omega_2)^2 - i(\omega_1 \pm \omega_2) \Gamma)} e^{-i(\omega_1 \pm \omega_2)t} \quad (1.14b)$$

$$x^{(2)}(2\omega_i) = \frac{-a(q/m)^2 E_i^2}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - i\omega_i \Gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega_i^2 - 2i\omega_i \Gamma)} e^{-i2\omega_i t} \quad (1.14c)$$

On remarque que les composantes de la polarisation oscillent en générant de nouvelles ondes à des fréquences $\omega_1 \pm \omega_2$, $2\omega_1$ et $2\omega_2$. En traitant ax^2 comme une perturbation c'est supposer que $\left| \frac{\vec{E}}{E_{at}} \right|$ est faible et ainsi on peut développer \vec{P} en série de puissance de $\frac{\vec{E}}{E_{at}}$.

Loin de toutes fréquences de résonances $\omega_0 \gg \omega_1, \omega_2$ on obtient d'après (1.13 – 1.14) la relation

$$\left| \frac{\vec{P}^{(2)}}{\vec{P}^{(1)}} \right| \sim \left| \frac{mq\vec{E}}{m\omega_0^4} \right| \quad (1.15)$$

Pour un électron lié au noyau si l'élongation x est telle que la force harmonique $m\omega_0^2 x$ et la force anharmonique amx^2 sont de même ordre de grandeur [2] alors la force totale de liaison de l'électron $\left| q\vec{E}_{at} \right|$ est

$$\left| q\vec{E}_{at} \right| \sim m\omega_0^2 x \sim amx^2 \quad (1.16)$$

d'autre part

$$\left| q\vec{E}_{at} \right| \sim \frac{m\omega_0^4}{a} \quad (1.17)$$

ainsi l'équation (1.15) devient

$$\left| \frac{\vec{P}^{(2)}}{\vec{P}^{(1)}} \right| \sim \left| \frac{\vec{E}}{\vec{E}_{at}} \right| \quad (1.18)$$

en général

$$\left| \frac{\vec{P}^{(n+1)}}{\vec{P}^{(n)}} \right| \sim \left| \frac{\vec{E}}{\vec{E}_{at}} \right| \quad (1.19)$$

Généralement $E_{at} = 3.10^8 Vcm^{-1}$ et le champ produit par un laser de $2,5 Wcm^{-2}$ est de $30 Vcm^{-1}$ soit $\left| \frac{\vec{E}}{\vec{E}_{at}} \right| \sim 10^{-7}$

On remarque ainsi que la polarisation nonlinéaire est très faible devant celle du cas linéaire.

La généralisation à un système dilué de N atomes par volume donne une densité de moment dipolaire \vec{P} telle que

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = N \vec{p}(\vec{r}, t) = N \varepsilon_0 \tilde{\alpha} \vec{E}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi : \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.20)$$

où $\tilde{\alpha}$ tenseur d'ordre 1 représente la polarisabilité moléculaire.

Dans un système de coordonnées, les composantes de cette polarisation sont

$$P_i(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} E_{ij}(\vec{r}, t) \quad (1.21)$$

et le vecteur d'induction électrique devient

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi :) \vec{E} \quad (1.22)$$

a) pour un milieu homogène isotrope $\chi_{ij} = \chi \delta_{ij} \implies \chi$ est un scalaire et

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.23)$$

où ε est la permittivité diélectrique

b) Pour un milieu anisotrope χ_{ij} est une matrice d'ordre 3×3

$$D_i = \varepsilon_0 (1 + \chi_{ij}) E_j = \varepsilon_{ij} E_j \quad (1.24)$$

où ε_{ij} tenseur de permittivité électrique

On voit que pour $\chi_{ij} \neq 0$; \vec{D} n'est plus parallèle à \vec{E} ; sauf pour des directions particulières (axe ordinaire et axe extraordinaire)

1.4 Optique des milieux non linéaires

1.4.1 polarisation et susceptibilité non linéaire

Le modèle du milieu linéaire où le principe de superposition peut être appliqué n'est qu'une idéalisation. En effet dans la mesure où les dipôles induits par un champ électrique proviennent des déformations de la distribution des charges à l'équilibre, l'utilisation du modèle linéaire n'est justifiée que pour des amplitudes de champs très inférieures à celle qui assurent la cohésion des électrons aux molécules.

Dans le cas non linéaire et pour un champ suffisamment faible, la polarisation peut être développée en série de puissance de \vec{E} comme suit :

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) = & \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') : \vec{E}(\vec{r}', t') dr' dt' + .. \\ & + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(n)}(\vec{r} - \vec{r}_1, .. t - t_1..) : \vec{E}_1 \vec{E}_2 .. \vec{E}_n d\vec{r}_1 .. d\vec{r}_n dt_1 .. dt_n .. \end{aligned} \quad (1.25)$$

où $(:)$ représente le produit tensoriel et $\chi^{(n)}$ le tenseur de susceptibilité d'ordre n du milieu.

Dans le cas où $\vec{E}(\vec{r}, t)$ est une somme d'ondes monochromatiques planes $\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_i \vec{E}(\vec{k}_i, \omega_i)$ la transformée de Fourier de (1.25) donne

$$\vec{P}(\vec{k}, \omega) = \vec{P}^{(1)}(\vec{k}, \omega) + \vec{P}^{(2)}(\vec{k}, \omega) + \dots + \vec{P}^{(n)}(\vec{k}, \omega) \quad (1.26)$$

avec

$$\vec{P}^{(n)}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \chi^{(n)}(\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \dots, \omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots) : \vec{E}_1(\vec{k}_1, \omega_1) \vec{E}_2(\vec{k}_2, \omega_2) \dots \vec{E}_n(\vec{k}_n, \omega_n) \quad (1.27)$$

et

$$\begin{aligned} \chi^{(n)}(\vec{k}, \omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(n)}(\vec{r} - \vec{r}_1, \dots, t - t_1, \dots) \exp(-i \left[\vec{k}_1(\vec{r} - \vec{r}_1) - \omega_1(t - t_1) + \dots + \vec{k}_n(\vec{r} - \vec{r}_n) - \omega_n(t - t_n) \right]) \\ &\times \prod_{i=1}^n d\vec{r}_i dt_i \end{aligned}$$

Dans l'approximation dipolaire $\chi^{(n)}(\vec{r}, t)$ est indépendante de \vec{r} ou $\chi^{(n)}(\vec{k}, t)$ est indépendante de \vec{k} .

En principe pour un $\chi^{(n)}$ donnée les effets optiques à l'ordre n se déduisent des équations de Maxwell

1.4.2 Génération de la fréquence somme (SFG)

La génération de la fréquence est parmi l'une des effets optiques non linéaires découverts dans les premiers temps.

En (1962) Bass et ses coéquipiers observent une (SFG) dans le cristal de sulfate de triglycine. Dans leur expérience ils opèrent avec deux lasers d'une longueur d'onde de 10A° , l'analyse du spectre montre trois raies autour de (3470A°) avec une raie centrale représentant une SFG.

L'interprétation physique de l'SFG est simple, en effet les faisceaux lasers à fréquences ω_1 et ω_2 et de vecteurs d'ondes \vec{k}_1 et \vec{k}_2 interagissent dans le milieu non linéaire et génèrent une polarisation $P^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$. Cette dernière étant une collection de dipôles oscillants opèrent comme une source radiative à la fréquence ω_3 .

En général la radiation se propage dans toutes les directions, mais pour une direction privilégiée (accord de phase), elle est maximale.

D'autre part la conservation de l'énergie et de l'impulsion donnent

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (1.29a)$$

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (1.29b)$$

Soit donné un champ électromagnétique incident sur un milieu non linéaire et représenté sous la forme

$$\vec{E} = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$$

et soit la contribution du second ordre à la polarisation

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \quad (1.30)$$

après développement de (1.30) on trouve

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) = & \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)} + c.c] \\ & + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \end{aligned} \quad (1.31)$$

Quelque soit l'ordre de la polarisation son spectre de Fourier est le même que celui du champs total dans la mesure où ce dernier prend en compte toutes les ondes présentes dans le milieu non linéaire

$$P^{(2)}(t) = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (1.32)$$

où la somme porte sur toutes les fréquences positives et négatives.

En comparant les équations (1.31) et (1.32) on remarque

$$\vec{P}(2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 : \text{SHG} \quad (1.33a)$$

$$\vec{P}(2\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2 : \text{SHG} \quad (1.33b)$$

$$\vec{P}(\omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 : \text{SFG} \quad (1.33c)$$

$$\vec{P}(\omega_1 - \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* : \text{DFG} \quad (1.33d)$$

$$\vec{P}(0) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) : \text{OR} \quad (1.33e)$$

Ainsi l'amplitude complexe de la polarisation $\vec{P}(\omega_1 + \omega_2)$ représente la génération de la fréquence somme

1.4.3 Tenseur de susceptibilité d'ordre 2

On définit les composantes du tenseur de susceptibilité d'ordre 2, $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m)$ comme constante de proportionnalité entre l'amplitude de la polarisation non linéaire et le produit des amplitudes des deux champs

$$P_i^{(2)}(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{(jk)} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (1.34)$$

où $(i, j, k) = 1, 2, 3$ sont les indices des composantes cartésiennes du laboratoire des champs, la somme $\omega_n + \omega_m$ étant fixée ω_n, ω_m peuvent varier. Dans le cas de deux champs de fréquences $\omega_1, \omega_2 / \omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ la sommation se réduit à

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{(jk)} \left[\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_2, \omega_1) E_j(\omega_2) E_k(\omega_1) \right] \quad (1.35)$$

sachant que

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_m, \omega_n) \quad (1.36)$$

on trouve

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = 2\varepsilon_0 \sum_{(jk)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (1.37)$$

Ainsi définit $\chi_{ijk}^{(2)}$ est un tenseur d'ordre 3 de 27 éléments qui peuvent être réduits par un ensemble de symétries se rapportant à la symétrie du milieu

1.4.4 propriétés de symétrie du tenseur de susceptibilité d'ordre $2n$: $\chi^{(2n)}$

Une propriété majeure d'un phénomène optique non linéaire repose sur la notion de symétrie comme propriété optique du milieu, le tenseur de susceptibilité doit avoir une certaine symétrie reflétant la symétrie du milieu, ainsi certains éléments de ce tenseur sont nuls alors que d'autres sont reliés entre eux.

Chaque milieu appartenant à un groupe ponctuel de symétrie reste invariant sous l'action des opérations de symétrie de l'opérateur de symétrie S , ce qui laisse invariant le tenseur $\chi^{(n)}$.

Aussi pour le tenseur $\chi^{(2)}$

$$(\hat{i} \cdot S^+) \chi^{(2)} : (S \cdot \hat{j})(S \cdot \hat{k}) = \chi_{ijk}^{(2)} \quad (1.38)$$

où $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ sont vecteurs unitaires du système de coordonnées

Pour un milieu avec n opérations de symétrie on aura n équations qui vont réduire considérablement le nombre des éléments de la susceptibilité. Une conséquence immédiate pour les milieux centrosymétriques (milieux présentant une symétrie d'inversion) et dans l'approximation dipolaire est.

$$\begin{aligned} S \cdot \hat{e} &= -\hat{e} \\ (i \cdot S^+) \chi^{(2)} &: (S \cdot \hat{j})(S \cdot \hat{k}) = \chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{ijk}^{(2)} \\ &\implies \chi_{ijk}^{(2)} = 0 \end{aligned} \quad (1.39)$$

Si nous considérons l'expression générale de la polarisation d'ordre paire :

$$\overrightarrow{P^{(2n)}} = \overleftrightarrow{\chi}^{(2n)} : \overrightarrow{E}^{2n}$$

Une inversion du sens du vecteur champ électrique donne une inversion du vecteur polarisation soit

$$\begin{aligned} -\overrightarrow{P^{(2n)}} &= \overleftrightarrow{\chi}^{(2n)} : (-\overrightarrow{E})^{2n} \\ &= \overleftrightarrow{\chi}^{(2n)} : \overrightarrow{E}^{2n} \cdot (-1)^{2n} \\ &= \overrightarrow{P^{(2n)}} \\ &\implies \overleftrightarrow{\chi}^{(2n)} = -\overleftrightarrow{\chi}^{(2n)} \end{aligned} \quad (1.40)$$

d'où pour tout processus non linéaire d'ordre paire dans un milieu centrosymétrique le tenseur de susceptibilité est nul

$$\vec{\chi}^{(2n)} = \vec{0} \text{ (tenseur nul)}$$

1.5 Surface et interface

Nous avons trouvé que dans un environnement centrosymétrique le tenseur de susceptibilité s'annule à la surface des matériaux ainsi qu'à leurs interfaces et cela du moins dans l'approximation dipolaire. La symétrie d'inversion présente dans le volume du milieu par rapport à l'axe perpendiculaire à la surface est rompue, indiquant que la valeur de $\chi^{(2)}$ en surface est non nulle et par conséquent les processus non linéaires du second ordre (SFG, SHG, DFG...) existent et constituent ainsi des moyens privilégiés pour l'investigation des surfaces et des interfaces des matériaux.

Contrairement à la spectroscopie infrarouge les techniques non linéaires d'ordre paire présentent l'avantage de fournir un signal provenant de la surface indépendamment des propriétés du volume du substrat sous-jacent.

Lorsque sont incluses dans la polarisabilité non linéaire d'ordre deux les contributions dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques et ainsi que tous les termes dépendant des gradients des champs qui oscillent à la fréquence résultante, on trouve que la susceptibilité d'ordre deux n'est pas nécessairement nulle dans le volume du milieu centrosymétrique.

Outre cette brisure de symétrie le long de la normale, d'autres symétries sont préservées. Une hypothèse communément acceptée consiste à supposer que les interfaces sont symétriques relativement à l'axe azimutal z plus une symétrie par rapport à un plan miroir (perpendiculaire à l'interface et contenant l'axe z)

Après l'opération de symétrie par rapport au plan miroir le tenseur de susceptibilité électrique $\chi^{(2)}$ est formellement donné par [3]

$$\chi_{lmn}^{(2)} = \sum_{ijk} \alpha_{li} \alpha_{mj} \alpha_{nk} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (1.41)$$

où α est un opérateur de symétrie représenté par une matrice 3x3 et définit par

$$\alpha_{(planx)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.42a)$$

$$\alpha_{(plany)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.43a)$$

En appliquant $\alpha_{(planx)}$ à la susceptibilité $\chi^{(2)}$ qui reste invariante, l'identité suivante est imposée

$$\chi_{lmn}^{(2)} = \sum_{ijk} id(-1)_{i=x} id(-1)_{j=x} id(-1)_{k=x} \chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} \quad (1.44)$$

où $id(-1)_{i=x}$ est la matrice identité qui est égale à -1 dans le cas où $i = x$

Pour verifier l'équation (1.44) , les termes suivants de la susceptibilité sont nuls

$$\chi_{xxx}^{(2)}, \chi_{xyy}^{(2)}, \chi_{yyx}^{(2)}, \chi_{xzz}, \chi_{zzx}^{(2)}, \chi_{xyz}, \chi_{xzy}, \chi_{yxz}, \chi_{yzx}, \chi_{zxy}, \chi_{zyx}, \chi_{xyx}, \chi_{zxx}^{(2)} \quad (1.45)$$

de même la symetrie par rapport au plan y , contenant l'axe z et laissant invariant la susceptibilité impose la verification de l'equation (1.44)

$$\chi_{lmn}^{(2)} = \sum_{ijk} id(-1)_{i=y} id(-1)_{j=y} id(-1)_{k=y} \chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} \quad (1.46)$$

Cette identité impose l'annulation des termes suivants

$$\chi_{yyy}^{(2)}, \chi_{yzz}, \chi_{zzy}, \chi_{yxx}, \chi_{xxy}, \chi_{yxz}, \chi_{zyx}, \chi_{xyz}, \chi_{xzy}, \chi_{zxy}, \chi_{zyx}, \chi_{xyx}, \chi_{zyz}^{(2)} \quad (1.47)$$

d'où les seuls termes non nuls restants sont

$$\chi_{yyz}^{(2)}, \chi_{xxz}, \chi_{yzy}, \chi_{xzx}, \chi_{zyy}, \chi_{zxx}, \chi_{zzz}^{(2)} \quad (1.48)$$

ajouté à cela l'équivalence entre l'axe x et l'axe y , les seuls termes restants sont

$$\begin{aligned} \chi_{yyz}^{(2)} &= \chi_{xxz}^{(2)} \\ \chi_{yzy}^{(2)} &= \chi_{xzx}^{(2)} \\ \chi_{zyy}^{(2)} &= \chi_{zxx}^{(2)} \\ &\chi_{zzz}^{(2)} \end{aligned} \quad (1.49)$$

Ainsi les quatre composantes non nulles restantes de la susceptibilité donnent quatre combinaisons possibles de la polarisation ppp,pss,ssp,sps.

où s indique que le vecteur champ électrique de l'onde est perpendiculaire au plan d'incidence

alors que p indique que le vecteur champ électrique est dans le plan d'incidence.

Expression de la polarisation du second ordre

On ne considérant que les composantes non nulles de la susceptibilité on obtient pour les composantes de la polarisation les expressions suivantes

$$P_x^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)} E_{2x} E_{1z} + \chi_{xzx}^{(2)} E_{2z} E_{1x} \quad (1.50a)$$

$$P_y^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} E_{2y} E_{1z} + \chi_{yzy}^{(2)} E_{2z} E_{1y} \quad (1.50b)$$

$$P_z^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} E_{2x} E_{1x} + \chi_{zyy}^{(2)} E_{2y} E_{1y} + \chi_{zzz}^{(2)} E_{2z} E_{1z} \quad (1.50c)$$

et où E_{ix}, E_{iy}, E_{iz} ($i=1,2$) représentent les amplitudes des champs libres transmis à l'intérieur de l'interface

Ces amplitudes sont reliées à l'amplitude du champs incident d'amplitude E_0 par le biais des facteurs de Lorentz comme suit

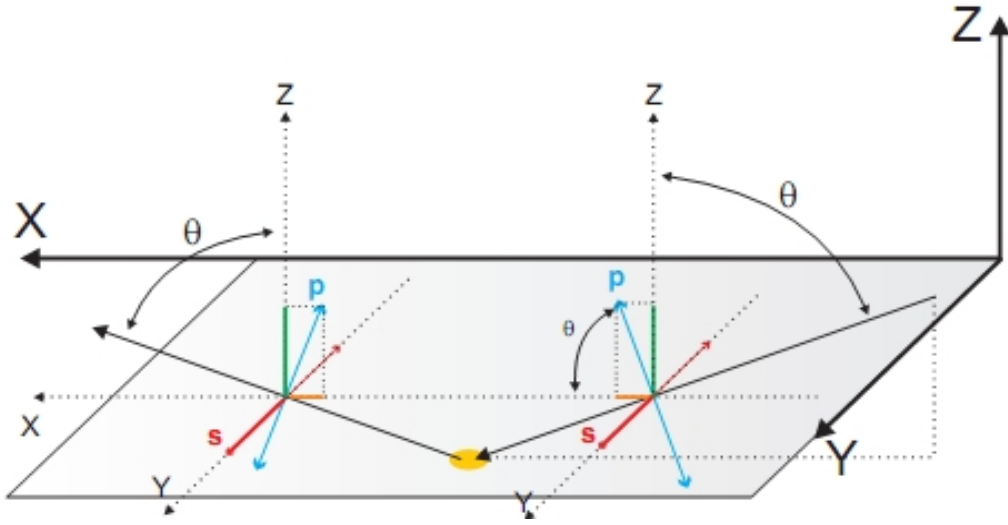


FIG. 1.1 – La projection des polarisations incidente et réfléchie dans les axes xyz

$$\begin{aligned}
 E_{ix} &= F_{ixx} E_0 \quad \text{pour la polarisation p} \\
 E_{iz} &= F_{izz} E_0 \quad \text{pour la polarisation p} \\
 E_{iy} &= F_{iyy} E_0 \quad \text{pour la polarisation s}
 \end{aligned} \tag{1.51}$$

Pour une polarisation générale des champs d'un angle γ par rapport au plan d'incidence ($\gamma = 0 \rightarrow P$, $\gamma = 90 \rightarrow S$) ainsi les amplitudes des champs transmis en fonction de l'intensité des champs incidents et des facteurs de Fresnel (F_{ixx} , F_{izz} , F_{iyy}) sont

$$E_{ix} \propto F_{ixx} \sqrt{I_{i0}} \cos \gamma \tag{1.52a}$$

$$E_{iz} \propto F_{izz} \sqrt{I_{i0}} \cos \gamma \tag{1.52b}$$

$$E_{iy} \propto F_{iyy} \sqrt{I_{i0}} \sin \gamma \tag{1.52c}$$

où \propto indique une proportionnalité .

Ces champs sont représentés sur la figure 1.1

En prenant $i = 1, 2$ pour les champs incidents et $i = 3$ pour le champ généré au second ordre

Les différentes composantes de la polarisation en fonction de l'angle γ sont

$$P_x^{(2)} \propto [\chi_{xxz}^{(2)} F_{1zz} F_{2xx} \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 + \chi_{xzx}^{(2)} F_{1xx} F_{2zz}] \sqrt{I_1 I_2} \tag{1.53a}$$

$$P_y^{(2)} \propto [\chi_{yyz}^{(2)} F_{1zz} F_{2yy} \cos \gamma_1 \sin \gamma_2 + \chi_{yzy}^{(2)} F_{1yy} F_{2zz} \sin \gamma_1 \sin \gamma_2] \sqrt{I_1 I_2} \tag{1.53b}$$

$$P_z^{(2)} \propto \left[\begin{aligned} &\chi_{zxx}^{(2)} F_{1xx} F_{2xx} \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 + \chi_{zzy}^{(2)} F_{1yy} F_{2yy} \sin \gamma_1 \sin \gamma_2 \\ &+ \chi_{zzz}^{(2)} F_{1zz} F_{2zz} \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 \end{aligned} \right] \sqrt{I_1 I_2} \tag{1.53c}$$

1.5.1 Expressions des intensités de SFG.

D'après les expressions des amplitudes des champs réfléchis et transmis en fréquence somme [4] en polarisation s en remarque ne sont fonction que de la polarisation $P_y^{(2)}$ d'où [5]

$$I_{S(SFG)}^{\omega_3}(\gamma) \propto |F_{3yy}P_y^{(2)}|^2 \quad (1.54)$$

où F_{3yy} est le facteur de Fresnel de l'onde SFG réfléchi ou transmise, ainsi

$$I_{S(SFG)}^{\omega_3} \propto \left| \chi_{yyz}^{(2)} F_{1zz} F_{2yy} F_{3yy} \cos(\gamma_1) \sin(\gamma_2) + \chi_{yzy}^{(2)} F_{1yy} F_{2zz} F_{3yy} \cos(\gamma_2) \sin(\gamma_1) \right|^2 I_1 I_2 \quad (1.55)$$

Pour la polarisation p on remarque que l'amplitude du champ électrique est aussi fonction de sa part des polarisations d'ordre deux $P_x^{(2)}$ et $P_z^{(2)}$ soit :

$$\begin{aligned} I_{P(SFG)}^{\omega_3} &\propto |F_{3xx}P_x^{(2)} + F_{3zz}P_z^{(2)}|^2 \\ &\propto |\chi_{xxz}^{(2)} F_{xxz} \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 + \chi_{xzx}^{(2)} F_{xzx} \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 \\ &\quad + \chi_{zzz}^{(2)} F_{zzz} \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 \\ &\quad + \chi_{zxx}^{(2)} (F_{zxx} \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 + F_{zyy} \sin \gamma_1 \sin \gamma_2)|^2 \times I_1 I_2 \end{aligned} \quad (1.56)$$

On peut écrire maintenant d'après (2.10 et 2.11) les intensités SFG en fonction des différentes combinaisons de polarisation : $\gamma_1 = 0^\circ$, $\gamma_2 = 0^\circ$,

$$I_{PPP}^{\omega_3} \propto |\chi_{xxz}^{(2)} F_{xxz} + \chi_{xzx}^{(2)} F_{xzx} + \chi_{zzz}^{(2)} F_{zzz} + \chi_{zxx}^{(2)} F_{zxx}|^2 I_1 I_2 \quad (1.57)$$

$$\gamma_1 = 90^\circ \quad , \quad \gamma_2 = 90^\circ$$

$$I_{PSS}^{\omega_3} \propto |\chi_{zxx}^{(2)} F_{zyy}|^2 I_1 I_2 \quad (1.58)$$

$$\gamma_1 = 90^\circ \quad , \quad \gamma_2 = 0^\circ$$

$$I_{SSP}^{\omega_3} \propto |\chi_{yyz}^{(2)} F_{yyz}|^2 I_1 I_2 \quad (1.59)$$

$$\gamma_1 = 0^\circ \quad , \quad \gamma_2 = 90^\circ$$

$$I_{SPS}^{\omega_3} \propto |\chi_{yzy}^{(2)} F_{yzy}|^2 I_1 I_2 \quad (1.60)$$

Amplitude du champs de l'onde SFG

Equations des ondes couplées dans le milieu non linéaire Les équations d'ondes régissant l'évolution des champs dans le milieu non linéaire [6], ne sont rien d'autre que les équations d'onde de Maxwell (1.1a-1.1d) pour le milieu linéaire généralisé à cette fin . Pour cela on remplace le vecteur déplacement \vec{D} par $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, où \vec{P} est la polarisation totale et tel que

$$\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}^{(1)} + \vec{\mathbf{P}}^{NL} \quad (1.61)$$

avec $\vec{\mathbf{P}}^{NL}$ regroupant les termes de la polarisation non linéaire.

Les équations de maxwell (1.1a,1.1d) deviennent

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon_0 \epsilon \vec{\mathbf{E}} = \rho - \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{P}}^{NL} \quad (1.62a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{H}} = \frac{\partial \epsilon_0 \epsilon \vec{\mathbf{E}}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{\mathbf{P}}^{NL}}{\partial t} + \vec{\mathbf{J}} \quad (1.62b)$$

Pour établir les équations couplées, nous supposant que la perméabilité magnétique μ du milieu est scalaire et que les densités de charges ρ et de courants $\vec{\mathbf{J}}$ sont nulles

Ainsi en combinant les equations (1.1a, 1.62b), on obtient

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}} + \frac{\mu \partial^2 \epsilon \vec{\mathbf{E}}}{c^2 \partial t^2} = -\mu \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{\mathbf{P}}^{NL}}{\partial t^2} \quad (1.63a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{H}} + \frac{\mu \epsilon \partial^2 \vec{\mathbf{H}}}{c^2 \partial t^2} = \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{\mathbf{P}}^{NL}}{\partial t} \quad (1.63b)$$

Dans le but d'établir l'existence du couplage des ondes dans le milieu , on effectue l'hypothèse que le champs électrique total et la polarisation totale sont décomposables en série d'ondes planes

$$\vec{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{k}}_j, \omega_j) = \sum_j \vec{\mathbf{E}}_j e^{(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t)} \quad (1.64)$$

$$\vec{\mathbf{P}}^{NL}(\mathbf{r}, t) = \sum_m \vec{\mathbf{P}}^{NL}(\vec{\mathbf{k}}_m, \omega) = \sum_m \vec{\mathbf{P}}_m^{NL} e^{(\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} - \omega_m t)} \quad (1.65)$$

où les amplitudes $\vec{\mathbf{P}}_m^{NL}$ représentent l'ensemble des contributions de tous les ordres de la polarisation non linéaire qui contribuent à l'existence d'une polarisation de fréquence ω_m et de vecteur d'onde \mathbf{k}_m

Après substitution de (1.64, 1.65) dans (1.63a, 1.63b) on trouve

$$\left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega^2}{c^2} \mu \epsilon(\omega) \right] \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{k}}, \omega) = \mu \mu_0 \vec{\mathbf{P}}^{NL}(\mathbf{k}_m, \omega_m = \omega) \quad (1.66)$$

Supposons que la fréquence ω résultent de la combinaison linéaire de n fréquences présentes originalement dans le spectre des fréquences du champ électrique . de l'équation (1.66) découle $n + 1$ équations différentielles couplées décrivant l'ensemble des échanges possibles entre les amplitudes de ces $n + 1$ ondes

Dans le cas particulier de la génération fréquence somme, lorsque l'onde de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ est couplée à deux ondes de fréquence (ω_1, ω_2) on obtient le système suivant

$$\left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega^2}{c^2} \mu \varepsilon (\omega_3) \right] \vec{\mathbf{E}} (\vec{\mathbf{k}}_3, \omega_3) = \mu \mu_0 \omega_3^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)} (\vec{\mathbf{k}}_3, \omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \quad (1.67a)$$

$$= \mu \frac{\omega_3^2}{c^2} \chi^{(2)} (\omega_3) : \mathbf{E} (\mathbf{k}_1, \omega_1) \mathbf{E} (\mathbf{k}_2, \omega_2)$$

$$\left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega^2}{c^2} \mu \varepsilon (\omega_1) \right] \vec{\mathbf{E}} (\vec{\mathbf{k}}_1, \omega_1) = \mu \mu_0 \omega_1^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)} (\vec{\mathbf{k}}_1, \omega_1 = \omega_3 - \omega_2). \quad (1.67b)$$

$$= \mu \frac{\omega_1^2}{c^2} \chi^{(2)} (\omega_1) : \vec{\mathbf{E}} (\vec{\mathbf{k}}_3, \omega_3) \vec{\mathbf{E}}^* (\vec{\mathbf{k}}_2, \omega_2)$$

$$\left[\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) - \frac{\omega^2}{c^2} \mu \varepsilon (\omega_2) \right] \vec{\mathbf{E}} (\vec{\mathbf{k}}_2, \omega_2) = \mu \mu_0 \omega_2^2 \vec{\mathbf{P}}^{(2)} (\vec{\mathbf{k}}_2, \omega_2 = \omega_3 - \omega_1)$$

$$= \mu \frac{\omega_2^2}{c^2} \chi^{(2)} (\omega_2) : \vec{\mathbf{E}} (\vec{\mathbf{k}}_3, \omega_3) \vec{\mathbf{E}}^* (\vec{\mathbf{k}}_2, \omega_2) \quad (1.67c)$$

Les scalaires μ_0 , ε_0 représente la permeabilité magnétique ($4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$) et la permittivité électrique ($8.85 \times 10 \text{ Fm}^{-1}$) du vide tandis que les tenseurs μ , ε correspondent aux permeabilité magnétique et permittivité électrique du milieu.

Equation d'onde du SFG La résolution du système d'équation (1.67) nécessite une certaine approximation à savoir que l'amplitude de l'onde SFG est négligeable au début de sa génération et par suite son influence sur les intensités des ondes initiales est aussi négligeable. Ainsi dit ils peuvent être considérées constantes et dans ces conditions seul la première équation (1.67a) est à retenir pour le calcul.

Dans les milieux non magnétique ($\mu = 1$) et pour des valeurs scalaires de ε , l'équation devient par utilisation de l'identité vectorielle

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{A}}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{A}}) - \nabla^2 \vec{\mathbf{A}} \quad (1.68)$$

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{E}} (\omega_3)) - \nabla^2 \vec{\mathbf{E}} (\omega_3) - \frac{\omega_3^2}{c^2} \varepsilon_3 \vec{\mathbf{E}} (\omega_3) = \mu_0 \omega_3^2 \vec{\mathbf{P}}^{NL} (\omega_3) \quad (1.69)$$

où on a noté $\varepsilon_3 = \varepsilon (\omega_3)$.

Ecrivons le vecteur polarisation sous la forme

$$\vec{\mathbf{P}}^{(2)} (\omega_3) = P^{(2)} e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \omega_3 t)} \hat{\mathbf{p}} \quad (1.70)$$

où $\hat{\mathbf{p}}$ représente le vecteur de polarisation unitaire de la polarisation non linéaire du second ordre $\vec{\mathbf{P}}^{(2)} (\omega_3)$, $P^{(2)}$ son amplitude et \mathbf{k}_s le vecteur d'onde associé, lequel vaut la somme ($\vec{\mathbf{k}}_s = \vec{\mathbf{k}}_1 + \vec{\mathbf{k}}_2$). En utilisant l'équation (1.62a) on remarque qu'en absence de charge $\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{E}} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{P}}^{NL} / \varepsilon_0 \varepsilon_3$ et après calcul l'équation (1.66) se présente sous la forme

$$\nabla^2 \vec{\mathbf{E}} (\omega_3) + k_{3T}^2 \vec{\mathbf{E}} (\omega_3) = -\frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{\vec{\mathbf{k}}_s (\vec{\mathbf{k}}_s \cdot \hat{\mathbf{p}})}{k_{3T}^2} \right] P^{(2)} e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \omega_3 t)} \quad (1.71)$$

où $k_{3T} = \omega_3 \sqrt{\varepsilon_3} / c$.

La solution de cette dernière équation différentielle inhomogène est la somme d'une solution générale de l'équation homogène et une solution particulière de l'équation avec second membre. La solution de l'équation homogène est une onde plane transmise de fréquence ω_3 et de vecteur d'onde $\vec{\mathbf{k}}_{3T}$. La solution particulière est une onde de fréquence ω_3 et de vecteur d'onde $\vec{\mathbf{k}}_s$. L'amplitude de l'onde inhomogène particulière est obtenu en injectant le second membre de (1.71) pondéré par un facteur A dans les valeurs de $\vec{\mathbf{E}}$ présenté dans le premier membre de l'équation. Après calcul on trouve

$A = 1 / (k_{3T}^2 - k_s^2)$. La solution général du champ total dans le milieu non linéaire est donc

$$\vec{\mathbf{E}}(\omega_3) = \vec{\mathbf{E}}_{3T} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_{3T} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_{3T} t)} - \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{\vec{\mathbf{k}}_s (\vec{\mathbf{k}}_s \cdot \hat{\mathbf{p}})}{k_{3T}^2} \right] P^{(2)} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_s \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_3 t)} \mathbf{1} / (k_{3T}^2 - k_s^2) \quad (1.72)$$

A partir de l'équation (1.1a), en prenant le rotationnel de (1.72) et en utilisant la relation vectorielle valable pour les ondes planes

$$\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{A}} = \mathbf{i} \mathbf{k} \times \vec{\mathbf{A}}$$

On obtient le champ magnétique correspondant

$$\vec{\mathbf{H}}(\omega_3) = \vec{\mathbf{k}}_{3T} \times \vec{\mathbf{E}}_{3T} \frac{1}{\mu_0 \omega_3} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_{3T} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_{3T} t)} - \vec{\mathbf{k}}_s \times \hat{\mathbf{p}} \frac{\omega_3}{k_{3T}^2 - k_s^2} P^{(2)} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_s \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_3 t)} \quad (1.73)$$

Le premier terme de cette égalité consiste en la valeur usuelle du champ magnétique d'une onde électromagnétique.

A partir des expressions de ces champs on peut déduire l'intensité du signal SFG tant bien en transmission qu'en réflexion. Mais les valeurs de ces derniers sont conditionnées par des conditions aux limites à l'interface qui se traduisent par des lois de la réflexion et de la transmission.

Les lois générales de la réflexion et de la transmission Considérons deux ondes planes incidentes de fréquences ω_1 et ω_2 se propageant d'un milieu linéaire vers un milieu non linéaire à travers une surface de séparation ($z=0$) et sous des angles d'incidences θ_{1i} , θ_{2i} et des vecteurs d'ondes $\vec{\mathbf{k}}_{1i}$, $\vec{\mathbf{k}}_{2i}$ et cela comme représenté sur la figure 1.2

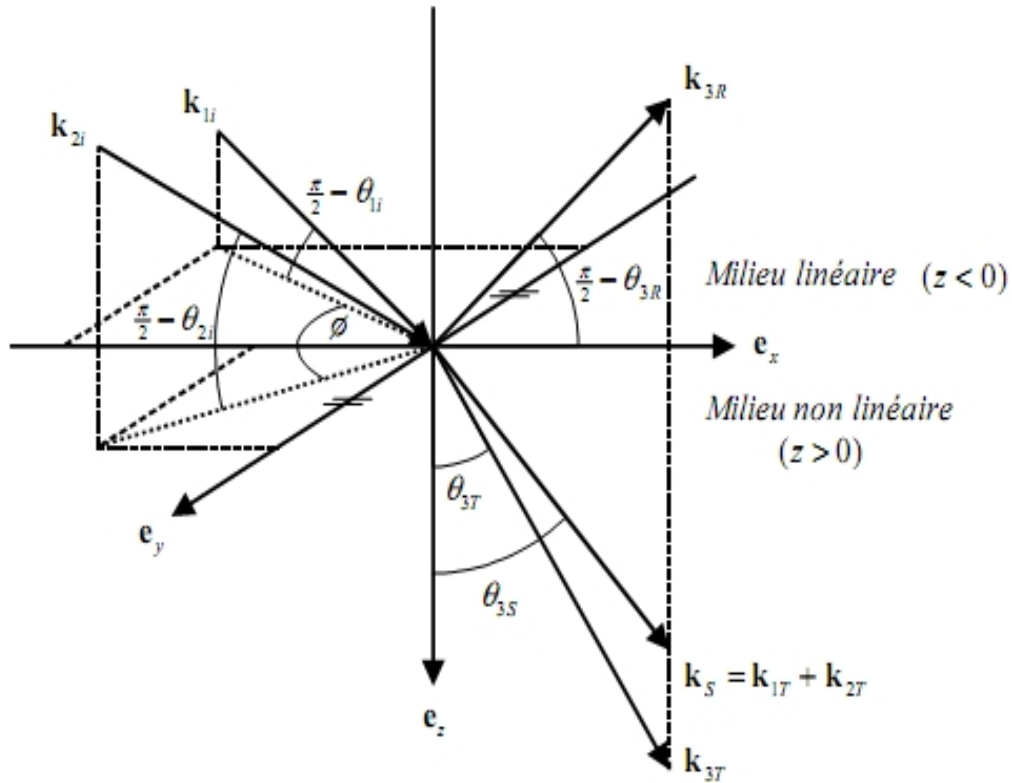


fig .1.2-D finition des vecteurs et des ondes caract ristiques du processus SFG

On suppose que les champs incidents suivent les lois courantes de la réflexion et de la réfraction ; dès lors une partie des ondes est réfléchiée avec des vecteurs d'onde \vec{k}_{1R} et \vec{k}_{2R} et des angles θ_{1R} et θ_{2R} tandis qu'une autre partie est transmise avec \vec{k}_{1T} et \vec{k}_{2T} , θ_{1T} et θ_{2T} .

Les fractions transmises de ces ondes engendrent dans le milieu non linéaire une polarisation non linéaire de vecteur $\vec{k}_s = \vec{k}_{1T} + \vec{k}_{2T}$ et formant un angle θ_{3s} . De cette polarisation résultent deux ondes de fréquences -somme $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ l'une transmise de vecteur d'onde \vec{k}_{3T} et d'angle avec la normale à la surface θ_{3T} , l'autre réfléchiée \vec{k}_{3R} et θ_{3R} .

Une condition nécessaire et suffisante est que les conditions aux limites à l'interface doivent être vérifiées en tout temps et tout point de l'interface dans le plan $z=0$, d'où la conservation des composantes des vecteurs d'onde

Pour un choix convenable des angles d'incidence on obtient

$$\begin{aligned} k_{3R,x} &= k_{3T,x} = k_{3s,x} = k_{1T,x} + k_{2T,x} = k_{1i,x} + k_{2i,x} \\ k_{3R,y} &= k_{3T,y} = k_{3s,y} = k_{1T,y} + k_{2T,y} = k_{1i,y} + k_{2i,y} = 0 \end{aligned} \quad (1.74)$$

Ces relations indiquent que l'onde source inhomogène et les ondes homogènes transmises et réfléchiées sont dans le même plan avec l'interface .

La propagation de l'onde inhomogène à la fréquence somme, proportionnelle à $P^{(2)}(\omega_3)$, est donnée par

$$e^{i((\vec{\mathbf{k}}_{1T} + \vec{\mathbf{k}}_{2T}) \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_3 t)}$$

et un angle θ_{3s} avec la normale déterminé par

$$\sin(\theta_{3s}) = |k_{1T,x} + k_{2T,x}| / \left| \vec{\mathbf{k}}_{1T} + \vec{\mathbf{k}}_{2T} \right|$$

Avec $\vec{\mathbf{k}}_{1T}$ et $\vec{\mathbf{k}}_{2T}$ qui sont donnés par la loi de snell dans le cas linéaire

$$\begin{aligned} |k_{3T,x}|^2 &= k_{3T}^2 \sin^2(\theta_{3s}) = |k_{1i,x} + k_{2i,x}| \\ &= k_{1i}^2 \sin^2 \theta_{1i} + k_{2i}^2 \sin^2 \theta_{2i} + 2 \left| \vec{\mathbf{k}}_{1i} \right|^2 \left| \vec{\mathbf{k}}_{2i} \right|^2 \sin \theta_{1i} \sin \theta_{2i} \cos \varphi \end{aligned} \quad (1.75)$$

d'autre part avec $\varepsilon = k^2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right)^{-1}$ l'identité (1.72) devient

$$\begin{aligned} \varepsilon_{3T} \omega_3^2 \sin^2 \theta_{3T} &= \varepsilon_{3R} \omega_3^2 \sin^2 \theta_{3R} \\ &= \varepsilon_{1R} \omega_1^2 \sin^2 \theta_{1i} + \varepsilon_{2R} \omega_2^2 \sin^2 \theta_{2i} + 2 (\varepsilon_{1R} \varepsilon_{2R})^{\frac{1}{2}} \omega_1 \omega_2 \sin \theta_{1i} \sin \theta_{2i} \cos \varphi \end{aligned} \quad (1.76)$$

Cette identité relie les directions de propagation des ondes réfléchies et transmises à la fréquence-somme en fonction des propriétés diélectriques des matériaux, des fréquences des trois ondes et de leurs directions. elle montre d'autre part que le processus est directionnel, ce qui facilite la collection des photons sur le plan expérimental.

Dans le cas où $\varphi = 0$ ou π l'équation se réduit à

$$\sqrt{\varepsilon_{3T}} \omega_3 \sin \theta_{3T} = \sqrt{\varepsilon_{3R}} \omega_3 \sin \theta_{3R} = \sqrt{\varepsilon_{1R}} \omega_1 \sin \theta_{1i} \pm \sqrt{\varepsilon_{2R}} \omega_2 \sin \theta_{2i} \quad (1.77)$$

où les signes plus ou moins sont à prendre respectivement lorsque les deux faisceaux se propagent dans le même sens ou dans des sens opposés.

Intensité de l'onde SFG

Pour la détermination des amplitudes des champs électriques des ondes électromagnétique rayonnées à la fréquence-somme dans le milieu incident et dans le milieu non linéaire, on utilise les conditions de raccord à l'interface. Pour cela, considérons juste la condition donnant la conservation des composantes parallèles des champs électrique et magnétique

Ces conditions s'écrivent

$$E_{3R} \hat{\mathbf{e}}_{3R} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} = \left\{ E_{3T} \hat{\mathbf{e}}_{3T} - \frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{\vec{\mathbf{k}}_s (\vec{\mathbf{k}}_s \cdot \hat{\mathbf{p}})}{k_{3T}^2} \right] \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} \right\} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} \quad (1.78)$$

$$E_{3R} (\hat{\mathbf{k}}_{3R} \times \hat{\mathbf{e}}_{3R}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} = \left\{ E_{3T} \hat{\mathbf{k}}_{3T} \times \hat{\mathbf{e}}_{3T} - \frac{\omega_3^2}{c^2} \vec{\mathbf{k}}_s \times \hat{\mathbf{p}} \cdot \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} \right\} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel} \quad (1.79)$$

avec $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel}$ vecteur parallèle à l'interface $\hat{\mathbf{e}}_{3R}$ et $\hat{\mathbf{e}}_{3T}$ directions de polarisation ds ondes SFG homogènes réfléchié et transmise et E_{3R} et E_{3T} leurs amplitudes.

Ce système d'équations est vérifié quelque soit le vecteur $\hat{e}_{||}$ choisi. Les membres de droite représentent les composantes parallèles des champs électrique et magnétique totaux à la fréquence-somme juste sous la surface du milieu non linéaire et les membres de gauche donnent les valeurs des champs de l'onde réfléchie à la fréquence-somme dans le milieu linéaire.

Rappelons que les vecteurs d'ondes des champs oscillant à la fréquence somme sont contenus dans le même plan perpendiculaire à l'interface : c'est le plan d'incidence pris et qui va nous permettre de définir les polarisations s (perpendiculaire au plan) et p (parallèle au plan) .

polarisation s soit

$$\hat{\mathbf{p}} = p_x \hat{\mathbf{e}}_x + p_y \hat{\mathbf{e}}_y + p_z \hat{\mathbf{e}}_z \tag{1.80}$$

le vecteur polarisation non linéaire

où p_x, p_y, p_z sont respectivement les composantes x, y et z du vecteur normalisé $\hat{\mathbf{p}}$ définissant l'orientation de la polarisation non linéaire .

Dans le cas d'une direction de polarisation s, les ondes *SFG* transmise et réfléchie qui en résultent sont aussi de polarisation s, en effet

$$\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{e}}_{3R} = \hat{\mathbf{e}}_{3T} = p_y \hat{\mathbf{e}}_y = \hat{\mathbf{e}}_y \tag{1.81}$$

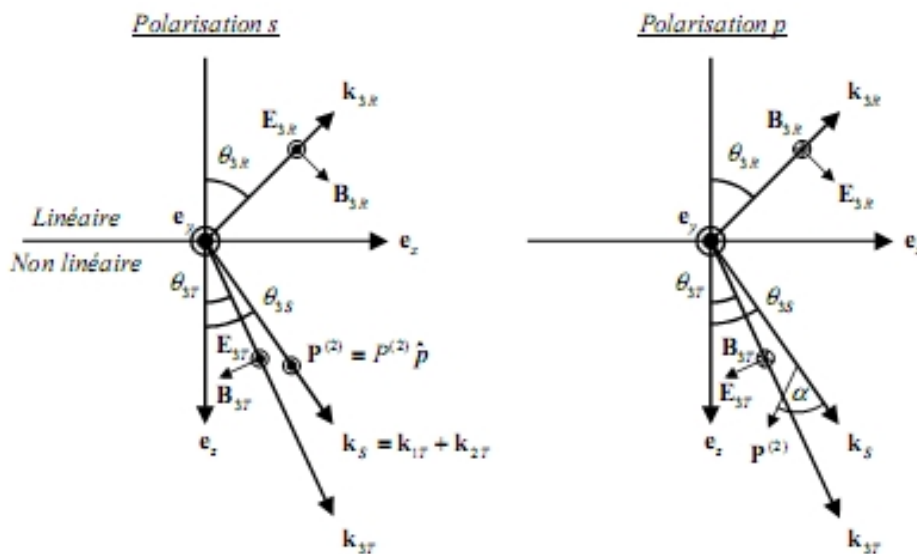


fig 1.3-D finition des orientations des vecteurs d'ondes l'interface dans le cas du *SFG*

vu que $\vec{\mathbf{k}}_s \cdot \hat{\mathbf{p}} = 0$, le système (1.78 – 1.79) se réduit à

$$E_{3R} = E_{3T} - \frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} p_y \quad (1.82a)$$

$$E_{3R} k_{3R} \cos \theta_{3R} = -E_{3T} k_{3T} \cos \theta_{3T} - k_s \cos \theta_{3s} \frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} p_y \quad (1.82b)$$

et la résolution de ce système donne les valeurs des amplitudes des champs suivantes,

$$E_{3R} = \frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{k_s \cos \theta_{3s} - k_{3T} \cos \theta_{3T}}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} \right] \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} p_y \quad (1.83a)$$

$$E_{3T} = \frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{k_s \cos \theta_{3s} + k_{3R} \cos \theta_{3R}}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} \right] \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} p_y \quad (1.83b)$$

On remarque d'après les expressions de ces valeurs qu'elles sont fonction des angles que forme avec la normale à l'interface de chacune des ondes de fréquence ω_3 , ainsi que des amplitudes des vecteurs d'onde de ces dernières, mais aussi des ondes incidentes à travers le vecteur d'onde k_s .

Notons au passage que l'intensité du faisceau réfléchi est proportionnelle au carré de la polarisation non linéaire. Par conséquent, l'intensité du champ est une simple fonction du produit des intensités des deux champs excitateurs et du carré de la susceptibilité électrique d'ordre deux.

Il y a aussi à remarquer l'influence de la dispersion du milieu non linéaire sur l'intensité du champ électrique total existant dans le matériau. En effet en combinant les expressions (1.72) et (1.83) on trouve que ce dernier vaut

$$\mathbf{E}_{NL}(\omega_3) = \frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{k_s \cos \theta_{3s} + k_{3T} \cos \theta_{3T}}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} - e^{-i\Delta k_z z} \right] \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} e^{i(\mathbf{k}_{3T} \cdot \mathbf{r} - \omega_3 t)} \hat{\mathbf{p}}_y \quad (1.84)$$

où

$$\Delta k_z z = \left(\vec{\mathbf{k}}_{3T} - \vec{\mathbf{k}}_s \right) \cdot \vec{\mathbf{r}} = (k_{3T} \cos \theta_{3T} - k_s \cos \theta_{3s}) z \quad (1.85)$$

avec

Δk_z représentant la différence entre les composantes z des vecteurs d'onde de l'onde homogène transmise à la fréquence SFG et la polarisation non linéaire.

Ces égalités montrent que l'amplitude de champ électrique varie de façon périodique avec la profondeur. Vu que son amplitude change avec la profondeur, l'onde totale est donc inhomogène dans le milieu non linéaire, d'où l'importance de prendre la condition d'accord de phase de l'onde homogène et de la polarisation, puisqu'elle s'annule pour certaines valeurs des profondeurs,

Pour des profondeurs vérifiant $\Delta k_z z \ll 1$, on peut faire un développement de l'exponentielle complexe de (1.84) en série au premier ordre en $\Delta k_z z$. Le champ électrique total devient

$$\vec{\mathbf{E}}_{NL}(\omega_3) = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{1}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} - iz \right] \frac{\Delta k_z}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_{3T} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_3 t)} p^{(2)} \hat{\mathbf{p}}_y \quad (1.86)$$

On observe qu'à l'interface ($z = 0$), le champ électrique total vaut le champ réfléchi comme l'impose les condition aux limites

$$\vec{\mathbf{E}}_{NL}(\omega_3) = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{\Delta k_z}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} \right] \frac{p^{(2)}}{k_{3T}^2 - k_s^2 \varepsilon_0} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_{3T} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_3 t)} \hat{\mathbf{p}}_y \quad (1.87)$$

Ensuite une composante déphasé de 90° commence à croître linéairement avec la profondeur z .

Si la condition d'accord de phase est vérifiée ($\Delta k_z \approx 0$) le dévleppement au premier ordre reste valable meme pour des profondeurs importantes (les termes d'ordre superieur s'annule pour $\Delta k_z \approx 0$) le champ résultant s'accroit dans ces conditions sans atteindre la valeur infinie que laisserait supposer l'écriture de (1.86) car les approximations utilisées, à savoir le champ à la fréquence somme dans le mileu non linéaire est faible suite à un transfert d'énergie négligeable entre les champs générateurs et le champ généré. Une que son amplitude devienne importante, on doit tenir compte dans ce cas des trois équations ensembles.

On remarque aussi, d'un autre côté, que l'annulation du dénominateur de (1.87) ne pose pas de problème pour $\Delta k_z = k_{3T} - k_s = 0$, en effet

$$\frac{\Delta k_z}{k_{3T}^2 - k_s^2} = \frac{\Delta k_z}{(k_{3T,z} + k_{s,z}) \Delta k_z} = \frac{1}{k_{3T} \cos \theta_{3T} + k_s \cos \theta_{3s}} \approx \frac{1}{2k_{3T} \cos \theta_{3T}} \quad (1.88)$$

Ceci indique de plus pourquoi le premier ordre du développement de (1.84) ne s'annule pas lorsque $\Delta k_z = 0$, alors qu'elle s'annule pour les ordres superieurs. pour cette même raison la valeur du champ électrique réfléchi ne devient pas non plus infinie lorsque $k_{3T} = k_s$.

polarisation p Supposons maintenant que notre polarisation non linéaire soit orientée dans le plan contenant les vecteurs d'ondes à la fréquence-somme. Dans ces conditions, les ondes transmises et réfléchies qui en résultent sont aussi de polarisation p. Les conditions aux limites à l'interface impliquent une conservation des composantes x du champ électrique et des composantes y du champ magnétique.

Pour le calcul de la valeur du champ électrique, en substituant les vecteurs

$$\hat{\mathbf{p}} = p_x \vec{i} + p_z \vec{z} \quad (1.89a)$$

$$\text{et } \vec{\mathbf{k}}_s = k_s \sin \theta_{3s} \vec{i} + k_s \cos \theta_{3s} \vec{z} \quad (1.89b)$$

dans les équations (1.78 – 1.79), on trouve un système d'équations dont les solutions représentent les valeurs des amplitudes des champs à la fréquence somme des ondes homogènes transmises et réfléchies.

$$E_{3R} = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3R}} \left[\begin{array}{l} p_x \left(k_{3T} - \frac{k_s^2}{k_{3T}^2} k_{3T} \sin^2 \theta_{3s} - k_s \cos \theta_{3s} \cos \theta_{3T} \right) \\ + p_z \left(\frac{k_s^2}{k_{3T}^2} k_{3T} \sin \theta_{3s} \cos \theta_{3s} + k_s \sin \theta_{3s} \cos \theta_{3T} \right) \end{array} \right] \times \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2 \varepsilon_0} p^{(2)} \quad (1.90a)$$

$$E_{3T} = \frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3R} \cos \theta_{3T} + k_{3T} \cos \theta_{3R}} \left[\begin{array}{l} p_x \left(k_{3R} - \frac{k_s^2}{k_{3T}^2} k_{3R} \sin^2 \theta_{3s} + k_s \cos \theta_{3s} \cos \theta_{3R} \right) \\ + p_z \left(-\frac{k_s^2}{k_{3T}^2} k_{3R} \sin \theta_{3s} \cos \theta_{3s} - k_s \sin \theta_{3s} \cos \theta_{3R} \right) \end{array} \right] \times \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} \quad (1.91)$$

Ces dernières expressions peuvent être exprimées en fonction de l'angle α que forme l'orientation de la polarisation $\hat{\mathbf{p}}$ avec son vecteur d'ondes $\vec{\mathbf{k}}_s$,

Ainsi par simple transformation des coordonnées et en sachant que $p_x = \sin(\theta_{3s} - \alpha)$ et $p_y = \cos(\theta_{3s} - \alpha)$ on obtient

$$E_{3R} = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3R} \cos \theta_{3T} + k_{3T} \cos \theta_{3R}} \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} \times \left[\frac{1}{k_{3T}} \sin \theta_{3s} (k_{3T}^2 - k_s^2) \cos \alpha - (k_{3T} \cos \theta_{3s} - k_s \cos \theta_{3T}) \sin \alpha \right] \quad (1.92)$$

$$E_{3T} = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3R} \cos \theta_{3T} + k_{3T} \cos \theta_{3R}} \frac{1}{k_{3T}^2 - k_s^2} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} \times \left[\frac{k_{3R}}{k_{3T}} \sin \theta_{3s} (k_{3T}^2 - k_s^2) \cos \alpha - (k_{3R} \cos \theta_{3s} - k_s \cos \theta_{3R}) \sin \alpha \right] \quad (1.93)$$

Leur intérêt réside dans les simplifications qu'elle permet d'apporter à l'écriture finale des amplitudes du champ et qui va s'exprimer de manière adéquate suivant les divers situations pratiquement rencontrées

Notons aussi que l'expression du champ réfléchi (1.90a) peut aussi s'écrire come

$$E_{3R} = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3R} \cos \theta_{3T} + k_{3T} \cos \theta_{3R}} \frac{k_{3T,z} p_x + k_s \sin \theta_{3s} p_z}{k_{3T}} \frac{1}{k_{3T,z} + k_{s,z}} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} \quad (1.94)$$

où on a tenu compte de la conservation de la composante perpendiculaire des vecteurs d'onde

$$k_{3T}^2 - k_s^2 \sin^2 \theta_{3s} = k_{3T,z}^2 \quad (1.95)$$

En effet

$$\begin{aligned} k_{3T,x} &= k_{s,x} \\ k_{3T,y} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{3T}^2 &= k_{3T,x}^2 + k_{3T,y}^2 + k_{3T,z}^2 \\ &= (k_s \sin \theta_{3s})^2 + k_{3T,z}^2 \end{aligned} \quad (1.96)$$

Ajouté à cela la définition des composantes perpendiculaires des vecteurs d'onde $k_z = k \cos \theta$ ainsi que (1.88) on arrive à (1.93). Par conséquent, l'accord de phase $\Delta k_z = k_{3T} - k_s = 0$ n'entraîne pas une divergence de l'amplitude du champ réfléchi (1.90a)

Les intensités calculées précédemment proviennent en effet des conditions aux limites appliquées à un matériau dont la valeur de la polarisation non linéaire est constante à travers son volume où tout au moins à travers une région épaisse en comparaison avec la longueur de l'onde émise, par conséquent elles ne caractérisent pas exactement les valeurs des intensités rayonnées par une couche très mince. Pour des comparaisons ultérieures avec les champs à la fréquence somme engendré par des films minces, on donne une autre écriture des intensités réfléchies pour les deux polarisations.

On sait que pour un milieu non absorbant $k_{3R} = \sqrt{\varepsilon_{3R}} \frac{\omega_3}{c}$ est une valeur réelle, d'où en multipliant l'équation (1.83a) par $2k_{3R} \cos \theta_{3R}$ et on divise par $\sqrt{\varepsilon_{3R}} \frac{\omega_3}{c} \cos \theta_{3R}$ ajouté à cela les conditions aux limites

$$k_{3T,x}^2 - k_{s,x}^2 = k_{3T,y}^2 - k_{s,y}^2 = 0 \quad (1.97)$$

on obtient pour la polarisation \mathbf{s} l'expression suivante de l'amplitude du champ réfléchi

$$E_{3R,S} = -\frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2k_{3R,z}}{k_{3R,z} + k_{3T,z}} \right] \frac{1}{k_{3T,z} - k_{s,z}} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} p_y \quad (1.98)$$

Pour la polarisation \mathbf{p} , après multiplication des numérateurs et des dénominateurs des intensités (1.93) par des facteurs communs et tenant compte de la conservation de la composante parallèle des vecteurs d'ondes ($k_s \sin \theta_{3s} = k_{3R} \sin \theta_{3R}$), de la loi de dispersion des ondes planes ($k^2 = \varepsilon \omega^2 / c^2$) on trouve finalement

$$E_{3R,P} = -\frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2\varepsilon_{3R} k_{3T,z}}{\varepsilon_{3T} k_{3R,z} + \varepsilon_{3R} k_{3T,z}} \right] \frac{1}{k_{3T,z} - k_{s,z}} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} p_x \cos \theta_{3R} \\ - \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2\varepsilon_{3T} k_{3R,z}}{\varepsilon_{3T} k_{3R,z} + \varepsilon_{3R} k_{3T,z}} \frac{\varepsilon_{3R}}{\varepsilon_{3T}} \right] \frac{1}{k_{3T,z} - k_{s,z}} \frac{1}{\varepsilon_0} p^{(2)} p_z \sin \theta_{3R} \quad (1.99)$$

Génération de fréquence-somme par un film mince

Lorsqu'un film mince engendre une polarisation non-linéaire qui autorise le processus *SFG*, la situation se complique un peu suite à l'accroissement du nombre total des ondes présentes dans chacune des couches, on ne dénombre en effet pas moins de dix ondes, qu'on peut les regrouper en trois classes. La première, constituée des quatre ondes transmises et réfléchies dans le film, engendrent la polarisation non linéaire. La seconde est formée des quatre sources de polarisation non linéaires à la fréquence-somme. La troisième, enfin, est composée des ondes homogènes à la fréquence-somme qui sont produites par la polarisation non linéaire du film.

En fait il n'existe pas une représentation simple du processus *SFG* pour un film mince, cependant d'après le modèle de Heinz [7], la valeur du champ électrique réfléchi \vec{E}_{3R} peut être donnée par

$$\vec{e}_{3\perp} \cdot \vec{E}_{3R} = i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} [F_3 \vec{e}_{3\perp} \cdot \chi^{(2)} F_1 \hat{e}_{1i} F_2 \hat{e}_{2i}] E_{1i} E_{2i} \quad (1.100)$$

où $\vec{e}_{3\perp}$ est un vecteur perpendiculaire au vecteur d'onde \vec{k}_{3R} du faisceau SFG, \hat{e}_{1i} et \hat{e}_{2i} sont les directions des polarisations des faisceaux incidents aux fréquences originales, $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité électrique effective du film et F_l un tenseur de rang deux dont la valeur dépend de la fréquence ω_l du champ auquel il se rapporte .

Le tenseur F_l définit l'intensité du champ électrique qui existe dans le film pour une onde de fréquence ω_l incidente sur l'interface (à savoir l'interface entre le milieu incident et le substrat)

$$\vec{E}_{l,NL} = F_l \vec{E}_{l,i}$$

où $\vec{E}_{l,i}$ est le champ incident et $\vec{E}_{l,NL}$ le champ électrique total (en optique linéaire) résultant dans le film mince . en conservant les notations habituelles (direction \hat{e}_y pour la polarisation s, les axes \hat{e}_x et \hat{e}_z pour les composantes parallèles et perpendiculaires de la polarisation p) , ce tenseur vaut

$$\begin{pmatrix} \frac{2\varepsilon_i k_{T,z}}{\varepsilon_i k_{T,z} + \varepsilon_T k_{i,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{T,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_T k_{i,z}}{\varepsilon_T k_{i,z} + \varepsilon_i k_{T,z}} \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{NL}} \end{pmatrix} \quad (1.101)$$

où ε_i , ε_T et ε_{NL} sont les constantes diélectriques du milieu d'incidence , du substrat et du film, tandis que $k_{i,z}$ et $k_{T,z}$ sont les composantes perpendiculaires à l'interface des vecteurs d'ondes dans le milieu incident et dans le substrat

En absence du film, ces éléments diagonaux qui correspondent aux quotients entre l'amplitude de chaque composante du champ électrique total avec la composante homogène du champ électrique incident représentent les coefficients de Fresnel . Lorsque le film est présent les intensités des composantes parallèles du champ électrique à l'interface sont conservées aux interfaces ,mais en revanche il faut corriger l'intensité de la composante perpendiculaire du champ électrique total par le facteur $(\varepsilon_i/\varepsilon_{NL})$ car c'est la composante perpendiculaire du vecteur déplacement électrique qui est préservée à l'interface. Nous désignerons ainsi les composantes de ce tenseur par "facteur de Fresnel"

L'identité(1.100) montre que l'intensité SFG est proportionnelle à l'intensité du champ électrique total en surface pour chacune des deux ondes incidentes ainsi que par la réflectivité de l'interface à la fréquence-somme, exactement de la même manière qu'elle est influencé par l'amplification ou l'atténuation des champs électriques incidentes suite à leur réflexion sur l'interface.

Pour le calcul du champ électrique réfléchi dans le cas d'un substrat centrosymétrique , seule l'extrême surface joue un role dans l'émission de l'onde SFG.

Dans cette situation on peut modéliser la polarisation non linéaire par une fonction delta de dirac à la profondeur z_0 de l'interface (modèle deHeinz) :

$$\vec{P}^{(2)}(\mathbf{r}) \approx P^{(2)}(z) \hat{\mathbf{p}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \delta(z - z_0) \quad (1.102)$$

où $\vec{\mathbf{k}}_{\parallel}$ représente la composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde de la polarisation et le milieu d'incidence correspond à $z < z_0$ (indice R, onde réflèchi), alors que le volume du substrat est caractérisé par $z > z_0$ (indice T, onde transmise)

Pour cela on adopte la valeur de la constante diélectrique ε en fonction de la profondeur considérée

$$\begin{aligned}\varepsilon(z) &= \varepsilon_{3R} & z < z_0 \\ \varepsilon(z) &= \varepsilon_{3T} & z > z_0 \\ \varepsilon(z) &= \varepsilon_{NL} & z = z_0\end{aligned}$$

Le champ électrique à la somme des fréquences incidentes résultants (ω_3) doit obéir aux équations de Maxwell (1.1a) , (1.1c) , (1.62a) et (1.62b) .En particulier en absence de courant et de charge nous obtiendrons

$$\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}} = -i\omega_3 \vec{\mathbf{B}} \quad (1.103a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{H}} = -i\omega_3 \varepsilon_0 \varepsilon \vec{\mathbf{E}} - i\omega_3 \vec{\mathbf{P}}^{(2)}(\vec{\mathbf{r}}, t) \quad (1.103b)$$

Nous savons d'un autre côté qu'en dehors de la région interfaciale , les champs obeissent aux équations de Maxwell linéaire sans source. Dès lors les solutions sont des ondes homogènes bien connues

$$\vec{\mathbf{E}}_{tot}^{-\infty} = \vec{\mathbf{E}}_{3R} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_{3R} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_3 t)} \quad (1.104a)$$

$$\vec{\mathbf{E}}_{tot}^{+\infty} = \vec{\mathbf{E}}_{3T} e^{i(\vec{\mathbf{k}}_{3T} \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_3 t)} \quad (1.104b)$$

Par conséquent , on cherche une solution aux équations de maxwell (1.103a) et (1.103b) dont la forme est donnée par

$$\vec{\mathbf{E}}(r) = \theta(z_0 - z) \vec{\mathbf{E}}_{tot}^{-\infty}(\mathbf{r}) + \theta(z - z_0) \vec{\mathbf{E}}_{tot}^{+\infty}(\mathbf{r}) + \mathbf{e}_{Int} e^{i\vec{\mathbf{k}}_{\parallel} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \delta(z - z_0) \quad (1.105a)$$

$$\vec{\mathbf{B}}(r) = \theta(z_0 - z) \vec{\mathbf{B}}_{tot}^{-\infty}(\vec{\mathbf{r}}) + \theta(z - z_0) \vec{\mathbf{B}}_{tot}^{+\infty}(\vec{\mathbf{r}})$$

Avec $\theta(z - z_0)$ fonction saut de Heaviside ($= 0$ pour $z_0 > z$ et $= 1$ pour $z > z_0$) et \mathbf{e}_{Int} décrit le champ auto-engendré à la l'interface . Remarquons que l'écriture des champs requiert la continuité du champ magnétique à l'interface , dès lors nous supposons que les milieux ne sont magnétique ($\mu = 1$).

En injectant les solutions proposées dans les équations précédentes et après calcul et applications des conditions aux limites aux interfaces et aux frontières à l'infini, nous obtiendrons l'expression de la composante parallèle du vecteur d'onde en fonction des caractéristiques des ondes transmises ou réfléchiées ($k_{\parallel} = k_{3R} \sin \theta_{3R} = k_{3T} \sin \theta_{3T}$) suivantes

$$E_{3R,S} = i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2k_{3R,z}}{k_{3R,z} + k_{3T,z}} \right] \frac{p^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} p_y e^{ik_{3R,z} \cdot z_0}$$

$$E_{3R,P} = i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2\varepsilon_{3R} k_{3T,z}}{\varepsilon_{3T} k_{3R,z} + \varepsilon_{3R} k_{3T,z}} \right] \frac{p^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} p_x \cos \theta_{3R} e^{ik_{3R,z} \cdot z_0} \quad (1.106a)$$

$$+ i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2\varepsilon_{3T} k_{3R,z}}{\varepsilon_{3T} k_{3R,z} + \varepsilon_{3R} k_{3T,z}} \frac{\varepsilon_{3R}}{\varepsilon_{NL}} \right] \frac{p^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} p_z \sin \theta_{3R} e^{ik_{3R,z} \cdot z_0} \quad (1.106b)$$

Ces expressions représentent les amplitudes des champs réfléchis à la fréquence-somme par l'interface ponctuel en fonction des composantes de la polarisation non-linéaire et qui correspondent bien à l'écriture donnée par le modèle de Heinz décrit précédemment . De la même manière en calculant l'amplitude du champ transmis à la fréquence somme à l'interface ponctuelle dans le substrat sous-jacent on trouve [8] :

$$E_{3T,S} = i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3T}} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2k_{3T,z}}{k_{3R,z} + k_{3T,z}} \right] \frac{p^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} p_y e^{ik_{3T,z} \cdot z_0} \quad (1.107a)$$

$$E_{3T,P} = i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3T}} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2\varepsilon_{3T}k_{3R,z}}{\varepsilon_{3T}k_{3R,z} + \varepsilon_{3R}k_{3T,z}} \right] \frac{p^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} p_x (-\cos \theta_{3T}) e^{ik_{3T,z} \cdot z_0} \\ + i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{3T}} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2\varepsilon_{3R}k_{3T,z}}{\varepsilon_{3T}k_{3R,z} + \varepsilon_{3R}k_{3T,z}} \frac{\varepsilon_{3T}}{\varepsilon_{NL}} \right] \frac{p^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} p_z \sin \theta_{3R} e^{ik_{3T,z} \cdot z_0} \quad (1.107b)$$

En se basant sur le model de Heinz et les résultats obtenus (1.106a – 1.106b) d'un côté et de la polarisation d'ordre deux en fonction des champs incidents de l'autre côté et en sachant que

$$I_{SFG}^R(\omega_3) = |\mathbf{E}_{3R}(\omega_3)|^2 \quad (1.108)$$

on trouve finalement que :

$$I_{SFG}^R(\omega_3) = \frac{\omega_{SFG}^2}{c^2} \left| \frac{F_{SFG}^R(\omega_3) F(\omega_1) F(\omega_2)}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \right|^2 |\chi^{(2)}|^2 I(\omega_1) I(\omega_2) \quad (1.109)$$

où $I(\omega_1)$, $I(\omega_2)$ représentent les intensités des champs incidents et $F(\omega_1)$ et $F(\omega_2)$ les tenseurs de Fresnel en transmission relativement aux fréquences ω_1 et ω_2 , ces derniers sont données pour un champ électrique infrarouge incident par

$$F(\omega_1 = \omega_{ir}) = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{1R}k_{1T,z}}{\varepsilon_{1T}k_{1R,z} + \varepsilon_{1R}k_{1T,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{1R,z}}{k_{1R,z} + k_{1T,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{1T}k_{1R,z}}{\varepsilon_{1R}k_{1T,z} + \varepsilon_{1T}k_{1R,z}} \frac{\varepsilon_{1R}}{\varepsilon_{1NL}} \end{bmatrix} \quad (1.110)$$

et pour un champ électrique visible incident par

$$F(\omega_2 = \omega_{vis}) = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{2R}k_{2T,z}}{\varepsilon_{2T}k_{2R,z} + \varepsilon_{2R}k_{2T,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{2R,z}}{k_{2R,z} + k_{2T,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{2T}k_{2R,z}}{\varepsilon_{2R}k_{2T,z} + \varepsilon_{2T}k_{2R,z}} \frac{\varepsilon_{2R}}{\varepsilon_{2NL}} \end{bmatrix} \quad (1.111)$$

Le facteur de Fresnel en réflexion pour le champ électrique réfléchi $\vec{\mathbf{E}}_{3R}$ et qui est généré à l'interface est donné par

$$F^R(\omega_3 = \omega_{SFG}) = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{3R}k_{3T,z}}{\varepsilon_{3T}k_{3R,z} + \varepsilon_{3R}k_{3T,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{3R,z}}{k_{3R,z} + k_{3T,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{3T}k_{3R,z}}{\varepsilon_{3R}k_{3T,z} + \varepsilon_{3T}k_{3R,z}} \frac{\varepsilon_{3R}}{\varepsilon_{3NL}} \end{bmatrix} \quad (1.112)$$

Il faut bien voir que le modèle de l'interface ponctuelle décrit par Heinz ne donne pas une représentation exacte des interfaces rencontrées pratiquement. Ces dernières s'étendent sur une certaine épaisseur effective. Mais il est possible d'étendre la validité des résultats présentés ci-dessus en considérant que l'interface réelle est une superposition d'une série d'interfaces ponctuelles et par suite une intégration des intensités émises par cette couche -avec leurs phases-donnera l'intensité du signal engendré par l'interface/

Un élément remarquable de l'expression (1.109) est la dépendance en $\chi^{(2)}$ de cette expression. C'est cette dépendance qui nous donnera dans la suite de ce mémoire une image de la susceptibilité du second ordre en fonction des longueurs d'onde du visible et de l'infrarouge.

Chapitre 2

Théorie quantique de l'optique non linéaire

2.1 Introduction

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent l'intensité SFG est proportionnelle au carré de la susceptibilité non linéaire du second ordre . Cette dernière étant directement liée aux propriétés physiques et chimiques des molécules adsorbées par la surface, une description quantique est nécessaire pour pouvoir calculer son expression.

Dans ce chapitre , nous utiliserons les lois de la mécanique quantique pour donner des expressions explicites de la susceptibilité non linéaire . Les motivations derrière l'obtention de ces expressions sont :1- elles montrent la forme fonctionnelle de la susceptibilité non linéaire et donc la dépendance de cette dernière des paramètres comme le moment de transition dipolaire et les niveaux d'énergie des états, 2- elles montrent les symétries internes de la susceptibilité ,et 3- elles peuvent être utilisées pour faire des prédictions sur les valeurs numériques de la susceptibilité non linéaire.

Dans cette approche semi-classique les champs excitateurs sont traités classiquement et l'interaction est décrite dans l'approximation dipolaire .

On suppose aussi que les fréquences de transition ne varient pas au cours du temps et les différents processus de relaxation qui représentent les différentes interactions du système avec l'environnement.

2.1.1 Formalisme de la matrice densité $\rho(t)$

L'une des suppositions de la mécanique quantique est que les propriétés physiques d'un système peuvent être décrites par l'état quantique de ce dernier. Mais dans les problèmes faisant intervenir un nombre important de particules l'état du système n'est souvent qu'imparfaitement déterminé et le problème est donc d'incorporer dans ce formalisme cette information incomplète et cela est possible comme on va le voir par le biais de l'opérateur densité qui nous permettra entre d'autre de traiter les effets reliés à l'élargissement spectrale des résonances quand l'intensité du laser devient égal à l'énergie de transition des niveaux.

Considérons un système quantique dont l'état est représenté dans une base d'états quantiques propres à un instant donné par :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |u_n\rangle \quad (2.1)$$

où $\{|u_n\rangle\}$ est une base orthonormée de l'espace des états propres, supposé discrète pour simplifier et de tel sorte que

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = 1 \quad (2.2)$$

La valeur moyenne d'une observable donnée O dans l'état du système $|\psi(t)\rangle$ est donnée par

$$\begin{aligned} \langle O \rangle(t) &= \langle \psi(t) | O | \psi(t) \rangle \\ &= \sum_{m,n} c_n^*(t) c_m(t) \langle n | O | m \rangle \\ &= \sum_{m,n} c_n^*(t) c_m(t) O_{nm} \end{aligned} \quad (2.3)$$

avec O_{nm} l'élément de matrice . D'autre part $c_n^*(t) c_m(t)$ ne sont rien d'autre que les éléments de matrice du projecteur d'état $|\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$ du ket $|\psi(t)\rangle$

$$\langle m | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | n \rangle = c_n^*(t) c_m(t) \quad (2.4)$$

On définit ainsi l'opérateur densité $\rho(t)$ tel que :

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$$

dont les éléments de matrice sont

$$\rho_{nm}(t) = c_n^*(t) c_m(t) \quad (2.5)$$

Il est facile de voir que cette opérateur suffit à lui seul de définir complètement l'état quantique du système.

En effet

$$\begin{aligned} \langle O \rangle(t) &= \sum_{m,n} c_n^*(t) c_m(t) O_{nm} \\ &= \sum_{m,n} \langle m | \rho(t) | n \rangle \langle n | O | m \rangle \\ &= \text{tr}(\rho(t) O) \end{aligned} \quad (2.6)$$

où tr représente la trace de la matrice densité, c'est à dire la somme des éléments diagonaux de cette matrice .

Les éléments de la matrice densité ont l'interprétation physique suivante : l'élément diagonal ρ_{nn} représente la population de l'état $|n\rangle$ alors que l'élément non-diagonal ρ_{nm} traduit les effets d'interférences entre les états $|u_n\rangle$ et $|u_m\rangle$ lorsque l'état $|\psi(t)\rangle$ est une superposition linéaire cohérente de ces états , c est à dire qu'il existe des relations de phase définit entre ces états . A la différence de se qui se passe pour les population, ρ_{nm} peut être nul . Si elle est différente de zéro, il subsiste entre ces états $|u_n\rangle$ et $|u_m\rangle$ une certaine

cohérence . C'est pourquoi les éléments non-diagonaux de $\rho(t)$ représentent les cohérences . On montrera dans la suite que ces élément non diagonaux sont proportionnels au moment dipolaire électrique induit du système .

2.1.2 Evolution temporaire de $\rho(t)$:

L'évolution temporelle de la matrice densité rerésente l'évolution dynamique du système. Considérons la fonction d'onde du système

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) u_n(r) \quad (2.7)$$

où $u_n(r)$ sont des fonctions d'onde spatiale propre du système et $c_n(t)$ des coefficient qui inclus toutes les dépendances temporelles des états .

En appliquant l'équation de schrodinger dépendant du temps à la fonction (2.7) , on obtient

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k \mathbf{H}_{mk} c_k(t) \quad (2.8)$$

et à partir de la définition des éléments de matrice , il vient

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm} &= \frac{\partial}{\partial t} (c_n(t) c_m^*(t)) \\ &= c_n \frac{\partial}{\partial t} c_m^* + c_m^* \frac{\partial}{\partial t} c_n \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_k (\rho_{nk} H_{km} - H_{nk} \rho_{km}) \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_k \left\{ \left(\widehat{\rho} \widehat{H} \right)_{nm} - \left(\widehat{H} \widehat{\rho} \right)_{nm} \right\} \end{aligned} \quad (2.9)$$

soit

$$\frac{\partial \widehat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left[\widehat{\rho}, \widehat{H} \right] \quad (2.10)$$

C'est l'équation de Liouville-Von-Neuman où $[,]$ représente le commutateur.

2.1.3 Cohérence et déphasage

Considérons deux molécules identiques pour lesquelles les fonctions d'état fondamentales sont $\phi_{1a} \varphi_{1a}$ et $\phi_{2a} \varphi_{2a}$ où ϕ et φ représentent les fonctions d'onde électronique et nucléaire et les numéros 1 et 2 font référence aux molécules[34].

Supposons en premier lieu que les molécules n'intéragissent pas, l'hamiltonien du système sera dans ce cas :

$$H = H_1 + H_2$$

où H_1 est l'hamiltonien du système 1 et H_2 du système 2

L'équation de Schrödinger du système est satisfaite pour une combinaison du produit des deux fonctions d'ondes moléculaires

$$\psi_1 = \phi_{1b}\varphi_{1b}\phi_{2a}\varphi_{2a}\dots(\text{molécule 1 excité}) \quad (2.11a)$$

$$\psi_2 = \phi_{1a}\varphi_{1a}\phi_{2b}\varphi_{2b}\dots(\text{molécule 2 excité}) \quad (2.11b)$$

Aussi longtemps que les molécules n'interagissent pas ψ_1 et ψ_2 resteront fonctions propres de l'hamiltonien total et

$$\langle \psi_1 | H_1 + H_2 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H_1 + H_2 | \psi_1 \rangle = 0 \quad (2.12)$$

Dans une telle situation Il n'y a pas de transfert de l'excitation d'une molécule à une autre

Dans le cas général La fonction d'onde pour le dimer (système composé de deux molécules) peut aussi s'écrire comme combinaison linéaire de ψ_1 et ψ_2

$$\begin{aligned} \psi &= C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \\ &= C_1\phi_{1b}\varphi_{1b}\phi_{2a}\varphi_{2a} + C_2\phi_{1a}\varphi_{1a}\phi_{2b}\varphi_{2b} \end{aligned} \quad (2.13)$$

avec $|C_1|^2 = |C_2|^2 = 1$

$|C_1|^2$ probabilité d'excitation de la molécule 1

$|C_2|^2$ probabilité d'excitation de la molécule 2

L'énergie d'excitation du système vient en dehors du système énergétique $E_a + E_b$, c'est à dire, si la molécule 1 est excitée donc $|C_1|^2 = 1$ et $|C_2|^2 = 0$

Maintenant supposons le système des deux molécules en interaction ,l'hamiltonien du système devient dans ce cas :

$$H = H_1 + H_2 + H' \quad (2.14)$$

où H' est l'hamiltonien d'interaction

A cause de cette perturbation, les états ψ_1 et ψ_2 ne sont plus stationnaires et ainsi l'énergie d'excitation se mouve entre les deux molécules et le système bascule entre l'état ψ_1 et l'état ψ_2 ; c'est le transfert résonnant d'énergie.

La théorie des perturbations dépendant du temps, utilisée pour le traitement de transfert d'énergie, suppose qu'on connaît l'état du système (*état1*) soit $C_1 = 1$ et $C_2 = 0$

les expressions résultants pour la transition vers l'état 2 négligent la possibilité d'un retour vers l'état 1. Sans aucune forme de relaxation qui mène le système total en dehors d'un transfert résonnant d'énergie, son état va osciller entre les deux états ψ_1 et ψ_2 suivant le système d'équations couplés

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_1 &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_1 | H' | \psi_2 \rangle \exp \left[\frac{i(E_1 - E_2)}{\hbar} t \right] C_2 - \frac{i}{\hbar} \langle \psi_1 | H' | \psi_1 \rangle \\ \frac{\partial}{\partial t} C_2 &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_2 | H' | \psi_1 \rangle \exp \left[\frac{i(E_2 - E_1)}{\hbar} t \right] C_1 - \frac{i}{\hbar} \langle \psi_2 | H' | \psi_2 \rangle \end{aligned} \quad (2.15a)$$

où E_1 et E_2 donnent les énergies du système non perturbé .

Si les éléments $\langle \psi_1 | H' | \psi_1 \rangle$ et $\langle \psi_2 | H' | \psi_2 \rangle$ sont nuls, l'évolution de C_1 dépend seulement de C_2 et vis versa par contre dans le cas contraire, on opère un changement de base en définissant des états d'énergie

$$H_{11} = \langle \psi_1 | H' + H_1 | \psi_1 \rangle = E_1 + \langle \psi_1 | H' | \psi_1 \rangle \quad (2.16a)$$

$$H_{22} = \langle \psi_2 | H' + H_2 | \psi_2 \rangle = E_2 + \langle \psi_2 | H' | \psi_2 \rangle \quad (2.16b)$$

et ainsi le système d'équations différentielles pour C_1 et C_2 deviendra :

$$\frac{\partial}{\partial t} C_1 = -\frac{i}{\hbar} H_{12} \exp \left[\frac{iE_{12}}{\hbar} t \right] C_2 \quad (2.17a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_2 = -\frac{i}{\hbar} H_{21} \exp \left[\frac{iE_{21}}{\hbar} t \right] C_1 \quad (2.17b)$$

où $H_{21} = \langle \psi_1 | H' | \psi_2 \rangle$ et $E_{21} = H_{22} - H_{11}$.

En supposant comme précédemment le système dans l'état 1 à $t = 0$ soit $C_1(0) = 1$ et $C_2(0) = 0$

les solutions du système sont

$$C_1 = \left[\cos \left(\frac{\Omega t}{\hbar} \right) - i \left(\frac{E_{12}}{2\Omega} \right) \sin \left(\frac{\Omega t}{\hbar} \right) \right] \exp \left[\frac{iE_{21}}{2\hbar} t \right] \quad (2.18a)$$

$$C_2 = - \left(\frac{H_{21}}{\Omega} \right) \sin \left(\frac{\Omega t}{\hbar} \right) \exp \left[-\frac{iE_{21}}{2\hbar} t \right] \quad (2.18b)$$

avec $\Omega = \frac{1}{2} [(E_{21})^2 + 4(H_{21})^2]^{\frac{1}{2}}$

Finalment on trouve que le système oscille entre les états 1 et 2 avec une fréquence de $\frac{2\pi\hbar}{2\Omega}$

Ces oscillations qui sont décrites par les équations précédentes se manifestent généralement pour des échelles de temps de l'ordre du picoseconde et cela pour plusieurs raisons . Premièrement ces équations sont relative à un système (donneur-accepteur) avec des énergies bien définie alors que dans la majorité des mesures expérimentales on enregistre le comportement moyen d'un grand nombre de molécules avec toute une gamme d'énergie propre et des valeurs H_{21} différentes . Dans un tel ensemble inhomogène de paires (donneur-accepteur) chacune d'elles suit dans ces transitions d'états les équations précédentes mais avec des fréquences différentes .

Les oscillations de l'ensemble du système sont dite cohérentes s'ils sont en phase et incohérentes ou stochastiques dans le cas des phases aléatoires.

Un second problème est que ces équations s'appliquent seulement pour un système isolé. Si le système transfère de l'énergie à l'environnement , alors ce système se relaxe vers un état d'équilibre dans lequel les probabilités relatives de se trouver dans des états donnés sont définies par la distribution de Boltzman ainsi ces équations ne prévoient aucun mécanisme de relaxation.

2.1.4 Matrice densité : déphasage et cohérence

Considérons maintenant un système individuel avec une fonction d'onde

$$\psi(t) = \mathbf{C}_1(t) \psi_1 \exp \left[-i \left(\frac{H_{11} t}{\hbar} + \zeta_1 \right) \right] + \mathbf{C}_2(t) \psi_2 \exp \left[-i \left(\frac{H_{22} t}{\hbar} + \zeta_2 \right) \right] \quad (2.19)$$

où ψ_1 et ψ_2 représentent les fonctions d'ondes spatiales de deux bases d'états avec des énergies H_{11}, H_{22} et ζ_n donne le décalage de phase qui dépend de l'instant de création de l'état. Soient $c_1(t)$ et $c_2(t)$ des constantes définies comme suit

$$c_n(t) = C_n(t) \exp \left[-i \left(\frac{H_{nn} t}{\hbar} + \zeta_n \right) \right] \quad (2.20)$$

et la fonction d'onde précédente prend alors la forme de :

$$\psi(t) = c_1(t) \psi_1 + c_2(t) \psi_2 \quad (2.21)$$

La valeur moyenne de toute grandeur dynamique, d'opérateur A , est donnée par

$$\langle A(t) \rangle = Tr(\rho A) \quad (2.22)$$

et les éléments de matrices par

$$\rho_{nm(t)} = c_n(t) c_m^*(t) \quad (2.23)$$

Avec une légère modification l'équation précédente est applicable pour un ensemble de systèmes individuels et la valeur moyenne pour un tel ensemble est :

$$\langle \overline{A(t)} \rangle = Tr(\overline{\rho A}) \quad (2.24)$$

où $\overline{\rho A}$ est la valeur moyenne sur tous l'ensemble des systèmes à l'instant t . Le passage de l'une des équations à l'autre obéit aux lois de distributivité

Dans les éléments digonaux de la matrice densité les facteurs dépendant du temps, $[\exp[-i\frac{H_{nn}t}{\hbar}]]$ disparaissent et toute leur dépendance du temps provient des coefficients $|\mathbf{C}_n(t)|^2$.

Par contre pour les éléments non diagonaux on remarque que généralement ils oscillent avec des fréquences croissantes avec la différence d'énergie entre les deux états

$$\rho_{nm(t)} = \mathbf{C}_n(t) \mathbf{C}_m^*(t) \exp \left(\frac{-iE_{nm}t}{\hbar} \right) \exp(-i\zeta_{nm}) \quad (2.25)$$

où $E_{nm} = E_n - E_m$, $\zeta_{nm} = \zeta_n - \zeta_m$ et $n \neq m$. Ces éléments non diagonaux dépendent aussi de toute interaction qui couple les deux états. Nous verrons dans la suite qu'en prenant la valeur moyenne de la matrice densité, l'amplitude des éléments non diagonaux donne des informations sur la cohérence de l'ensemble.

Comme illustration, nous considérons un ensemble de N molécules chacune d'elles admet un état fondamental (état 1) et un état excité (état 2) et supposons en plus que toutes les molécules sont à l'état (1).

Pour toute molécule (j), on a $C_1(j) = 1$ et $C_2(j) = 0$

Maintenant si on expose l'ensemble à une courte impulsion de lumière, la molécule k peut évoluer vers l'état 2 tel que $C_2(k) = 1$ et $C_1(k) = 0$ alors que la molécule j reste dans l'état 1

La valeur moyenne de $\rho_{22}(t)$ à l'instant t après l'excitation est donnée par :

$$\begin{aligned}\overline{\rho_{22}(t)} &= \mathbf{N}^{-1} \sum_{k=1}^N \mathbf{c}_{2(k)}(t) \mathbf{c}_{2(k)}^*(t) \\ &= |\overline{c_2}(t)|^2 = |\overline{C_2}(t)|^2\end{aligned}\quad (2.26)$$

qui est juste la probabilité moyenne de trouver la molécule dans l'état 2 à l'instant t
Pour la valeur moyenne de $\rho_{12}(t)$

$$\overline{\rho_{12}}(t) = \mathbf{N}^{-2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \mathbf{C}_{1(j)}(t) \mathbf{C}_{2(k)}^*(t) \exp\left(\frac{-iE_{1(j)2(k)}}{\hbar}\right) \quad (2.27)$$

où $E_{1(j)2(k)} = E_{1(j)} - E_{2(k)}$ est la différence d'énergie entre les molécules j et k avec j dans l'état 1 et k dans l'état 2. Dans le cas où cette différence d'énergie est différente d'une molécule à autre les fréquences d'oscillations dans l'équation précédente varieront et après un temps assez longt $\overline{\rho_{12}}(t)$ tend vers zéro . On voit bien que $\overline{\rho_{12}}$ reflète bien la cohérence de l'ensemble du système

Jusqu'à maintenant l'ensemble du système est considéré isolé de l'environnement ; dans le cas contraire on s'attend à ce que cette interaction contribue à faire tendre les éléments nondiagonaux vers zéro

Pour avoir l'évolution temporelle de la matrice densité de l'ensemble du système il suffit pour cela de prendre la moyenne sur l'ensemble des systèmes individuels de l'équation d'évolution d'un système individuel soit

$$\frac{\partial \overline{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\overline{\rho}, \widehat{H}] \quad (2.28)$$

C'est l'équation de Neuman déjà définie auparavant

Pour voir l'évolution de ces éléments nous prenons un exemple de système isolé avec trois états de base, on obtient après développement de l'équation sur ces trois états le système suivant :

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\rho_{12} H_{21} - \rho_{21} H_{12} + \rho_{13} H_{31} - \rho_{31} H_{13}) \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\rho_{21} H_{12} - \rho_{22} H_{22} + \rho_{23} H_{32} - \rho_{32} H_{23}) \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial \rho_{33}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\rho_{31} H_{13} - \rho_{13} H_{31} + \rho_{31} H_{23} - \rho_{23} H_{32}) \quad (2.31)$$

On remarque d'après ce système que tout changement de la population de l'un des états est égale à la somme opposé des changements de population des autres états du système , d'où

$$\frac{\partial \overline{\rho_{mm}}}{\partial t} = - \sum_{n \neq m} \frac{\partial \overline{\rho_{nn}}}{\partial t} \quad (2.32)$$

Ces équations montrent aussi que si l'ensemble commence à un instant donné de l'état 1 c'est à dire $\rho_{11}(0) = 1$ et tous les autres éléments sont nuls, la population ne peut pas

apparaître directement dans l'état 2 ou 3 (ρ_{22} et ρ_{33}) elle doit passer par construction d'un ou plusieurs éléments non-diagonaux comme ρ_{21} ou ρ_{12}

Le développement de l'équation précédente pour les éléments non-diagonaux montre aussi que si les éléments H_{12} , H_{13} , H_{23} sont nuls, l'évolution de $\rho_{nm(t), n \neq m}$ dépend uniquement de la différence d'énergie entre les états n et m et de l'élément non-diagonal lui-même. En d'autre terme, une fois que les éléments non-diagonaux s'annulent (perte de cohérence), ils le resteront si le système n'est pas perturbé par une perturbation externe.

Maintenant l'ensemble du système quantique décrit auparavant interagisse avec l'environnement. Le transfert d'énergie de ou vers l'environnement fait approcher l'ensemble vers un état d'équilibre. Pour décrire ce processus on doit utiliser l'équation de Liouville-Neuman avec une matrice densité faisant inclure les états de l'environnement et un hamiltonien contenant des termes pour chaque interaction.

Mais, vu le nombre considérable des molécules, cela est pratiquement impossible à résoudre. Une façon usuelle de faire est d'utiliser les éléments explicites de $\bar{\rho}$ et H pour un ensemble de systèmes quantiques individuels et d'introduire les interactions avec l'environnement d'une manière statistique.

Considérons les éléments diagonaux représentant les populations des états de base du système. Ces populations à l'état d'équilibre ($\bar{\rho}_{nn}^0$) dépendent des facteurs de Boltzmann de ces états

$$\bar{\rho}_{nn}^0 = Z^{-1} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) \quad (2.33)$$

où Z : fonction de partition

k_B : constante de Boltzmann

T : température absolue du système

La théorie cinétique classique suggère que $\bar{\rho}_{nn}$ évolue vers $\bar{\rho}_{nn}^0$ dépend des constantes d'interconversion entre l'état n et tout les autres états. Au premier ordre on peut écrire

$$\left(\frac{\partial \bar{\rho}_{mm}}{\partial t}\right)_{stochastique} = \sum_{n \neq m} (k_{nm} \bar{\rho}_{mm} - k_{mn} \bar{\rho}_{nn}) \quad (2.34)$$

k_{nm} et k_{mn} sont les constantes de conversion de l'état n vers l'état m et vis versa et l'indice stochastique indique que les relaxations dépendent des fluctuations aléatoires de l'environnement [9] et non des oscillations d'origine quantique décrite dans le paragraphe précédent.

Ainsi pour un système à deux états, toute variation de populations des deux états doit être égales et opposées c'est à dire $\bar{\rho}_{11} - \bar{\rho}_{11}^0$ et $\bar{\rho}_{22} - \bar{\rho}_{22}^0$ doivent converger vers zéro avec la même constante de temps T_1 (temps de relaxation)

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\rho}_{nm} - \bar{\rho}_{nm}^0]_{stochas} = -\frac{1}{T_1} [\bar{\rho}_{nm} - \bar{\rho}_{nm}^0] \quad (2.35)$$

et où $\frac{1}{T_1} = k_{12} + k_{21}$

En supposant maintenant que les états de base utilisés pour définir $\bar{\rho}$ sont stationnaires, les éléments non-diagonaux de $\bar{\rho}$ évoluent vers zéro et cela pour plusieurs raisons :

1— Les fluctuations stochastiques des éléments diagonaux causent une perte de la cohérence de l'ensemble du système quantique par modification des constantes $c_k(t)$ des systèmes individuels et aussi par décalage aléatoire des phases ζ_k . On trouve d'autre part aussi qu'une

relaxation de $\bar{\rho}_{11}$ et $\bar{\rho}_{22}$ avec une constante $\frac{1}{T_1}$ induit une atténuation vers zéro des éléments non-diagonaux avec un temps de relaxation $\frac{1}{2T_1}$

2- L'inhomogénéité dans les énergies des systèmes individuels cause aussi une perte de cohérence : la fréquence d'oscillation pour un élément non-diagonal ρ_{nm} d'un système individuel dépend de la différence d'énergie entre les états n et m comme on la vut et les oscillations de l'ensemble n'est plus en phase si cette différence E_{nm} varie d'un système à un autre. Ce mécanisme de perte de cohérence est appelé :déphasage pure. Pour un système à deux niveaux , ce déphasage est caractérisé par une constante de temps au premier ordre noté T_2^* . Les éléments non-diagonaux convergent ainsi avec une constante composée T_2 dépendant de T_2^* et de $2T_1$ tel que

$$\left(\frac{\partial \overline{\rho_{nm}}}{\partial t} \right)_{stochas} = -\frac{1}{T_2} \overline{\rho_{nm}} \quad (2.36)$$

avec $\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{2T_1}$, T_2 est aussi appelé temps de relaxation transverse en spectroscopie de résonance magnétique .

Chapitre 3

Theorie spectroscopique du SFG résolue en temps et ses applications

3.1 Historique et perspective

Depuis longtemps, le rêve des chimistes était d'observer l'ensemble des événements constituant une réaction pour en comprendre les mécanismes. c'est ainsi que passer de l'état initial vers l'état final d'un processus demande une intention particulière sur les étapes intermédiaires et observer l'état de transition dans de telle étude relève de l'infiniment petit dans le temps dont l'échelle caractéristique est représenté sur la figure 3.1.

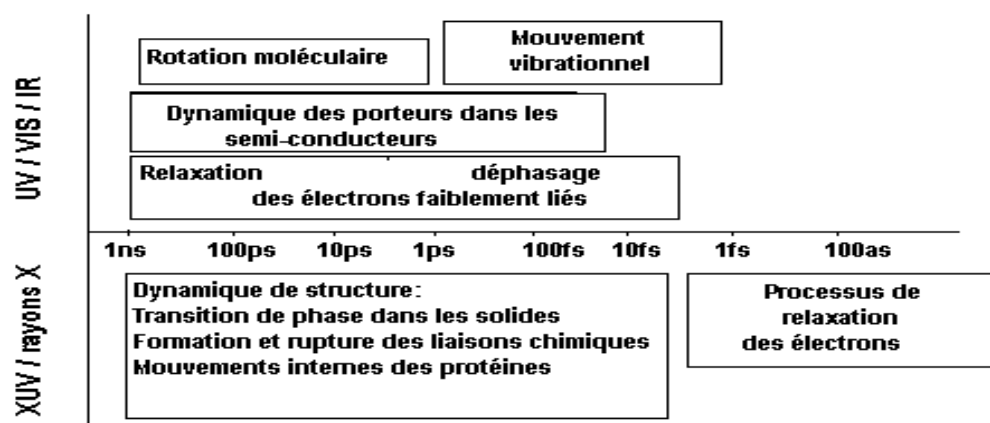


Fig.3.1-Echelle de temps caractéristique des processus atomiques et moléculaires

Une théorie sur le franchissement du stade transitoire est proposée en 1935 par Eyring [9] ou théorie de l'état transitoire qui considère que les réactions microscopiques sont constituées de molécules individuelles et pose l'hypothèse d'un franchissement rapide de l'ordre de la durée équivalente aux vibrations moléculaires, du stade transitoire des réactions.

Pour vérifier ces prédictions, de nombreuses expériences sont réalisées. Les premières utilisaient la technique de la photolyse éclair mise en place par Georges Porter[10] dans les années 50. Elle consiste à envoyer des éclairs de lumière brefs et intenses sur la structure moléculaire des produits pour obtenir par analyse spectroscopique des structures moléculaires des produits et sur la vitesse de la réaction qui s'est avérée de l'ordre du microseconde.

Actuellement les expériences de la spectroscopie ultrarapide sont réalisées par la technique laser pompe sonde. C'est ainsi que Porter reçu en 1967 le prix Nobel de chimie conjointement avec Norrish et Manfred Eigen sur l'étude des réactions ultrarapides en perturbant l'équilibre par des impulsions très courtes, l'étude de la dissociation de NaI à donner lieu à un prix Nobel attribué à Ahmed Zewail en 1999

Un des enjeux de la femtochimie est de trouver s'il existe un profil temporel de l'impulsion qui optimise une réaction chimique donnée.

L'étude dynamique des surfaces a souvent besoin d'une haute résolution temporelle et d'une spécificité moléculaire pour démêler les processus élémentaires et voir à quel stade les réactions moléculaires ont lieu et pouvoir ainsi les contrôler soit par exemple par orientation appropriée de ces molécules ou par influence sur les liaisons intermoléculaires par la présence de la surface des états électroniques

Dans ce but, ces dernières années ont vu une extension dans l'utilisation des lasers pulsés femtosecondes dans le domaine infrarouge et plus spécialement ceux d'une durée inférieure à 100 femtosecondes ($10^{-15}s$) parce qu'ils sont plus idéals pour suivre avec haute précision l'évolution en temps réel de la dynamique vibrationnelle.

3.2 Principe de la spectroscopie résolue en temps

Le principe et l'essence de toute spectroscopie résolue en temps et l'introduction d'une variable temps retard entre les impulsions [12],[13-23] :

Généralement, la première impulsion dite "pompe" interagit avec le système à $t = 0$ et le porte hors son état d'équilibre. Après un temps retard t_R et au cours de son retour vers son état précédente et d'autre état une autre impulsion (ou paire d'impulsions) dite impulsion "sonde" va sonder en interagissant instantanément avec l'état du système. En faisant varier ce temps de retard, une image spectroscopique en temps réel du processus en étude est obtenue comme l'illustre la figure 3.2

En général on dénombre trois types d'expériences de génération fréquence-somme résolue en temps

1-La plus élémentaire, est telle que les arrivées à la surface des impulsions de la paire ($IR - VIS$) qui génère l'onde *SFG* sont simplement et respectivement séparées dans le temps par un temps retard t_R . Cela veut aussi dire que dans une telle technique on a pas d'impulsion "pompe"

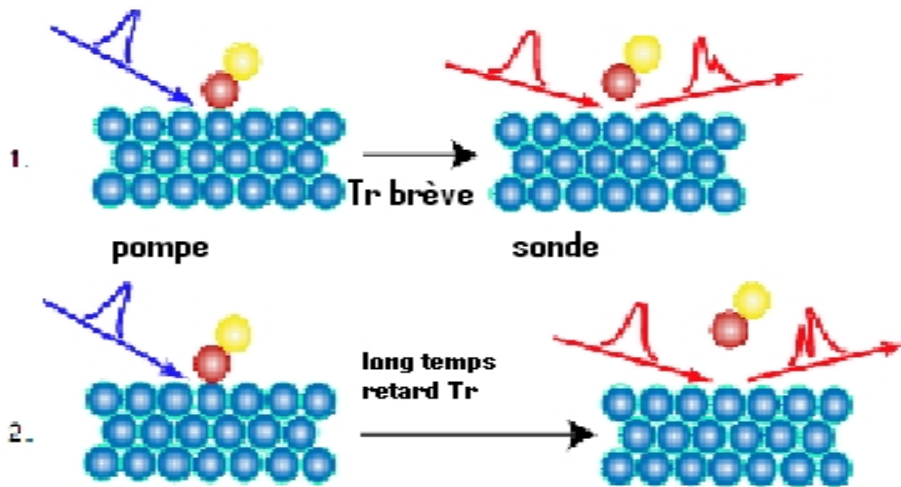


FIG. 3.1 – Spectroscopie de surface "pompe-sonde"

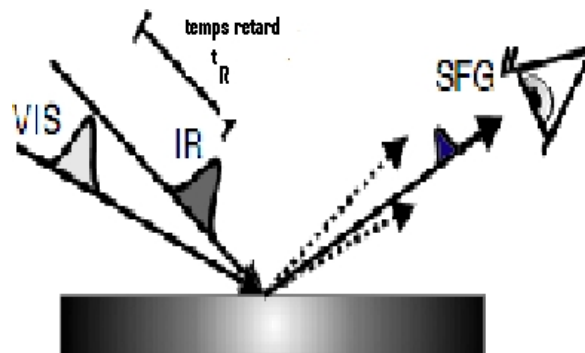


Fig.3.2-L'expérience du *SFG* où le faisceau *IR* est en avance de t_R par rapport au *VIS* : le *FID*

Avec cette technique, comme l'indique la figure 3.3, l'impulsion *IR* excite d'une manière résonnante et cohérente la polarisation vibrationnelle. Cette cohérence va s'atténuer suivant une forme en $\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$, où T_2 représente le temps de déphasage. Si la durée de l'impulsion incidente (T_{VIS}) sur la surface après un temps t_R inférieur ou comparable à T_2 cette impulsion va sonder le reste de la cohérence du système. Cette atténuation ou perte de la cohérence est appelée le **FID** (free induction decay) [24]. Il est évident que dans ce cas la résolution fréquentielle est perdue dans un tel type d'expérience.

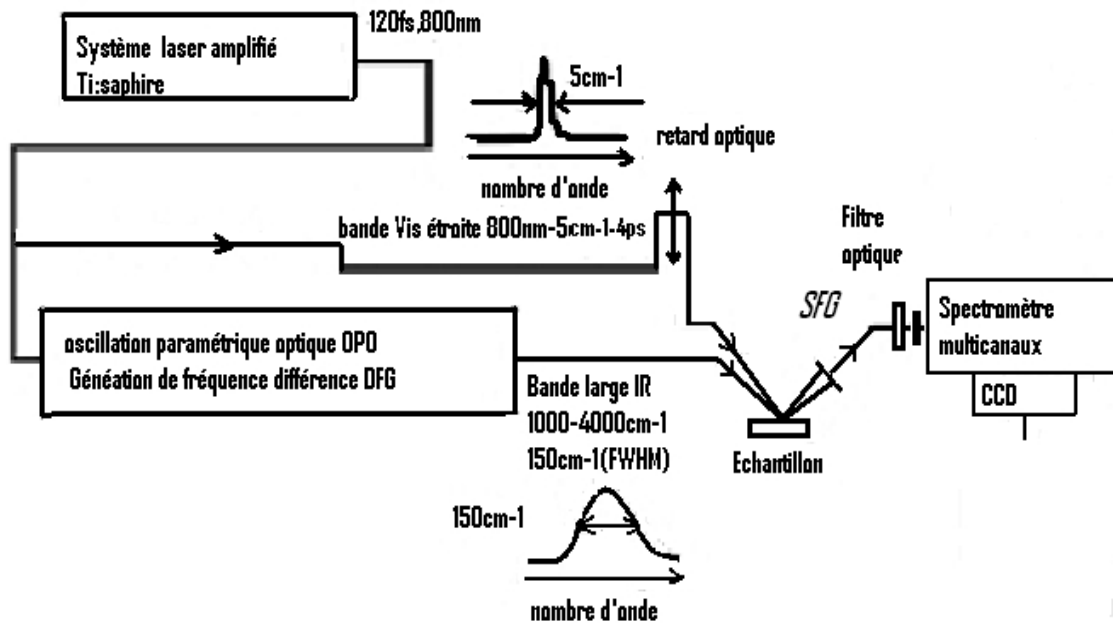


fig-3.3 sch ma simplifie de l'experiance de l'SFG r solue en temps

Une second classe de mesures de SFG résolue en temps peuvent être effectuées par l'introduction d'une troisième impulsion [25-31], soit une impulsion infrarouge intense qui va exciter les états vibrationnels de la couche d'adsorbat , ou bien une impulsion visible intense qui excitera la sous-couche au substrat voir figure 3.4

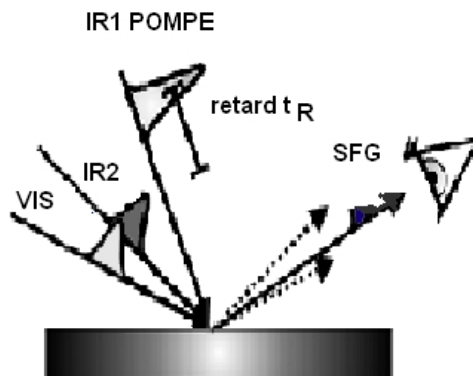


Fig 3.4-Saturation du niveau fondamental suivie apr s un temps t_R de deux faisceaux $IR2$ et VIS

Dans le cas d'une impulsion pompe IR_1 intense cette dernière est accordée à une fréquence de résonance vibrationnelle de l'adsorbat saturant ainsi la transition fondamentale $\nu = 0 \rightarrow 1$. Après un certain temps retard t_R , une paire d'impulsions de faible intensité pour ne pas perturber une deuxième fois le système va frapper la surface. L'intensité de l'onde SFG résultant va décroître comme fonction de la variable temps retard avec une constante de temps déterminée par le rétablissement de l'état fondamental. S'il n'y a pas d'état intermédiaire entre l'état excité et l'état fondamental cette constante de temps notée T_1 représentera le temps de relaxation de l'état excité

3.2.1 Théorie de SFG par la méthode de la matrice densité : approche générale

Le formalisme de la matrice densité discuté dans le chapitre 2 fournit une bonne et adéquate base théorique pour la description des différents types de mesures spectroscopiques résolues tant bien dans le domaine spectral que dans le domaine temporel

Les éléments diagonaux de la matrice densité dépendant du temps sont directement liés à la population des différents niveaux concernés, alors que les non-diagonaux sont reliés aux coherences entre ces niveaux. Ces derniers sont directement liés à la polarisation non-linéaire générant l'onde SFG.

Considérons un processus d'optique non linéaire dans lequel un système définit par des états vibrationnels fondamental $|a\rangle$ et excité $|b\rangle$ et d'un état électronique (virtuel) $|s\rangle$, interagit avec le champ électrique d'une onde électromagnétique infrarouge d'enveloppe $E_{IR}(t)$ et un champ visible d'enveloppe $E_{VIS}(t)$

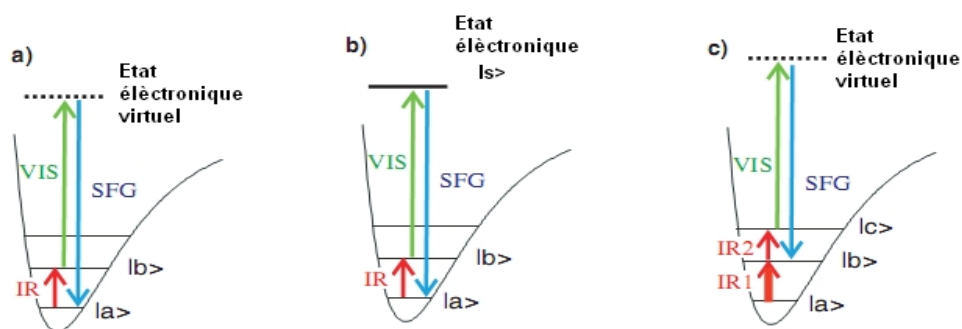


fig 3.5- Diagramme des niveaux d'énergie des différents types de spectroscopies SFG

l'opérateur hamiltonien total du système est donné par

$$H = H_0 + H' \quad (3.1)$$

où H_0 est l'hamiltonien du système sans interaction avec les champs électriques des champs électromagnétiques et il est caractérisé par le système d'équations aux valeurs propres suivant

$$H_0 |\alpha\rangle = \hbar\omega_\alpha |\alpha\rangle, \quad \alpha = a, b, s \quad (3.2)$$

Dans ce traitement on se place dans l'approximation dipolaire, qui néglige les effets des interactions magnétique et quadripolaire électrique. Dans cette approximation l'hamiltonien d'interaction avec les champs $E_{IR}(t)$ et $E_{VIS}(t)$ est exprimé par

$$H' = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (3.3)$$

avec

$$\mathbf{E}(t) = E_{IR}(t) e^{-i\omega_{IR}t} + E_{VIS}(t - t_R) e^{-i\omega_{VIS}t} + c.c \quad (c.c \text{ complexe conjugué}) \quad (3.4)$$

où $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ est l'opérateur moment dipolaire induit et $E_{IR/VIS}$ sont les enveloppes temporelles des impulsions infrarouge et visible et t_R le temps retard entre les deux impulsions, qui peut être nul dans le cas de SFG conventionnelle.

Nous savons que la polarisation dépendante du temps reflète toutes les propriétés optiques du système et qu'elle peut être calculée à tout ordre à partir de la matrice densité comme suit

$$P(t) = \langle \mu(t) \rangle = Tr \{ \hat{\boldsymbol{\mu}}(t) \hat{\rho}(t) \} \quad (3.5)$$

En adoptant la représentation d'interaction

$$\tilde{O} = e^{iH_0(t-t_0)} \hat{O} e^{-iH_0(t-t_0)} \quad (3.6)$$

l'équation d'évolution de l'opérateur densité dans cette nouvelle représentation prend une forme plus simple avec l'hamiltonien d'interaction en effet

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}}{dt} &= \frac{d}{dt} [e^{iH_0(t-t_0)} \hat{\rho} e^{-iH_0(t-t_0)}] \\ &= \frac{d(e^{iH_0(t-t_0)})}{dt} \hat{\rho} e^{-iH_0(t-t_0)} + e^{iH_0(t-t_0)} \frac{d\hat{\rho}}{dt} e^{-iH_0(t-t_0)} \\ &\quad + e^{iH_0(t-t_0)} \hat{\rho} \frac{d e^{-iH_0(t-t_0)}}{dt} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Après simplification et emploi de l'équation de Liouville

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -i [H'(t) + H_0, \hat{\rho}(t)] \quad (3.8)$$

on obtient l'équation d'évolution de la matrice densité dans la représentation d'interaction

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -i [H'(t), \tilde{\rho}(t)] \quad (3.9)$$

Cette équation , valable à tout instant $t > t_0$ (t_0 instant initial de la perturbation) peut être résolue pour donner

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0) - \mathbf{i} \int_{t_0}^t dt' \left[\tilde{H}'(t') , \tilde{\rho}(t') \right] \quad (3.10)$$

Cette matrice densité renferme tout les ordres du développement perturbatif et peut dans le cas général être développée comme suit

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}^{(0)}(t) + \tilde{\rho}^{(1)}(t) + \tilde{\rho}^{(2)}(t) \dots + \tilde{\rho}^{(n)}(t) \quad (3.11)$$

Généralement pour un système composé de trois états $|a\rangle$, $|b\rangle$ et $|s\rangle$, voir figure 3.5, la forme général de la matrice densité est donnée

$$\tilde{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{aa} & \tilde{\rho}_{ab} & \tilde{\rho}_{as} \\ \tilde{\rho}_{ba} & \tilde{\rho}_{bb} & \tilde{\rho}_{bs} \\ \tilde{\rho}_{sa} & \tilde{\rho}_{sb} & \tilde{\rho}_{cs} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

où $\tilde{\rho}_{ij}$ est la valeur moyenne de l'opérateur densité dans les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$

La polarisation induite dans le système qui la valeur moyenne sur l'ensemble des moments dipolaires induits est

$$P = \langle \mu \rangle = Tr(\mu \rho) \quad (3.13)$$

qui peut s'écrire dans la représentation d'interaction comme

$$\begin{aligned} Tr(\tilde{\mu} \tilde{\rho}(t)) &= (\tilde{\mu}\tilde{\rho})_{aa} + (\tilde{\mu}\tilde{\rho})_{bb} + (\tilde{\mu}\tilde{\rho})_{ss} \\ &= \tilde{\mu}_{ab}\tilde{\rho}_{ba} + \tilde{\mu}_{ba}\tilde{\rho}_{ab} + \sum_s \tilde{\mu}_{as}\tilde{\rho}_{sa} + \sum_s \tilde{\mu}_{bs}\tilde{\rho}_{sb} + \\ &\quad \sum_s \tilde{\mu}_{sa}\tilde{\rho}_{as} + \sum_s \tilde{\mu}_{sb}\tilde{\rho}_{bs} \\ &= \left\{ \tilde{\mu}(t)_{ba} \tilde{\rho}(t)_{ab} + \sum_s (\tilde{\mu}(t)_{as} \tilde{\rho}(t)_{sa} + \tilde{\mu}(t)_{sb} \tilde{\rho}(t)_{bs}) \right\} + c.c \end{aligned} \quad (3.14)$$

avec $c.c$ représente le complexe conjugué du terme qui le précède et \sum_s porte sur tout les états électroniques possibles

3.2.2 Polarisation induite et susceptibilité du second ordre

Pour des applications, l'équation précédente peut être résolue numériquement pour obtenir le spectre . Mais dans le cas de l'*SFG* au quel on s'intéresse , des solutions analytiques peuvent être obtenue pour la polarisation du second ordre en cherchant les éléments de la matrice densité au deuxième ordre perturbatif et cela par rapport au champ électrique exciteur $E(t)$.

$$\tilde{\rho}^{(0)}(t) = \tilde{\rho}(t_0) \quad (3.15)$$

$$\tilde{\rho}^{(1)}(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \left[\tilde{H}'(t'), \tilde{\rho}^{(0)}(t') \right] \quad (3.16)$$

$$\tilde{\rho}^{(2)}(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \left[\tilde{H}'(t'), \tilde{\rho}^{(1)}(t') \right] \quad (3.17)$$

En calculant maintenant la polarisation d'ordre deux on obtient $Tr \left(\tilde{\mu}(t) \tilde{\rho}^{(2)}(t) \right) =$

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{t}) = Tr \left(\tilde{\mu}(t) \tilde{\rho}^{(2)}(t) \right) = \left\{ \tilde{\mu}(t)_{ba} \tilde{\rho}^{(2)}(t)_{ab} + \sum_s \left(\tilde{\mu}(t)_{as} \tilde{\rho}^{(2)}(t)_{sa} + \tilde{\mu}(t)_{sb} \tilde{\rho}^{(2)}(t)_{bs} \right) \right\} + c.c \quad (3.18)$$

Après substitution on arrive à

$$P^{(2)}(t) = -i \left\{ \int_{-\infty}^t dt' \sum_s \left\{ \tilde{\mu}_{as}(t) \tilde{H}'_{sb}(t) e^{-(t-t')/T_2^{sa}} - \tilde{\mu}_{sb}(t) \tilde{H}'_{as}(t) e^{-(t-t')/T_2^{bs}} \right\} \tilde{\rho}_{ba}^{(1)}(t') \right. \\ \left. + \int_{-\infty}^t dt' \sum_s \left\{ \tilde{\mu}_{sb}(t) \tilde{H}'_{ba}(t) e^{-(t-t')/T_2^{bs}} - \tilde{\mu}_{ba}(t) \tilde{H}'_{sb}(t) e^{-(t-t')/T_2^{ba}} \right\} \tilde{\rho}_{as}^{(1)}(t') \right\} + c.c \quad (3.19)$$

où T_2^{ij} désigne le temps de déphasage dans la transition de l'état $|i\rangle$ vers l'état $|j\rangle$ et où les relaxations du système sont introduites comme on la fait remarquer dans le chapitre précédent d'une manière phénomologique ou statistique.

Jusqu'au deuxième ordre ses cohérences évoluent comme suit

$$\frac{d\tilde{\rho}_{ij}}{dt} = -\frac{\tilde{\rho}_{ij}}{T_2^{ij}} \iff \tilde{\rho}_{ij}(t) = \tilde{\rho}_{ij}(t') e^{-\frac{(t-t')}{T_2^{ij}}} \quad (3.20)$$

Le premier terme de l'équation (3.19) décrit un processus optique non linéaire dans le quel une polarisation vibrationnelle cohérente, introduite d'une manière résonnante par une impulsion courte est suivi d'une conversion : SFG ($IR - VIS$), alors que le deuxième terme décrit le processus inverse du premier soit une DFG : génération de la fréquence différence

En passant au domaine fréquentiel pour l'SFG on prend la transformée de Fourier du premier terme de (3.19) on trouve

$$P^{(2)}(\hbar\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} M(\hbar\omega) \mu_{ab} \rho_{aa}^{(0)} \int d\hbar\omega' \xi(\hbar\omega') \frac{1}{\hbar\omega' - \hbar\omega_0 + \frac{1}{T_2^{ba}}} \xi(\hbar\omega - \hbar\omega') \quad (3.21)$$

où

$$M(\hbar\omega) = \sum_s \left(\frac{\mu_{a s} \mu_{s b}}{\hbar\omega - \hbar\omega_{a s} + \frac{i}{T_2^s a}} - \frac{\mu_{s b} \mu_{a s}}{\hbar\omega - \hbar\omega_{s b} + \frac{i}{T_2^s b}} \right) \quad (3.22)$$

Ce dernier terme est proportionnel au moment dipolaire de transition de Raman pour un mode de vibration .

On définit ici

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{\alpha\beta} &= \hbar\omega_\alpha - \hbar\omega_\alpha \\ \text{et } \omega_0 &= \omega_b - \omega_a \quad (\text{fréquence vibrationnelle}) \end{aligned}$$

et $\xi(\hbar\omega)$ la transformée de Fourier de $E(t)$ précédemment défini et qui représente le champ électrique total . En faite l'équation (3.21) est la forme générale de la polarisation *SFG* qui est valable pour toute paire d'impulsion infrarouge et visible .

Dans le cas des champs monochromatiques , qui ne sont que des cas idéaux , l'équation (3.21) se réduit à la forme bien connue de la polarisation *SFG* vibrationnellement résonnant suivante

$$P^{(2)}(\hbar\omega_{som} = \hbar\omega_{IR} + \hbar\omega_{VIS}) = \chi^{(2)}(\hbar\omega_{som}) : E_{IR}(\hbar\omega_{IR}) E_{VIS}(\hbar\omega_{VIS}) \quad (3.23)$$

Une comparaison de cette expression avec le développement de la polarisation en somme d'une série de puissance de l'amplitude du champ électrique total de l'impulsion donnera la susceptibilité d'ordre deux de notre système

$$\chi^{(2)}(\hbar\omega_{som}) = \frac{1}{\sqrt{2}} M(\hbar\omega_{som}) \mu_{ab} \frac{1}{\hbar\omega_{IR} - \hbar\omega_0 + \frac{i}{T_2^{ba}}} \quad (3.24)$$

En général, le spectre *SFG* d'absorption vibrationnelle noté $I_{SFG}(\hbar\omega)$ peut être reproduit par une simple expression de la susceptibilité non linéaire du second ordre composé d'un terme non résonnant $\chi_{NR}^{(2)}$ relative au substrat et d'un terme résonnant $\chi_R^{(2)}(\hbar\omega_{som})$ associé au transition vibrationnelle

$$\begin{aligned} I_{SFG}(\hbar\omega) &\propto |\chi^{(2)}|^2; & \chi^{(2)} &= \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} \\ \chi_{NR}^{(2)} &= A_0 e^{i\phi}; & \chi_R^{(2)} &= \frac{A}{\hbar\omega_{IR} - \hbar\omega_0 + i\Gamma}; \end{aligned} \quad (3.25)$$

Où la résonance vibrationnelle est décrite par une fréquence de résonance $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_b - \hbar\omega_a$, une largeur spectral $2\Gamma = \frac{2}{T_2}$ et une amplitude constante A . A_0 est l'amplitude de la susceptibilité non résonnante et ϕ sa phase relativement à la résonance vibrationnelle

Il y a à noter aussi, la similitude dans la forme de la susceptibilité et la polarisabilité vibrationnelle de la spectroscopie d'absorption infrarouge conventionnelle et qui est donnée par

$$\alpha(\hbar\omega_{IR}) = |\mu_{ba}| \frac{1}{\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{IR} - \frac{i}{T_2}} \quad (3.26)$$

En calculant la partie imaginaire de $\alpha(\hbar\omega_{IR})$ on voit qu'elle donne le spectre d'absorption infrarouge qui est donnée par :

$$I(\omega_{IR}) \equiv \text{Im}[\alpha(\hbar\omega)] = \frac{\frac{1}{T_2}}{(\hbar\omega_{IR} - \hbar\omega_0)^2 + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2} \quad (3.27)$$

De ces remarques et de l'équation(3.24), il est clair que pour avoir une intensité SFG différente de zéro caractéristique du mode de vibration, ce dernier doit être active en Raman (moment de transition de Raman différent de zéro) et active en infrarouge. Ces deux remarques représentent les règles de sélection de la spectroscopie *SFG* vibrationnelle

Dans la suite du travail on va porter notre intention sur les investigations de la résolution en temps du *FID* des vibrations de surface, en présentant les résultats théoriques et expérimentaux

Nous commençons en premier lieu par l'analyse de la dépendance du signal *SFG* par rapport aux formes des enveloppes temporelles des impulsions infrarouge et visible qui le génèrent et la détermination du temps de déphasage T_2 .

En deuxième lieu, on donne une analyse des lignes spectrales en utilisant des mesures résolues en temps et de voir la puissance de ses résultats par rapport à la résolution fréquentielle dans la détermination du degré homogénéité pour les fréquences de vibration.

En troisième, on donnera l'influence de la durée de l'impulsion sur la génération fréquence-somme résolue en temps des vibrations de surface

3.3 SFG résolue en temps et FID-SFG

3.3.1 détails de l'expérience

Les expériences de l'*SFG* résolue en temps sont réalisées par un système de laser femtoseconde combiné à une chambre ultra-vide. Un amplificateur optique paramétrique (TOPAS) pompé par une puissance de 1-4 mJ à partir d'un système laser amplifié Ti:saphire (800nm,120fs,400Hz-1KHz de répétition) est utilisé pour générer des impulsions dans l'infrarouge proche dans un BBO,et par suite une longueur d'onde *IR* autour de $5\mu J$ et une largeur spectral de $150cm^{-1}$ (FWHM)est obtenue.

L'impulsion résiduel de $800nm$ après la génération paramétrique est spectralement rétrécie une impulsion de $(4cm^{-1}, 4ps)$.

Dans le domaine temporel du FID les impulsions visibles utilisées sont de l'ordre (120fs, 800nm).

Pour les expériences de l'*SFG* les impulsions *IR* et *VIS* sont focalisées vers la surface à étudiée sous un angle de 70° avec la normale et les énergies des impulsions sont généralement autour de $4\mu J$.

La fréquence centrale de *IR* est en résonance avec la vibration étudiée et l'impulsion *SFG* obtenu suite à cette expérience est détectée en utilisant un caméra CCD

3.3.2 Influence de la forme de l'enveloppe de l'impulsion

En introduisant un temps retard t_R respectivement entre l'impulsion infrarouge et l'impulsion visible et en le faisant varier à chaque expérience on peut enregistrer l'intensité *SFG* en fonction de ce temps de retard [32].

En prenant la transformée de Fourier inverse de la polarisation exprimée par l'équation (3.21) on trouve la polarisation *SFG* dépendante du temps retard suivante

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t, t_R) &= iM\mu_{ba}E_{VIS}(t - t_R) \int_{-\infty}^{-\infty} dt' E_{IR}(t') e^{-\left(i\hbar\omega_0 + \frac{1}{T_2}\right)(t-t')} \\ &= iM\mu_{ba}\rho_{ba}E_{VIS}(t - t_R) e^{-i\hbar\omega_{VIS}t} \end{aligned} \quad (3.28)$$

La dépendance en t_R de la polarisation *SFG* dans le domaine fréquentielle sera donné par

$$P^{(2)}(\hbar\omega_{sum}, t_R) = \chi^{(2)}(\hbar\omega_{sum}) : E_{IR}(\hbar\omega_{IR}) E_{VIS}(\hbar\omega_{VIS}, t_R) \quad (3.29)$$

où E_{IR} et E_{VIS} sont les amplitudes des champs infrarouge et visible respectivement retardées l'un par rapport à l'autre de t_R

D'après l'expression de cette polarisation on peut calculer directement le spectre *SFG* transitoire, *TR - SFG* comme suit

$$I_{SFG}(\hbar\omega_{sum}, t_R) = |P^{(2)}(\hbar\omega_{sum}, t_R)|^2 \quad (3.30)$$

Pour comprendre qualitativement comment les effets de cohérence optique se manifestent dans le spectre *SFG* résolue en temps nous considérons pour cela une impulsion Delta de Dirac pour l'infrarouge

$$E_{IR}(t) = E_{IR}\delta(t) \quad (3.31)$$

et E_{IR} est une constante. A partir de l'équation (3.29) on obtient

$$P^{(2)}(t, t_R) = iM\mu_{ba}E_{IR}e^{-\left(i\hbar\omega_0 + \frac{1}{T_2}\right)t} E_{VIS}(t - t_R) \theta(t) \quad (3.32)$$

avec $\theta(t)$ fonction saut de Heaviside. En calculant la transformée de Fourier de la composante de polarisation déterminée précédemment, on détermine la largeur du spectre *SFG*.

En remarque qu'en plus de l'atténuation de la cohérence vibrationnelle caractérisée par le temps de déphasage T_2 , s'ajoute la contribution du profil de l'enveloppe temporelle centrée en t_R de $E_{VIS}(t - t_R)$ comme illustré dans la figure 3.7

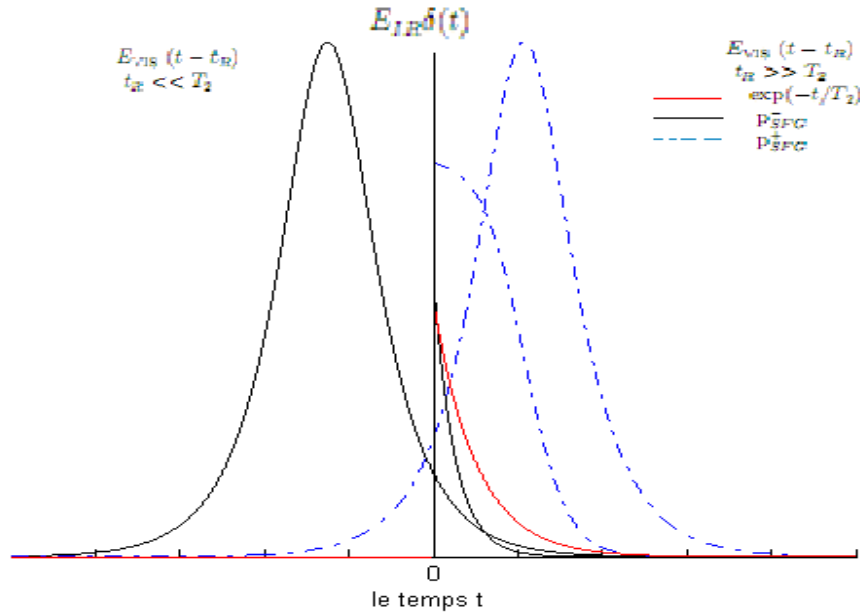


fig 3.7 Enveloppes temporelles des impulsions visible et l'atténuation de l'SFG induite par un impulsion infrarouge en Delta de Dirac . le trait rouge représente l'atténuation intrinsèque sans l'influence des enveloppes et les traits bleu et noir l'atténuation avec influence des enveloppes pour des t_R positif et négatif

On remarque d'un côté que le signal SFG pour des temps retard $t_R < 0$ est généré par la portion décroissante de l'enveloppe $E_{VIS}(t - t_R)$ à $t = 0$. Comme résultat de cette contribution on va avoir une croissance dans la constante $\frac{1}{T_2}$ de décroissance effective de l'amplitude de la polarisation $P^{(2)}(t, t_R)$ et cela engendrera un élargissement de la largeur spectrale que celle donnée par $\frac{1}{T_2}$.

Pour des $t_R > 0$, la polarisation SFG dans ce cas est créée par la portion croissante de l'enveloppe de $E_{VIS}(t - t_R)$ et la constante de temps effective du déphasage devient plus petite comparé à $\frac{1}{T_2}$ et cela donnera un rétrécissement de la largeur spectrale.

En conséquence dans la limite des durées des impulsions $T_{IR,VIS} \gg T_2$ la largeur spectrale du spectre SFG est donnée par la largeur intrinsèque de $\frac{1}{T_2}$. Dans ce cas on voit qu'on ne peut pas déterminer le temps de déphasage T_2 à partir de la pente de décroissance de l'intensité du SFG.

3.3.3 Atténuation libre de la SFG (FID-SFG)

Un autre type de SFG résolue en temps est le FID (free induction decay) et dont la largeur spectrale Γ est donné par

$$\Gamma = \frac{2}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_2^*} \quad (3.33)$$

où T_1 donne une mesure du temps nécessaire à un oscillateur de revenir à son état

fondamental et T_2^* donne le temps nécessaire aux oscillateurs de devenir mutuellement hors phase.

Il est possible d'obtenir le temps de déphasage total T_2 à partir de largeur spectrale avec des spectroscopies traditionnelles, mais avec des lasers de très courtes durées, il est devenu possible de l'obtenir directement et cela en collectant les spectres *SFG* pour des temps retards variables. L'impulsion infrarouge instaure une polarisation vibrationnelle dans le substrat et après un court temps de retard l'arrivée de l'onde visible va créer l'onde *SFG* et sonder ainsi le reste de cohérence à l'instant t .

L'intensité transitoire de l'*SFG* comme fonction de t_R est donnée par la moyenne dans le temps du carré du module de la polarisation du second ordre dépendant du temps $P^{(2)}(t, t_R)$, soit

$$S(t_R) = \int_{-\infty}^{+\infty} |P^{(2)}(t, t_R)|^2 dt \quad (3.34)$$

En remplaçant dans cette dernière le facteur intégrant par son expression et en prenant sa dérivée par rapport au temps, il vient

$$\begin{aligned} \frac{dS(t_R)}{dt} &= \int_{-\infty}^{+\infty} |E_{VIS}(t - t_R)|^2 E_{IR}(t) dt \times \int_{-\infty}^t (E_{IR}(t') e^{-i(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{IR} - T_2)(t-t')} dt' + cc) \\ &\quad - \frac{1}{2T_2} S(t_R). \end{aligned} \quad (3.35)$$

A travers cette expression on peut voir que pour un recouvrement des enveloppes des deux impulsions le premier intégral ne s'annule pas et cause ainsi un décalage du maximum de l'intensité $S(t_R)$ depuis $t_R = 0$ [34] et on remarque aussi que ce décalage ne dépend pas seulement de T_2 mais aussi de $T_{IR,VIS}$ comme on le verra dans la suite.

Pour des t_R assez grands où il n'existe pas de recouvrement, le premier intégral s'annule et l'intensité de l'*SFG* décroît d'une façon simple avec la constante de temps T_2 ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S(t_R) &= -\frac{1}{2T_2} S(t_R) \\ S(t_R) &\propto |M\mu_{ba}|^2 e^{-\frac{2t_R}{T_2}} \theta(t_R) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Cela montre clairement que T_2 peut être déterminée à partir de la pente du graphe à l'échelle logarithmique seulement quand les durées des impulsions sont suffisamment courtes par rapport à T_2 .

Dans une expérience de *SFG*, les durées des impulsions T_{IR} et T_{VIS} prises varieront respectivement entre $50 - 200 fs$ et $2 - 10 ps$. Les graphes des figures 3.8 (a) et 3.8 (b) montrent en comparaison avec les graphes expérimentaux figure 5-(a) et 5 (b), l'évolution de l'intensité transitoire $I_{SFG}(\hbar\omega_{sum}, t_R)$ du spectre $TR - SFG$ calculée en utilisant des enveloppes d'impulsions

$$E_{IR,VIS}(t) = E_{IR,VIS} \operatorname{sech} \left(\frac{t}{T_{IR,VIS}} \right) \quad (3.37)$$

L'évolution de cette intensité comme fonction de $\frac{t_R}{T_2}$ pour une constante de temps de déphasage $T_2 = 2ps$ et a- ($\frac{T_{IR}}{T_2} = 0.1$; $\frac{T_{VIS}}{T_2} = 1.0$) et b- ($\frac{T_{IR}}{T_2} = 3.0$; $\frac{T_{VIS}}{T_2} = 1.0$) montre clairement que quand T_{IR} et T_{VIS} sont respectivement inférieur et de même valeur que T_2 la largeur spectrale à mi-hauteur reste inchangée à $\frac{2}{T_2} = \frac{1}{ps}$

Le spectre lorentzien croît graduellement pour des valeurs négatives de t_R et après passage par un maximum pour $t_R > 0$ il décroît avec la décroissance du recouvrement entre les implusions au fur et à mesure que t_R augmente

Ces résultats montrent que T_2 peut être précisément déterminé à partir de la pente de décroissance du graphe de spectre $S(t_R)$ du $FID-SFG$ pour des valeurs de t_R suffisamment grande en utilisant des impulsions suffisamment courtes par rapport à T_2 .

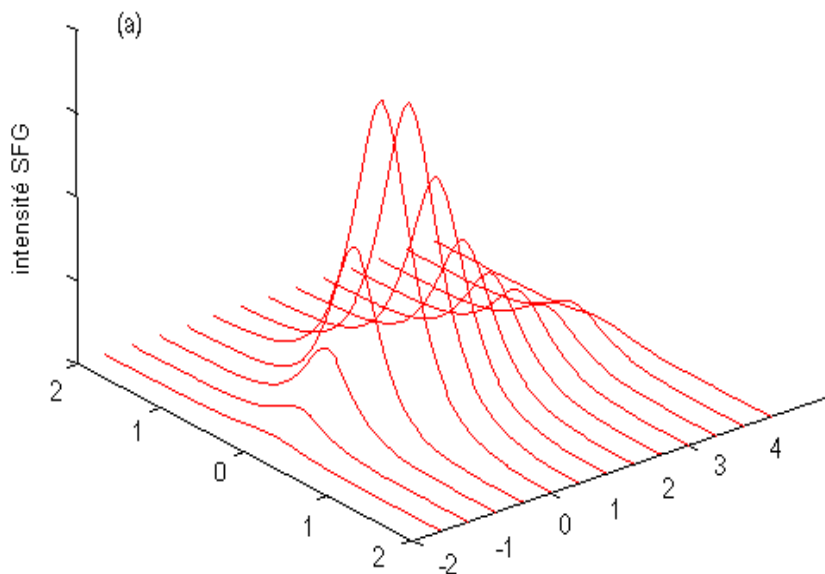


fig-3.8 (a) Spectre SFG r solue en temps pour $T_{VIS}/T_2 = 1.0$ et $T_{IR}/T_2 = 0.1$

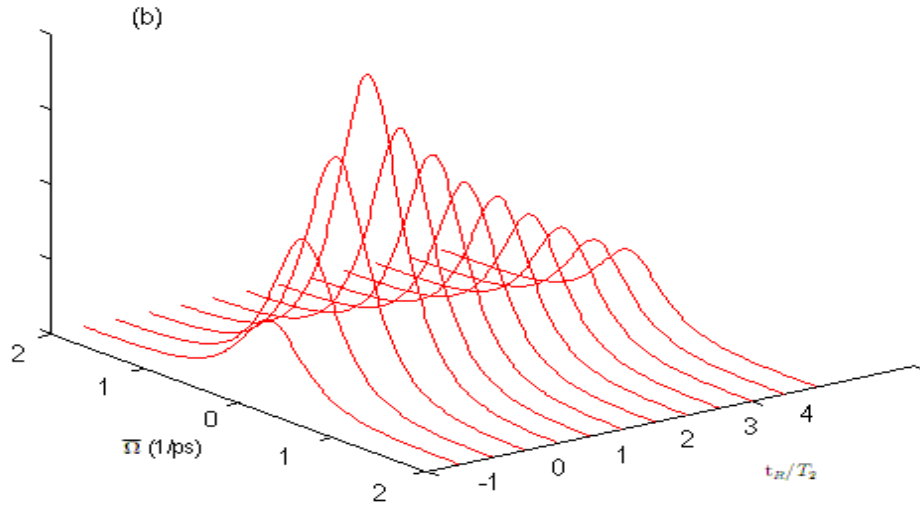


fig-3.8 (b) Spectre *SFG* r solue en temps pour $T_{VIS}/T_2 = 1.0$ et $T_{IR}/T_2 = 3.0$

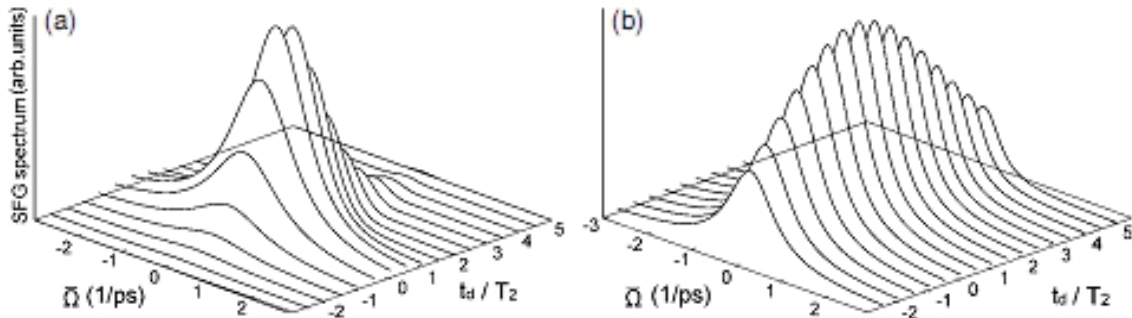


Figure 5. The time-resolved SFG spectrum as a function of the pump-probe delay time t_d at $T_{VIS}/T_2 = 1.0$ and $T_{IR}/T_2 = 0.1$ (a), 3.0 (b).

3.3.4 Analyse de la forme du spectre par les FID

Nous venons de voir que sous certaines conditions la constante de temps T_2 caractéristique du déphasage peut être déterminée soit directement par résolution en temps ou bien indirectement par l'inverse de la largeur spectrale du spectre *SFG*. De là ces deux techniques de sondage de l'atténuation dans le temps d'une polarisation de second ordre générée par une impulsion infrarouge ultracourte devraient être équivalentes.

Pour les mesures dans le domaine spectral l'impulsion visible employée est de longue durée et la largeur spectrale dans le cas d'une distribution homogène des fréquences est directement

liée au temps de déphasage de la vibration du mode en question par $\left(\Gamma = \frac{2}{T_2}\right)$. Par contre pour la résolution en temps l'impulsion visible doit être de courte durée (un spectre large) et l'évolution de la polarisation est suivie en temps réel par le *FID* . d'où les caractéristiques obtenues par les mesures dans le domaine temporel ne sont rien d'autre que les transformées de Fourier de celles dans le domaine fréquentielle

Mais quand la contribution de la partie non-résonnante du substrat est facilement séparable, on a remarqué que la résolution dans le temps est plus sensible à la forme du spectre du *SFG*

Les figures 3.9 et 3.10 illustrent bien ce qu'on vient de dire par des mesures sur l'homogénéité et inhomogénéité effectuées dans les deux domaines et cela pour les vibrations d'élongation des groupements *C – H* et *C – N* dans la molécule d'acétonitrile (CH_3CN) [33]

En premier lieu nous adopterons le modèle lorentzien qui suppose une homogénéité dans la distribution des fréquences des oscillateurs afin décrire les résultats dans les deux domaines.

Dans la figure 3.9 (b) , le graphe donne le spectre *SFG* dans la région d'élongation de la liaison *C – H* où le pic principal correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison *C – H* du CH_3 dans l'acétonitrile et cela à partir de l'interface acétonitrile/Au . Ce spectre peut très bien être reproduit par les équations (3.25 – 3.26) d'après le modèle de Lorentz de la partie résonnante . La partie non résonnante est extraite du spectre *SFG* sans l'acétonitrile (air/Au) , on obtient ainsi $\omega_0 = 2939cm^{-1}$ et $\Gamma = 8.0cm^{-1}$ et cela correspond à $T_2 = 0.66ps$

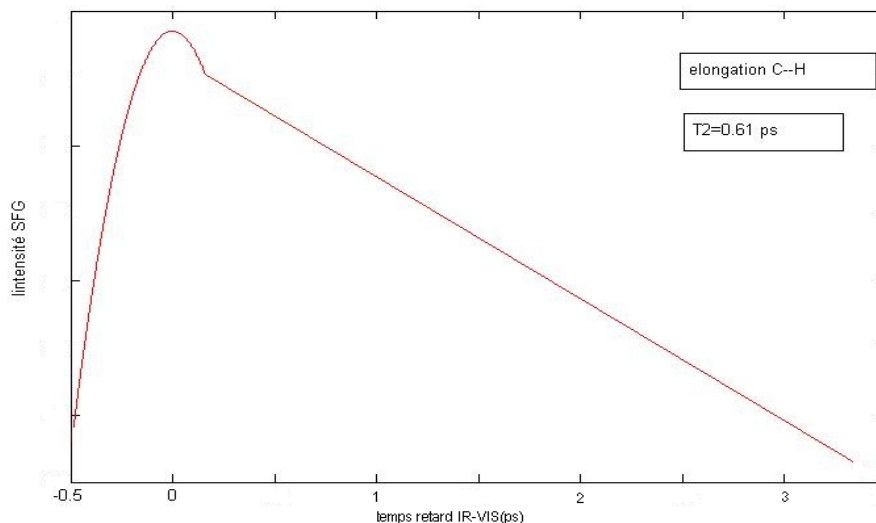
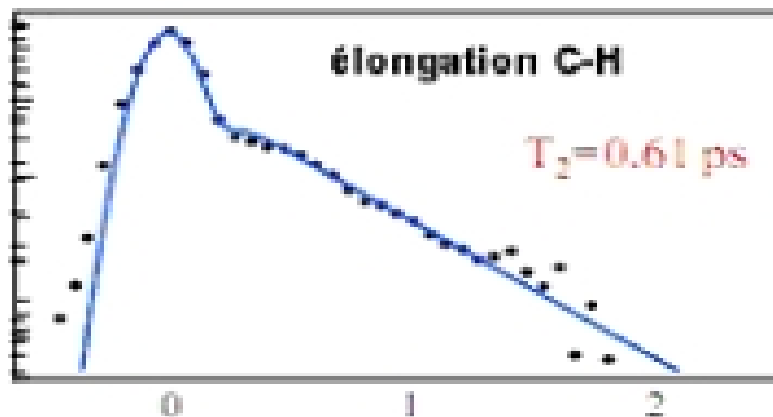
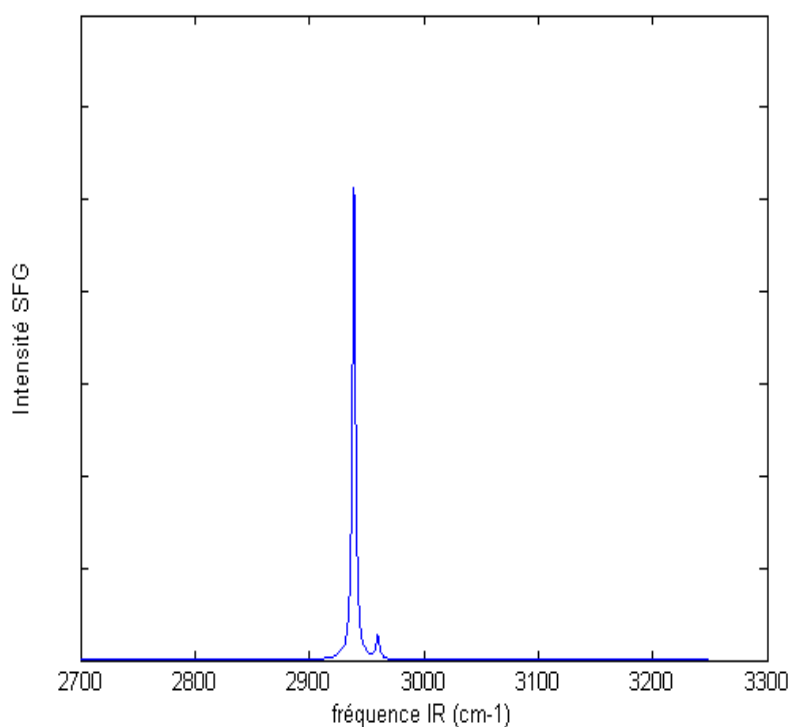


Fig.3.9 (a₁)-Intensité SFG résolue en temps des vibrations d'élongation de la liaison *C – H* dans l'acétonitrile

fig 3.9 (a₂)Fig.3.9 (b)-spectre *SFG* des vibrations d'elongation de la liaison *C - H* dans l'actonitrile

De l'autre côté le graphe de la figure 3.9 (a₁) donne les mesures du signal résonnant par le *FID* et montre une décroissance exponentielle de la pente de 3.2 THz ($= \frac{2}{T_2}$), soit un $T_2 = 0.61 \text{ ps}$ qui est en bon accord avec le domaine fréquentiel. Pour reproduire le *FID* de

cette expérience, on calcule l'intensité $S(t_R)$ à partir de la polarisation dépendante du temps comme on l'a vu précédemment mais en suivant une procédure décrite par Owrutski et ses coéquipiers [38]. et qui prend la polarisation sous la forme

$$P^{(2)}(t, t_R) = \bar{E}_{VIS}(t - t_R) \left\{ \alpha \int_{-\infty}^t \bar{E}_{IR}(t') \bar{\chi}_{RES}^{(2)}(t - t') dt' + \beta \bar{E}_{IR}(t) e^{i\phi} \right\} \times e^{i(\omega_{IR} + \omega_{VIS})t} + cc \quad (3.38)$$

où $\bar{\chi}_{RES}^{(2)}(t)$ représente l'enveloppe dépendante du temps de la réponse de l'adsorbat alors que le deuxième terme entre parenthèse représente la réponse instantanée non-résonnante de la surface Au à l'impulsion infrarouge et $\bar{E}_{IR}(t)$, $\bar{E}_{VIS}(t)$ donnent les enveloppes des impulsions IR et VIS.

En utilisant les équations 3.35 et 3.39 en prenant $\bar{\chi}_{RES}^{(2)}(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$, avec $T_2 = 0.61$ on a pu reproduire les résultats de l'expérience avec le FID comme illustré d'après nos travaux et cela en comparaison avec les résultats expérimentaux, figure 39 (a₂)

Par contre, un comportement contraire est observé pour la vibration d'élongation de la liaison C - N de l'acétonétrile sur Au. Comme le spectre du SFG et le FID donnent des mesures de la même polarisation on s'attend à ce que le FID soit décrit par la transformée de Fourier du domaine fréquentiel correspondant, En prenant $\bar{\chi}_{RES}^{(2)}(t)$ comme précédemment avec un $T_2 = 0.68ps$ extrait de la largeur spectrale on a remarqué qu'il ne décrit pas les résultats expérimentaux obtenus par le FID pour la vibration du C - N

Apparemment, l'emploi du modèle de Lorentz par l'équation (3.26) n'est pas une garantie du comportement homogène du déphasage d'où la suggestion d'une présence d'inhomogénéité partielle dans la quelle la fréquence de résonance n'est pas la même pour toute les particules mais varie d'un site à un autre.

D'après les travaux de Bain C D et Van Der Voor M [35 - 37] une telle distribution partiellement inhomogène des fréquences ω'_0 peut être caractérisée par une distribution Gaussienne $g(\omega'_0)$, centrée autour d'une fréquence ω_{inh} et pour une largeur $\Delta\omega$

$$g(\omega'_0) = \frac{2}{\Delta\omega\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\omega'_0 - \omega_{inh})^2}{(\Delta\omega)^2}\right) \quad (3.39)$$

La réponse résonnante dans le domaine temporel peut s'écrire

$$\begin{aligned} \chi_{RES}^{(2)}(t) &= \int_0^{\infty} d\omega'_0 g(\omega'_0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) e^{i(\omega'_0 + \omega_{VIS})t} + cc \\ &\equiv \bar{\chi}_{RES}^{(2)}(t) \cos(\omega_{inh} - \omega_{VIS})t \end{aligned} \quad (3.40)$$

qui est composée d'une enveloppe $\bar{\chi}_{RES}^{(2)}(t)$ et d'une oscillation de fréquence $\omega_{inh} - \omega_{VIS}$ Pour une valeur $\frac{\Delta\omega}{\omega_{inh}} \ll 1$ une expression approximative est donnée par

$$\bar{\chi}_{RES}^{(2)}(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-t^2 \left(\frac{\Delta\omega}{2}\right)^2\right) \quad (3.41)$$

Par application des équations 3.35 et 3.41 pour le calcul du *FID* d'un côté et l'équation 3.26 de l'autre côté en la combinant avec la transformée de Fourier de l'équation 3.41 pour reproduire le spectre et cela en utilisant un temps de déphasage $T_2 = 1.65\text{ps}$ et une distribution de fréquence de paramètres ($\omega_{inh} = 2250\text{cm}^{-1}$, $\Delta\omega = 2.8\text{cm}^{-1}$, $\Delta\omega T_2 = 0.6$) on trouve d'après nos travaux ,(figure 3.10 (a₁)) ,que le spectre *SFG* et le *FID* – *SFG* sont très bien reproduits par le même ensemble de paramètres et cela en comparaison avec les résultats expérimentaux représentés par le graphe de la figure 3.10-(a₁) .

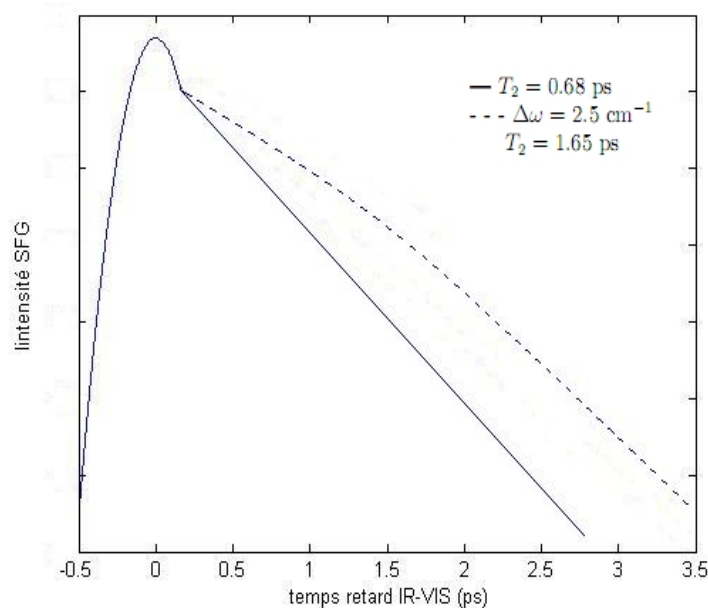


fig 3.10 (a₁) l'intensité *SFG* résolue en temps de la vibration d'elongation de la liaison *C – N* dans l'acetonitrile

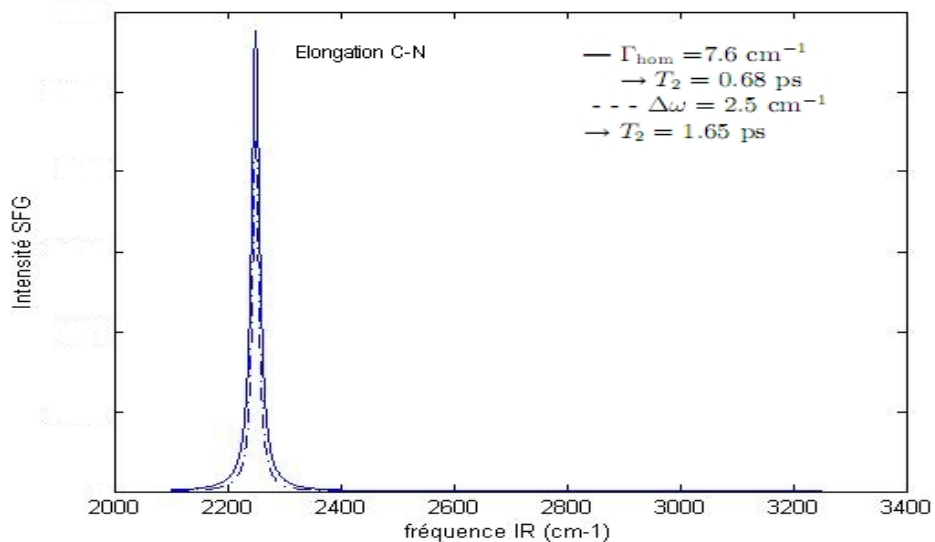


fig 3.10-(b) Spectre *SFG* de la vibration d'elongation de la liaison C – N dans l'ac tonitrile

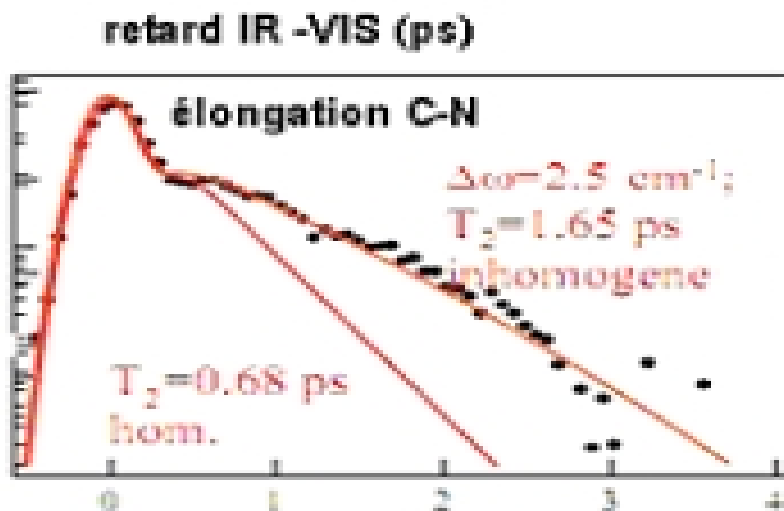


fig 3.10 (a₂)

En conclusion, on trouve que les deux techniques, aussi bien la résolution fréquentielle que la résolution temporelle avec le *FID* donnent une investigation de la polarisation macroscopique des surfaces et des interfaces . Mais il s'est trouvé que le domaine temporel est plus intrinsèquement sensible à la réponse moléculaire que le domaine fréquentiel.

3.4 Influence de la durée de l'impulsion sur le SFG résolue en temps des vibrations de surfaces

Quand la largeur finie des impulsions (pompe, sonde) sont négligeables, le premier type de *SFG* transitoire sonde le changement dans la différence de population induite par l'impulsion pompe et dont la pente est déterminée par la constante de temps de relaxation T_1

En effet quand les impulsions (pompe-sonde) se recouvrent dans le temps leurs interactions cohérentes se manifestent sur un intervalle étroit autour d'un pique centré en $t_R \simeq 0$

Le développement théorique de ces effets sur le *SFG* pour la mesure de T_1 pour les vibrations des adsorbats est présenté par Harris et Rothberg [38]. Ils montrèrent que ces effets cohérents dépendent du temps de déphasage T_2 et prédisent aussi que le pique devient de moins en moins prononcé quand les largeurs des impulsions (pompe-sonde) sont suffisamment étroites comparé avec T_2

En prenant de l'expression de la polarisation au second ordre (3.21)

$$P_A^{(2)}(\omega) = \int d\omega' \xi(\omega') \frac{1}{\omega' - \omega_{ba} + \frac{i}{T_2^{ba}}} \xi(\omega - \omega') \quad (3.42)$$

et une impulsion (pompe-sonde) de la forme

$$E(t) = E_{IR}(t)e^{-i\omega_{IR}t} + E_{VIS}(t - t_R)e^{-i\omega_{vis}t} + c.c \quad (3.43)$$

En substituant la transformée de Fourier de $E(t)$ dans l'expression (3.42) on obtient deux termes contenant $\xi_{IR}\xi_{VIS}$:

$$P_{1A}^{(2)}(\omega) = \int d\omega' \xi_{IR}(\omega' - \omega_{IR}) \frac{1}{\omega' - \omega_{ba} + \frac{i}{T_2^{ba}}} \xi_{VIS}(\omega - \omega' - \omega_{VIS}) e^{i(\omega - \omega')t_R} \quad (3.44)$$

$$P_{2A}^{(2)}(\omega) = \int d\omega' \xi_{VIS}(\omega' - \omega_{VIS}) \frac{1}{\omega' - \omega_{ba} + \frac{i}{T_2^{ba}}} \xi_{IR}(\omega - \omega' - \omega_{IR}) e^{i\omega' t_R} \quad (3.45)$$

Dans la limite d'une impulsion du type Delta de Dirac et dans les transformées de Fourier sont

$$\begin{aligned} \xi_{IR}(\omega) &= E_{IR} \\ \xi_{VIS}(\omega) &= E_{VIS} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Les expressions (3.45), (3.46) peuvent être simplifiées comme suit

$$P_{1A}^{(2)}(\omega) = E_{IR}E_{VIS}\theta(t_R) e^{i(\omega - \omega_{ba})t_R} e^{\frac{-t_R}{T_2^{ba}}} \quad (3.47)$$

$$P_{2A}^{(2)}(\omega) = E_{IR}E_{VIS}\theta(-t_R) e^{i\omega_{ba}t_R} e^{\frac{-t_R}{T_2^{ba}}} \quad (3.48)$$

D'où l'intensité du *SFG* transitoire $S(t_R)$ d'après (3.35)

$$S(t_R) \propto |M\mu_{ba}|^2 |E_{IR}E_{VIS}|^2 \left[e^{\frac{-2t_R}{T_2^{ba}}} \theta(t_R) + e^{\frac{2t_R}{T_2^{ba}}} \theta(-t_R) \right] \quad (3.49)$$

Dans ce cas, les deux impulsions infrarouge et visible sont indiscernables et le signal *SFG* devient symétrique par rapport au temps de retard t_R comme l'indique la figure 3.11

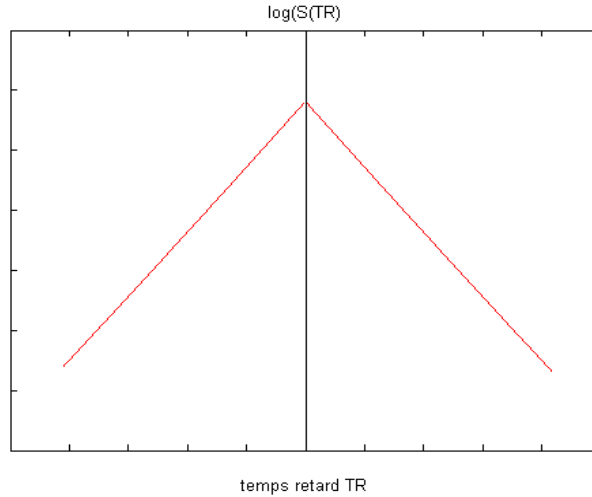


fig-3.11 Evolution de $\log S(t_R)$ en fonction du temps retard entre *IR* et *VIS*

Pour une analyse plus qualitative, considérons des formes lorentziennes pour les fonctions enveloppes des impulsions infrarouge et visible

$$\xi_{IR/VIS}(\omega) = E_{IR/VIS} \frac{(\pi T_{IR/VIS})^{-1}}{\omega^2 + T_{IR/VIS}^{-2}} \quad (3.50)$$

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-T_{IR/VIS}^{-1} |t|\right) \quad (3.51)$$

avec ces suppositions nous obtenons d'après les expressions (3.45), (3.46)

$$P_{1A}^{(2)}(\omega) = \frac{E_{IR}E_{VIS}}{\pi^2 T_{IR}T_{VIS}} \int d\omega' \frac{1}{(\omega' - \omega_{IR}) + T_{IR}^{-2}} \frac{1}{(\omega' - \omega_{ba} + iT_2^{ba-1})} \frac{e^{i(\omega - \omega')t_R}}{(\omega - \omega' - \omega_{VIS})^2 + T_{VIS}^{-2}} \quad (3.52)$$

$$P_{2A}^{(2)}(\omega) = \frac{E_{IR}E_{VIS}}{\pi^2 T_{IR}T_{VIS}} \int d\omega' \frac{1}{(\omega' - \omega_{VIS}) + T_{VIS}^{-2}} \frac{1}{(\omega' - \omega_{ba} + iT_2^{ba-1})} \frac{e^{i(\omega - \omega')t_R}}{(\omega - \omega' - \omega_{VIS})^2 + T_{IR}^{-2}} \quad (3.53)$$

De plus, nous supposons que la fréquence de l'impulsion de l'infrarouge ω_{IR} est toujours résonnante avec l'excitation vibrationnelle; on note d'après les équations (3.53) et (3.54) que $P_{1A}^{(2)}(\omega)$ donne un pique à

$\omega = \omega_{Som}$ ($= \omega_{VIS} + \omega_{IR}$) seulement quand la condition $|\omega_{VIS} - \omega_{IR}| \ll T_{IR}^{-1}$ et T_{VIS}^{-1} est satisfaite et ainsi $P_{1A}^{(2)}(\omega)$ sera comparable à $P_{2A}^{(2)}(\omega)$.

Pour les impulsions du type Delta de Dirac dans le domaine temporel on traite ces deux contributions d'une manière équivalente. Nous supposons implicitement que les deux impulsions ont des fréquences bien définies $\omega_{IR}, \omega_{VIS}$. Vu cette équivalence nous considérons que $P_{1A}^{(2)}(\omega)$

La polarisation de la composante de Fourier $P_{1A}^{(2)}(\omega)$ est évaluée d'après l'équation (3.53) et donne

$$P(\omega) = \left[\alpha_{IR}(\omega) e^{-T_{IR}^{-1}|t_R|} + \alpha_{VIS}(\omega) e^{-T_{VIS}^{-1}|t_R|} + \alpha_{ba}(\omega) e^{-T_2^{ba-1}t_R\theta(t_R)} \right] E_{IR}E_{VIS} \quad (3.54)$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha_{IR}(\omega) &= \frac{1}{\omega - \omega_{IR} - \frac{i}{T_2}} \\ \alpha_{VIS}(\omega) &= \frac{1}{\omega - \omega_{VIS} - \frac{i}{T_2}} \\ \alpha_{ba}(\omega) &= \frac{1}{\omega - \omega_{ba} - \frac{i}{T_2}} \end{aligned} \quad (3.55)$$

Nous supposons que le temps de déphasage de l'état vibrationnel excité T_2^{ab} est beaucoup plus long que la largeur temporelle des impulsions T_{IR} et T_{VIS} utilisées

En général le premier et le deuxième terme de la polarisation dans l'équation (3.55) dépendent des formes des enveloppes des impulsions pompe et sonde. Il est important aussi de remarquer que le troisième terme est indépendant de la fonction enveloppe des impulsions et la perte exponentielle de l'intensité de l'SFG pour des $T_R > 0$ est due à l'interaction de l'impulsion sonde avec le reste des cohérences.

D'un autre côté pour des $T_R < 0$, on remarque une évolution exponentielle avec une constante de temps $T_{IR/VIS}$.

En reprenant l'équation (3.36) on peut calculer le décalage du pique de la l'intensité $S(T_R)$ du SFG au voisinage de $T_R = 0$

En supposant pour simplifier que l'impulsion infrarouge est résonnante avec l'excitation vibrationnelle et l'impulsion sonde visible est une Delta impulsion. En remplaçant dans l'équation (3.36) $\frac{dS(t_R)}{dt_R} = 0$ on tire le décalage t_0 tel que

$$t_0 = \frac{1}{T_2^{ba-1} - T_{IR}^{-1}} \ln \frac{T_2^{ba-1}}{T_2^{ba-1} + T_{IR}^{-1}} \quad (3.56)$$

On remarque dans ce cas simple que le décalage du pique de $S(T_R)$ dépend du temps de déphasage et de la largeur de l'impulsion

3.5 Exemple d'application :

3.5.1 Mouvement d'orientation de l'axe de vibration de $-C=O$ dans des molécules adsorbées à l'interface Air/eau avec la spectroscopie de génération fréquence résolue en temps

Cette méthode est utilisée pour la mesure des changements dépendant du temps de l'angle polaire de vibration du groupe carbonyle d'une molécule adsorbée par rapport à la normale à l'interface, l'exemple pris dans notre cas est le coumarin C314 sur une surface Air/eau. Le temps de relaxation de l'orientation est de l'ordre de $220 \pm 20 ps$ plus rapide que le temps de relaxation d'orientation de l'axe du dipole permanent du C314 sur la même interface comme l'indique la figure 3.13

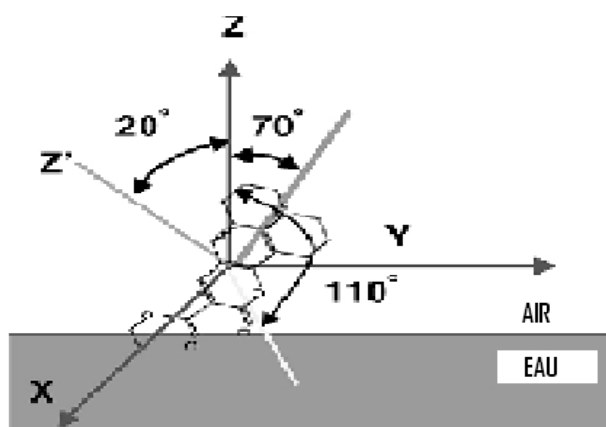


Fig 3.13-Orientation absolue du coumarin C314 à l'interface. L'angle entre la normale au plan moléculaire et la normale à la surface est 20° . La direction du dipole électrique avec la normale à la surface est 70° et de 110° avec la normale à la surface pour le groupe carbonyle.

Dans cette expérience une impulsion accordable entre 3 et $8.5 \mu m$ d'une largeur spectrale de $150 cm^{-1}$ et une impulsion visible femtoseconde de $423 nm$ sont employées. Le faisceau IR d'une énergie de $1.5 \mu J$ par pulse à $5.7 \mu m$ est focalisé sur l'échantillon par des lentilles BaF_2 avec un angle de 67° relativement à la normale de l'interface. D'autre part une impulsion picoseconde de $400 nm$ est focalisée sous un angle de 76° à la normale. L'impulsion pompe de $423 nm$ dans la polarisation circulaire est contrôlée par une lame quart d'onde, quant à elle est normalement incidente.

3.5.2 Résultats et discussions :

Comme on l'a vu auparavant , l'intensité de la génération fréquence somme est proportionnelle aux éléments du tenseur de la susceptibilité électrique et cela en une somme de deux parties ;résonnante $\chi_R^{(2)}$ et non-résonnante $\chi_{NR}^{(2)}$ telle que

$$I^{SFG}(\omega) \propto \left| \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \chi_R^{(2)}(\omega, q) \right|^2 \quad (3.57)$$

avec

$$\chi_R^{(2)}(\omega, q) \propto \frac{A_q}{\omega_{IR} + \omega_q + i\Gamma_q} \quad (3.58)$$

où A_q est le produit des éléments de matrice du moment dipolaire Raman et infrarouge du mode de vibration q et Γ_q la largeur spectrale de l'état vibrationnel du mode q

Les deux combinaisons de polarisations mesurées dans chaque expérience sont *SSP* et *PPP*.

On obtient pour *SSP* deux pics : un principal à 1738cm^{-1} et un second plus faible à 1680cm^{-1} , et pour le *PPP* un pic à 1738cm^{-1} [39].

Comme le groupe carbonyle dans le coumarin C314 est de symétrie $C_{\infty v}$, les seuls éléments du tenseur de l'hyperpolarisabilité non-nuls sont α_{zzz}^{SF} et $\alpha_{xxz}^{SF} = \alpha_{yyz}^{SF}$ où z est parallèle à l'axe de la liaison et x, y lui sont perpendiculaire . et pour les 27 éléments du tenseur de susceptibilité macroscopique seuls 7 sont non-nuls $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$, $\chi_{zzx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$, $\chi_{zzx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$ et $\chi_{zzz}^{(2)}$.Les intensités I_{SSP}^{SFG} et I_{PPP}^{SFG} peuvent être obtenues à travers les susceptibilités sus-citées .

En effet l'impulsion pompe génère un état de non-équilibre dans la distribution des orientations aussi bien pour les molécules à l'état fondamental non touchées par l'impulsion que pour les molécules excitées . Le signal *SFG* est sensible aux mouvement de changement d'orientation qui mène l'orientation des molécules vers leur état d'équilibre .

Dépendant de la polarisation de l'impulsion pompe , le changement d'intensité du *SFG* avec le temps peut dépendre aussi bien de la dynamique de rotation dans le plan d'interface que celle hors plan et pour séparer la contribution de l'une de l'autre , on applique une impulsion pompe polarisée circulairement avec une incidence normale au plan d'interface . Les molécules C314, initialement à l'état fondamental, sont isotropiquement distribuées . L'égalité de l'intensité le long des directions contenues dans le plan d'interface donne une nouvelle distribution aussi isotropique de l'ensemble des molécules excitées et fondamentales . Donc la cinétique observée à travers le signal du *SFG* est due seulement au mouvement hors plan des molécules et l'absorption est favorisée pour les molécules ayant un moment dipolaire $\vec{\mu}$ avec une valeur importante de leur angle θ . Avant l'excitation , l'élément de la susceptibilité de l'état d'équilibre fondamental $\chi_{xxz}^{(2)}(\acute{e}q)$ peut s'exprimer comme suit

$$\chi_{f,xxz}^{(2)}(\acute{e}q) = N_f(t < 0) \int [\alpha_{f,zzz}^{SF} l_{Xz}^2 l_{Zz} + \alpha_{f,xxz}^{SF} l_{Xx}^2 l_{Zz} + \alpha_{f,yyz}^{SF} l_{Xy}^2 l_{Zz}] \rho_f(\Omega_0, t < 0) d\Omega_0 \quad (3.59)$$

En intégrant sur toutes les valeurs des angles d'Euler on obtient une équation qui dépend de l'angle θ_0

$$\chi_{f,xxz}^{(2)}(\dot{e}q) = N_f(t < 0) \alpha_{f,zzz}^{SF} \int_0^\pi d\theta_0 \rho_f(\theta_0, t < 0) [\cos \theta_0 - \cos^3 \theta_0 + r (\cos \theta_0 + \cos^3 \theta_0)] \quad (3.60)$$

où $N_f(t < 0)$ est la densité de molécules à l'état fondamental à l'interface avant l'excitation et $\rho_f(\Omega_0, t < 0)$ la probabilité de distribution des orientations des molécules fondamentales avant l'excitation, l_{Zz}, l_{Xx}, l_{Xy} sont les cosinus directeurs des axes moléculaires du groupe carbonyle avec les axes du laboratoire, $\alpha_{xxz}^{(2)SF} = \alpha_{yyz}^{(2)SF}$ par symétrie et

$$r = \frac{\alpha_{xxz}^{(2)SF}}{\alpha_{zzz}^{(2)SF}} = \frac{\alpha_{xx}^{Raman} \mu_z}{\alpha_{zz}^{Raman} \mu_z} = \frac{\alpha_{xx}^{Raman}}{\alpha_{zz}^{Raman}} \quad (3.61)$$

est le rapport des éléments de la polarisabilité de Raman perpendiculaire (x, y) et parallèle (z) à la direction de liaison C=O, μ_z élément de matrice de la transition vibrationnelle de l'infrarouge et d'autres constantes sont posées égales à l'unité

Après l'excitation, la susceptibilité totale s'écrit

$$\chi_{Total,xxz}^{(2)}(t) = \chi_{f,xxz}^{(2)}(t) + \chi_{e,xxz}^{(2)}(t) \quad (3.62)$$

où les indices f et e représentent respectivement l'état fondamental et l'état excité

La contribution dépendant du temps de l'état fondamental provient des molécules qui ne sont excitées et qui achèvent leur réorientation vers une distribution d'équilibre $\rho_f(\Omega_0, t < 0)$

similairement, les molécules excitées se réorientent vers une distribution d'état d'équilibre excité et la densité des molécules à l'état fondamental ayant une orientation Ω à t après l'impulsion est donnée par

$$N_f(\Omega, t) = N_f(t) \rho_f(\Omega, t) \quad (3.63)$$

où $\rho_f(\Omega, t)$ est la probabilité pour que la molécule à l'état fondamentale ait une orientation Ω à t . Ainsi la susceptibilité de l'état fondamentale peut s'écrire.

$$\chi_{f,xxz}^{(2)}(t) = N_f(t) \int_{\Omega} [\alpha_{f,zzz}^{SF} l_{Xz}^2 l_{Zz} + \alpha_{f,xxz}^{SF} l_{Xx}^2 l_{Zz} + \alpha_{f,yyz}^{SF} l_{Xy}^2 l_{Zz}] \rho_f(\Omega, t) d\Omega \quad (3.64)$$

et une intégration sur les angles d'Euler donne une expression dépendant de θ seulement

$$\chi_{f,xxz}^{(2)}(t) = N_f(t) \alpha_{f,zzz}^{SF} \int_0^\pi d\theta \rho_f(\theta, t) [\cos \theta - \cos^3 \theta + r (\cos \theta + \cos^3 \theta)] \quad (3.65)$$

L'élément de la susceptibilité de l'état excité à t est similaire à l'équation précédente où N_e est la population de l'état excité, $\alpha_{e,zzz}^{SF}, \alpha_{e,xxz}^{SF}, \alpha_{e,yyz}^{SF}$; les éléments de l'hyperpolarisabilité des molécules d'état excité, et $\rho_f(\Omega, t)$ est la fonction de probabilité d'orientation des molécules excitées.

la dynamique de relaxation de l'orientation hors plan pour les expériences *SFG* aboutit à une constante de temps $T_1 = 220 \pm 20ps$ et obtenu en fitant les valeurs expérimentales obtenues avec une fonction exponentielle.

3.6 Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons exposé en détail l'outil théorique et les moyens techniques nécessaires à l'étude d'une nouvelle spectroscopie optique dite non linéaire et qui s'est révélée plus performante dans certains cas que la spectroscopie conventionnelle. Grace à la spectroscopie de génération fréquence-somme, l'étude des surfaces et des interfaces est devenu accessible et la détermination de certaines grandeurs optiques est plus précise.

Le but principal du présent mémoire était de présenter une étude sur une nouvelle technique d'optique non-linéaire de génération fréquence somme pour sonder en temps réel l'évolution dynamique des molécules adsorbées qui, vu leurs propriétés structurales se prêtent bien à de telles investigations

Cette technique de résolution temporelle permet, entre autres, de déterminer avec une précision inégalée la constante du temps de déphasage et de relaxation des système moléculaires adsorbées sur des surfaces.

En premier lieu on a donné un traitement semi-classique du phénomène non-linéaire avec une description moléculaire basée sur le formalisme de la matrice densité et l'approximation de Born-Oppenheimer

Par la suite, après le calcul de la polarisation du second ordre et la détermination de la susceptibilité (grandeur caractéristique de la réponse optique d'un système à une perturbation externe) et la présentation des deux images de cette réponse (résolution fréquentielle et résolution en temporelle), on a relié ces deux dernières par le biais des transformations de Fourier pour s'assurer de la fidélité du passage d'un schéma à un autre.

En dernier lieu, on a remarquer une forte sensibilité intrinsèque et une dépendance de l'intensité du signal *SFG* par rapport à la forme des enveloppes des impulsions et des paramètres qui les caractérisent

D'un autre côté on a trouvé aussi que les mesures dans le domaine temporel par le *FID - SFG* sont plus sensibles à la forme de la ligne spectrale du *SFG* et cela a permis d'évaluer le degré d'inhomogénéité dans la distribution des fréquences de résonances des molécules adsorbées.

Dans le domaine des temps de retard supérieur au picoseconde le *FID* est gouverné par la décroissance dans le temps de la polarisation résonnante, alors que dans le domaine fréquentiel le spectre *SFG* ne donne pas une image claire de cette polarisation et cela à cause des interférences des réponses non résonnantes provenant de la surface métallique.

Probablement, la spectroscopie *SFG* résolue en temps trouvera un nombre croissant d'applications dans des champs variés.

3.7 Summary :

In this work , we exhibit in détail the theoretical tool and the technical means necessary for the study of a new so-called sum frequency generation of the non linear optical spectroscopy wich was more efficient than conventional spectroscopy and with it the study of surfaces and interfaces became available.

The main purpose of this memory was to present a study of a new technique for non linear optical sum frequency generation to probe in reel time the dynamic evolution of molecules adsorbed on surfaces wich given their structural properties are well suited to such investigations .

This technique allows, among others, to determine with unprecedented accuracy the time constants of dephasing and relaxation of molecular systems adsorbed on surfaces.

First, we gave a semi-classical traitement of non linear phenomenon with a description based on the density matrix formalism and the Born-Oppenheimer approximation.

Subsequently, after calculation of the polarization of the second order and the determination of the corresponding susceptibility (physical quantity characteristic of the optical system response to external perturbation) and the presentation of two images of resolution (time and frequency-resolved SFG) , we linked the latter two through the Fourier transform and its inverse to ensure the fidelity of the passage from the scheme to another.

On the other hand, we noticed a high intrinsic sensitivity measures and dependencies of the SFG signal intensity with respect to the shapes of enveloppes and more special times delays between the pump and probe pulse.

Finally, we also found that the measures in the time domain (FID-SFG) are very sensitive to the shape of the spectral line of SFG and it allows the evaluation of the degree of inhomogeneity in the distribution of resonance frequencies of adsorbed molecules.

In the field of time delays greater than the picosecond, the FID is governed by the decay in the time of the resonant polarization , while in the frequency domain, the SFG spectrum doesn't give a clear picture of polarisation and that due to interferences resulting from the non-resonant response fromm the interface.

Probabely,the time -resolved spectroscopy will find a growing number of applications in various fields.

3.8 Annexe

Programmes de simulation relatifs aux différents représentations données ci-dessus

programme 1

```
représentation de l'influence de l'enveloppe sur l'atténuation de la polarisation
%en fonction du temps retard Tr
clear all
close all
t=-10 :0.00001 :10;
Evis =10E+5;%amplitude de l'impulsion visible
Eir=10E+8;%amplitude de l'impulsion infrarouge
Tr1=-2.5;
Tr2=2.15;
T2=2*10E-1;
% exemple d'enveloppe d' impulsions visibles evn et evp pour des temps de
% retard Tr1 et Tr2 respectivement
evn=6E+9*Evis.*sech(t-Tr1);
evp=6E+9*Evis.*sech(t-Tr2);
%évolution de la polarisation du SFG généré par l'enveloppe evp
SFGp=15*Eir*Evis*exp(-2*t./T2).*sech(t-Tr2).*heaviside(t);
%évolution de la polarisation du SFG généré par l'enveloppe evn
SFGn=12*Eir*Evis*exp(-2*t./T2).*sech(t-Tr1).*heaviside(t);
%évolution de la polarisation intrinseque de SFG
SFGint=3*Evis*Eir*exp(-2*t./T2).*heaviside(t);
hold on;
plot(t,evn,'k');%représentation de l'impulsion pour un temps retard négatif
plot(t,evp,'-');%représentation de l'impulsion pour un temps retard positif
plot(t,SFGn,'k');%représentation de la polarisation du SFG pour un temps retard négatif
plot(t,SFGp,'-');%représentation de la polarisation du SFG pour un temps retard positif
plot(t,SFGint,'red');%représentation de la polarisation intrinsèque
xlabel('le temps t ')
ylabel (' Eir')
```

programme 2

```
ce programme fait appel à la fonction Simpson pour l'intégration
%représentation de l'intensité SFG en fonction du temps retard td entre
%l'impulsion visible et infrarouge pour un temps de relaxation de 0.61
%picoseconde
clear all
close all
d = 0;
alpha=22;%alpha et beta :paramètres constants représentant les amplitudes de l'inter-
action
beta=10;%résonnante de IR avec l'adsorbat et non résonnante avec l'interface
Wvis=1250;%fréquence du visible
Wir=2939;%fréquence de l'infrarouge
T2=0.61;%temps de relaxation
```

```

for td =-5 :0.1 :15
d=d+1;
k=0;
for t=-10 :1 :10
k = k + 1;
fct = @(x)sech(x).*exp(-(t-x)/T2).*exp(-(t-x)^2*(1.4)^2)*cos((2250+3000)*(t-x));
x=-1 :0.1 :t;
s=0;
for m = 1 :length(x)-1
s =s+(x(m+1)-x(m))/6*(fct(x(m+1))+fct(x(m))+4*fct((x(m+1)+x(m))/2));
end
P(k) = sech(t-td).*(alpha*s+ beta*sech(t)*exp(i*0.25*pi) )*exp(i*(Wvis+Wir)*t);
Pc(k)=conj(P(k));
Pp(k)=abs(P(k)+Pc(k))^2;
tt(k)=t;
end
Ssfg(d)=Simpson(tt,Pp);
tdd(d)=td;
end
hold on
plot(tdd,log(Ssfg)+(20))
xlabel('Tr temps retard (ps)')
ylabel('intensité SFG')
programme 3
function Int = Simpson(x,y)
%SIMPSON donne la valeur d'une intégral en utilisant la méthode de
%simpson
foo = 1 :length(x); %donne à chaque valeur de x un indice.
fin = length(x); %borne sup de l'indice.
h = (x(fin)-x(1))/(fin-1); %le pas de l'intégration .
odd = find(rem(foo,2)~=0); %génère tout les indices impaires.
even = find(rem(foo,2)==0); %génère tout les indices paires.
IntOdd = 2*y(odd); %tout les indices impaires dans l'intégrand.
IntEven = 4*y(even); %tout les indices paires dans l'intégrand
if rem(foo(fin),2)~=0 %nombre total des valeurs à intégrées est impaires .
Int = (h/3)*(sum(IntOdd) + sum(IntEven)-y(1)-y(fin));
else %nombre total des valeurs à intégrées est paire
Int = (h/3)*(sum(IntOdd) + sum(IntEven)-y(1)-3*y(fin));
end
end
programme 4
%représentation de l'intensité SFG en fonction du temps retard Tr pour la
%vibration de liaison C-N
clear all
close all
d2=0;

```

```

alpha=22;%alpha et beta :paramètres constants représentant les amplitudes de l'inter-
action
beta=10;%résonnante de IR avec l'adsorbat et non résonnante avec l'interface
Wvis=1250;%fréquence du visible
Wir=2939;%fréquence de l'infrarouge
T2=0.61;%temps de relaxation pour le cas des fréquence homogène
for td=-5 :0.1 :15
d2=d2+1;
k2=0;
for t2=-10 :1 :10
k2 = k2 + 1;
fct2 = @(x2)sech(x2).*exp(-(t2-x2)/T2);
x2=-1 :0.1 :t2;
s2=0;
for m2 = 1 :length(x2)-1
s2 =s2+(x2(m2+1)-x2(m2))/6*(fct2(x2(m2+1))+fct2(x2(m2))+4*fct2((x2(m2+1)+x2(m2))/2));
end
P(k2) = sech(t2-td2).*(alpha*s2+ beta*sech(t2)*exp(i*0.25*pi) )*exp(i*(Wvis+Wir)*t2);
Pc(k2)=conj(P(k2));
Pp(k2)=abs(P(k2)+Pc(k2))^2;
tt2(k2)=t2;
end
Ssfg2(d2)=Simpson(tt2,Pp);
tdd2(d2)=td2;
end
hold on
figure(1),plot(tdd2,log(Ssfg2)+(20),'k')
T22=1.65%temps de relaxation pour une distribution inhomogène des fréquences
d = 0;
for td=-5 :0.1 :15
d=d+1;
k=0;
for t=-10 :1 :10
k = k + 1;
fct = @(x)sech(x).*exp(-(t-x)/T22).*exp(-(t-x)^2*(2.8)^2)*cos((2250+13600)*(t-x));
x=-1 :0.1 :t;
s=0;
for m = 1 :length(x)-1
s =s+(x(m+1)-x(m))/6*(fct(x(m+1))+fct(x(m))+4*fct((x(m+1)+x(m))/2));
end
P(k) = sech(t-td).*(alpha*s+ beta*sech(t)*exp(i*0.25*pi) )*exp(i*(Wvis+Wir)*t);
Pc(k)=conj(P(k));
Pp(k)=abs(P(k)+Pc(k))^2;
tt(k)=t;
end
Ssfg(d)=Simpson(tt,Pp);
    
```

```
tdd(d)=td;  
end  
hold on  
plot(tdd,log(Ssfg)+(20))  
xlabel('Tr temps retard (ps)')  
ylabel('intensité SFG')
```

Bibliographie

- [1] P.A.Franken,A.E.Hill,C.W.Peters,and G.Weinreich.Generation of optical harmonics Phys.Lett.7,118-119(1961)
- [2] Y.R.Shen ,"The principles of Nonlinear Optics", John Wiley & sons publications.1984.
- [3] "Nonlinear spectroscopy and microscopy studies of fluidic friction on organic films and of molecular pattern formation by fast micro-contact printing".nov 2009
- [4] Y.Caudano,thèse intitulée : "contribution à l'étude d'interface par spectropie vibrationnelles linéaire et non linéaire.Synthèse théorique et analyse expérimental des interfaces et défauts ponctuels hydrogène du silicium ainsi que des couplages electron-phonon à l'interface K/C₆₀/Ag" université NOTRE-DAME DE LA PAIX NAMUR 2000.
- [5] B.Dick,A.Gerusky,and G.Marowsky "Determination of the nonlinear susceptibility $\chi^{(2)}$ of surface layers by sum and difference frequency generation in reflection and transmission " .Appl.Phys B38.107-116(1985)
- [6] Y.Caudano,thèse intitulée : "contribution à l'étude d'interface par spectropie vibrationnelles linéaire et non linéaire" 23 fev 2000
- [7] T.F.Heinz, in non-linear electromagnetic phenomena .H.EPonath and stegeman eds Elsevier Sc 1991,p 356
- [8] A.V.Puthekov ,Sum-frequency generation on isotropic surfaces :General phenomenology and microscopic theory for jellium surfaces ,Phys Rev B 52(1995) 16901
- [9] A. Benotsmane, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université de Louis Pasteur Strasbourg, France,1990.
- [10] Eyring.H(1935)"The activated complex in chemical reaction " J C Phys 3(2) 107
- [11] van der Ham E W M Vreken Q H F and Eliel E R 1996 Opt.Lett 21 1448
- [12] Richter L J , Petralli-Mallow T P and Stephensen J C 1989 Opt Lett 23 1594
- [13] Star D Kikteva T and Leach G W 1999 J Chem phys .111 14
- [14] Hess Ch ,Bonn M,Funk S and Wolf M 2000 Chem phys 325 139
- [15] Ishibashi T and Onishi H 2002 Appl .Phys.Lett 81 1338
- [16] Hommel E L and Allen H C 2001 Anal .Sci .17 137
- [17] Symonds J P R ,Arnolds H,Zhang V,Fukutani L K et King D A 2004 J .Chem.Phys .120 7158
- [18] Arnolds H,Symonds J P R,Zhang V, et King D A 2003 Rev Sci.Instrum.74 3943
- [19] Fourier F ,Zheng W ,Carrez S ,Dubost H et Bourguignon B 2004 Phys Rev .Lett .92 216102

- [20] George Porter "Relaxation phenomenon (physics and chemistry) :relaxation system"
- [21] Ueba H 1997Prog.Surf .Sci.55 115 .
- [22] Morin M ,Levinos NJ et Harris A L 1992 J Chem .Phys .96 3950
- [23] Morin M,Jakob P,Levinos NJ,Chabal Y J et Harris A L1992 J Chem .Phys 96 6203
- [24] Kuhnke K,Morin M,Levinos NJ,Chabal Y J et Harris A L1993 J Chem .Phys99 6114
- [25] Harris A L,Rothberg L,Dubois L H,LevinosN J et Dhar L1990 Phys .Rev .Lett 64 2086
- [26] Beckerle J D,Cavanagh R R,Heilweil E J et Dhar L 1990 Phys .Rev .Lett 64 2090
- [27] Guyot-Sionnest P,Dumas P,Chabal Y J et Higashi G S 1990 Phys .Rev .Lett 64 2115
- [28] Beckerle J D,Cavanagh R R,Casassa M P, Heilweil E J et Stephesen J C 1991 J.Chem.95 5403
- [29] Matranga C et Guyot-Sionnest P.J.Chem.Phys.112 7615
- [30] M Bonn, H Ueba et M Wolf "Theory of sum-frequency generation spectroscopy of adsorbed molecules using the density matrix method-broadband vibrational sum-frequency generation and applications"J.Phys Cond.Matter 17(2005) S201-S220
- [31] Roke S,Kleyn A Wet Bonn M 2003 Chem .Phys.Lett.370 227
- [32] Mii T et H Ueba 1999 Surf .Sci.427/428 324
- [33] Parson W. W .Modern Optical Spectroscopy With Examples From Biophysics And Biochemistry (Springer, 2007).
- [34] Bain CD,Davies P B, Ong T H , Ward R N et Brown M A1991 Langmuir 7 1563
- [35] Guyot-Sionnest P1991 Phys .Rev .Lett 66 1489
- [36] van der Voort M,Rella C W, Van der Meer L F G ,Akimov A V et Dijkhuis J I 2000 84 Phys .Rev .Lett 84 1236
- [37] A L Harris ,L.Rothberg,J Chem.Phys.94(1991) 1484
- [38] Owrutski J C,Culver J P,Li M, Kim Y,Sarisky M J,Yeganeh M S ,Yodh A G and Hochstrasser R M 1992 J.Chem.Phys.97 4421
- [39] Yi Rao,Dahoua Song,Nicholas J,Turro,,and kenneth B,Eisenthal.Chem.Phys.B2008,112