

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem  
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie  
Département de Physique

Pour obtenir le Diplôme de  
**Magister en Physique**

**Option** : propriétés optiques linéaires et non linéaires des matériaux organiques et leurs applications

par

**BENAISSI Hafida**

Sous le thème :

**Etude des molécules chirales par la spectroscopie non linéaire de la  
génération de fréquence somme (SFG)**

Composition du jury de soutenance :

Nom et prénom	grade	qualité	appartenance administrative
Ahmadouche Ahmed	M.C.A	Président	Université de Mostaganem
Benotsmane Ahmed	M.C.A	Encadreur	Université de Mostaganem
Aibout Abdellah	M.C.A	Examineur	Université de Mostaganem
Terki Hassaine	M.C.A	Examineur	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2011-2012

# Remerciements

Tout d'abord, je présente mon expression de remerciement au bon Dieu de m'avoir donné la volonté nécessaire pour étudier et pour ma présence sur la voie du savoir et de la recherche.

Je tiens à remercier en particulier mes chers parents qui m'ont beaucoup encouragé tout au long de mes études et qui ont toujours été présent dans les moments difficiles.

Je tiens à exprimer sincèrement ma profonde gratitude et mes chaleureux remerciements à mon encadreur M. Benotsmane Ahmed pour son aide et ses précieux conseils. Sa contribution active et ses connaissances sur le sujet ont été indispensables pour ouvrir mes yeux sur l'importance du travail et de recherche scientifique.

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

Je remercie également Monsieur Terki Hassaine Mounir d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire et d'être examinateur.

J'exprime toute ma gratitude, à Monsieur Aibout Abdellah d'avoir accepté d'être dans le jury et surtout d'en être examinateur.

Je ne voudrais en aucun cas oublier mon mari qui m'a toujours soutenu moralement dans tous ce que j'ai entrepris jusqu'ici et qui illumine le chemin de ma vie et bien sûr mon fils «Yacine».

Toutes mes gratitudes avec mention spéciale à mes professeurs durant ma formation.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	(1)
<b>Chapitre I : Activité optique des molécules chirales</b>	
1.1 Introduction.....	(4)
1.2 La signification des molécules chirales.....	(5)
1.3 Propriétés optiques des molécules chirales .....	(6)
1.4 Activité optique et Chiralité .....	(7)
1.4.1 Définition .....	(7)
1.4.2 Dichroïsme circulaire .....	(7)
1.4.2.1 Découverte de l'activité optique.....	(8)
1.4.2.2 Effets de l'activité optique sur une onde polarisée rectilignement.....	(9)
1.4.2.3 Mesures expérimentales de l'activité optique.....	(11)
1. Rotation optique.....	(11)
2. Dichroïsme circulaire.....	(12)
1.4.2.4 Origines microscopiques de l'activité optique .....	(14)
1. Chiralité.....	(14)
2. Exemple des acides aminés .....	(15)
<b>Chapitre II : Introduction à l'optique non linéaire</b>	
2.1 Introduction.....	(17)
2.2 Polarisation linéaire des matériaux.....	(18)
2.3 Polarisation des matériaux en optique non linéaire.....	(21)
2.3.1 Susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$ .....	(21)
2.3.2 Propriétés de symétrie du tenseur $\chi^{(2)}$ .....	(22)
2.3.3 Phénomènes optiques non linéaires du second ordre .....	(24)
2.3.4 Origine du non linéarité optique.....	(28)

### **Chapitre III : Spectroscopie de la génération fréquence somme (SFG) des molécules chirales. Formalisme de la matrice densité**

3.1	Introduction.....	(33)
3.2	Formalisme de la matrice densité.....	(34)
3.3	Activité optique linéaire des molécules chirales.....	(35)
3.4	Activité optique non linéaire des molécules chirales	
	Spectroscopie de la génération fréquence somme (SFG) .....	(41)
3.4.1	Introduction .....	(41)
3.4.2	Calcul de la polarisation de second ordre.....	(43)
3.4.3	Les contributions dipolaire électrique-dipolaire électrique.....	(45)
3.4.4	Les contributions dipolaire électrique-dipolaire magnétique.....	(45)
3.5	Etude de la SFG doublement résonnante IR-UV ou IR-VIS dans les solutions des molécules chirales.....	(46)
3.5.1	La génération de la fréquence somme doublement résonnante (DR-SFG) .....	(48)
3.5.2	La génération de la fréquence somme IR-UV ou IR-VIS doublement résonnante (DR-SFG) .....	(49)

### **Chapitre VI : Résultats et Discussions**

4.1	La SFG dans les liquides chiraux au voisinage de la résonance électronique .....	(53)
4.2	La spectroscopie vibrationnelle de fréquence somme simplement résonnante dans les liquides chiraux.....	(60)
4.3	Discussions.....	(64)
4.3.1	La génération de fréquence somme au voisinage de la résonance électronique.....	(64)

4.3.2	La SFG IR-UV simplement résonnante .....	(66)
4.3.3	SFG IR-UV doublement résonnante.....	(68)
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>(70)</b>
	<b>Annexe</b> .....	<b>(72)</b>
	<b>Références bibliographique</b> .....	<b>(80)</b>

# Introduction

La possibilité de la non linéarité dans l'interaction lumière-matière a été envisagée théoriquement dès la fin des années 1920 [1]. A partir de 1962, le fondement théorique de cette discipline est mis en place. En suite, en une vingtaine d'années tout au plus, l'essentiel de manipulations non linéaires de la lumière ont été réalisées de manière contrôlée. Dans la limite d'une onde monochromatique peu intense, la réponse du milieu est déterminée par la susceptibilité linéaire qui décrit les propriétés d'absorption du milieu. Pour des champs intenses, des phénomènes non linéaires tels que la bi-stabilité optique et l'effet Kerr apparaissent [1].

Une molécule chirale est un type de molécule contenant un carbone asymétrique et donc ne peut pas être superposable à son image dans un miroir plan. La fonctionnalité qui est le plus souvent la cause de la chiralité dans les molécules est la présence d'un atome de carbone asymétrique. Le terme chirale est en général utilisé pour décrire un objet qui n'est pas superposable à son image miroir. Un objet possédant un plan ou un centre de symétrie est achiral (non doué de chiralité). La main peut-être l'exemple le plus universellement reconnu de la chiralité: La main gauche est une image miroir non superposable de la main droite; peu importe comment les deux mains sont orientées, il est impossible pour toutes les caractéristiques principales des deux mains à coïncider [2]. Cette différence de symétrie devient évidente si quelqu'un tente de secouer la main droite d'une personne utilisant sa main gauche, ou si un gant de la main gauche est placé sur une droite.

En chimie, la chiralité se réfère habituellement à des molécules. Deux images en miroir d'une molécule chirale sont appelées énantiomères ou optiques isomères. Des exemples courants comprennent le 1,1'-bi-2-naphtol (BINOL) et le 1,3-dichloro-allène, (E) - cyclooctène, qui ont la chiralité.

Le terme activité optique est dérivé de l'interaction des matériaux chiraux avec la lumière polarisée. Une solution de la forme d'un isomère optique tourne le plan de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée dans un sens antihoraire direction ( lévogyre ), vice-versa pour le ( dextrogyre ) isomère optique. La propriété a été d'abord observé par Jean-Baptiste Biot en 1815, et a gagné une importance considérable dans l'industrie du sucre, de la chimie analytique et pharmaceutique. Louis Pasteur en 1848 déduit que ce phénomène a une base moléculaire. Le terme chiralité a été inventé par Lord Kelvin en 1873. Le mot « racémique »(mélange des deux chiralités) est dérivé du mot latin " racemus "pour" grappe de raisin ", le terme ayant ses origines dans les travaux de Louis Pasteur qui a isolé racémique d'acide tartrique du vin.

Le travail développé au cours de ce mémoire s'est placé dans un contexte « plus modeste », marqué par le renouveau des études couplant l'optique non linéaire et la chiralité [2]. De l'autre point de vue, depuis seulement une courte décennie, la maturité des techniques d'optique non linéaire a conduit à de nouvelles études théoriques et expérimentales des effets non linéaires d'ordre deux spécifiques des molécules chirales [2].

En outre, il est à remarquer, que suivant l'ordre du processus non linéaires considéré, certaines phénomènes non linéaires (et particulièrement au deuxième ordre) sont spécifiques des molécules chirales, et sont interdits dans les milieux centrosymétriques. De plus, l'étude de ces processus pour les molécules chirales peut donc être envisagée comme un outil spectroscopique nouveau de la chiralité (spectroscopie vibrationnelle de la génération de fréquence somme dans des liquides chiraux) [10].

L'organisation et le contenu des chapitres suivants sont comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur la chiralité moléculaire et les principes propriétés des molécules chirales : définition, la comparaison entre la chiralité et non chiralité et l'activité optique de ces molécules et finalement les propriétés physiques et optiques des molécules chirales.

Le deuxième chapitre, présente les notions de base de l'optique non linéaire, par exemple : l'origine et le principe de non linéarité, phénomènes d'optique non linéaires de second ordre et la susceptibilité.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à l'étude des molécules chirales par la spectroscopie de la génération de fréquence somme(SFG), qui consiste à étudier l'activité optique linéaire et non linéaire de ces molécules en utilisant le formalisme de la matrice densité. Nous avons poursuivi notre travail un peu loin dans l'exploitation de la technique SFG en étudiant un autre domaine d'investigation auquel il convient de porter attention c'est la technique de la spectroscopie SFG doublement résonnante (SFG-DR). Dans cette spectroscopie non seulement le faisceau infrarouge est accordé sur résonance vibrationnelle de l'adsorbant mais le faisceau visible est lui aussi ajusté de manière résonnante à une transition électronique de l'interface. De cette manière il est possible d'examiner directement le couplage entre électron et mode de vibration sur les surfaces en mesurant le rendement du processus SFG provoqué par la vibration en fonction des excitations électroniques induites par le rayonnement du visible.

Finalement, dans la dernière partie de ce travail nous avons reproduit les résultats de spectre observés de la génération fréquence somme (SFG) à partir des mesures expérimentales effectuées sur les molécules chirales.

# Chapitre 1

## Activité optique des molécules chirales

### 1.1 Introduction

La chiralité est la propriété d'un objet ou d'une molécule qui en réalité ne s'adapte pas à l'action d'être superposé par rapport à son image dans un miroir [2].

D'un point de vue physique, les molécules chirales ont la particularité de ne pas absorber de la même façon, les ondes polarisées circulairement droite et gauche. On parle alors de « dichroïsme circulaire ». Elles sont également capables de faire tourner le plan de polarisation d'une onde polarisée linéairement [11]. Dans ce cas, on parle de « pouvoir rotatoire » ou de « rotation optique ». L'ensemble de ces propriétés caractérisent l'activité optique des molécules chirales [8].

Nous notons par la suite, que le dichroïsme circulaire est une méthode spectroscopique permettant d'analyser la structure des molécules. C'est ainsi, qu'elle fournit essentiellement des informations structurales globales [10].

## 1.2 La signification des molécules chirales

En général, la chiralité d'un objet désigne sa propriété de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan figure 1.1. A cet effet, Pasteur a découvert l'influence de la structure moléculaire sur la déviation de la lumière polarisée, autrement dit, lorsque la lumière passe dans une solution de molécules chirales, elle subit une rotation variable suivant le pouvoir rotatoire de la molécule étudiée [6]. Par conséquent, une molécule possédant un carbone asymétrique est dite chirale. Au contraire avec les objets qui possèdent un plan ou un centre de symétrie est dits achiraux.

Par ailleurs, l'ensemble des propriétés physiques de ces molécules constitue l'activité optique. En effet, ces propriétés singulières, spécifiques des matériaux non centrosymétriques, s'interprètent en considérant l'effet sur les molécules du terme de dispersion spatiale lié à la propagation d'une onde électromagnétique, et correspondent à la prise en compte de la différence d'action du champ électrique en deux points d'une même molécule : c'est ce que l'on appelle la non localité [17].

Aussi, suivant l'ordre des processus non linéaire considéré, certains phénomènes non linéaires (et particulièrement au deuxième ordre) sont spécifiques des molécules chirales, et sont interdits dans les milieux centrosymétriques. De plus, l'étude de ces processus pour ces molécules peut donc être envisagée comme un outil spectroscopique nouveau de la chiralité, mais également comme une possibilité de matériaux spécifiques pour l'optique non linéaire [10-11]

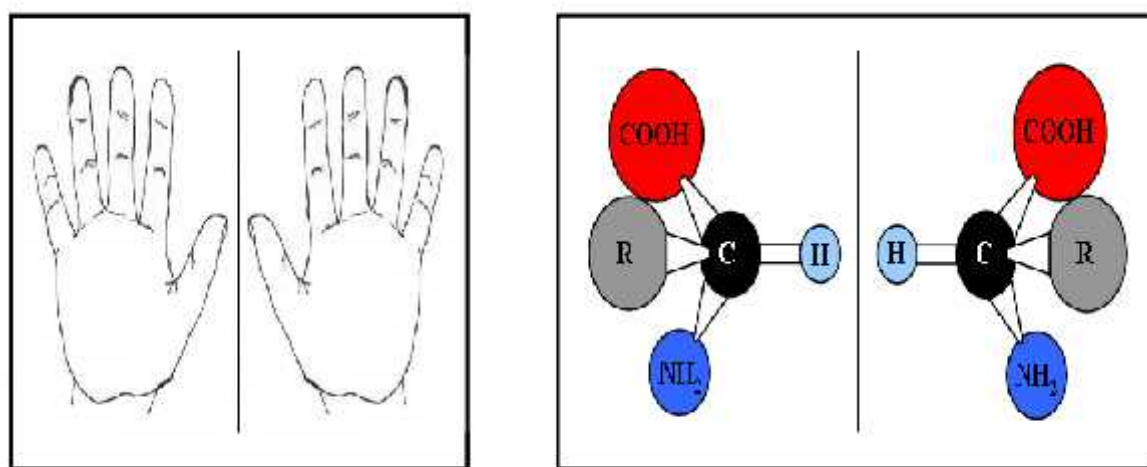


Fig. 1.1: Exemples d'objets chiraux : la main (à gauche) et les acides aminés (à droite).

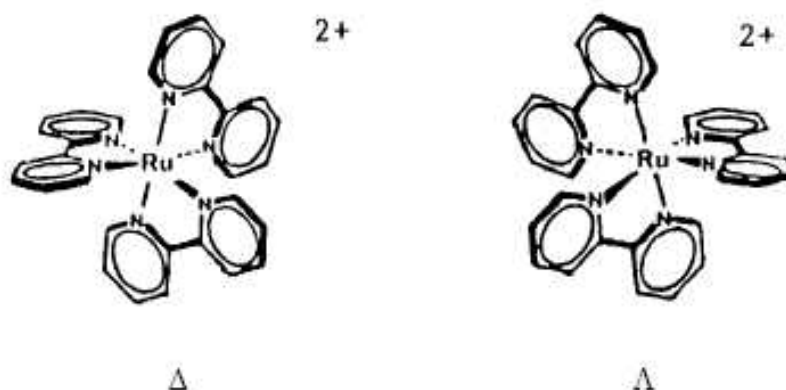
### 1.3 Propriétés optique des molécules chirales

D'après nos connaissances, les vecteurs de champ électrique et gradient sont des vecteurs polaires ; c'est ainsi, que le vecteur de polarisation est également un vecteur polaire. Alors, on déduit que le tenseur non local est un tenseur de rang 3 polaire [30].

Le type de symétrie du milieu impose certaines conditions aux composantes du tenseur non local, et peut conduire en particulier à ce que toutes les composantes deviennent nulles. Par conséquent, pour un milieu possédant un centre de symétrie, la symétrie du milieu impose qu'elles restent inchangées lors d'une telle transformation le tenseur est alors identiquement nul.

D'après ce qui précède, que la condition nécessaire pour pouvoir observer les manifestations de l'activité optique naturelle est donc l'absence de centre de symétrie [2]. En conséquence, cette activité ne peut exister dans un liquide (corps isotrope) que s'il est constitué par des molécules chirales [30].

Par la suite, on remarque que le prototype de la molécule chirale est une molécule possédant un atome asymétrique lié dans l'espace par quatre substituants différents. Il existe cependant des exemples de molécules ou d'ions chiraux où un atome central est lié à des substituants identiques : c'est le cas de l'ion complexe métallique [Ruthénium (II) Tris-Bypiridy ] $2^+$  .



**Fig. 1.2.** la structure de l'ion Ruthénium (II) Tris-Bypiridy ] $2^+$  et de son image dans un miroir : les deux ions ne sont pas superposables, ils sont chiraux [30].

Il est à signaler que sa structure générale est celle d'une hélice. Cette dernière est chirale. C'est ainsi, nous notons que les couples de molécules formées, images l'une de l'autre dans un miroir, bien sur, non superposables, sont appelées à bon escient, molécules énantiomères.

D'après ce qui précède, seul un fluide possédant deux molécules énantiomères en quantité différente peut être optiquement actif. Lorsque les molécules énantiomères sont en quantité égale, le mélange est appelé racémique. Dans un mélange racémique, on n'a plus les propriétés liées à l'activité optique [10].

## 1.4 Activité optique et Chiralité

### 1.4.1 Définition

Il est indispensable de connaître que l'activité optique est bien la propriété que possède une [structure chirale](#) d'interagir avec un rayonnement électromagnétique. Elle se manifeste par l'existence du pouvoir rotatoire, le phénomène de [dispersion optique](#) (DO), le [dichroïsme circulaire](#) (DC) et la polarisation circulaire d'émission. Le terme chiro-optique qualifie les techniques optiques utilisées pour l'étude de la chiralité des molécules [11]. Il s'applique, à la polarimétrie, aux mesures de la dispersion rotatoire optique (DRO) et du dichroïsme circulaire (DC).

### 1.4.2 Dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire est une propriété physique, propre à certaines substances fluides ou solides, qui ont la particularité d'être chirales. Associé à la rotation optique, il permet une caractérisation complète de leur activité optique naturelle.

A travers une présentation des origines microscopiques et macroscopiques de l'activité optique ainsi que des principales techniques utilisées actuellement pour mesurer et modéliser, l'objectif de ce chapitre est d'introduire le dichroïsme circulaire en tant qu'outil d'étude de la structure des molécules chirales et leurs changements de conformations .

Pour cela, nous nous intéresserons dans un premier temps, aux travaux de grands scientifiques du 19<sup>ème</sup> siècle, ayant contribué à la découverte de l'activité optique puis à son interprétation.

Nous montrerons ensuite, à partir de calculs simples, son effet sur une onde incidente polarisée rectilignement. Ces calculs nous permettront de mieux appréhender les notions de dichroïsme circulaire et de rotation optique, ainsi que les principes des techniques expérimentales utilisées couramment pour les mesurer [31].

### 1.4.2.1 Découverte de l'activité optique

L'activité optique a été découverte au début du 19<sup>ème</sup> siècle, à travers l'observation dans certaines substances, d'une rotation optique, également appelée pouvoir rotatoire ou encore biréfringence circulaire. Cette dernière a été mise en évidence pour la première fois en 1811 par F. Arago sur un cristal de quartz, puis en 1815 par J.B. Biot sur des échantillons liquides tels que l'essence de thérébenthines (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) [4]. Ces observations lui ont d'ailleurs permis d'établir les lois de la polarisation rotatoire ou lois de Biot [5] :

Certains corps isotropes transparents, traversés par une lumière monochromatique polarisée rectilignement, font tourner le plan de polarisation autour de la direction de propagation du faisceau. Il en va de même pour certains milieux anisotropes uniaxes, dont l'axe optique est parallèle à la direction moyenne du faisceau incident.

Il existe deux variétés de substances actives : les substances lévogyres qui font tourner le plan de polarisation vers la gauche d'un observateur vers lequel la lumière se propage, et les substances dextrogyres qui font tourner ce plan vers sa droite [30].

L'angle de rotation du plan de polarisation est proportionnel à l'épaisseur de la substance traversée.

L'angle de rotation est inversement proportionnel au carré de la longueur d'onde de la lumière incidente (loi affinée par Drude en 1902).

Le sens de la rotation du plan de polarisation ne dépend pas du sens de propagation de la lumière dans le milieu.

Une interprétation satisfaisante de la rotation optique fut apportée par Fresnel en 1825. Ce dernier montra, en effet, qu'un milieu optiquement actif transmet sans déformation, mais avec des vitesses de propagation différentes (c'est à dire des indices de réfraction différents), des ondes polarisées circulairement gauche et droite présentant la même amplitude. A elle seule, cette explication permit de démontrer les résultats expérimentaux obtenus par Biot.

En effet, si l'on considère une onde polarisée rectilignement comme la superposition de deux ondes circulaires de même amplitude, l'une gauche et l'autre droite ; alors d'après l'hypothèse de Fresnel, les deux polarisations « rencontrent » des indices de réfraction différents en traversant l'échantillon optiquement actif [8]. Elles se recomposent donc ensuite avec des retards différents, ce qui fait tourner la direction de l'onde rectiligne résultante, d'un angle égal à la moitié de la différence de phase entre les deux ondes circulaires.

Il faudra ensuite attendre 1848 et les travaux de Haidinger avant qu'une nouvelle caractéristique de l'activité optique soit mise en évidence dans des cristaux :

la différence d'absorption entre une onde polarisée circulairement gauche et une onde polarisée circulairement droite. Le dichroïsme circulaire venait ainsi d'être découvert.

Mais ce n'est qu'en 1895, que Cotton réalisa les premières mesures dans des liquides grâce à l'heureuse découverte du complexe de tartrate de chrome présentant un très fort signal de dichroïsme circulaire. Le principe de l'expérience consistait alors, à envoyer sur l'échantillon liquide des faisceaux lumineux polarisés circulairement gauche et droite, puis à comparer entre elles les intensités transmises dans un même plan d'observation.

En combinant les phénomènes de rotation optique et dichroïsme circulaire, définis précédemment, on peut désormais décrire simplement, l'effet de l'activité optique sur une polarisation rectiligne. Il suffit, en effet, de prolonger le raisonnement de Fresnel donné plus haut, et de supposer que les coefficients d'absorption des ondes polarisées circulairement gauche et droite sont également différents (définition du dichroïsme circulaire) . Ainsi, après avoir traversé l'échantillon optiquement actif, les deux ondes polarisées circulairement gauche et droite (décomposition de la polarisation rectiligne), se recomposent avec des retards et des amplitudes différents. L'onde résultante est alors une onde elliptique, dont le grand axe est tourné d'un angle égal à l'angle de rotation optique par rapport à la direction de polarisation de l'onde rectiligne incidente.

#### **1.4.2.2 Effets de l'activité optique sur une onde polarisée rectilignement**

Dans cette partie, on considère une onde incidente polarisée rectilignement suivant l'axe  $Ox$  et d'amplitude  $A$ . On sait qu'elle peut s'écrire comme la superposition de deux ondes circulaires de même amplitude, l'une gauche et l'autre droite ; ce qui peut s'écrire en notation de Jones

$$\vec{E}_{incident} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} A = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} A + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} A = \vec{E}_{gauche} + \vec{E}_{droite} \quad (1.1)$$

En traversant l'échantillon optiquement actif, chaque polarisation va rencontrer un indice de réfraction ( $n_g, n_d$ ) et un coefficient d'absorption linéaire ( $\alpha_g, \alpha_d$ ) qui lui sont propres. Ce qui équivaut à dire que chacune d'entre elles va subir un déphasage et une absorption (proportionnelle à l'épaisseur de la substance traversée). Par conséquent, le champ électrique de l'onde sortante s'écrira

$$\vec{E}_{Sortant} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} A e^{iK_g l} e^{-\frac{\alpha_g l}{2}} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} A e^{iK_d l} e^{-\frac{\alpha_d l}{2}} = \vec{E}_{gauche} + \vec{E}_{droite} \quad (1.2)$$

où  $l$  est l'épaisseur de la substance traversée,  $K_{gd} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{g,d}$  le vecteur d'onde et  $\lambda$  la longueur d'onde.

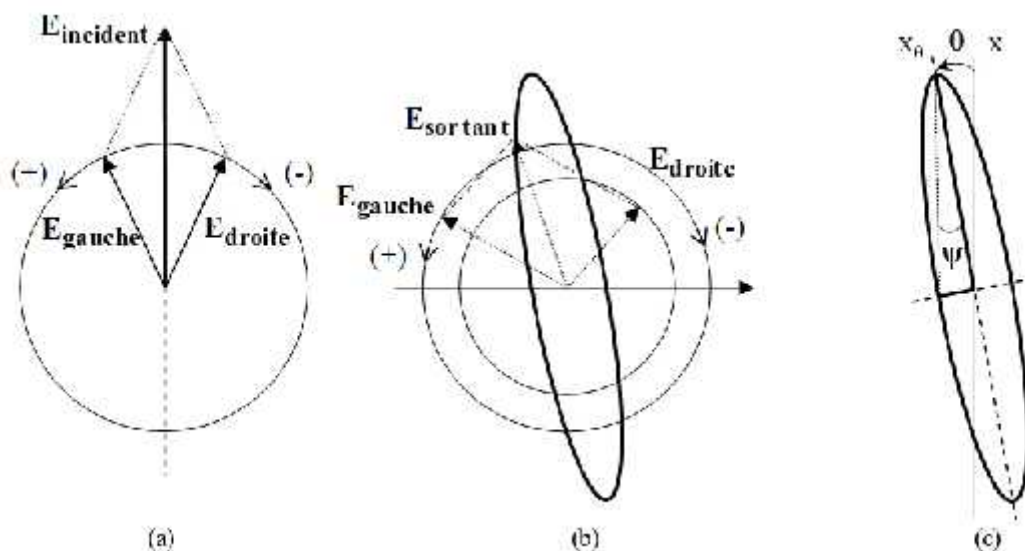
Pour simplifier la suite du calcul, définissons trois nouveaux paramètres. Il s'agit des amplitudes  $A_g = A e^{-\frac{\alpha_g l}{2}}$  et  $A_d = A e^{-\frac{\alpha_d l}{2}}$  et de l'angle de rotation optique  $\theta$  relié aux vecteurs d'onde  $k_d$  et  $k_g$  par l'expression

$$\theta = \frac{(K_d - K_g)l}{2} \quad (1.3)$$

Le champ électrique de l'onde sortante peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} \vec{E}_{Sortant} &= \frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} A_g e^{-i\theta} + \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} A_d e^{-i\theta} \right\} e^{i \frac{(k_g + K_d)l}{2}} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} A_g^{-i\theta} + A_d^{i\theta} \\ i(A_g^{-i\theta}) - A_d^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i \frac{(k_g + K_d)l}{2}} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (A_g + A_d) \cos \theta + i(-A_g + A_d) \sin \theta \\ i(A_g - A_d) \cos \theta + (A_g + A_d) \sin \theta \end{pmatrix}_{(x,y)} e^{i \frac{(k_g + K_d)l}{2}} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (A_g + A_d) \\ i(A_g - A_d) \end{pmatrix}_{(x_\theta, y_\theta)} e^{i \frac{(k_g + K_d)l}{2}} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Une illustration des calculs précédents est donnée dans la figure 1.3.



**Fig. 1.3.** Schémas représentant le parcours du champ électrique dans un plan orthogonal à la direction de propagation de l'onde, celle-ci allant vers l'observateur. (a) Décomposition de l'onde incidente polarisée rectilignement suivant l'axe Ox en deux ondes circulaires gauche (+) et droite (-) de même amplitude. (b) (+) et (-) sont déphasées et absorbées de façons différentes en traversant l'échantillon, et se recomposent à la sortie en une polarisation elliptique. (c) La direction du grand axe de cette polarisation elliptique est située à un angle  $\theta$  de l'axe Ox défini par la polarisation incidente, c'est l'angle de rotation optique. L'ellipticité de cette polarisation est donnée par l'angle  $\psi$ .

$$|\psi| = \frac{|\alpha_g - \alpha_d| \cdot l}{4} \quad (1.5)$$

### 1.4.2.3 Mesures expérimentales de l'activité optique

Dans cette section, nous expliquerons comment sont mesurés, en pratique, la rotation optique et le dichroïsme circulaire. Nous indiquerons également les unités de mesure typiquement employées.

## 3. Rotation optique

Pour mesurer la rotation optique d'un échantillon, il suffit de le placer entre polariseur et analyseur croisés, puis de mesurer l'intensité transmise par l'ensemble du dispositif. La source lumineuse utilisée doit être monochromatique de polarisation quelconque, le polariseur servant à obtenir une polarisation incidente rectiligne de direction connue. Sans échantillon, il y a naturellement extinction du faisceau : l'intensité mesurée doit être nulle puisque l'analyseur et le polariseur sont en positions croisées [10-11-30].

Mais, en interposant un échantillon optiquement actif entre ces derniers, une intensité non nulle est détectée. L'extinction est alors retrouvée en tournant l'analyseur d'un angle  $\theta$  égal à l'angle de rotation optique. Notons que cet angle peut être mesuré avec plus de précision, en utilisant un polarimètre ou un saccharimètre [21-30].

Puisque pour un solide ou liquide pur, l'angle de rotation  $\theta$  du plan de polarisation est proportionnel à l'épaisseur traversée par l'onde incidente, on exprime généralement la rotation optique, indépendamment de cette épaisseur, en degrés par millimètres.

$$\{\theta\}_{\text{corpspur}} = \frac{\theta}{l} \quad (1.6)$$

Pour une solution de concentration  $c$ , on définit de la même façon, la rotation optique spécifique en  $^{\circ} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\{\theta\}_c = \frac{\theta}{l \cdot c} \quad (1.7)$$

Une mesure de la rotation optique spécifique permet donc de vérifier la nature d'une substance si l'on connaît sa concentration ou inversement de déterminer la concentration d'une substance connue.

On utilise, par exemple, un saccharimètre pour mesurer la teneur en saccharose d'une solution sucrée, qu'il donne par lecture directe sur une échelle « saccharimétrique » (en grammes pour 100 g d'échantillon).

#### 4. Dichroïsme circulaire

En pratique, le dichroïsme circulaire peut être mesuré suivant des techniques basées sur deux principes différents [30]. Il s'agit, soit de générer des ondes polarisées circulairement, soit de mesurer l'ellipticité induite sur une onde polarisée rectilignement.

La première technique est la plus fréquemment utilisée sur les spectrophotomètres. Elle repose sur le principe de l'expérience de Cotton réalisée en 1895 : avant de traverser l'échantillon, la polarisation rectiligne du faisceau lumineux incident est transformée et modulée entre une polarisation circulaire gauche et une polarisation circulaire droite à l'aide d'un modulateur photo-élastique ou électro-optique. Le principe de la deuxième technique repose sur les calculs développés dans la section précédente. Ainsi, le dichroïsme circulaire est mesuré par

l'intermédiaire de l'ellipticité induite sur une onde incidente polarisée rectilignement équation (1.5).

Pour mesurer cette ellipticité, on procède de la façon suivante : l'onde lumineuse incidente rencontre successivement un polariseur et une lame biréfringente qui vont la convertir respectivement en une onde polarisée linéairement puis elliptiquement. En passant ensuite à travers un échantillon optiquement actif, une variation de l'ellipticité est induite. Cette dernière peut alors être mesurée à l'aide d'un analyseur positionné suivant le petit axe de l'ellipse (dont la direction ne change pas avec le dichroïsme circulaire). En effet, d'après la figure 1.3 et l'équation (1.5), une variation de l'ellipticité induit une variation de la longueur de cet axe, donc de l'intensité transmise par l'analyseur. En mesurant ces variations obtenues successivement pour des polarisations elliptiques gauche et droite, et en les soustrayant, on peut alors facilement déterminer le signe et l'amplitude du dichroïsme circulaire. Il s'agit donc, ici aussi, d'une technique de modulation de la polarisation, le modulateur étant la lame biréfringente dont l'orientation est modifiée périodiquement de façon à générer successivement des polarisations elliptiques gauche et droite. Deux unités sont couramment utilisées pour mesurer le dichroïsme circulaire (noté DC). Elles sont associées aux deux techniques de mesure décrites précédemment. Ainsi, pour des mesures en absorption à l'aide de la première technique, l'expression la plus courante est donnée en terme de coefficient d'extinction, en  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$  que l'on peut relier au coefficient d'absorption linéaire,  $\alpha.l$ , en utilisant la loi de Beer Lambert via une autre grandeur, la densité optique DO

$$\epsilon = \frac{1}{c.l} \cdot DO = \frac{1}{c.l} \cdot \frac{\alpha.l}{2,3} \quad (1.8)$$

avec  $10^{-DO} = e^{-\alpha.l}$  donc  $\ln(10) \cdot DO = \alpha.l$ ,  $c$  la concentration en  $mol.L^{-1}$  et  $l$  l'épaisseur d'échantillon traversé (en cm)

Ainsi en  $mol^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$

$$\begin{aligned} DC &= \Delta \epsilon = \epsilon_{gauche} - \epsilon_{droite} \\ &= \frac{1}{c.l} (DO_{gauche} - DO_{droite}) \\ &= \frac{1}{2,3 \cdot c} (\alpha_{gauche} - \alpha_{droite}) \end{aligned} \quad (1.9)$$

Si la mesure se fait suivant la seconde technique, alors on préférera quantifier le dichroïsme circulaire en termes d'ellipticité molaire, en  $deg \cdot mol^{-1} \cdot L \cdot m^{-1}$

$$DC = [\psi] = 100 \frac{\psi}{c.l} \quad (1.10)$$

Notons que le passage d'une expression à l'autre du dichroïsme circulaire est direct.

Pour le comprendre, on part de l'équation (1.5) reliant le dichroïsme circulaire, exprimé en coefficient d'absorption linéaire, à la valeur absolue de l'ellipticité  $\psi$ , introduite en radians dans la section précédente.

$$|\psi| = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{1}{4} \cdot \Delta\alpha.l = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{2,3.c.l}{4} \cdot \Delta \in \text{ en degrés} \quad (1.11)$$

A l'aide de l'équation (1.1), on obtient alors la relation

$$[\psi] = 3298 \Delta \in \quad (1.12)$$

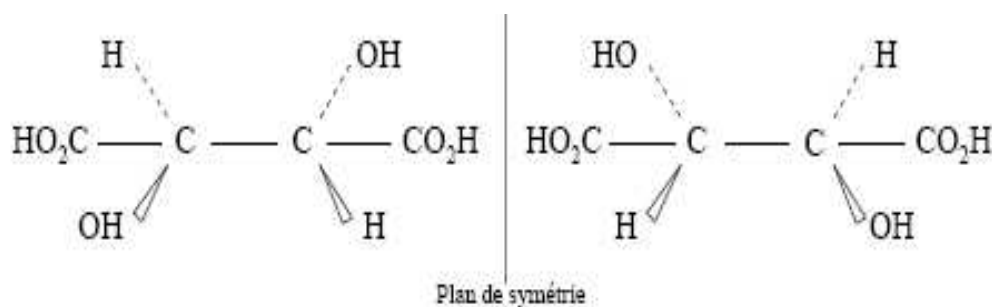
Ces deux expressions du dichroïsme circulaire présentent l'avantage d'être indépendantes de la concentration de l'échantillon ainsi que de l'épaisseur traversée. Elles permettent ainsi une comparaison rigoureuse des résultats obtenus sur des échantillons ayant des concentrations différentes.

#### 1.4.2.4 Origines microscopiques de l'activité optique

Nous intéressons dans cette section, à l'origine microscopique de l'activité optique afin de mieux comprendre le comportement macroscopique des substances actives.

### 3. Chiralité

A l'échelle microscopique, l'activité optique est attribuée à une absence de centre ou de plan de symétrie.



**Fig. 1.4.** A gauche : forme lévogyre de l'acide tartrique. A droite : forme dextrogyre de l'acide tartrique. [30]

En outre, Pasteur découvrit l'activité optique en 1848. Comme l'illustre la figure 1.4 ces deux molécules n'ont ni centre, ni plan de symétrie, ne sont pas superposables, mais sont symétriques par rapport à un plan, ce qui implique des activités optiques inverses lorsqu'elles sont mises en solution. Cette propriété de non symétrie est appelée chiralité et les deux molécules symétriques par rapport à un plan sont des énantiomères : la forme lévogyre fait tourner le plan de polarisation vers la gauche et la forme dextrogyre le fait tourner vers la droite.

Un mélange équimoléculaire de ces deux formes est appelé mélange racémique ; il est inactif car les activités des deux énantiomères se compensent.

Dans tous les cas, une mesure de l'activité optique renseigne sur la structure stéréochimique d'une molécule et représente un outil de diagnostic précieux de la chiralité.

Notons que certains cristaux, tels que le quartz, perdent leur activité optique lorsqu'ils sont fondus ou dissous si les éléments qui les constituent ont une structure symétrique.

De même, en solution, de grosses molécules ou protéines formées de sous ensemble achiraux minimale peuvent présenter un arrangement global optiquement actif.

#### 4. Exemple des acides aminés

A l'exception de la glycine ( $R=H$ ), chacun des vingt acides aminés existant dans la nature est constitué d'un atome de carbone asymétrique lié à quatre groupements d'atomes différents, ils sont donc tous chiraux par définition. La figure 1.5 donne l'exemple de la forme lévogyre de l'alanine. Comme pour chaque acide aminé, un atome de carbone tétraédrique c'est

uni par covalence à un groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ , un groupe amine primaire  $\text{NH}_3^+$ , un atome d'hydrogène H et une chaîne latérale R égale ici  $\text{CH}_3$  [21-30-31].

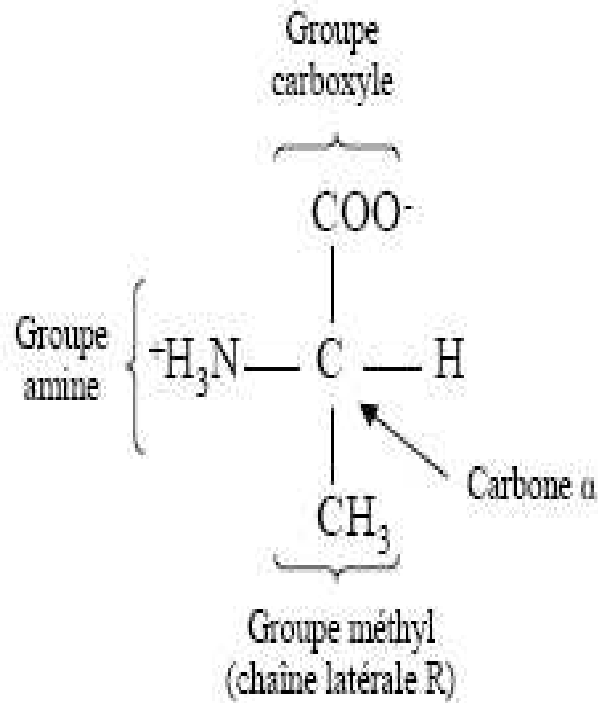


Fig. 1.5 : (L) -alanine

Il devrait donc exister pour tous les acides aminés (autres que la glycine), deux énantiomères, images l'un de l'autre dans un miroir. Les acides aminés des protéines de tous les êtres vivants connus appartiennent pourtant uniquement à la forme lévogyre.

La raison de ce choix exclusif de la machinerie de synthèse protéique demeure encore aujourd'hui une énigme et le sujet de nombreuses controverses, c'est ce qu'on appelle le problème de l'homochiralité de la vie. Bien qu'absents des protéines, les acides aminés de la forme dextrogyre sont néanmoins présents dans la nature et participent à d'importants processus biochimiques [20-21].

## Chapitre 2

# Introduction à l'optique non linéaire

### 2.1 Introduction

D'une manière générale, on conçoit aisément, dans le domaine de la technologie moderne, l'optique non linéaire, comme étant une fraction de la physique, qui traite l'interaction entre d'un côté la lumière et de l'autre, la matière [1].

Par conséquent, on peut scinder cette partie de la science physique en deux classes bien définies, d'une part l'optique dite linéaire qui est reliée aux ondes lumineuses de faible intensité et d'autre part, l'optique non-linéaire, phénomène qui est apparu lorsque la lumière devient plus intense.

Il est à noter que la base théorique de cette discipline, n'a été mise en place qu'à partir de 1962, c'est-à-dire deux années après l'invention du laser. Rappelons à ce sujet, que l'essentiel des manipulations non linéaires de la lumière n'ont été réalisées, selon le fond et la forme que d'une manière contrôlée. Dès lors, outre les expériences très spécifiques opérées au laboratoire, l'optique non linéaire est utilisée de façon usuelle dans les manipulations instrumentales des faisceaux lasers, et ce, par exemple pour créer des sommes ou des différences de fréquence optique. Grâce à cette nouvelle technologie permettant, de générer un champ électrique suffisamment intense, le groupe de Franken de l'Université de Michigan met en évidence dès 1961, un phénomène optique inédit en générant le second harmonique à 347

nm d'un laser pulsé à rubis d'une longueur d'onde de 694 nm à travers un cristal de quartz. L'optique non linéaire était née [1-6].

Aussi, il convient de mentionner que dans le présent chapitre, nous nous sommes consacrés et consentis nos efforts dans un premier temps à une introduction sommaire sur l'optique non linéaire, avant d'aborder quelques applications essentielles de celle-ci. De même nous étudions un certain nombre de processus associés à l'existence d'une susceptibilité non linéaire du second ordre  $\chi^{(2)}$ . Il va sans dire que ces effets consistent essentiellement en des phénomènes de mélange d'ondes incluant la somme et la différence de fréquences. Donc, au vu de ces données, on distingue d'une part, les effets impliquant soit une seule onde ou d'autre part, deux ondes lasers différentes.

## 2.2 Polarisation linéaire des matériaux

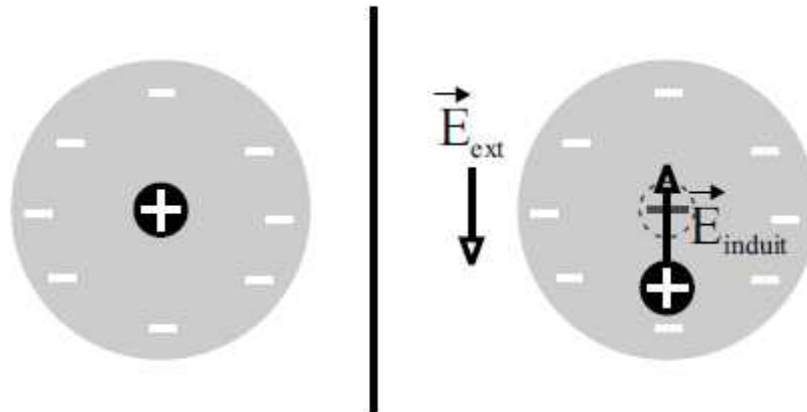
En règle générale, la lumière est une onde électromagnétique et à ce titre, elle est composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique de polarisation transverse. Illuminer la matière revient donc à la soumettre à un champ électrique extérieur. Dans le cadre de l'optique linéaire, nous allons nous intéresser au comportement d'un matériau auquel nous appliquons un champ électrique de faible intensité comme celui fourni par une source lumineuse classique.

D'une manière plus concrète, si nous considérons la matière à l'échelle atomique, nous pouvons modéliser un atome diélectrique comme un noyau positif ponctuel (+Q) entouré d'une charge sphérique négative (-Q) dont le centre coïncide avec le noyau. Si nous appliquons un champ électrique extérieur à un tel système, nous observons que les centroïdes de charges se déplacent et ne coïncident plus. L'équilibre est atteint quand le champ électrique induit entre les charges positives et négatives compense le champ extérieur figure 2.1.

Dés lors, l'atome polarisé devient un petit dipôle électrique de moment dipolaire  $\vec{P}$  qui peut s'exprimer de manière tout à fait générale en ne tenant compte que de l'action du champ électrique extérieur par l'expression vectorielle suivante

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

ou  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide  $8.86 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$  et  $\vec{\alpha}$  est défini comme la polarisabilité électrique de l'atome.



**Fig. 2.1.** Atome diélectrique neutre (à gauche) et soumis à un champ électrique extérieur (à droite).

Partant de ce principe, une précision s'impose. Tous les développements présentés dans le cadre de ce mémoire ne tiennent compte que des phénomènes physiques ayant lieu dans le cadre de l'approximation dipolaire. Tous les développements de la polarisation en termes multipolaires seront donc limités aux effets liés aux moments dipolaires électriques induits par le champ électrique extérieur. Nous ne tiendrons pas compte des effets liés aux moments dipolaires magnétiques, quadripolaires électriques, etc... qui sont négligeables à notre niveau.

En généralisant tout ce qui précède à un système comprenant  $N$  atomes par unité de volume, nous pouvons exprimer  $\vec{P}$ , le moment dipolaire par unité de volume ou polarisation

$$\vec{P} = N\vec{p} = N\varepsilon_0 \vec{\alpha} \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{\chi} \vec{E} \quad (2.2)$$

où  $\vec{\chi}$  est définie comme la susceptibilité électrique du matériau considéré. Tout comme la polarisabilité  $\vec{\alpha}$ , il s'agit également d'un tenseur de rang 2.

De là, nous pouvons définir des grandeurs comme la constante diélectrique  $\vec{\epsilon}_r$  et la permittivité  $\vec{\epsilon}$  de la manière suivante

$$\vec{\epsilon}_r = 1 + \vec{\chi}$$

(2.3)

$$\vec{\epsilon} = \epsilon_0 \vec{\epsilon}_r$$

(2.4)

Notons que nous pouvons relier  $\vec{\epsilon}_r$  à une grandeur physique mesurable: l'indice de réfraction  $n$  du matériau.

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon_r(\omega)}$$

(2.5)

ou  $\omega$  est la pulsation du champ électrique généré par l'onde électromagnétique.

On définit le vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  dans un milieu diélectrique neutre soumis à un champ électrique  $\vec{E}$  comme étant la somme du champ électrique extérieur  $\vec{E}$  et de la polarisation  $\vec{P}$ .

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \vec{\chi} \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \vec{\chi}) \vec{E} = \epsilon_0 \vec{\epsilon}_r \vec{E} = \vec{\epsilon} \vec{E}$$

(2.6)

Remarquons deux formes intéressantes de l'expression de  $\vec{D}$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \vec{\epsilon} \vec{E}$$

(2.7)

Dans la première forme,  $\vec{D}$  est exprimée comme étant une contribution du vide  $\epsilon_0 \vec{E}$  et une contribution de la matière  $\vec{P}$  alors que la seconde est directement reliée au champ électrique en utilisant la permittivité. Notons également qu'il est nécessaire que  $\vec{\epsilon}$  soit un tenseur d'ordre

deux puisque  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  ne sont pas toujours parallèles, comme dans le cas des milieux anisotropes.

## 2.3 Polarisation des matériaux en optique non linéaire

### 2.3.1 Susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$

Nous allons maintenant nous intéresser au cas d'un matériau soumis à un champ électrique extérieur intense, comme celui fourni par un faisceau laser.

Par intense, nous entendons un champ électrique dont l'intensité n'est plus négligeable par rapport au champ régnant au sein de l'atome [15]. Afin de mieux s'en rendre compte, nous pouvons évaluer le champ électrique agissant sur un électron présent au sein de l'atome d'hydrogène dans le formalisme de Bohr (rayon de Bohr :  $a_0 = 5.29 \cdot 10^{-11} \text{m}$ )

$$E = \frac{F}{e} \Rightarrow E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = \frac{9 \cdot 10^9 \times 1.6 \cdot 10^{-19}}{(5.3 \cdot 10^{-11})^2} = 5.1 \cdot 10^{11} \text{V/m}$$

(2.8)

Si nous utilisons un faisceau laser de 600 mw focalisé sur une surface de  $1 \mu\text{m}^2$ , nous obtenons un champ électrique de l'ordre de  $10^8 \text{v/m}$  ce qui n'est plus négligeable par rapport à la valeur calculée pour l'atome d'hydrogène [6-7].

Dans ce cas, la relation (2.7) n'est plus valable car la polarisation contient des termes d'ordre supérieur en  $\vec{E}$ . En effet, comme la loi de Hooke pour le ressort  $F = -kx$ , celle-ci n'est rien d'autre que le premier terme d'un développement en série tronqué au premier ordre. Lorsque le champ électrique est très intense, nous ne pouvons plus négliger les termes d'ordre supérieur et nous avons

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

(2.9)

la polarisation  $\vec{P}$  prend la forme

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} = \underbrace{\vec{P}^{(1)}(\vec{E})}_{\vec{P}_L} + \vec{P}^{(2)}(\vec{E}^2) + \vec{P}^{(3)}(\vec{E}^3) + \dots$$

(2.10)

ou encore

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots$$

(2.11)

où  $\chi^{(n)}$  est la susceptibilité d'ordre  $n$ , c'est-à-dire un tenseur de rang  $(n + 1)$  avec  $3n+1$  composantes.

Dans ce travail on se limite uniquement aux phénomènes d'optique non linéaire d'ordre deux, ce qui signifie que la grandeur physique qui nous intéresse particulièrement est la susceptibilité du second ordre  $\tilde{\chi}^{(2)}$ . Il s'agit d'un tenseur de rang  $(2 + 1) = 3$  comprenant 27 composantes.

### 2.3.2 Propriétés de symétrie du tenseur $\chi^{(2)}$

Comme nous nous en rendrons compte plus loin, une des propriétés la plus intéressante des spectroscopies optiques non linéaires du second ordre provient du fait qu'elles sont intrinsèquement sensibles aux interfaces. Ceci découle d'une propriété toute simple du tenseur de susceptibilité d'ordre deux.

En effet, supposons que nous soumettions un champ électrique  $\vec{E}$  à un matériau centrosymétrique, c'est-à-dire qui présente un centre d'inversion.

Nous pouvons en écrire l'expression de la polarisation non linéaire en nous limitant, comme mentionné ci-dessus au second ordre. Il vient

$$\vec{P}_{NL} = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} \vec{E}\vec{E} \tag{2.12}$$

Si nous soumettons maintenant ce même matériau à un autre champ électrique  $\vec{E}'$  de sens opposé au premier, tel que  $\vec{E}' = -\vec{E}$ , nous aurons alors

$$\vec{P}'_{NL} = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \vec{E}'^2 \quad (2.13)$$

Etant donné que le système présente un centre de symétrie, ou en déduit la condition

$$\vec{P}'_{NL} = -\vec{P}_{NL} \quad (2.14)$$

et finalement, en combinant toutes ces expressions, nous obtenons

$$\varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \vec{E}'^2 = -\varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} \vec{E}^2 \quad (2.15)$$

$$\vec{\chi}^{(2)} (-\vec{E}')^2 = -\vec{\chi}^{(2)} \vec{E}^2 \quad (2.16)$$

$$\vec{\chi}^{(2)} = -\vec{\chi}^{(2)} \quad (2.17)$$

$$\vec{\chi}^{(2)} = \vec{0} \quad (2.18)$$

La seule solution est la solution triviale. Nous avons donc que dans le cadre de l'approximation dipolaire, les matériaux centrosymétriques ne présentent pas de réponse non linéaire du second ordre. Une analyse plus détaillée des équations présentées ci-dessus nous montre que cette condition peut se généraliser aux susceptibilités d'ordre pair.

Nous pouvons maintenant expliquer cette fameuse sensibilité aux interfaces propre aux spectroscopies optiques non linéaires du second ordre. En effet, la plupart des matériaux usuels présentent un centre d'inversion et ne donnent donc pas de signal non linéaire de volume. Par contre, l'interface entre ces matériaux apparaît comme une rupture de symétrie générant une importante source de polarisation non linéaire de surface. Le signal recueilli avec ce type de technique est donc directement issu de l'interface sans contribution provenant du volume du matériau lui-même [21-31].

En ce qui concerne les matériaux non centrosymétriques, beaucoup moins nombreux, ils sont également appelés cristaux non linéaires et sont les seuls à pouvoir générer en volume des effets non linéaires du second ordre.

### 2.3.3 Phénomènes optiques non linéaires du second ordre

Considérons une onde électromagnétique se propageant selon Ox et polarisée perpendiculairement dans la direction Oz. Nous ne tenons compte que du champ électrique oscillant de celle-ci. L'équation de l'onde peut s'écrire

$$E_z(t) = E_{0z} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \omega t\right) \quad (2.19)$$

Dans l'argument du cosinus, nous pouvons négliger la partie spatiale de la phase  $\frac{2\pi x}{\lambda}$ . En effet, cette dernière reste très faible en regard de la partie temporelle pour les longueurs d'onde optiques que nous considérons et les dimensions typiques des atomes :

$$(\sim 10^{-3} \text{ car } x \sim 10^{-10} \text{ et } \lambda \sim 10^{-6})$$

Nous obtenons alors

$$E_z(t) = E_{0z} \cos(\omega t) \quad (2.20)$$

Notre but est d'évaluer les composantes de la polarisation à partir de l'expression ci-dessus en nous limitant aux susceptibilités du premier et second ordre. En injectant cette expression dans l'équation (2.11) selon Ox, Oy et Oz

$$P_x = \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_{0z} \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{0z}^2 \cos^2(\omega t) \quad (2.21)$$

$$P_y = \varepsilon_0 \chi_{yz}^{(1)} E_{0z} \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi_{yzz}^{(2)} E_{0z}^2 \cos^2(\omega t) \quad (2.22)$$

$$P_z = \varepsilon_0 \chi_{zz}^{(1)} E_{0z} \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi_{zzz}^{(2)} E_{0z}^2 \cos^2(\omega t) \quad (2.23)$$

En utilisant la formule trigonométrique

$$1 + \cos 2x = 2 \cos^2 x \quad (2.24)$$

Nous obtenons finalement pour la polarisation

$$P_x = \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_{0z} \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} \frac{E_{0z}^2}{2} + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} \frac{E_{0z}^2}{2} \cos(2\omega t) \quad (2.25)$$

$$P_y = \varepsilon_0 \chi_{yz}^{(1)} E_{0z} \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi_{yzz}^{(2)} \frac{E_{0z}^2}{2} + \varepsilon_0 \chi_{yzz}^{(2)} \frac{E_{0z}^2}{2} \cos(2\omega t) \quad (2.26)$$

$$P_z = \varepsilon_0 \chi_{zz}^{(1)} E_{0z} \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi_{zzz}^{(2)} \frac{E_{0z}^2}{2} + \varepsilon_0 \chi_{zzz}^{(2)} \frac{E_{0z}^2}{2} \cos(2\omega t) \quad (2.27)$$

Le premier terme du membre de droite est relatif à l'optique linéaire qui prédit une polarisation oscillant à la fréquence  $\omega$  du champ électrique. Quant au terme non linéaire, il contient à présent une composante à fréquence nulle et une composante à la fréquence  $2\omega$ .

$$\vec{P} = \vec{P}_L(\omega) + \vec{P}_{NL}(0, 2\omega) \quad (2.28)$$

Ces deux phénomènes sont respectivement appelés rectification optique(OR) et génération du second harmonique(SHG). Le premier consiste en l'apparition d'une différence de potentiel aux bornes du matériau considéré tandis que le second double la fréquence du rayonnement incident et en change ainsi la couleur

Considérons maintenant le cas de deux ondes électromagnétiques se propageant toutes deux selon Ox et polarisées perpendiculairement dans la même direction Oz mais possédant des fréquences différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  Nous obtenons après simplification de la partie spatiale de la phase

$$E_1(t) = E_{1z} \cos(\omega_1 t) \quad (2.29)$$

$$E_2(t) = E_{2z} \cos(\omega_2 t) \quad (2.30)$$

Déterminons la composante de la polarisation selon Ox en nous arrêtant au second ordre

$$P_x = P_{Lx} + P_{NLx} \quad (2.31)$$

$$= \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} (E_1 + E_2) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} (E_1 + E_2)^2 \quad (2.32)$$

$$= \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_1 + \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_2 + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_1^2 + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_2^2 + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_1 E_2 \quad (2.33)$$

=

$$\left\{ \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_{1z} \cos(\omega_1 t) + \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_{2z} \cos(\omega_2 t) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_1^2 \right\} + \quad (2.34)$$

$$\left\{ \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{1z}^2 \cos^2(\omega_1 t) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{2z}^2 \cos^2(\omega_2 t) + 2\varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{1z} E_{2z} \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t) \right\}$$

Nous obtenons à nouveau une équation du type

$$P = P_L + P_{NL} \quad (2.35)$$

Comme nous pouvions nous y attendre, la partie linéaire nous livre deux contributions à la polarisation qui oscillent aux fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  des champs incidents. En ce qui concerne le terme non linéaire, nous pouvons y appliquer les formules de trigonométrie

$$2 \cos a \cos b = \cos(a + b) + \cos(a - b) \quad (2.36)$$

$$1 + \cos 2x = 2 \cos^2 x \quad (2.37)$$

Nous obtenons alors

$$\begin{aligned} P_{NLX} = & \varepsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} \frac{E_{1z}^2}{2} + \varepsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} \frac{E_{2z}^2}{2} + \varepsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} \frac{E_{1z}^2}{2} \cos(2\omega_1 t) + \varepsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} \frac{E_{2z}^2}{2} \cos(2\omega_2 t) \\ & + \varepsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} E_{1z} E_{2z} \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] \\ & + \varepsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} E_{1z} E_{2z} \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \end{aligned} \quad (2.38)$$

La réponse en terme de polarisation de la susceptibilité du second ordre face à deux champs électriques extérieurs de fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  contient donc quatre termes représentés sur la figure 2.2.

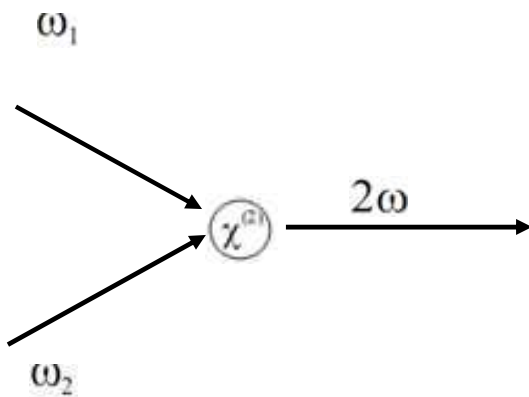
Deux termes à fréquence nulle associés à la rectification optique(OR).

Un terme à la fréquence  $2\omega_1$  et un terme à la fréquence  $2\omega_2$  qui sont la génération du second harmonique(SHG) pour chacune des fréquences excitatrices.

Un terme à la fréquence  $[\omega_1 + \omega_2]$  qui est la génération de fréquence-somme (SFG).

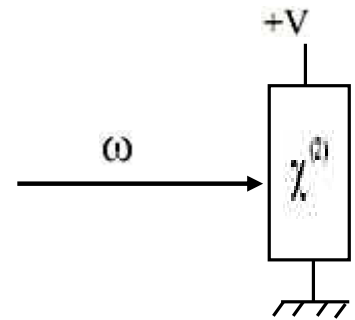
Un terme à la fréquence  $[\omega_1 - \omega_2]$  qui est la génération de fréquence-différence (DFG).

**Génération du Second Harmonique (SHG)**



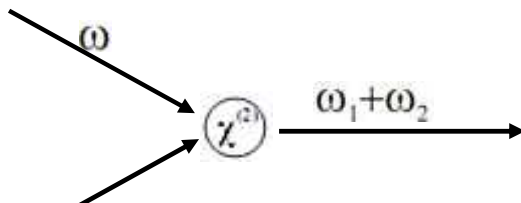
Absorption virtuelle de deux photons à la fréquence  $\omega$  et émission d'un à la fréquence  $2\omega$

**Rectification Optique (OR)**



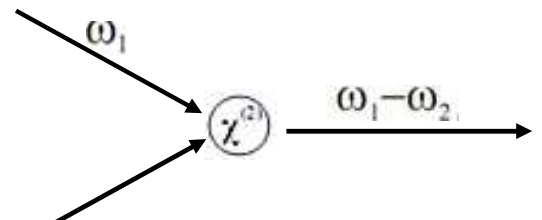
Absorption virtuelle de deux photons à la fréquence  $\omega$  et émission d'un à la fréquence  $2\omega$

**Génération de Fréquence-Somme (SFG)**



Absorption virtuelle d'un photon à la fréquence  $\omega_1$  et d'un photon à la fréquence  $\omega_2$  et émission d'un photon à la fréquence  $\omega_1 + \omega_2$

**Génération de Fréquence-Différence (DFG)**



Absorption virtuelle d'un photon à la fréquence  $\omega_1$  et d'un photon à la fréquence  $\omega_2$  et émission d'un photon à la fréquence  $\omega_1 - \omega_2$

Fig. 2.2 – les principaux phénomènes optiques du second ordre [30-21]

## 2.4 Origine de la non linéarité optique

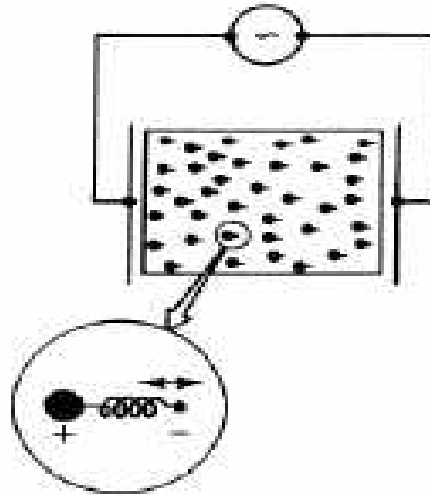
Lorsqu'un champ  $\overline{E}(t)$  interagit avec un milieu diélectrique, les charges mises en mouvement oscillent à la fréquence du champ exciteur, tant que son intensité est suffisamment faible. A des intensités élevées, comme engendrées souvent avec des impulsions lasers ultra-brèves, la théorie d'une réponse uniquement linéaire des systèmes n'est plus suffisante. La matière est fortement affectée par l'impulsion laser incidente, et les contributions linéaires et non linéaires doivent être prises en compte. Dans cette partie nous allons tenter de comprendre l'origine de ces effets non linéaires et d'étudier les approches utilisées pour calculer la réponse non linéaire du milieu. Nous nous concentrerons essentiellement sur les effets non linéaires du deuxième ordre.

En règle générale, on peut considérer le matériau qui nous intéresse ici, comme étant un ensemble de particules chargées d'ions et électrons. En appliquant un champ électrique, on constate que les charges ont tendance à se déplacer, tantôt les charges positives dans le sens du champ électrique, tantôt les charges négatives dans le sens opposé.

Il est à signaler que dans le cas d'un diélectrique, les particules chargées sont fortement liées les unes aux autres, bien que leurs liens conservent une certaine élasticité.

C'est ainsi qu'en présence d'un champ électrique, les charges manifestent un mouvement uniquement transitoire et s'éloignent légèrement de leurs positions initiales ou d'origine. En outre, ces petits déplacements élémentaires, charges positives d'un côté, charges négatives de l'autre, se traduisent par l'apparition dans le matériau de moments dipolaires électriques induits. Aussi, en d'autres termes, l'effet d'un champ électrique sur un diélectrique est d'induire une polarisation.

Admettons que d'un autre point de vue, une onde laser correspond certes à un champ électromagnétique oscillant entre une fréquence allant de l'ordre  $10^{13}$  à  $10^{15}$  Hz. A cet effet, sous l'action du champ électrique d'une telle onde, les charges d'un diélectrique sont soumises à un mouvement oscillant à la même fréquence, formant de ce fait, un ensemble de dipôles oscillant.



**Fig.2.3.** Représentation schématique du mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique.

D'une façon générale, la réponse d'un électron à un champ électrique optique correspond bien à celle d'une particule dans un potentiel anharmonique. Il revient à dire qu'on peut décrire une telle situation à l'aide d'un modèle simple en électron de masse  $m$  et de charge  $-e$  liée au cœur ionique par l'intermédiaire d'un ressort. De cette manière les dipôles étant supposés tous orientés vers la direction du champ électrique. Il est à signaler en outre, que l'évolution de l'écart à l'équilibre  $x$  de l'électron sous l'effet du champ électrique  $\overline{E(t)}$  est alors régie par une équation d'évolution de l'électron du type

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx(t)}{dt} + \omega_0^2 x(t) + \alpha x^2(t) = -\frac{e}{m} E(t) \quad (2.39)$$

où  $\omega_0$  est la fréquence de résonance de l'électron dépend du matériau et  $\Gamma$  son taux d'amortissement,  $\alpha x^2$  constitue le terme à l'origine de l'anharmonicité.

Le second membre de l'équation (2.39) représente la force de Coulomb exercée sur l'électron par le champ électrique, force qui induit son oscillation.

Au premier ordre de la perturbation, la réponse de l'électron au champ appliqué est linéaire (modèle de l'oscillateur harmonique), correspondant au cas  $\alpha = 0$ .

$$\frac{d^2 x^{(1)}(t)}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx^{(1)}(t)}{dt} + \omega_0^2 x^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} E(t) \quad (2.40)$$

Cette équation a pour solution

$$x^{(1)}(\omega) = -\frac{\frac{eE(\omega)}{m}}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega)}$$

Soit en temporel

$$x^{(1)}(t) = -\frac{\frac{eE_0}{m} \exp(-i\omega t)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega)} + C.C \quad (2.41)$$

Où C.C représente le complexe conjugué du terme précédent

La polarisation induite dans le milieu est alors donnée par

$$P^{(1)}(t) = -Nex^{(1)}(t) \quad (2.42)$$

où  $N$  est la densité de dipôles par unité volume.

La polarisation au premier ordre s'écrit alors en fonction de la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}$

$$P^{(1)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad (2.43)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide, Par identification on déduit l'expression de  $\chi^{(1)}$  :

$$\chi^{(1)}(\omega) = -\frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega)} \quad (2.44)$$

Au deuxième ordre de perturbation l'équation (2.40) devient

$$\frac{d^2 x^{(2)}(t)}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx^{(2)}(t)}{dt} + \omega_0^2 x^{(2)}(t) = -[ax^{(1)}(t)]^2 \quad (2.45)$$

En remplaçant  $\chi^{(1)}(\omega)$  par sa valeur développer (2.41) on trouve

$$x^{(2)}(t) = -\frac{\alpha e^2}{m^2} \frac{E_0^2 e^{-2i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 - 4i\Gamma\omega)} - \frac{\alpha e^2}{m^2} \frac{E_0}{\omega_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega) (\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega)} + cc \quad (2.46)$$

La polarisation du second ordre dans le milieu s'écrit

$$P^{(2)}(t) = -Nex^{(2)}(t) \quad (2.47)$$

Cette polarisation est composée de deux termes, un terme oscillant à la fréquence  $2\omega$  à l'origine de la génération de second harmonique, et l'autre terme oscillant à la fréquence nulle (champ statique) à l'origine du redressement optique.

Par définition, la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre  $\chi^{(2)}$  du milieu exprime la polarisation  $P^{(2)}(t)$  en fonction du champ électromagnétique exciteur

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (2.48)$$

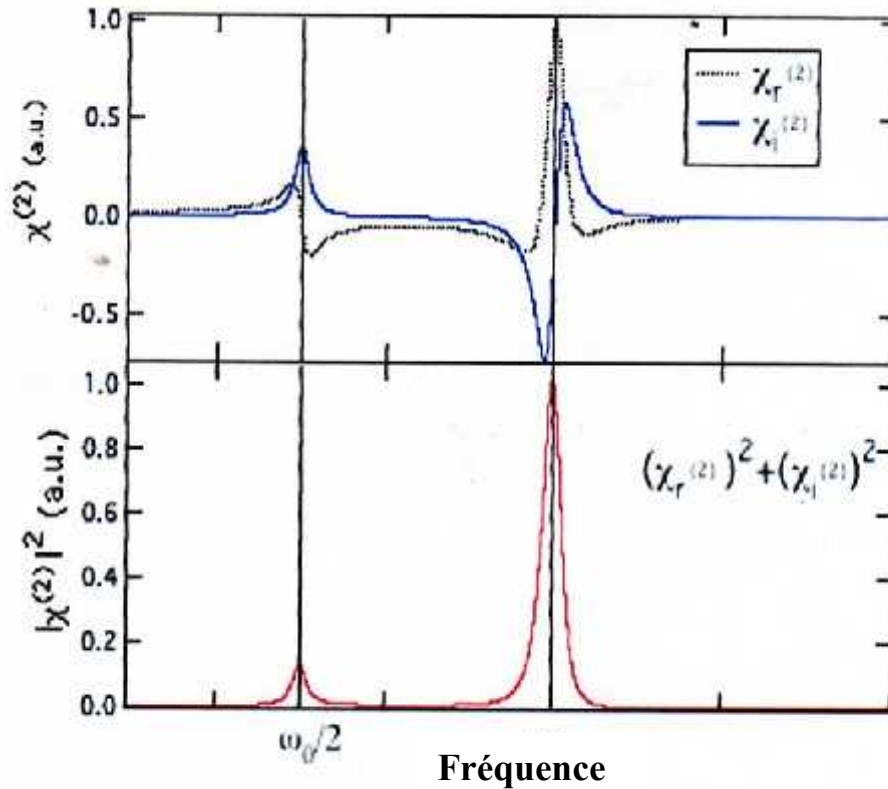
Ainsi  $\chi^{(2)}$  peut être décomposée en deux termes, à la fréquence  $2\omega$  et à la fréquence nulle.

$$\text{A la fréquence } 0 \quad \chi^{(2)}(0, \omega, -\omega) = \frac{N\alpha e^3}{m^2 \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega) (\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)} \quad (2.49)$$

$$\text{A la fréquence } 2\omega \quad \chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) = \frac{N\alpha e^3}{m^2 \epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\Gamma\omega)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 - 4i\Gamma\omega)} \quad (2.50)$$

$\chi^{(2)}$  est une grandeur complexe, on peut la séparer en parties réelles et imaginaires comme l'illustre la figure 2.4.

$$\chi^{(2)} = \chi_r^{(2)} + i\chi_i^{(2)} \quad (2.51)$$



**Fig. 2.4.** Le spectre de  $\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)$  ainsi que celui de  $|\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)|^2$ , qui correspond à l'intensité du signal SHG en fonction de la fréquence  $\omega$ . On voit que l'efficacité de la SHG est la plus grande près de  $\omega_0$ . C'est -à-dire dans des conditions résonance. Cette fréquence correspond aussi à une résonance de  $\chi^{(1)}$  et donc le matériau absorbe. On voit également que  $\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)$  a une résonance à  $\frac{\omega_0}{2}$ . Cela correspond aussi à une résonance pour une absorption, à 2 photons.

## Chapitre 3

# Spectroscopie de la génération fréquence somme (SFG) des molécules chirales. Formalisme de la matrice densité

### 3.1 Introduction

Après la publication du groupe de Shen [22] des résultats de leurs expériences sur l'étude du spectre de la SFG vibrationnelle d'une monocouche de comarine 504 de couleurs sur un substrat de silice fine, cette dernière a attiré beaucoup d'attention. Aujourd'hui, elle continue à se développer, et elle est devenue un outil puissant pour étudier les structures des surfaces et interfaces. Avec l'apport de diverses combinaisons de polarisation de sortie, les spectres de la SFG vibrationnelle peuvent fournir des informations détaillées sur les distributions et les orientations des groupes atomiques sélectionnés à la surface ou l'interface [10]. Dans la suite

de ce chapitre nous allons développer cette technique et voir comment nous pouvons exploiter les différents résultats théoriques pour caractériser nos matériaux.

### 3.2 Formalisme de la matrice densité

Nous allons nous intéresser dans cette partie à l'évolution temporelle de l'opérateur de la matrice densité défini par [10-11]

$$\rho = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \quad (3.1)$$

où  $|\Psi(t)\rangle$  est l'état pur du système.

La dérivée de l'opérateur matrice densité donne

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle\right)\langle\Psi(t)| + |\Psi(t)\rangle\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi(t)|\right) \quad (3.2)$$

Utilisons l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}H|\Psi(t)\rangle \quad (3.2-a)$$

L'hamiltonien  $H$  du système est hermitique, son complexe conjugué s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi(t)| = \frac{i}{\hbar}\langle\Psi(t)|H \quad (3.2-b)$$

Substituons les équations (3.2-a) et (3.2-b) dans (3.1), on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar}H|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| + \frac{i}{\hbar}|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|H \\ &= -\frac{i}{\hbar}(H\rho - \rho H) \\ \frac{\partial\rho}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] = -\frac{i}{\hbar}L\rho \end{aligned} \quad (3.3)$$

où  $L\rho = [H, \rho] \equiv H\rho - \rho H$  représentent le commutateur et  $L$  l'opérateur liouvillien associé à l'hamiltonien  $H$ . Cette dernière équation est appelée équation de Liouville-Von Neumann.

### 3.3 Activité optique linéaire des molécules chirales

Dans le cas d'un système moléculaire en interaction avec les champs de radiation et le bain thermique l'équation d'évolution de la matrice densité s'écrit [15]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} L_0 \rho - \frac{i}{\hbar} L'(t) \rho - \Gamma \rho \quad (3.4)$$

où  $\rho$  est l'opérateur de la matrice densité du système total,  $\Gamma$  est l'opérateur d'amortissement dû à l'interaction entre le système et le bain thermique, il décrit les termes de relaxation du système.

Les opérateurs  $L_0 \equiv [H_0, \cdot]$  et  $L'(t) \equiv [V, \cdot]$  représentent respectivement, les liouvilliens associés à l'hamiltonien d'ordre zéro  $H_0$  et l'hamiltonien de perturbation  $V$ , il décrit l'interaction entre le système et le champ de radiation.

En posant

$$L_0' \equiv L_0 - i\hbar\Gamma$$

L'équation (3.4) devient

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} L_0' \rho - \frac{i}{\hbar} L'(t) \rho \quad (3.5)$$

Dans la représentation d'interaction,  $\rho$  est donnée par

$$\rho = e^{-\frac{i}{\hbar} t L_0'} \sigma(t) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} t H_0'} \sigma(t) e^{\frac{i}{\hbar} t H_0'} \quad (3.6)$$

$\sigma(t)$  est la matrice densité réduite.

On multiplie l'équation (3.6) par  $e^{\frac{i}{\hbar} t L_0'}$ , il vient

$$\sigma(t) = e^{\frac{i}{\hbar} t L_0'} \rho(t) \quad (3.7)$$

Dans le cas de notre étude, On se limite au processus de second ordre.

Pour l'activité optique linéaire nous exprimons alors la polarisation linéaire comme

$$\begin{aligned} \bar{P}^{(1)}(t) &= Tr(\bar{\mu} \rho^{(1)}) \\ &= \sum_k \langle k | \bar{\mu} \rho^{(1)} | k \rangle \\ &= \sum_{k,l} \langle k | \bar{\mu} | l \rangle \langle l | \rho^{(1)} | k \rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$= \sum_{k,l} \overrightarrow{\mu}_{kl} \rho_{lk}^1 = \sum_{k,l} e^{-it\omega_{kl}} \overrightarrow{\mu}_{lk} \sigma_{kl}^{(1)}(t)$$

où

$$\sigma_{kl}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \Delta\sigma_i(kl) \int_{t_i}^t d\tau_1 \exp(-it\omega'_{kl}) \overrightarrow{\mu}_{lk} \sigma_{kl}^{(1)}(t)$$

et

$$\Delta\sigma_i(kl) \equiv \Delta\sigma_i(kk, ll) \equiv (\sigma_i)_{kk} - (\sigma_i)_{ll}$$

Ici,  $(\sigma_i)_{kk}$  et  $(\sigma_i)_{ll}$  représentent respectivement les distributions initiales du système des états électroniques  $k$  et  $l$ .

L'interaction champ de radiation et matière est décrite dans les approximations dipolaires électriques et dipolaires magnétiques comme suit

$$V(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) - \vec{M} \cdot \vec{B}(t) \quad (3.17)$$

En négligeant la dépendance temporelle de la forme de l'amplitude du champ, les expressions du champ électrique  $\vec{E}$  et du champ magnétique  $\vec{B}$  dans le système MKS s'écrivent

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t) + \vec{E}_0^* \exp(+i\omega t)$$

$$\vec{B}(t) = \vec{B}_0 \exp(-i\omega t) + \vec{B}_0^* \exp(+i\omega t)$$

Ces champs électrique et magnétique sont reliés par une relation en utilisant l'équation de Maxwell

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.18)$$

Dans le cas d'une onde plane l'équation s'écrit encore

$$-i\vec{K} \wedge \vec{E}_0 = -i\omega \vec{B}_0 \quad (3.19)$$

où

$$\vec{K} \wedge \vec{E}_0 = \omega \vec{B}_0$$

posons  $\vec{K} = \left(\frac{\omega}{C}\right)\hat{k}$ , on obtient

$$\vec{B}^0 = \frac{1}{c}(\hat{k} \wedge \vec{E}^0) = \frac{1}{c}|\vec{E}^0|\hat{b} = |\vec{B}^0|\hat{b} \quad (3.20)$$

où  $\hat{k}, \hat{b}$  représentent respectivement les vecteurs unitaires du vecteur d'onde et du champ magnétique et  $c$  est la vitesse de la lumière.

Pour une onde polarisée circulairement à droite ou à gauche, il vient

$$\vec{E}_{L/R} = \vec{E}_{L/R}^0 \exp(-it\omega) + \vec{E}_{L/R}^{0*} \exp(it\omega) \quad (3.21)$$

Les vecteurs unitaires des ondes polarisées circulairement à droite (R) ou à gauche (L) sont définis par

$$\frac{\vec{E}_{L/R}^0}{|\vec{E}^0|} = \hat{e}_{L/R} \quad \text{et} \quad \frac{\vec{E}_{L/R}^{0*}}{|\vec{E}^0|} = \hat{e}_{L/R}^*$$

$\hat{e}_r$  représente le vecteur unitaire de polarisation du champ électrique.

$$\hat{e}_{L/R} = \frac{\hat{e}_x \pm i\hat{e}_y}{\sqrt{2}}$$

En supposant que le vecteur d'onde est parallèle à l'axe des  $Z$ .

En présence de l'interaction  $V$ , nous pouvons calculer le taux d'absorption d'énergie par le système comme

$$\begin{aligned} Q_{L/R} &= \left\langle \frac{\partial \hat{H}_{L/R}}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{V}_{L/R}}{\partial t} \right\rangle \\ &= -\langle \vec{\mu}'_{L/R} \rangle \cdot \frac{d\vec{E}_{L/R}}{dt} \end{aligned} \quad (3.22)$$

où

$$\vec{\mu}'_{L/R} = \vec{\mu} \mp \left( \frac{i}{c} \right) \vec{M}$$

Pour un système isotrope on obtient [10]

$$\langle \Delta Q \rangle = \langle Q_L \rangle - \langle Q_R \rangle = \frac{8\omega}{3\hbar c} |\vec{E}^0|^2 \text{Im} \left[ \sum_k \sum_l \frac{\Delta \sigma_i(lk)}{\omega_{kl} - \omega} R_{lk} \right] \quad (3.23)$$

où  $R_{lk} = \text{Im}[\vec{\mu}_{lk} \cdot \vec{M}_{kl}]$  représente la force de rotation  $R$  qui donne une mesure de la force du dichroïsme circulaire répartie sur une bande d'absorption donnée. Dans l'expression (3.23), nous avons considéré que  $\omega_{kl} > 0$  et  $\omega \approx \omega_{kl}$ . Le symbole  $\langle \rangle$  est la moyenne orientationnelle.

Pour les systèmes moléculaires, nous appliquons l'approximation de Born-Oppenheimer (B-O), pour cela nous aurons

$$l \rightarrow av$$

$$k \rightarrow bu$$

Le diagramme des niveaux d'énergie vibronique est représenté sur la figure 3.2 où  $a$  et  $b$  désignent les états électroniques tandis que  $v$  et  $u$  représentent les états vibrationnels.

Dans l'approximation de B-O, la fonction d'onde de la molécule  $\Psi_{av}$  par exemple peut être écrite sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde  $\Phi_a$  et une fonction d'onde  $\Theta_{av}$ ,

$$\Psi_{av} = \Phi_a(qQ) \cdot \Theta_{av}(Q) \quad (3.24)$$

où  $q$  et  $Q$  désignent respectivement l'ensemble des coordonnées électroniques et vibrationnelles.

Dans ce cas, nous aurons par exemple

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{av,bu} &= \langle \Psi_{av} | \vec{\mu} | \Psi_{bu} \rangle \\ &= \langle \Phi_a \Theta_{av} | \vec{\mu} | \Phi_b \Theta_{bu} \rangle \\ &= \langle \Theta_{av} | \vec{\mu}_{ab} | \Theta_{bu} \rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

où  $\vec{\mu}_{ab}$  représente le moment dipolaire de la transition électronique  $a \rightarrow b$ . Dans ces conditions l'expression de l'équation(3.23) peut s'écrire

$$\langle \Delta Q \rangle = \frac{8\omega}{3\hbar c} |\bar{E}^0|^2 \sum_v \sum_u P_{av} \frac{\gamma_{bu,av}}{(\omega_{bu,av} - \omega)^2 + \gamma_{bu,av}^2} R_{av,bu} \quad (3.26)$$

où  $P_{av}$  est la distribution de Boltzmann, c'est-à-dire  $\Delta\sigma_i(av, bu) \approx (\hat{\sigma}_i)_{av,bu} = P_{av}$ .

Nous notons que

$$R_{av,bu} = \text{Im}[\vec{\mu}_{av,bu} \cdot \vec{M}_{bu,av}] = \text{Im}[\langle \Theta_{av} | \vec{\mu}_{ab} | \Theta_{bu} \rangle \cdot \langle \Theta_{bu} | \vec{M}_{ba} | \Theta_{av} \rangle] \quad (3.27)$$

où  $\vec{\mu}_{ab}$  et  $\vec{M}_{ba}$  représentent respectivement les moments de transition électronique et magnétique. Pour les transitions électroniques permises, l'équation (3.27) devient

$$R_{av,bu} = \text{Im}[\vec{\mu}_{av,bu} \vec{M}_{bu,av}] = R_{ba} |\langle \Theta_{av} || \Theta_{bu} \rangle|^2 \quad (3.28)$$

où  $R_{ba} = \text{Im}[\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{M}_{ba}]$  représente la force électronique de rotation de la transition électronique  $b \rightarrow a$ .

Nous notons que la forme de la fonction du dichroïsme circulaire linéaire est identique au spectre d'absorption optique.

### 3.4 Activité optique non linéaire des molécules chirales

#### Spectroscopie de la génération fréquence somme (SFG)

##### 3.4.1 Introduction

L'étude des propriétés vibrationnelles d'une surface sont révélatrices de ses constituants et de sa structure, les caractériser au moyen d'une technique non linéaire sensible aux interfaces uniquement offre indéniablement des perspectives avantageuses, en comparaison à la spectroscopie classique d'absorption infrarouge par transformée de Fourier. L'absence de détecteur suffisamment sensible dans cette gamme de spectre électromagnétique ne permet toutefois pas d'envisager l'utilisation de génération de second harmonique d'un faisceau infrarouge comme spectroscopie viable. En revanche, la génération de fréquence somme à partir d'un faisceau visible et d'un faisceau infrarouge (IR-Vis SFG) pallie à cette lacune. En effet, l'onde émise par la polarisation non linéaire du milieu à la fréquence somme  $\omega_{vis} + \omega_{IR}$  oscille à une fréquence visible. Celle-ci autorise donc l'utilisation d'un photomultiplicateur très sensible pour la détection des signaux modestes émis par les surfaces comme le montre la figure 3.1.

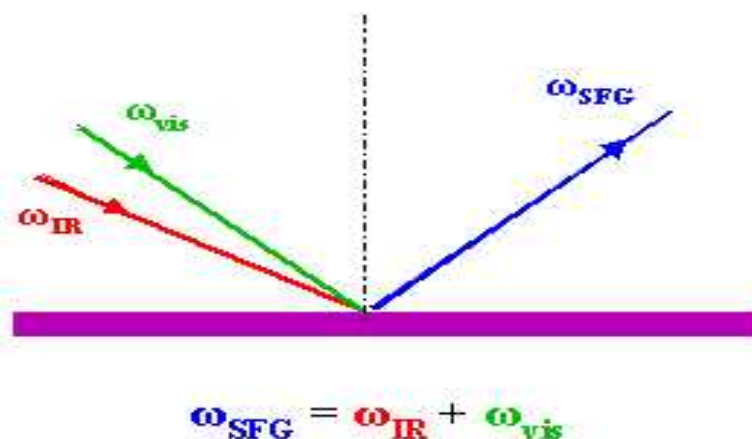


Fig.3.1. Principe de la spectroscopie de la génération fréquence somme SFG

En spectroscopie SFG, on mélange à l'interface à étudier un faisceau visible à fréquence fixe et un faisceau infrarouge de fréquence accordable, et on mesure l'intensité de l'onde émise à la somme de fréquences incidentes en fonction de l'onde infrarouge. Cette intensité s'accroît de façon résonnante lorsque la fréquence du faisceau infrarouge correspond à la fréquence d'une vibration de surface qui est simultanément active en infrarouge et en Raman.

Grâce à l'utilisation de sources accordables dans le visible, qui permettent de générer des phénomènes doublement résonnants (DR) infrarouge et visible. Cette spectroscopie (DR-SFG) est prometteuse car elle sollicite les couplages entre les niveaux électroniques et vibrationnels dans les adsorbats et l'interférence résonnante entre des réponses non linéaires du substrat et des adsorbats. On peut prédire et observer une exaltation de processus d'optique non linéaire [16-26].

### 3.4.2 Calcul de la polarisation de second ordre

Dans le traitement théorique de la SFG, il est nécessaire de calculer la polarisation non linéaire de second ordre. Nous nous concentrerons sur les contributions dipolaires électriques et dipolaires magnétique.

La polarisation électrique non linéaire du second ordre est représentée par

$$\begin{aligned}
 \bar{\mathbf{P}}^{(2)}(t) &= Tr\{\hat{\rho}^{(2)}(t)\bar{\boldsymbol{\mu}}\} \\
 &= \sum_{kl} \langle k | \rho^{(2)}(t) | l \rangle \langle l | \bar{\boldsymbol{\mu}} | k \rangle \\
 &= \sum_k \sum_l \langle k | \sigma^{(2)}(t) \exp(-it\omega') | l \rangle \langle l | \bar{\boldsymbol{\mu}} | k \rangle \\
 &= \sum_k \sum_l \exp(-it\omega'_{kl}) \bar{\boldsymbol{\mu}}_{lk} \sigma_{kl}^{(2)}(t)
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

où nous avons introduit la définition de la trace ( $Tr$ ) sur les états électroniques  $k$  et  $l$  du système matériel.

En explicitant l'expression de  $\sigma^{(2)}(t)$ , il vient

$$\begin{aligned} \bar{P}^{(2)}(t) &= \frac{(-i)^2}{\hbar^2} \int_{t_i}^t d\tau_1 \int_{t_i}^{\tau_1} d\tau_2 \sum_k \sum_{k'} \sum_l \exp(-it\omega'_{kl}) \bar{\mu}_{lk} \times \left\{ \bar{V}_{kk'}(\tau_1) \bar{V}_{k'l}(\tau_2) \Delta\sigma_i(lk') - \bar{V}_{kk'}(\tau_2) \bar{V}_{k'l}(\tau_1) \Delta\sigma_i(k'k) \right\} \\ &= \bar{P}_1^{(2)}(t) + \bar{P}_2^{(2)}(t) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Supposons que

$$\bar{V}_{kk'}(t_1) = \exp(it_1\omega_{kk'}) V_{kk'}(t_1)$$

Pour le traitement de  $\bar{P}_1^{(2)}(t)$ , on introduit l'opérateur d'interaction

$$\hat{V}(t) = \sum_p \left( \hat{V}_{p+} \exp(it\omega_p) + \hat{V}_{p-} \exp(-it\omega_p) \right)$$

où

$$V_{p+} = -(\bar{\mu} \cdot \bar{E}_{p+}^{0*} + \bar{M} \cdot \bar{B}_p^{0*}); \quad V_{p-} = -(\bar{\mu} \cdot \bar{E}_p^0 + \bar{M} \cdot \bar{B}_p^0)$$

La polarisation  $\bar{P}_1^{(2)}(t)$  s'écrit alors

$$\begin{aligned} \bar{P}_1^{(2)}(t) &= \frac{(-i)^2}{\hbar^2} \sum_k \sum_{k'} \sum_l \exp(it\omega'_{kl}) \bar{\mu}_{lk} \Delta\sigma_i(lk') \sum_q \sum_p \left\{ \begin{aligned} & \left( \hat{V}_{q+} \right)_{kk'} \left( \hat{V}_{p+} \right)_{k'l} \frac{\exp[it(\omega'_{k'l} + \omega'_{kk'} + \omega_q + \omega_p)]}{i(\omega'_{k'l} + \omega_p) i(\omega'_{k'l} + \omega'_{kk'} + \omega_q + \omega_p)} \\ & + \left( \hat{V}_{q-} \right)_{kk'} \left( \hat{V}_{p-} \right)_{k'l} \frac{\exp[it(\omega'_{k'l} + \omega'_{kk'} - \omega_q - \omega_p)]}{i(\omega'_{k'l} - \omega_p) i(\omega'_{k'l} + \omega'_{kk'} - \omega_q - \omega_p)} \end{aligned} \right\} \\ &= \bar{P}_1^{(2)}{}_{1+}(t) + \bar{P}_1^{(2)}{}_{1-}(t) \end{aligned} \quad (3.31)$$

De la même manière, on obtient l'expression de  $\bar{P}_2^{(2)}(t)$

$$\begin{aligned}
 \bar{P}_2^{(2)}(t) &= \frac{(-i)^2}{\hbar^2} \sum_k \sum_{k'} \sum_l \exp(it\omega'_{kl}) \bar{\mu}_{lk} \Delta\sigma_i(k'k) \sum_q \sum_p \left\{ \begin{aligned} & \left( \hat{V}_{q^+} \right)_{k'l} \left( \hat{V}_{p^+} \right)_{kk'} \frac{\exp[it(\omega'_{kk'} + \omega'_{k'l} + \omega_q + \omega_p)]}{i(\omega'_{kk'} + \omega_p) i(\omega'_{kk'} + \omega'_{k'l} + \omega_q + \omega_p)} \\ & + \left( \hat{V}_{q^-} \right)_{k'l} \left( \hat{V}_{p^-} \right)_{kk'} \frac{\exp[it(\omega'_{kk'} + \omega'_{k'l} - \omega_q - \omega_p)]}{i(\omega'_{kk'} - \omega_p) i(\omega'_{kk'} + \omega'_{k'l} - \omega_q - \omega_p)} \end{aligned} \right\} \\
 &= \bar{P}^{(2)}_{2+}(t) + \bar{P}^{(2)}_{2-}(t)
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

En spectroscopie de génération de fréquence somme (SFG), l'expression de polarisation peut être écrite sous la forme

$$\bar{P}_1^{(2)}(t)_{SFG} = \bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG} \approx \bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{e-e} + \bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{e-m} + \bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{m-e} + \bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{m-m}$$

où  $\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{e-e}$ ,  $\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{e-m}$ ,  $\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{m-e}$  et  $\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{m-m}$  sont les contributions respectives à la polarisation (dipolaire électrique-dipolaire électrique (e-e), dipolaire électrique-dipolaire magnétique (e-m), dipolaire magnétique-dipolaire électrique (m-e), dipolaire magnétique-dipolaire magnétique (m-m)).

Nous notons que les contributions quadripolaires est plus petits que les contributions dipolaires magnétiques.

### 3.4.3 Les contributions dipolaire électrique-dipolaire électrique

Nous considérons de nouveau  $\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{(e-e)}$  avec des niveaux d'énergie ordonnées

$$E_g = \hbar\omega_g < E_k = \hbar\omega_k \equiv E_m < E_{k'} = \hbar\omega_{k'} \equiv E_n.$$

Dans ce cas, on obtient

$$\begin{aligned}
 \bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{e-e} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n,g} \sum_{q \neq p}^{m \neq nk \neq g} \exp[-it(\omega_q + \omega_p)] \times \left[ \begin{aligned} & \frac{\Delta\sigma_i(gn) \bar{\mu}_{gm} \left( \hat{V}_{q^-} \right)_{mn} \left( \hat{V}_{p^-} \right)_{ng}}{(\omega'_{mg} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{ng} - \omega_p)} + \frac{\Delta\sigma_i(gm) \bar{\mu}_{gn} \left( \hat{V}_{q^-} \right)_{nm} \left( \hat{V}_{p^-} \right)_{mg}}{(\omega'_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{mg} - \omega_p)} + \\ & \frac{\Delta\sigma_i(ng) \bar{\mu}_{nm} \left( \hat{V}_{q^-} \right)_{mg} \left( \hat{V}_{p^-} \right)_{gn}}{(\omega'_{mn} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{gn} - \omega_p)} + \frac{\Delta\sigma_i(mg) \bar{\mu}_{mn} \left( \hat{V}_{q^-} \right)_{ng} \left( \hat{V}_{p^-} \right)_{gm}}{(\omega'_{nm} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{gm} - \omega_p)} \end{aligned} \right] \\
 & \tag{3.33}
 \end{aligned}$$

De même, pour  $\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{(e-e)}$ , on trouve

$$\bar{P}_{2-}^{(2)}(t)_{SFG}^{e-e} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n,g}^{m \neq n \neq g} \sum_{q \neq p} \exp[-it(\omega_q + \omega_p)] \times \left[ \begin{array}{l} \frac{\Delta\sigma_i(gm)\vec{\mu}_{nm}(\hat{V}_{q-}^e)(\hat{V}_{p-}^e)_{mg}}{(\omega'_{mn} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{mg} - \omega_p)} + \frac{\Delta\sigma_i(gn)\vec{\mu}_{mn}(\hat{V}_{q-}^e)(\hat{V}_{p-}^e)_{ng}}{(\omega'_{nm} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{ng} - \omega_p)} + \\ \frac{\Delta\sigma_i(ng)\vec{\mu}_{mg}(\hat{V}_{q-}^e)(\hat{V}_{p-}^e)_{gn}}{(\omega'_{gm} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{gn} - \omega_p)} + \frac{\Delta\sigma_i(kg)\vec{\mu}_{ng}(\hat{V}_{q-}^e)(\hat{V}_{p-}^e)_{gm}}{(\omega'_{gn} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{gm} - \omega_p)} \end{array} \right] \quad (3.34)$$

### 3.4.4 Les contributions dipolaire électrique-dipolaire magnétique

De la même façon, on peut calculer les contributions des champs électrique et magnétique. Dans ce cas, il vient

$$\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{e-m} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n,g}^{m \neq n \neq g} \sum_{q \neq p} \exp[-it(\omega_q + \omega_p)] \times \left[ \begin{array}{l} \frac{\Delta\sigma_i(gn)\vec{\mu}_{gm}(\hat{V}_{q-}^e)(\hat{V}_{p-}^m)_{ng}}{(\omega'_{mg} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{ng} - \omega_p)} + \frac{\Delta\sigma_i(gm)\vec{\mu}_{gn}(\hat{V}_{q-}^e)(\hat{V}_{p-}^m)_{mg}}{(\omega'_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{mg} - \omega_p)} + \\ \frac{\Delta\sigma_i(ng)\vec{\mu}_{nm}(\hat{V}_{q-}^e)(\hat{V}_{p-}^m)_{gn}}{(\omega'_{mn} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{gn} - \omega_p)} + \frac{\Delta\sigma_i(mg)\vec{\mu}_{mn}(\hat{V}_{q-}^e)(\hat{V}_{p-}^m)_{gm}}{(\omega'_{nm} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{gm} - \omega_p)} \end{array} \right] \quad (3.35)$$

et

$$\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{m-e} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n,g}^{m \neq n \neq g} \sum_{q \neq p} \exp[-it(\omega_q + \omega_p)] \times \left[ \begin{array}{l} \frac{\Delta\sigma_i(gn)\vec{\mu}_{gm}(\hat{V}_{q-}^m)(\hat{V}_{p-}^e)_{ng}}{(\omega'_{mg} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{ng} - \omega_p)} + \frac{\Delta\sigma_i(gm)\vec{\mu}_{gn}(\hat{V}_{q-}^m)(\hat{V}_{p-}^e)_{mg}}{(\omega'_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{mg} - \omega_p)} + \\ \frac{\Delta\sigma_i(ng)\vec{\mu}_{nm}(\hat{V}_{q-}^m)(\hat{V}_{p-}^e)_{gn}}{(\omega'_{mn} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{gn} - \omega_p)} + \frac{\Delta\sigma_i(mg)\vec{\mu}_{mn}(\hat{V}_{q-}^m)(\hat{V}_{p-}^e)_{gm}}{(\omega'_{nm} - \omega_q - \omega_p)(\omega'_{gm} - \omega_p)} \end{array} \right] \quad (3.36)$$

Nous notons que la polarisation  $\bar{P}_{1-}^{(2)}(t)_{SFG}^{(m-m)}$  peut être obtenue en utilisant les opérateurs d'interaction  $\hat{V}_{q-}^m$  et  $\hat{V}_{p-}^m$ , de même pour  $\bar{P}_{2-}^{(2)}(t)_{SFG}$ .

Dans les paragraphes suivants, nous appliquerons les résultats théoriques de cette partie.

### 3.5 Etude de la SFG doublement résonnante IR-UV ou IR-VIS dans les solutions des molécules chirales

D'un point de vue formel, le problème principal dans l'étude de la SFG est le calcul de la polarisation du second ordre  $\vec{P}^{(2)}(t)$  avec des diverses combinaisons de polarisation.

Soit  $\hat{e}_{s\eta}$  le vecteur unitaire de la polarisation ( $\eta = s$  ou  $p$ ) du rayonnement à la fréquence somme, les indices,  $s$  et  $p$  représentent respectivement les polarisations perpendiculaires et parallèles du plan d'incidence [10-19-21].

La mesure du signal SFG est proportionnel à  $|\hat{e}_{s\eta} \cdot \vec{P}_{\eta_1\eta_2}^{(2)}(t)|$

$$\begin{aligned}
 I_{\eta_1\eta_2}(t) &= \left\langle \left| \hat{e}_{s\eta} \cdot \vec{P}_{\eta_1\eta_2}^{(2)}(t) \right|^2 \right\rangle_{env,ori} \\
 &\approx \sum_{l \neq l'} \left\langle \left\{ \hat{e}_{s\eta} \cdot \vec{P}_{\eta_1\eta_2,l}^{(2)}(t) \right\} \left\{ \hat{e}_{s\eta} \cdot \vec{P}_{\eta_1\eta_2,l'}^{(2)}(t) \right\}^* \right\rangle_{env,ori} \exp(i\Delta\vec{k}_S \cdot \vec{R}_{ll'})
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

où  $\langle \dots \rangle_{env,ori}$  désigne la moyenne sur les variables environnementales et orientationnelles des molécules, et  $\eta_1$  et  $\eta_2$  désigne les polarisations des champs appliqués.

Si les mesures de la SFG sont effectuées dans le plan  $Z-X$  (où  $X$  et  $Y$  représentent les coordonnées du système de laboratoire et la normale à la surface de l'échantillon est parallèle à l'axe  $X$  [31]).

Dans une configuration où les deux faisceaux lasers incidents non colinéaires sont focalisés sur l'échantillon, la condition d'accord de phase est réalisée pour les composantes  $x$  de vecteur d'onde. Cependant, pour les composantes  $z$  de vecteur d'onde, la condition d'accord de phase

ne peut être réalisée car la longueur d'onde des faisceaux lasers doivent être assez courte pour négliger l'effet d'absorption. Dans ce cas, la contribution principale au SFG est due aux molécules situées dans une région extérieure à la sommation  $\sum_{l \neq l'} e^{i\Delta\vec{k}_S \cdot \vec{R}_{ll'}}$ .

On suppose en absence de corrélation entre les différents sites de telle région la polarisation peut être factorisée sur la forme

$$\left\langle \left\{ \hat{e}_{S\eta} \cdot \bar{P}^{(2)}_{\eta_1\eta_2,l}(t) \right\} \left\{ \hat{e}_{S\eta} \cdot \bar{P}^{(2)}_{\eta_1\eta_2,l}(t) \right\}^* \right\rangle_{env,ori} = \left\langle \left\{ \hat{e}_{S\eta} \cdot \bar{P}^{(2)}_{\eta_1\eta_2,l}(t) \right\} \right\rangle_{env,ori} \left\langle \left\{ \hat{e}_{S\eta} \cdot \bar{P}^{(2)}_{\eta_1\eta_2,l}(t) \right\}^* \right\rangle_{env,ori} \quad (3.38)$$

De nouveau, nous supposons que dans une solution, les molécules sont orientées aléatoirement. Dans ce cas, nous pouvons négliger les indices  $l$  et  $l'$ , il vient

$$I_{\eta_1\eta_2}(t) \approx \left\langle S_{\eta_1\eta_2} \right\rangle_{env,ori} \left\langle S^*_{\eta_1\eta_2} \right\rangle_{env,ori} \sum_{l \neq l'} \exp(i\Delta\vec{k}_S \cdot \vec{R}_{ll'}) \quad (3.39)$$

où :

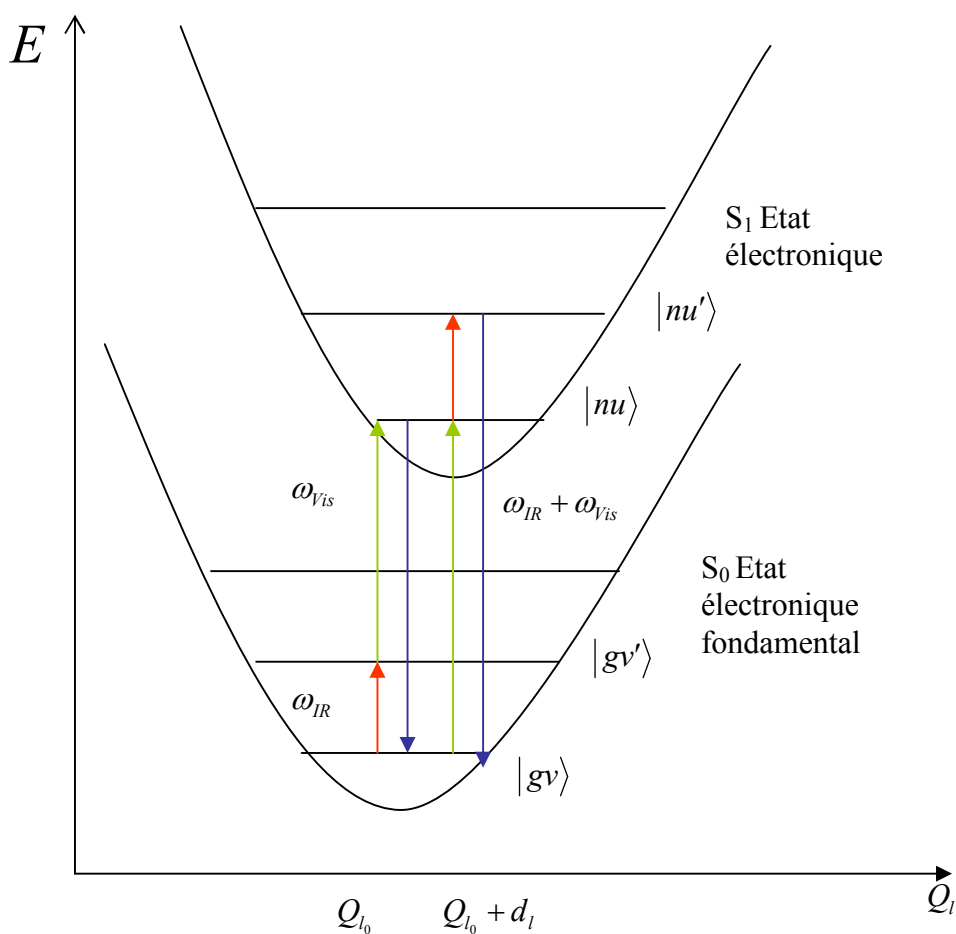
$$\left\langle S_{\eta_1\eta_2} \right\rangle \equiv \left\langle \left\{ \hat{e}_{S\eta} \cdot \bar{P}^{(2)}_{\eta_1\eta_2,l}(t) \right\} \right\rangle_{env,ori} = \left\langle S^{e-e}_{\eta_1\eta_2} \right\rangle + \left\langle S^{e-m}_{\eta_1\eta_2} \right\rangle + \left\langle S^{m-e}_{\eta_1\eta_2} \right\rangle + \left\langle S^{m-m}_{\eta_1\eta_2} \right\rangle \quad (3.40)$$

ou par exemple,

$$\left\langle S^{e-e}_{\eta_1\eta_2} \right\rangle = \left\langle \left\{ \hat{e}_{S\eta} \cdot \bar{P}^{(2)}_{\eta_1\eta_2,l}(t) \right\}^{e-e} \right\rangle$$

### 3.5.1 La génération de la fréquence somme doublement résonnante (DR-SFG)

Dans cette partie, nous considérerons un modèle de la SFG doublement résonnante, dans lequel nous supposons  $E_g = \hbar\omega_g \prec E_m = \hbar\omega_m \prec E_n = \hbar\omega_n$  et  $\hbar\omega_1 \neq \hbar\omega_2$ , le diagramme des niveaux d'énergie est représenté sur la figure 3.2.



**Fig.3. 2.** Modèle adiabatique de surface d'énergie potentielle des états électroniques fondamentaux  $S_0$  et excités  $S_1$  d'un système moléculaire en fonction de coordonnée normale  $Q_i$ . Les transitions résonnantes résultant de la génération de fréquence somme doublement résonnante (DR-SFG) sont représentées.

Dans ce cas, nous trouvons des expressions de la moyenne du signal sur les variables environnementales et orientationnelles comme suit

$$\langle S_{\eta_1\eta_2}^{e-e} \rangle = E_1 E_2 L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{1\eta_1}, \hat{e}_{2\eta_2}) \sum_g \sum_m \sum_n \Delta\sigma_i(gm) \times \left\{ \frac{-[\vec{\mu}_{gn} \cdot (\vec{\mu}_{nm} \times \vec{\mu}_{mg})]}{(\omega_{ng} - i\gamma_{ng} - \omega_1 - \omega_2)(\omega_{mg} - i\gamma_{mg} - \omega_1)} \right\} \exp[-it(\omega_1 + \omega_2)] \quad (3.41)$$

et

$$\langle S_{\eta_1\eta_2}^{e-m} \rangle = \frac{E_1 E_2}{C} L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{1\eta_1}, \hat{b}_{2\eta_2}) \sum_g \sum_m \sum_n \Delta\sigma_i(gm) \times \left\{ \frac{-[\vec{\mu}_{gn} \cdot (\vec{M}_{nm} \times \vec{\mu}_{mg})]}{(\omega_{ng} - i\gamma_{ng} - \omega_1 - \omega_2)(\omega_{mg} - i\gamma_{mg} - \omega_1)} \right\} \exp[-it(\omega_1 + \omega_2)] \quad (3.42)$$

où

$$E_1 = |\bar{E}_1^0| \quad \text{et} \quad E_2 = |\bar{E}_2^0|$$

et

$$L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{1\eta_1}, \hat{e}_{2\eta_2}) = \frac{\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{e}_{1\eta_1} \times \hat{e}_{2\eta_2})}{6\hbar^2}$$

notons que les autres contributions,  $\langle S_{\eta_1\eta_2}^{m-e} \rangle$  et  $\langle S_{\eta_1\eta_2}^{m-m} \rangle$ , peuvent être obtenues par des changements appropriés.

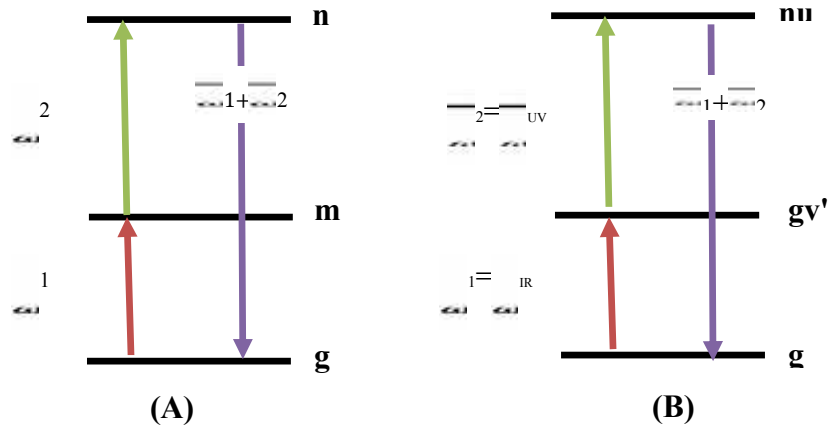
### 3.5.2 La génération de la fréquence somme IR-UV ou IR-VIS doublement résonnante (DR-SFG)

Pour la SFG IR-UV doublement résonnante des molécules c'est-à-dire  $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_{IR}$  et  $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_{UV}$  comme le montre la figure 3.3, en tenant compte de l'approximation de Born-Oppenheimer (B-O), nous aurons

$$\langle S_{\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-e} \rangle = E_{IR} E_{UV} L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{e}_{UV\eta_{UV}}) \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \sum_u \Delta\sigma_i(g\nu, g\nu') \times \left\{ \frac{-[\vec{\mu}_{g\nu, nu} \cdot (\vec{\mu}_{nu, g\nu'} \times \vec{\mu}_{g\nu', g\nu})]}{(\omega_{ng, g\nu} - i\gamma_{nu, g\nu} - \omega_{IR} - \omega_{UV})(\omega_{g\nu', g\nu} - i\gamma_{g\nu', g\nu} - \omega_{IR})} \right\} \times \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \quad (3.43)$$

et

$$\langle S_{\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-m} \rangle = \frac{E_{IR}E_{UV}}{C} L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{b}_{UV\eta_{UV}}) \sum_v \sum_{v'} \sum_u \Delta\sigma_i(g\nu, g\nu') \times \left\{ \frac{-[\vec{\mu}_{g\nu, nu}(\vec{M}_{nu, g\nu'} \times \vec{\mu}_{g\nu', g\nu})]}{(\omega_{ng, g\nu} - i\gamma_{nu, g\nu} - \omega_{IR} - \omega_{UV})(\omega_{g\nu', g\nu} - i\gamma_{g\nu', g\nu} - \omega_{IR})} \right\} \times \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \quad (3.44)$$



**Fig. 3.3.** Modèles de la génération fréquence somme doublement résonnante (SFG). (A) modèle générale et (B) modèle moléculaire de la SFG doublement résonnante IR-UV.

où, par exemple :

$$\vec{\mu}_{g\nu', g\nu} = \langle \Phi_g \Theta_{g\nu'} | \vec{\mu} | \Phi_g \Theta_{g\nu} \rangle = \langle \Theta_{g\nu'} | \vec{\mu}_{gg} | \Theta_{g\nu} \rangle \quad (3.45)$$

et

$$\vec{M}_{g\nu', g\nu} = \langle \Theta_{g\nu'} | \vec{M}_{gg} | \Theta_{g\nu} \rangle \quad (3.46)$$

où  $\vec{\mu}_{gg}$  et  $\vec{M}_{gg}$  représentent respectivement le moment dipolaire permanent et le moment dipolaire magnétique de l'état électronique fondamental  $g$ .

En utilisant l'approximation de Condon (c'est-à-dire pour les transitions électroniques permises), nous obtenons

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_{gv,nu} &= \langle \Theta_{gv} | \bar{\mu}_{gn} | \Theta_{nu} \rangle \\ &= \bar{\mu}_{gn} \langle \Theta_{gv} | \Theta_{nu} \rangle\end{aligned}\quad (3.47)$$

$$\bar{\mu}_{gv',gv} = \sum_l \left( \frac{\partial \bar{\mu}_{gg}}{\partial Q_l} \right)_0 \langle \Theta_{gv'} | Q_l | \Theta_{gv} \rangle \quad (3.48)$$

et

$$\vec{M}_{gv',gv} = \sum_l \left( \frac{\partial \vec{M}_{gg}}{\partial Q_l} \right)_0 \langle \Theta_{gv'} | Q_l | \Theta_{gv} \rangle \quad (3.49)$$

Nous mentionnons que pour un système des molécules chirales en solution,  $\bar{\mu}_{gn} = \bar{\mu}_{ng}$ , de sorte que  $\langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-e} \rangle = 0$  et si la molécule est non magnétique, alors  $\vec{M}_{gg} = 0$ ,  $\langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{m-e} \rangle = 0$  et  $\langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{m-m} \rangle = 0$ .

Dans ce cas, on obtient

$$\begin{aligned}\langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}} \rangle &\equiv \langle \hat{e}_{S\eta} \cdot \vec{P}_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{(2)} \rangle_{env,ori} = \langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-m} \rangle \\ &= -\frac{E_{IR}E_{UV}}{c} L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{b}_{UV\eta_{UV}}) \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \sum_l \left\{ \bar{\mu}_{gn} \cdot \left[ \vec{M}_{ng} \times \left( \frac{\partial \bar{\mu}_{gg}}{\partial Q_l} \right)_0 \right] \right\} \sum_v \sum_{v'} \sum_u \\ &\frac{\Delta\sigma_i(gv, gv')}{(\omega_{nu,gv} - i\gamma_{nu,gv} - \omega_{IR} - \omega_{UV})(\omega_{gv',gv} - i\gamma_{gv',gv} - \omega_{IR})} \langle \Theta_{gv} | \Theta_{nu} \rangle \langle \Theta_{nu} | \Theta_{gv'} \rangle \langle \Theta_{gv'} | Q_l | \Theta_{gv} \rangle\end{aligned}\quad (3.50)$$

qui devrait être comparé dans l'approximation dipolaire au SFG des molécules surfaciques.

$$\Rightarrow \langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}} \rangle_{surface} = \langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-e} \rangle_{surface}$$

$$= \frac{E_{IR}E_{UV}}{\hbar^2} \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \sum_v \sum_{v'} \sum_u \Delta\sigma_i(g\nu, g\nu') \times \frac{\langle (\vec{\mu}_{g\nu, nu} \cdot \hat{e}_{S\eta}) (\vec{\mu}_{nu, g\nu'} \cdot \hat{e}_{UV\eta_{UV}}) (\vec{\mu}_{g\nu', g\nu} \cdot \hat{e}_{IR\eta_{IR}}) \rangle_{surface}}{(\omega_{nu, g\nu} - i\gamma_{nu, g\nu} - \omega_{IR} - \omega_{UV}) (\omega_{g\nu', g\nu} - i\gamma_{g\nu', g\nu} - \omega_{IR})}$$

(3.51)

d'autre part, dans l'approximation de Condon, on a

$$\langle S_{\eta_{IR}\eta_{UV}} \rangle_{surface} = \frac{E_{IR}E_{UV}}{\hbar^2} \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \sum_v \sum_{v'} \sum_u \sum_l \frac{\Delta\sigma_i(g\nu, g\nu')}{(\omega_{nu, g\nu} - i\gamma_{nu, g\nu} - \omega_{IR} - \omega_{UV}) (\omega_{g\nu', g\nu} - i\gamma_{g\nu', g\nu} - \omega_{IR})}$$

$$\cdot \left\langle (\vec{\mu}_{gn} \cdot \hat{e}_{S\eta}) (\vec{\mu}_{ng} \cdot \hat{e}_{UV\eta_{UV}}) \left[ \left( \frac{\partial \vec{\mu}_{gg}}{\partial Q_1} \right)_0 \cdot \hat{e}_{IR\eta_{IR}} \right] \right\rangle_{surface} \langle \Theta_{g\nu} | \Theta_{nu} \rangle \langle \Theta_{nu} | \Theta_{g\nu'} \rangle \langle \Theta_{g\nu'} | Q_1 | \Theta_{g\nu} \rangle$$

(3.52)

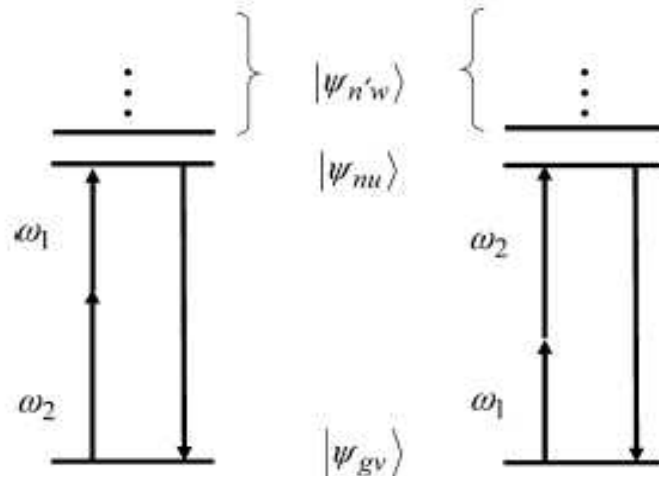
où le symbole  $\langle \dots \rangle_{surface}$  indique la moyenne spatiale sur toute la surface. En comparant les équations (3.35) et (3.37), on remarque que les profils de raies sont identiques.

## Chapitre 4

### Résultats et Discussions

#### 4.1 La SFG dans les liquides chiraux au voisinage de la résonance électronique

La figure 4.1 ci-dessous représente un modèle moléculaire dans l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer pour la SFG simplement résonnante électroniquement. Dans ce modèle on applique deux champs lasers ( $\omega_1$  et  $\omega_2$ ) au système moléculaire caractérisé par l'état fondamental  $|\psi_{g\nu}\rangle = |\Phi_g\rangle|\Theta_{g\nu}\rangle$ , et les états excités  $|\psi_{n\nu}\rangle = |\Phi_n\rangle|\Theta_{n\nu}\rangle$ , et  $|\psi_{n'\nu}\rangle = |\Phi_{n'}\rangle|\Theta_{n'\nu}\rangle$ , où  $|\Phi_g\rangle$ ,  $|\Phi_n\rangle$  et  $|\Phi_{n'}\rangle$  représentent respectivement l'état électronique fondamental, l'état électronique excité résonnant à deux champs lasers, et les états électroniques loin de la résonance. les états vibrationnels correspondants sont notés par  $|\Theta_{g\nu}\rangle$  et  $|\Theta_{n'\nu}\rangle$ .



**Fig.4.1.** Modèle moléculaire de la SFG simplement résonnante électroniquement pour la molécule 1,1'-bi-2-naphthol (BN) dans l'approximation de (B-O).

Dans l'approximation de Condon, il vient

$$\langle S_{\eta_1\eta_2}^{e-e}(t) \rangle = \exp[-it(\omega_1 + \omega_2)] E_1 E_2 L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{1\eta_1}, \hat{e}_{2\eta_2}) \times A^{e-e}(\omega_1, \omega_2, N) F_{ng}(\omega_1 + \omega_2) \quad (4.1)$$

et

$$\langle S_{\eta_1\eta_2}^{e-m}(t) \rangle = \exp[-it(\omega_1 + \omega_2)] \frac{E_1 E_2}{C} L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{1\eta_1}, \hat{b}_{2\eta_2}) \times A^{e-m}(\omega_1, \omega_2, N) F_{ng}(\omega_1 + \omega_2) \quad (4.2)$$

où, par exemple

$$F_{ng}(\omega_1 + \omega_2) \equiv \sum_v \sum_u \frac{\Delta\sigma(gv)}{\omega_1 + \omega_2 - \omega_{nu,gv} - i\gamma_{nu,gv}} \times \left| \langle \Theta_{nu} | \Theta_{gv} \rangle \right|^2 \quad (4.3)$$

$$A^{e-e}(\omega_1, \omega_2, N) = \sum_{n'}^N \left\{ \vec{\mu}_{gn} \cdot (\vec{\mu}_{nn'} \times \vec{\mu}_{n'g}) \right\} \times \left[ \frac{1}{\omega_2 - \omega_{n'g}} - \frac{1}{\omega_1 - \omega_{n'g}} \right] \quad (4.4)$$

$$A^{e-m}(\omega_1, \omega_2, N) = \sum_{n'}^N \left[ \frac{\vec{\mu}_{gn} \cdot (\vec{\mu}_{nm'} \times \vec{M}_{n'g})}{\omega_2 - \omega_{n'g}} - \frac{\vec{\mu}_{gn} \cdot (\vec{M}_{nm'} \times \vec{\mu}_{n'g})}{\omega_1 - \omega_{n'g}} \right] \quad (4.5)$$

Nous notons que, dans l'approximation de Condon les contributions e-e, e-m, m-e, et m-m ont la même forme de la fonction de la bande  $F_{ng}(\omega_1 + \omega_2)$ . De même,  $A^{e-e}(\omega_1, \omega_2, N)$ ,  $A^{e-m}(\omega_1, \omega_2, N)$ ,  $A^{m-e}(\omega_1, \omega_2, N)$ , et  $A^{m-m}(\omega_1, \omega_2, N)$  déterminent les contributions de différents mécanismes de la SFG. La fonction  $F_{ng}(\omega_1 + \omega_2)$  est identique à la fonction de la bande pour les spectres d'absorption ordinaire avec  $\omega = \omega_1 + \omega_2$ .

Les équations (4.15) montrent que la contribution SFG de chaque mécanisme est déterminée par trois facteurs : (a) les polarisations laser et les conditions d'alignement et de détection, (b) la fonction de forme de bande et (c) les contributions des états virtuels. Parmi ces facteurs, la condition (c) implique seulement les moments dipolaires de transition électroniques et/ou les moments dipolaires de transition magnétiques du système et ainsi ce facteur dépend de sa symétrie moléculaire et des propriétés moléculaires.

Pour le calcul du facteur (c), on peut utiliser les méthodes de calcul de chimie quantique aux divers niveaux. Puisque BN est une grosse molécule, un tel calcul de chimie quantique à un niveau élevé ne peut pas être utilisable en pratique. A cet effet, Les optimisations des différentes structures ont été caractérisées par l'utilisation de la méthode de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) au niveau B3LYP/6-31G\*[10]. Pour le calcul des moments dipolaires de transition électroniques et magnétiques, on peut utiliser l'interaction de configuration élémentaire (CEI) ou des méthodes semi-empiriques comme ZINDO/S [11] pour économiser le temps de calcul.

La symétrie moléculaire devrait avoir un rôle important dans les processus SFG/SHG de molécules chirales dans une solution. Pour comprendre comment la symétrie affecte le facteur (c), nous examinons d'abord la molécule BN. Les structures entièrement optimisées sont effectuées pour des molécules S-BN et R-BN par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) au niveau B3LYP/6-31G\* utilisant le logiciel Gaussian 03 [10].

Les structures entièrement optimisées se réduisent à la symétrie C2. Quelques isomères avec la symétrie C1 sont aussi trouvés; cependant, leurs énergies sont plus élevées que ceux de la symétrie C2 et les états de transition sont localisés plus haut que  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . A température ambiante, les structures avec une symétrie inférieure peuvent bien être négligées.

En se basant sur les structures optimisées de symétrie C2, nous calculons les moments dipolaires de transition électroniques, les moments dipolaires de transition magnétiques et les énergies de transition électroniques entre deux états des 100 premiers états singuliers de S-BN et R-BN. Nous examinons d'abord le mécanisme e-e, on définit alors,

$$D^{e-e}(n') \equiv \vec{\mu}_{gn'} (\vec{\mu}_{mn'} \times \vec{\mu}_{n'g}) \quad (4.6)$$

et

$$C(\omega_1, \omega_2, n') \equiv \left[ \frac{1}{\omega_2 - \omega_{n'g}} - \frac{1}{\omega_1 - \omega_{n'g}} \right] \quad (4.7)$$

De cette manière, l'équation (4.4) peut se réécrire comme

$$A^{e-e}(\omega_1, \omega_2, N) = \sum_{n'}^N B(\omega_1, \omega_2, N) \equiv \sum_{n'}^N D^{e-e}(n') C(\omega_1, \omega_2, n') \quad (4.8)$$

Les calculs de  $D^{e-e}(n')$  et  $C(\omega_1, \omega_2, n')$  en fonction de l'état électronique excité  $n'$  sont respectivement représentés sur les figures 4.2 et 4.3. Pour la simulation, nous avons  $\hbar\omega_1 = 9400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\hbar\omega_2 = 21700 \text{ cm}^{-1}$  et  $\hbar\omega_{ng} = 29704 \text{ cm}^{-1}$  [10,11]. le programme de calcul est donné en annexe 1. On constate que pour obtenir une bonne convergence, le calcul devrait être exécuté au moins jusqu'à  $n' \approx 75$ . D'autre part, l'écart d'énergie des niveaux  $E_{n'+1} - E_{n'}$  diminue presque linéairement de 10 % pour  $n' < 10$  et de 1 % pour  $n' \approx 50$  et cela devient presque stable (<1%) pour  $n' > 50$ .

Les figures 4.4 et 4.5 décrivent la simulation de  $B(\omega_1, \omega_2, n')$  et  $A^{e-e}(\omega_1, \omega_2, N)$  comme fonction de l'état électronique excité. On constate que  $B(\omega_1, \omega_2, n')$  converge pour  $n' \approx 70$ . C'est en raison de la convergence lente de  $D^{e-e}(n')$  et de la décroissance lente de  $C(\omega_1, \omega_2, n')$

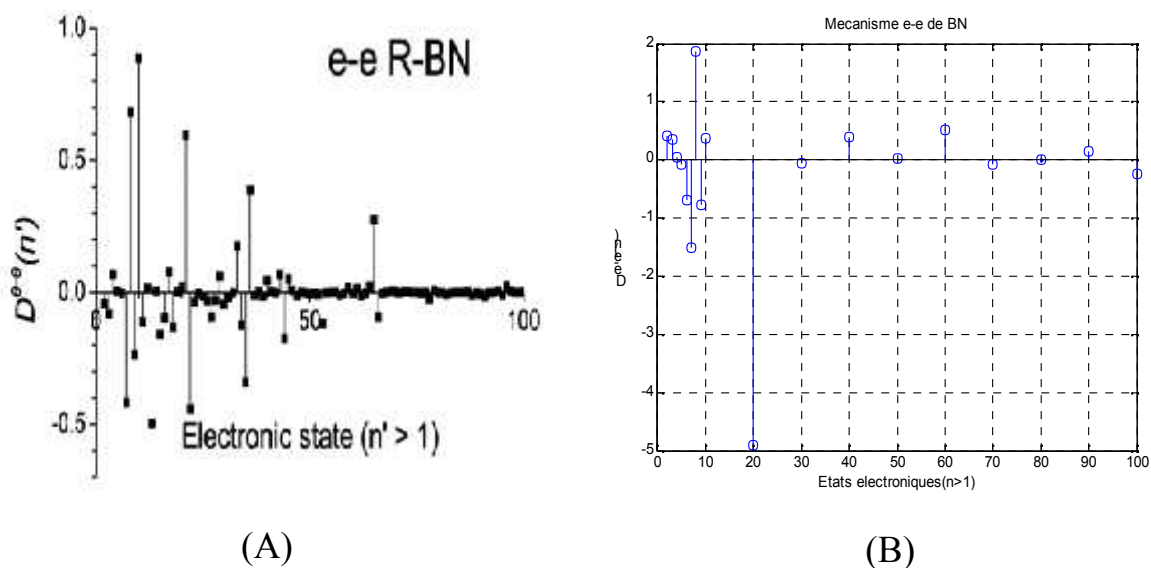
comme indiqué précédemment. La figure 4.5 montre aussi qu'une bonne convergence est obtenue si la sommation est prise jusqu'à  $N \approx 70$ .

A partir des résultats mentionnés ci-dessus, nous constatons que pour obtenir des bons résultats de convergence, presque 100 états excités devraient être calculés et inclus dans les calculs de la SFG au niveau de ZINDO/S. Nous devons noter que  $D^{e-e}(n') \equiv \bar{\mu}_{gn} \cdot (\bar{\mu}_{nn'} \times \bar{\mu}_{n'g})$  présente un comportement de convergence lent. Ceci est en raison du fait que cette molécule présente une géométrie moléculaire conjuguée tordue et un comportement oscillant de moments dipolaires de transition apparaît dans la direction-z et le plan x-y de la coordonnée moléculaire. Le tableau 4.1 donne certains moments dipolaires de transition électroniques calculés de R-BN. Le calcul de  $A^{e-e}(\omega_1, \omega_2, N)$  pour S-BN et R-BN donne des signes différents.

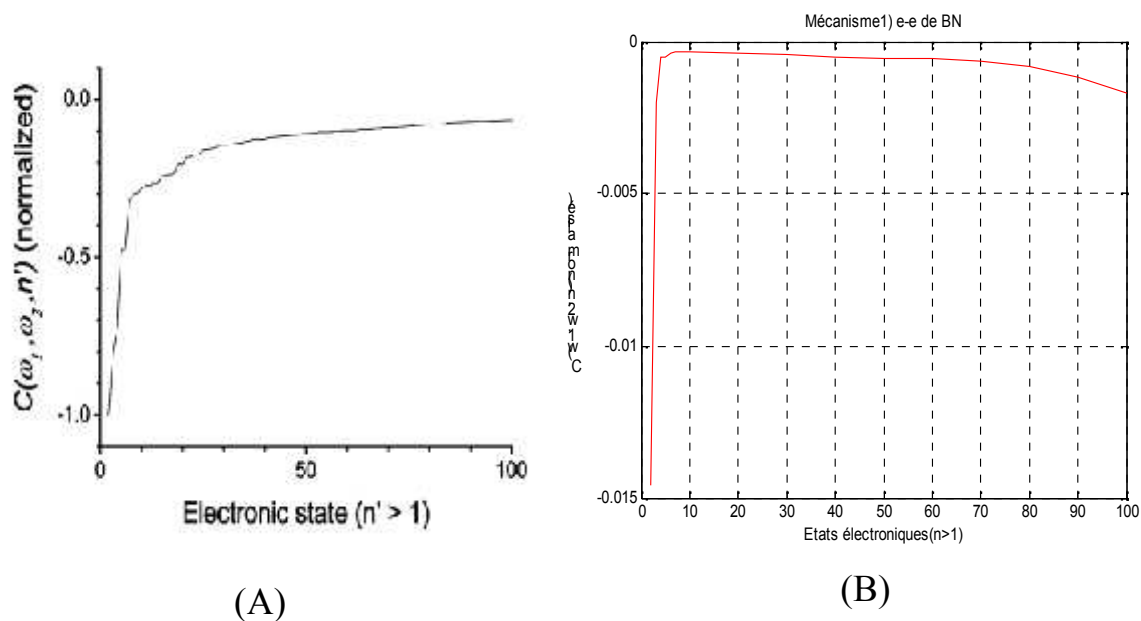
$g \leftrightarrow n$							
	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\lambda$ (nm)			
	0.2464	-1.1835	0.0000	332.28			
$n \leftrightarrow n'$							
state, $n'$	$n \leftrightarrow n'$			$g \leftrightarrow n'$			$\lambda$ (nm)
	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	
1	-0.0693	-0.3847	0.0000	0.0000	0.0000	0.2435	329.29
2	0.0000	0.0000	-0.0914	-1.0305	1.3635	0.0000	314.01
3	0.0493	0.2098	0.0000	0.0000	0.0000	0.6061	307.47
4	0.0317	0.0934	0.0000	0.0000	0.0000	0.0819	277.25
5	0.0000	0.0000	0.0191	0.1073	0.1064	0.0000	277.13
6	0.0000	0.0000	0.1546	1.7516	2.5516	0.0000	249.97
7	0.0000	0.0000	0.3327	-1.5437	-0.9000	0.0000	244.59
8	-0.0199	-0.2041	0.0000	0.0000	0.0000	3.1893	244.04
9	-0.5611	-0.0495	0.0000	0.0000	0.0000	-1.3100	240.04
10	0.0000	0.0000	-0.0844	-1.2192	0.5191	0.0000	237.78
20	0.0000	0.0000	1.0839	-0.5555	0.4394	0.0000	210.59
30	0.1651	0.1006	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0928	194.01
40	0.0000	0.0000	-0.0868	0.0130	0.0797	0.0000	182.73
50	-0.0638	0.0715	0.0000	0.0000	0.0000	0.0587	174.73
60	0.0000	0.0000	-0.1149	0.1416	-0.1919	0.0000	169.67
70	0.0000	0.0000	0.0176	0.0375	0.1588	0.0000	163.72
80	-0.1805	-0.0567	0.0000	0.0000	0.0000	0.0058	157.18
90	0.0000	0.0000	-0.0308	-0.4355	-0.0139	0.0000	149.72
100	0.0000	0.0000	0.0555	-0.0645	-0.1688	0.0000	145.42

**Tableau 4.1.** Calcul de quelques moments de transition dipolaire électronique pour le R-BN

[10].



**Fig4.2.** Mécanisme dipolaire électrique- dipolaire électrique (e-e) pour la molécule chirale BN concernant l'énantiomère (R-BN) , (A) travail de Shen et ses collaborateurs[10], (B) nos travaux.



**Fig.4. 3.** Mécanisme dipolaire électrique- dipolaire électrique (e-e) pour la molécule chirale BN concernant l'énantiomère (R-BN), (A) travail de Shen et ses collaborateurs, (B) nos travaux.

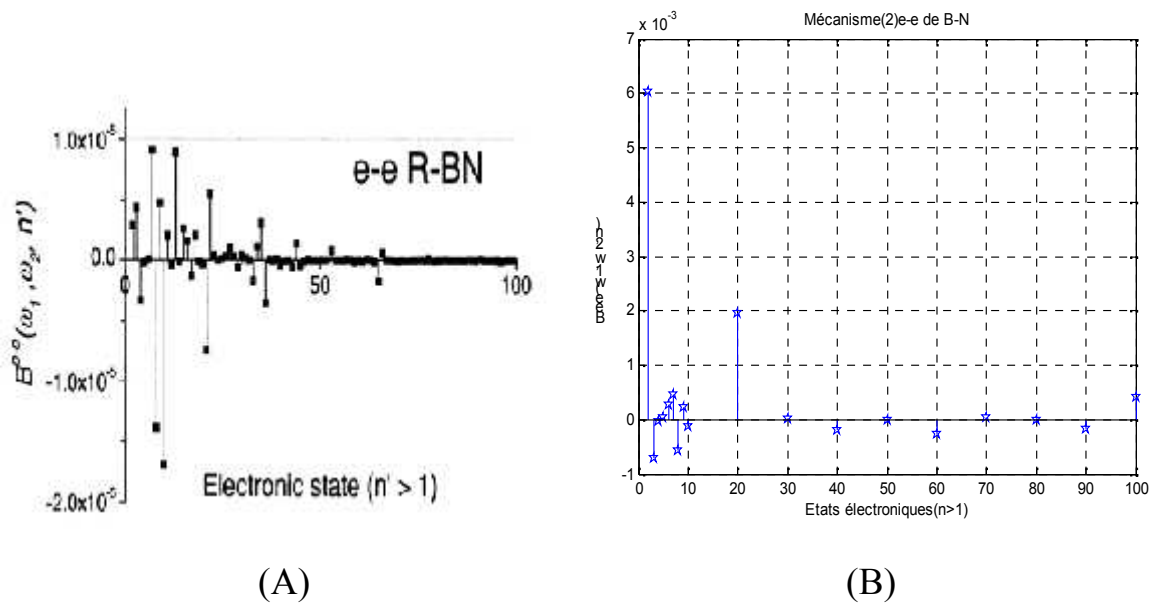


Fig4. 4. Mécanisme dipolaire électrique- dipolaire électrique (e-e) pour la molécule chirale BN concernant l'énantiomère (R-BN), (A) travail de Shen et ses collaborateurs, (B) nos travaux.

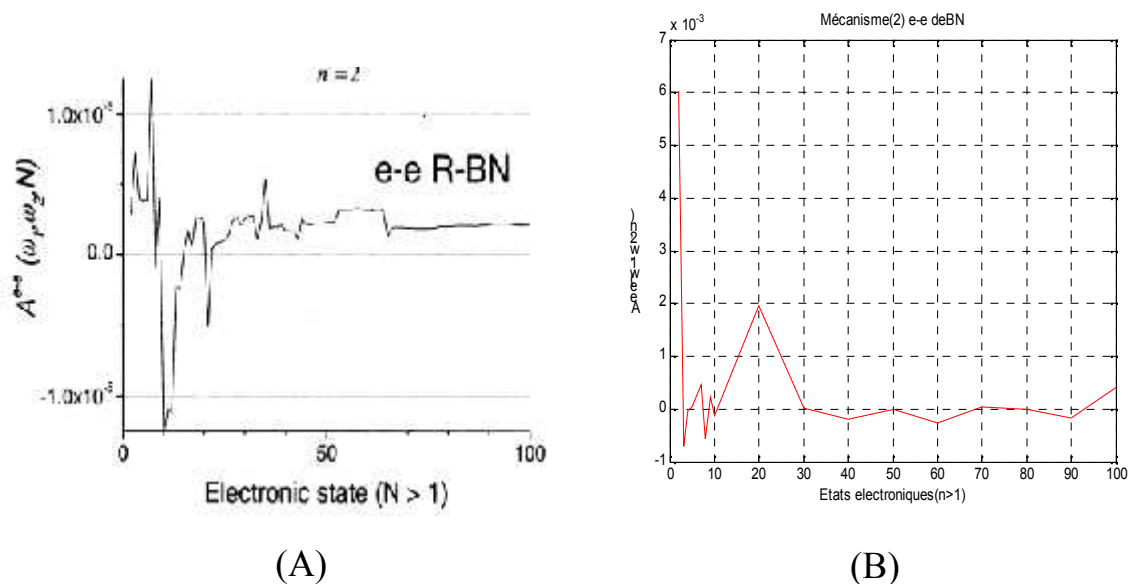
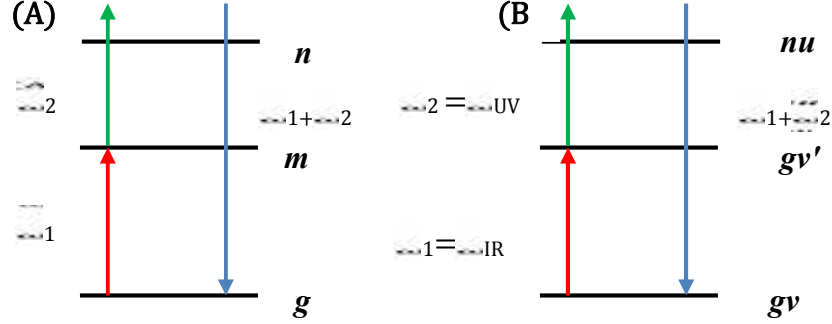


Fig4. 5. Mécanisme dipolaire électrique- dipolaire électrique (e-e) pour la molécule chirale BN concernant l'énantiomère (R-BN), (A) travail de Shen et ses collaborateurs, (B) nos travaux.

## 4.2 La spectroscopie vibrationnelle de fréquence somme simplement résonnante dans les liquides chiraux



**Fig. 4.6.** modèles de laSFG simplement résonnante : (A) modèle générale et (B) modèle moléculaire pour la spectroscopie vibrationnelle de SFG IR-UV

Dans le cas du modèle de la SFG représenté sur la figure 4.6, les différents mécanismes (e-e) et (e-m) de polarisation du second ordre s'écrivent :

$$\begin{aligned} \bar{P}_{\eta_1\eta_2}^{(2)}(t)^{e-e} &= \frac{1}{\hbar^2} \exp[-it(\omega_1 + \omega_2)] \sum_{m,n,g}^{m \neq n \neq g} \frac{\Delta\sigma_i(gm)}{(\omega_{mg} - \omega_1 - i\gamma_{mg})} \times \\ &\left[ \frac{\bar{\mu}_{gn} (\bar{\mu}_{nm} \cdot \bar{E}_{2\eta_2}^0) (\bar{\mu}_{mg} \cdot \bar{E}_{1\eta_1}^0)}{\omega_{ng} - \omega_1 - \omega_2} + \frac{\bar{\mu}_{nm} (\bar{\mu}_{mg} \cdot \bar{E}_{1\eta_1}^0) (\bar{\mu}_{gn} \cdot \bar{E}_{2\eta_2}^0)}{\omega_{mn} - \omega_1 - \omega_2} \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}_{\eta_1\eta_2}^{(2)}(t)^{e-m} &= \frac{1}{\hbar^2} \exp[-it(\omega_1 + \omega_2)] \sum_{m,n,g}^{m \neq n \neq g} \frac{\Delta\sigma_i(gm)}{(\omega_{mg} - \omega_1 - i\gamma_{mg})} \times \\ &\left[ \frac{\bar{\mu}_{gn} (\bar{M}_{nm} \cdot \bar{B}_{2\eta_2}^0) (\bar{\mu}_{mg} \cdot \bar{E}_{1\eta_1}^0)}{\omega_{ng} - \omega_1 - \omega_2} + \frac{\bar{\mu}_{nm} (\bar{\mu}_{mg} \cdot \bar{E}_{1\eta_1}^0) (\bar{M}_{gn} \cdot \bar{B}_{2\eta_2}^0)}{\omega'_{mn} - \omega_1 - \omega_2} \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

En prenant la moyenne sur toutes les orientations moléculaires, on obtient

$$\begin{aligned} \langle S_{\eta_1\eta_2}^{e-e} \rangle &= \langle \hat{e}_{S\eta} \cdot \bar{P}_{\eta_1\eta_2}^{(2)}(t)^{e-e} \rangle \\ &= \exp[-it(\omega_1 + \omega_2)] E_1 E_2 L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{1\eta_1}, \hat{e}_{2\eta_2}) \sum_{m,n,g}^{m \neq n \neq g} \frac{\Delta\sigma_i(gm)}{(\omega_{mg} - \omega_1 - i\gamma_{mg})} \times \end{aligned}$$

$$\left\{ \vec{\mu}_{mg} \cdot (\vec{\mu}_{gn} \times \vec{\mu}_{nm}) \right\} \left[ \frac{1}{\omega_{mn} - \omega_1 - \omega_2} - \frac{1}{\omega_{ng} - \omega_1 - \omega_2} \right] \quad (4.11)$$

et

$$\begin{aligned} \langle S_{\eta\eta\eta_2}^{e-m} \rangle &= \langle \hat{e}_{S\eta} \cdot \bar{P}_{\eta\eta_2}^{(2)}(t)^{e-m} \rangle \\ &= \exp[-it(\omega_1 + \omega_2)] \frac{E_1 E_2}{C} L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{1\eta_1}, \hat{b}_{2\eta_2}) \times \sum_{m,n,g}^{m \neq n \neq g} \frac{\Delta\sigma_i(gm)}{(\omega_{mg} - \omega_1 - i\gamma_{mg})} \\ &\quad \left[ \frac{\vec{\mu}_{mg} \cdot (\vec{M}_{gn} \times \vec{\mu}_{nm})}{\omega_{mn} - \omega_1 - \omega_2} - \frac{\vec{\mu}_{mg} \cdot (\vec{\mu}_{gn} \times \vec{M}_{nm})}{\omega_{ng} - \omega_1 - \omega_2} \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

En appliquant les différents modèles susmentionnés de la spectroscopie vibrationnelle SFG IR-UV comme le montre la figure 4.6.B et en utilisant l'approximation de Bon-Oppenheimer (B-O), il vient

$$\begin{aligned} \langle S_{\eta\eta\eta_2}^{e-e} \rangle &= \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] E_{IR} E_{UV} \times L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{e}_{UV\eta_{UV}}) \sum_v \sum_{v'} \sum_{nu} \frac{\Delta\sigma_i(gv, gv')}{\omega_{gv',gv} - \omega_{IR} - i\gamma_{gv',gv}} \times \\ &\quad \left\{ \vec{\mu}_{gv',gv} \cdot (\vec{\mu}_{gv,nu} \times \vec{\mu}_{nu,gv'}) \right\} \left[ \frac{1}{\omega_{gv',nu} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} - \frac{1}{\omega_{nu,gv} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

Pour les molécules à basse symétrie, nous aurons

$$\begin{aligned} \sum_u (\vec{\mu}_{gv,nu} \times \vec{\mu}_{nu,gv'}) &= \sum_u \langle \Theta_{gv} | \vec{\mu}_{gn} | \Theta_{nu} \rangle \times \langle \Theta_{nu} | \vec{\mu}_{ng} | \Theta_{gv'} \rangle \\ &= \langle \Theta_{gv} | \vec{\mu}_{gn} \times \vec{\mu}_{ng} | \Theta_{gv'} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (4.14)$$

car  $\vec{\mu}_{gn} \times \vec{\mu}_{ng} = 0$ .

En tenant compte de l'approximation B-O, nous montrerons que  $\langle S_{e-e} \rangle \neq 0$ . En effet,

$$\psi_{nu} = \psi_{nu}^0 + \sum_{mw}^{mw \neq nu} \frac{\langle \psi_{mw}^0 | \hat{H}'_{BO} | \psi_{nu}^0 \rangle}{E_{nu} - E_{mw}} \psi_{mw}^0 + \dots \quad (4.15)$$

$$\psi_{gv} = \psi_{gv}^0 + \sum_{m'w'}^{m'w' \neq gv} \frac{\langle \psi_{m'w'}^0 | \hat{H}'_{BO} | \psi_{gv}^0 \rangle}{E_{gv} - E_{m'w'}} \psi_{m'w'}^0 + \dots \quad (4.16)$$

et

$$\begin{aligned}
\bar{\mu}_{g\nu,nu} \times \bar{\mu}_{nu,g\nu'} &= \sum_{mw}^{mw \neq nu} \frac{\langle \psi_{mw}^0 | \hat{H}'_{BO} | \psi_{nu}^0 \rangle}{E_{nu} - E_{mw}} (\bar{\mu}_{g\nu,mw}^0 \times \bar{\mu}_{nu,g\nu'}^0 + \bar{\mu}_{g\nu,nu}^0 \times \bar{\mu}_{mw,g\nu'}^0) + \\
\sum_{m'w'}^{m'w' \neq g\nu} \frac{\langle \psi_{m'w'}^0 | \hat{H}'_{BO} | \psi_{g\nu'}^0 \rangle}{E_{nu} - E_{m'w'}} (\bar{\mu}_{m'w',nu}^0 \times \bar{\mu}_{nu,g\nu'}^0) &+ \sum_{m''w''}^{m''w'' \neq nu} \frac{\langle \psi_{m''w''}^0 | \hat{H}'_{BO} | \psi_{g\nu}^0 \rangle}{E_{nu} - E_{m''w''}} (\bar{\mu}_{g\nu,nu}^0 \times \bar{\mu}_{nu,m''w''}^0) + \dots
\end{aligned} \tag{4.17}$$

De la même façon nous pouvons montrer que l'effet de non-Condon consiste à prendre  $\langle S_{\eta\eta_1\eta_2}^{e-e} \rangle \neq 0$ .

En posant

$$\bar{T}_{g\nu,g\nu'}^{e-e}(nu) = \bar{\mu}_{g\nu,nu} \times \bar{\mu}_{nu,g\nu'} \tag{4.18}$$

L'équation (4.11) s'écrit

$$\begin{aligned}
\langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-e} \rangle &= \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] E_1 E_2 \times L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{e}_{UV\eta_{UV}}) \sum_v \sum_{v'} \sum_{nu} \langle \Theta_{g\nu} | Q_1 | \Theta_{g\nu'} \rangle \times \\
\Delta\sigma(g\nu, g\nu') &\left\{ \left( \frac{\partial \bar{\mu}_{gg}}{\partial Q_1} \right) \bar{T}_{g\nu,g\nu'}^{e-e}(nu) \right\} \\
&\frac{-\omega_{ng}}{\omega_{g\nu',g\nu} - \omega_{IR} - i\gamma_{g\nu',g\nu} (\omega_{ng})^2 - (\omega_{IR} + \omega_{UV})^2}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

De nouveau, nous considérons le cas de  $\langle S_{e-m} \rangle$ . Pour les molécules diamagnétiques nous aurons

$$\begin{aligned}
\langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-m} \rangle &= \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \frac{E_{IR} E_{UV}}{C} \times L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{b}_{UV\eta_{UV}}) \sum_v \sum_{v'} \sum_{nu} \frac{\Delta\sigma(g\nu, g\nu')}{\omega_{g\nu',g\nu} - \omega_{IR} - i\gamma_{g\nu',g\nu}} \times \\
\bar{\mu}_{g\nu',g\nu} &\cdot \left[ \frac{(\bar{M}_{g\nu,nu} \times \bar{\mu}_{nu,g\nu'})}{\omega_{g\nu',nu} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} - \frac{(\bar{\mu}_{g\nu,nu} \times \bar{M}_{nu,g\nu'})}{\omega_{nu,g\nu} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} \right]
\end{aligned} \tag{4.20}$$

En appliquant l'approximation de Palczek ( $\omega_{nu,g\nu} = \omega_{ng}$  et  $\omega_{g\nu,nu} = \omega_{gn}$ ) l'équation (4.20) se réduit alors à

$$\begin{aligned}
\langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-m} \rangle &= \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \frac{E_{IR} E_{UV}}{C} \times L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{b}_{UV\eta_{UV}}) \sum_v \sum_{v'} \sum_{nu} \frac{\Delta\sigma_i(g\nu, g\nu')}{\omega_{g\nu',g\nu} - \omega_{IR} - i\gamma_{g\nu',g\nu}} \times \\
\langle \Theta_{g\nu} &\left[ \frac{(\bar{M}_{gn} \times \bar{\mu}_{ng})}{\omega_{gn} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} - \frac{(\bar{\mu}_{gn} \times \bar{M}_{ng})}{\omega_{ng} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} \right] \Theta_{g\nu'} \rangle
\end{aligned} \tag{4.21}$$

En posant de nouveau

$$\vec{T}_{gg}^{e-m}(\omega_{IR}, \omega_{UV}) = \sum_n \left[ \frac{(\vec{M}_{gn} \times \vec{\mu}_{ng})}{\omega_{gn} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} - \frac{(\vec{\mu}_{gn} \times \vec{M}_{ng})}{\omega_{ng} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} \right] \quad (4.22)$$

L'équation (4.21) devient

$$\begin{aligned} \langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-m} \rangle &= \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \frac{E_{IR}E_{UV}}{C} \times L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{b}_{UV\eta_{UV}}) \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \frac{\Delta\sigma_i(g\nu, g\nu')}{\omega_{g\nu',g\nu} - \omega_{IR} - i\gamma_{g\nu',g\nu}} \times \\ &\langle \Theta_{g\nu'} | \vec{\mu}_{gg} \rangle \langle \Theta_{g\nu} | \vec{T}_{gg}^{e-m}(\omega_{IR}, \omega_{UV}) | \Theta_{g\nu'} \rangle \end{aligned} \quad (4.23)$$

qui peut s'écrire encore

$$\begin{aligned} \langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{e-m} \rangle &= \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \frac{E_{IR}E_{UV}}{C} \times L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{e}_{IR\eta_{IR}}, \hat{b}_{UV\eta_{UV}}) \sum_l \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \frac{\Delta\sigma_i(g\nu, g\nu') \langle \Theta_{g\nu} | Q_l | \Theta_{g\nu'} \rangle^2}{\omega_{g\nu',g\nu} - \omega_{IR} - i\gamma_{g\nu',g\nu}} \times \\ &\left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}_{gg}}{\partial Q_l} \right)_0 \cdot \left( \frac{\partial \vec{T}_{gg}^{e-m}(\omega_{IR}, \omega_{UV})}{\partial Q_l} \right)_0 \right\} \end{aligned} \quad (4.24)$$

de même, on a

$$\begin{aligned} \langle S_{\eta\eta_{IR}\eta_{UV}}^{m-e} \rangle &= \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \frac{E_{IR}E_{UV}}{C} \times L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{b}_{IR\eta_{IR}}, \hat{e}_{UV\eta_{UV}}) \sum_l \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \frac{\Delta\sigma_i(g\nu, g\nu') \langle \Theta_{g\nu} | Q_l | \Theta_{g\nu'} \rangle^2}{\omega_{g\nu',g\nu} - \omega_{IR} - i\gamma_{g\nu',g\nu}} \times \\ &\left\{ \left( \frac{\partial \vec{M}_{gg}}{\partial Q_l} \right)_0 \cdot \left( \frac{\partial \vec{T}_{gg}^{m-e}(\omega_{IR}, \omega_{UV})}{\partial Q_l} \right)_0 \right\} \end{aligned} \quad (4.25)$$

où

$$\begin{aligned} \vec{T}_{gg}^{m-e}(\omega_{IR}, \omega_{UV}) &= \sum_n \left[ \frac{(\vec{\mu}_{gn} \times \vec{\mu}_{ng})}{\omega_{gn} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} - \frac{(\vec{\mu}_{gn} \times \vec{\mu}_{ng})}{\omega_{ng} - \omega_{IR} - \omega_{UV}} \right] \\ &= \sum_n (\vec{\mu}_{gn} \times \vec{\mu}_{ng}) \left[ \frac{-\omega_{ng}}{(\omega_{ng})^2 - (\omega_{IR} + \omega_{UV})^2} \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

qui s'annule pour les molécules à basse symétrie, et

$$\langle S_{\eta_{IR}\eta_{UV}}^{m-m} \rangle = \exp[-it(\omega_{IR} + \omega_{UV})] \frac{E_{IR}E_{UV}}{C^2} \times L(\hat{e}_{S\eta}, \hat{b}_{IR\eta_{IR}}, \hat{b}_{UV\eta_{UV}}) \sum_I \sum_V \sum_{V'} \frac{\Delta\sigma_i(g\nu, g\nu') \left| \langle \Theta_{g\nu} | Q_1 | \Theta_{g\nu'} \rangle \right|^2}{\omega_{g\nu',g\nu} - \omega_{IR} - i\gamma_{g\nu',g\nu}} \times \left\{ \left( \frac{\partial \bar{M}_{gg}}{\partial Q_1} \right)_0 \cdot \left( \frac{\partial \bar{T}_{gg}^{m-m}}{\partial Q_1} \right)_0 \right\} \quad (4.27)$$

Ici, nous avons posé

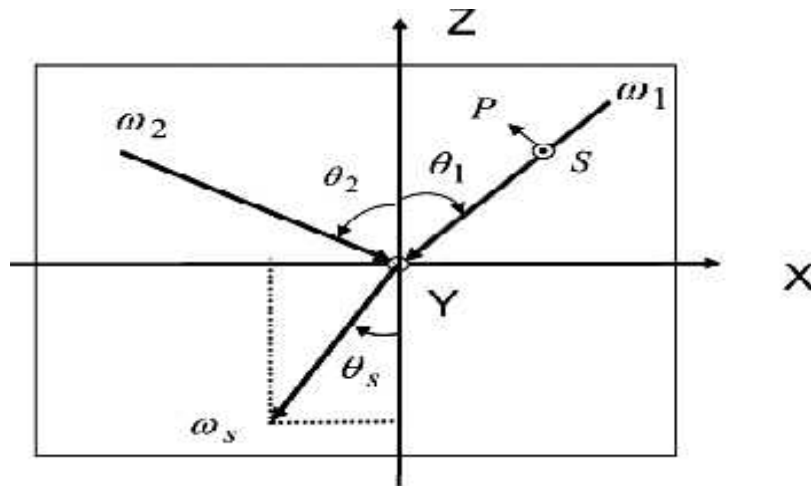
$$\bar{T}_{gg}^{m-m}(\omega_{IR}, \omega_{UV}) = \bar{T}_{gg}^{e-m}(\omega_{IR}, \omega_{UV}) \quad (4.28)$$

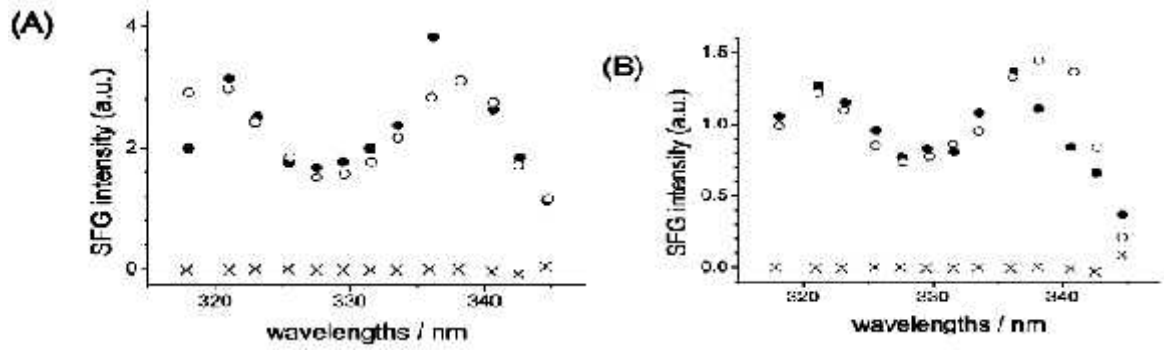
### 4.3 Discussions

Maintenant, nous sommes en mesure d'appliquer les résultats théoriques à des spectres de SFG observés expérimentalement dans les divers cas : (i) SFG au voisinage de résonance électronique, (ii) SFG IR-UV simplement résonnante et (iii) SFG IR-UV doublement résonnante. Nous calculons les combinaisons de la polarisation pour ces trois cas et les résultats sont énumérés dans les tableaux 4.2 et 4.3 respectivement.

#### 4.3.1 La génération de fréquence somme au voisinage de la résonance électronique

Les spectres de la génération fréquence somme (SFG) observés en transmission de BN dans la solution de tétrahydrofuran (THF) avec les combinaisons de polarisation (A) SPP (P : parallèle et S : perpendiculaire) et (B) PPS qui sont mesurés par Shen et ses collaborateurs et présentés sur la figure 4.7.





**Fig. 4.7.** La SFG au voisinage de résonance électronique de BN dans la solution de tétrahydrofuran (THF) avec (A) et (B) sont les combinaisons de polarisation SSP et PPS respectivement

En effet, le tableau 4.2 montre que, pour le cas de SPP, le signal SFG est proportionnel à  $\sin^2(\theta_1 + \theta_2)$ , tandis que, pour le cas de PPS, le signal SFG est proportionnel à  $\sin^2(\theta_1 + \theta_s)$ . Pour leur géométrie expérimentale, on note que  $\theta_1 + \theta_2 = 78^\circ > 34^\circ + \theta_s$ , de sorte que l'intensité dans le cas de SPP est plus grande que celle dans le cas de PPS.

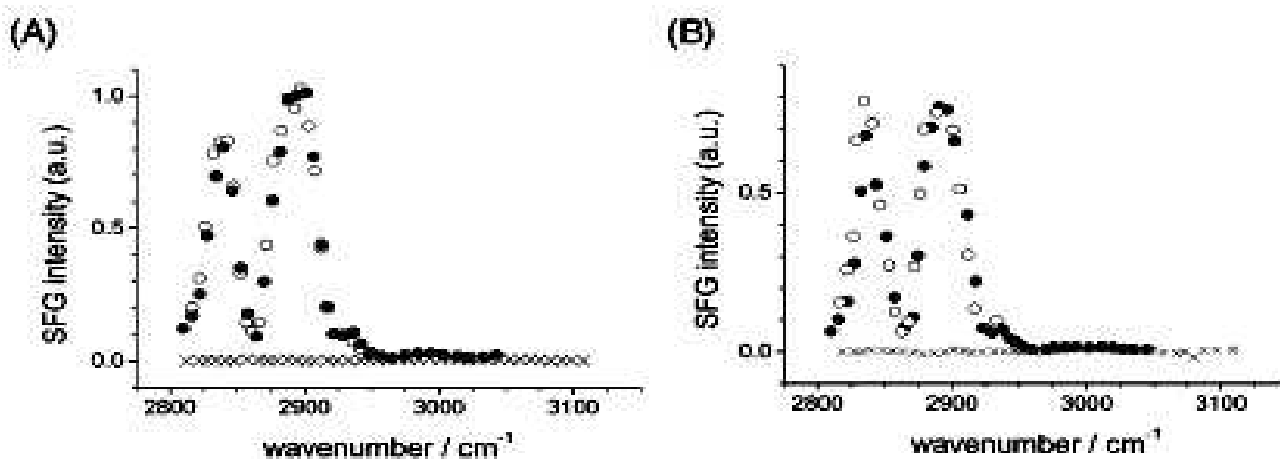
Les combinaisons de la polarisation $\eta\eta_1\eta_2$	$e - e$	$e - m$	$m - e$	$m - m$
	$\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{e}_{1\eta_1} \times \hat{e}_{2\eta_2})$	$\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{e}_{1\eta_1} \times \hat{b}_{2\eta_2})$	$\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{b}_{1\eta_1} \times \hat{e}_{2\eta_2})$	$\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{b}_{1\eta_1} \times \hat{b}_{2\eta_2})$
PPP	0	$\sin(\theta_1 + \theta_s)$	$\sin(\theta_2 - \theta_s)$	0
SSS	0	0	0	$\sin(\theta_1 + \theta_2)$
SPS	0	$\sin(\theta_1 + \theta_2)$	0	0
PSS	0	$\sin(\theta_2 - \theta_s)$	$\sin(\theta_1 + \theta_s)$	0
SSP	0	0	$-\sin(\theta_1 + \theta_2)$	0

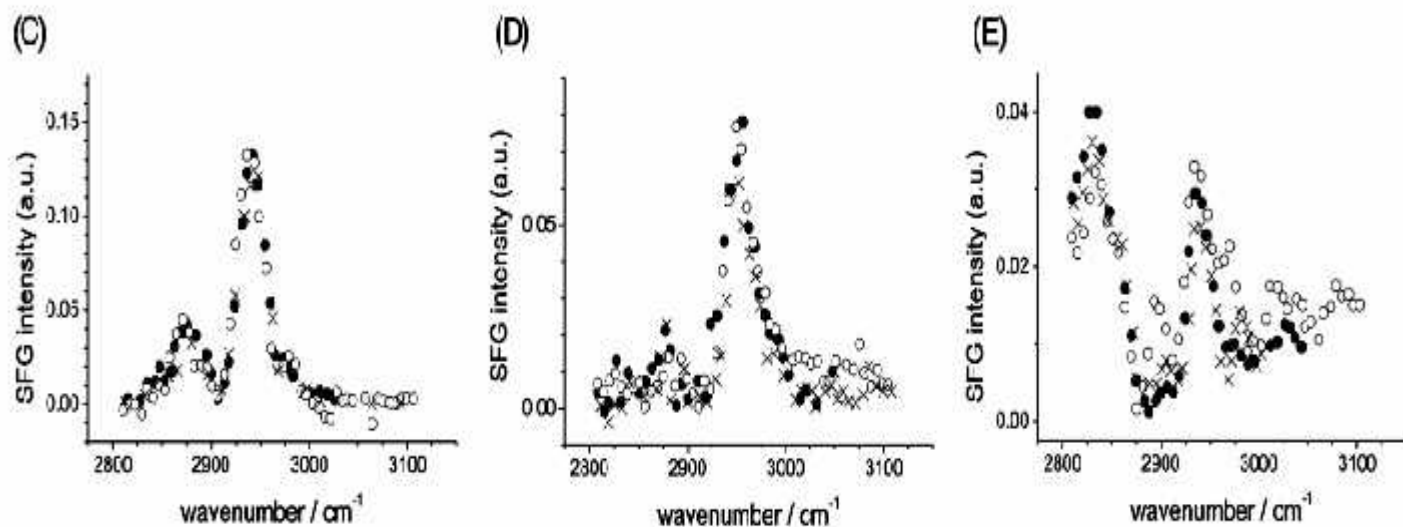
SPP	$-\sin(\theta_1 + \theta_2)$	0	0	0
PPS	$\sin(\theta_1 + \theta_s)$	0	0	$-\sin(\theta_2 - \theta_s)$
PSP	$-\sin(\theta_2 - \theta_s)$	0	0	$\sin(\theta_1 + \theta_2)$

**Tableau. 4.2** Les combinaisons de polarisation des spectres de la SFG observés en transmission au voisinage de la résonance électronique pour le BN dans le Tetrahydrofuran (THF) [10-11].

### 4.3.2 La SFG IR-UV simplement résonnante

Les spectres de SFG vibrationnelle de limonène en transmission dans les combinaisons de polarisation SPP, PSP (les spectres chiraux), et SSP, SPS et PPP (les spectres achiraux) sont montrés sur la figure 4.8. Leur géométrie expérimentale peut être obtenue en échangeant  $\omega_1$  et  $\theta_1$  avec  $\omega_2$  et  $\theta_2$  ( $\theta_1 + \theta_2 = 90^\circ$ ). Ici,  $\omega_1$  et  $\omega_2$  représentent respectivement les fréquences de laser IR et de visible.





**Fig. 4.8.** La SFG simplement résonnante IR-UV dans la solution de limonène. Les différentes combinaisons de polarisation sont énumérées de telle façon que : (A) SPP, (B) PSP, (C) PPP, (D) SSP, et (E) SPS ((●))

C'est ainsi, le tableau 4.3 montre que d'un côté, le signal SFG pour le cas de SPP est proportionnel à  $\sin^2(\theta_1 + \theta_2)$ , et de l'autre, le signal SFG pour le cas de PSP est proportionnel à  $\sin^2(\theta_2 - \theta_s)$ . Par la suite, il montre aussi, que les trois cas SSP, SPS et PPP peuvent être dus aux contributions : SFG dipôle électrique-dipôle magnétique et/ou SFG dipôle magnétique-dipôle électrique; donc, les signaux de SFG seront plus faibles que ceux du SFG dipôle électrique-dipôle électrique (SPP et PSP).

Il est à observer, d'après la figure 4.8 que les profils spectraux IR pour la SFG IR-VIS simplement résonnante sous des différentes combinaisons de polarisation sont différents.

Les combinaisons de la polarisation $\eta\eta_1\eta_2$	$e - e$ $\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{e}_{1\eta_1} \times \hat{e}_{2\eta_2})$	$e - m$ $\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{e}_{1\eta_1} \times \hat{b}_{2\eta_2})$	$m - e$ $\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{b}_{1\eta_1} \times \hat{e}_{2\eta_2})$	$m - m$ $\hat{e}_{S\eta} \cdot (\hat{b}_{1\eta_1} \times \hat{b}_{2\eta_2})$
PPP	0	$\sin(\theta_1 + \theta_s)$	$\sin(\theta_2 - \theta_s)$	0
SSS	0	0	0	$-\sin(\theta_1 + \theta_2)$
SPS	0	$\sin(\theta_1 + \theta_2)$	0	0
PSS	0	$\sin(\theta_2 - \theta_s)$	$\sin(\theta_1 + \theta_s)$	0
SSP	0	0	$-\sin(\theta_1 + \theta_2)$	0
SPP	$\sin(\theta_1 + \theta_2)$	0	0	0
PPS	$-\sin(\theta_1 + \theta_s)$	0	0	$\sin(\theta_2 - \theta_s)$
PSP	$\sin(\theta_2 - \theta_s)$	0	0	$-\sin(\theta_1 + \theta_s)$

**Tableau 4.3.** Les combinaisons de polarisation pour la transmission des spectres de la SFG simplement résonnante IR-UV pour le Limonene [10-25].

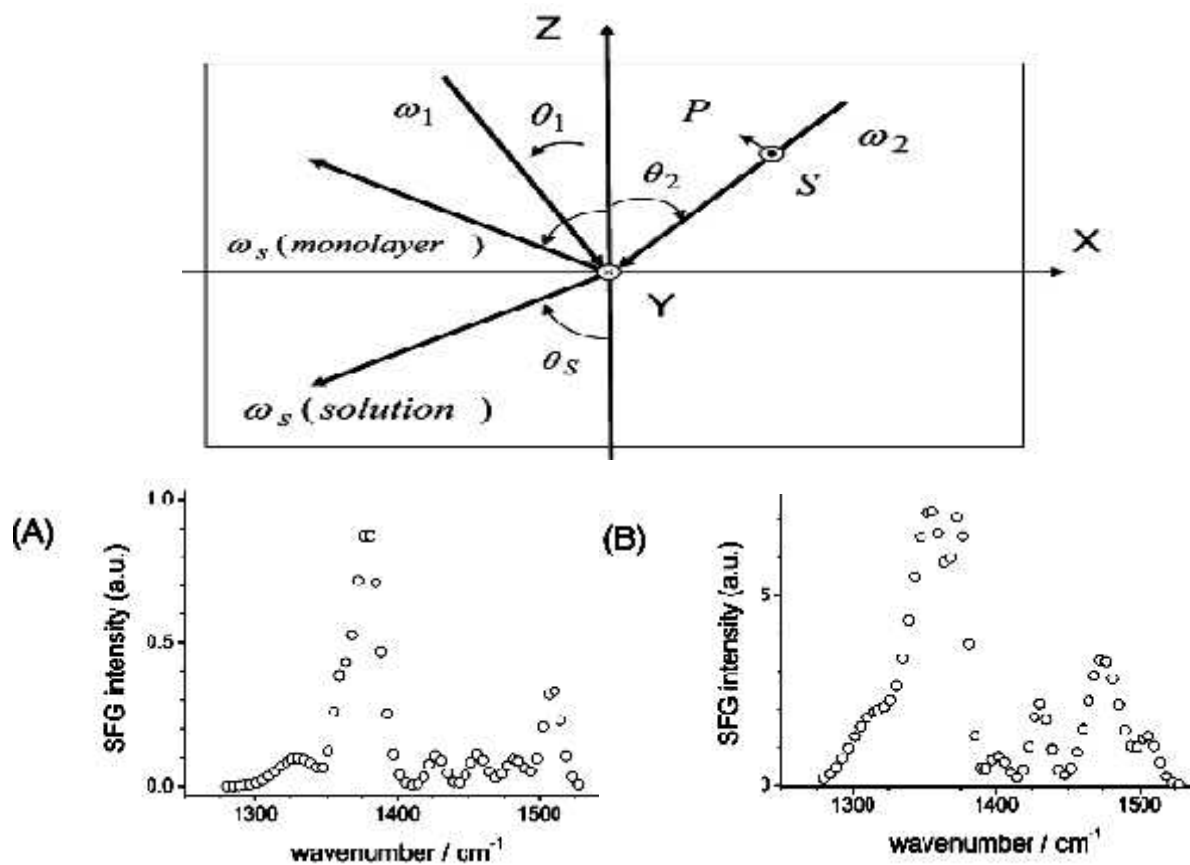
#### 4.3.3 SFG IR-UV doublement résonnante

Les spectres IR de SFG (SPP) de *R*-BN dans la solution d'acétone et le spectre IR de SFG (SSP) d'une monocouche de *R*-BN dans l'eau obtenus par Shen et al. sont montrés sur la figure 4.9, comme une fonction de  $\omega_{IR}$ . les résultats expérimentaux mesurés pour  $\lambda_{UV} = 335nm$ , qui sont au voisinage du premier pic d'absorption.

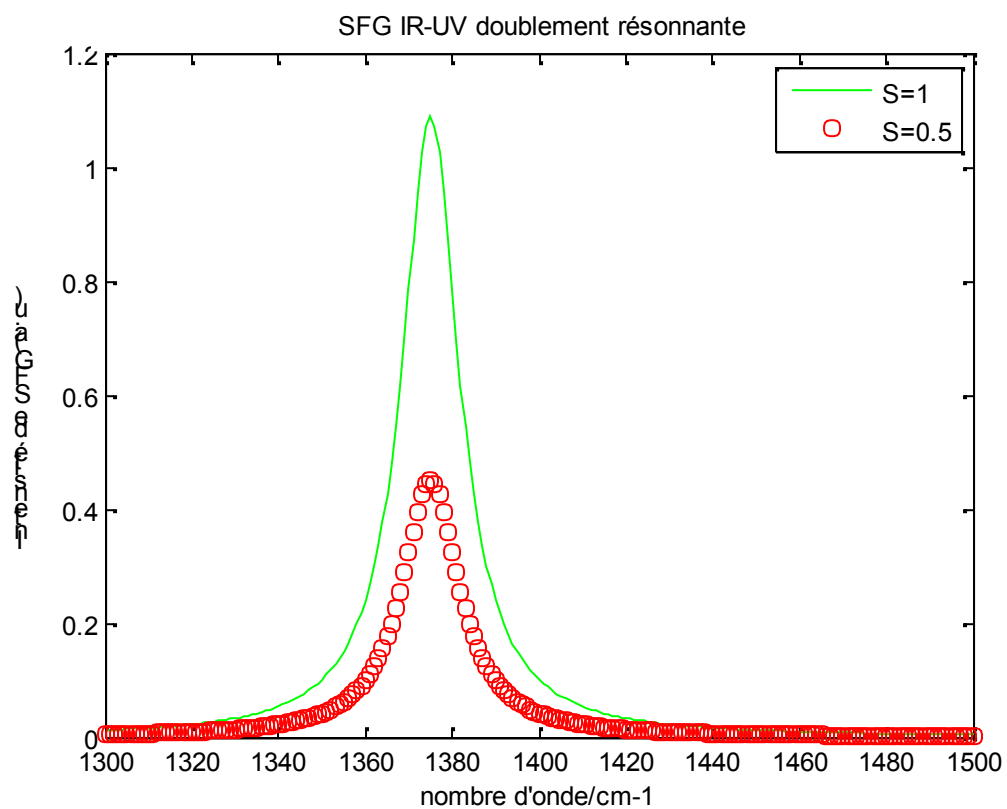
Pour la simulation nous avons utilisé les équations (3.52) et (3) de l'annexe 2 pour un système à un seul mode de vibration infrarouge, nous avons choisi les paramètres suivants : les fréquences de vibration  $w_1=1325cm^{-1}$ ,  $w_2=1375cm^{-1}$ ,  $w=1400 cm^{-1}$ , la constantes de déphasage vibrationnel  $gamav=8 cm^{-1}$ , la constante de déphasage électronique  $gama$

$\epsilon=100\text{cm}^{-1}$ , les facteurs de Huang-Rhys  $S=0.5$  et  $S=1$ , la fréquence de transition qui correspond à la bande d'absorption  $\omega_{ng}=29704\text{ cm}^{-1}$ .

La figure 4.10 représente l'intensité de signal SFG calculée en fonction de nombre d'onde infrarouge WIR pour les valeurs de constante de couplage  $S=0.5$  et  $S=1$ . Elle montre aussi que lorsque le couplage augmente l'intensité du signal croît. Le maximum de l'intensité de SFG est au pic de résonance de  $1375\text{ cm}^{-1}$ , chose, qui est observée dans le spectre expérimental figure 4.9.



**Fig. 4.9.** SFG IR-UV doublement résonnante de R-BN. Les graphes (A) et (B) sont pour R-BN dans la solution d'acétone et monocouche de R-BN dans l'eau respectivement[10-25].



**Fig4. 10.** Intensité de la SFG doublement résonnante IR-UV en fonction de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) infrarouge pour les valeurs de constante couplage (ou facteur de Huang-Rhys)  $S=0.5$  et 1.

## Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons développé l'outil théorique nécessaire à l'étude d'un nouveau type de spectroscopie optique: la spectroscopie optique non linéaire de génération de la fréquence somme. Cette spectroscopie s'est répandue petit à petit et commence à devenir une technique courante.

L'optique non linéaire est basée sur des processus mettant en jeu dans la matière des phénomènes apparaissant lorsqu'on sonde à l'aide de sources lumineuses intenses. Ainsi, à l'aide de sources lasers, on peut obtenir des champs électriques proportionnels au champ électrique régnant à l'intérieur des atomes (le champ coulombien) [10]. Avec de telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique. Ces sources de polarisation non linéaires sont à la base de processus tels que la génération du second harmonique (SHG), la génération de fréquence-somme ou différence (SFG ou DFG), qui sont tous des phénomènes du second ordre.

Par la suite, nous nous sommes donc intéressés à l'étude des propriétés des molécules chirales par une technique de spectroscopie de la génération de fréquence somme(SFG).

Nous avons tout d'abord décrit l'activité optique des molécules chirales, la signification de la chiralité et certaines propriétés de ces molécules en particulier l'activité optique linéaire. Nous avons par la suite introduire les notions de base de l'optique non linéaire, nous avons étudié les processus optique non linéaire du second ordre. Dans la suite de notre travail, nous avons présenté une description moléculaire de génération de fréquence somme basée sur le formalise de la matrice densité et sur l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, nous avons également pris en compte l'effet Condon afin de déterminer

la polarisation non linéaire du deuxième ordre et donc l'activité optique linéaire (polarisation du premier ordre) et non linéaire (polarisation du deuxième ordre) des molécules chirales, les expressions théoriques de la génération de fréquence somme ont été présentées dans les trois cas différents : au voisinage de la résonance électronique, simplement résonnante et doublement résonnante.

Comme application, nous avons reproduit les résultats des spectres observés à partir des mesures expérimentales sur les molécules chirales.

# Annexe 1

## La SFG dans les liquides chiraux au voisinage de la résonance électronique

En utilisant le logiciel simple et connu (MATLAB), les données du tableau 4.1 et les expressions (6, 7, 8) du chapitre quatre.

1.

```
function Dee(n)

%les moments dipolaires de n jusqu'a n'
ai=[0.00493 ; 0.0317 ; 0 ; 0 ; 0 ; -0.0199 ; -0.5611 ; 0 ; 0 ;
0.1651 ; 0 ; -0.0683 ; 0 ; 0 ; -0.1805 ; 0 ; 0] ;
bi=[0 ; 0.2098 ; 0.0934 ; 0 ; 0 ; 0 ; -0.2041 ; -0.0495 ; 0 ;
0 ; 0.1006 ; 0 ; 0.0715 ; 0 ; 0 ; -0.05067 ; 0 ; 0] ;
ci=[-0.0914 ; 0 ; 0 ; 0.0191 ; 0.1546 ; 0.3327 ; 0 ; 0 ; -
0.0844 ; 1.0839 ; 0 ; -0.086 ; 0 ; -0.1149 ; 0.0176 ; 0 ; -
0.0308 ; 0.0555] ;

%les moments dipolaires de g jusqu'a n'

di=[-1.0305 ; 0 ; 0 ; 0.1073 ; 1.7516 ; -1.7437 ; 0 ; 0 ; -
1.2192 ; -0.5555 ; 0 ; 0.0130 ; 0 ; 0.1416 ; 0.0375 ; 0 ; -
0.4355 ; -0.0645] ;
ei=[1.3635 ; 0 ; 0 ; 0.1064 ; 2.5516 ; -0.900 ; 0 ; 0 ;
0.5191 ; 0.4393 ; 0 ; 0.0797 ; 0 ; -0.1919 ; 0.1588 ; 0 ; -
0.0139 ; -0.1688] ;
```

```
fi=[0 ; 0.6061 ; 0.0819 ; 0 ; 0 ; 0 ; 3.1893 ; -1.3100 ; 0 ;  
0 ; -0.0928 ; 0 ; 0.0587 ; 0 ; 0 ; 0.0058 ; 0 ; 0] ;  
  
%les moments dipolaires de g jusqu'a n  
j=0.2464 ;  
h=-1.1835 ;  
  
%calculs de produits mixtes  
B=sum(ai*fi') ;  
B1=sum(ei*ci') ;  
B2=B-B1 ;  
C1=B2*j ;  
B3=sum(ai*fi') ;  
B4=sum(di*ci') ;  
B5=B3-B4 ;  
C2=B5*h ;  
C1+C2 ;  
C3=C1+C2 ;  
  
%dimension de C3  
size(C3)  
  
%le dessin de notre fonction  
  
% les états excités n'>1  
n=[2 3 4 5 6 7 8 9 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100]  
  
%dimension de n'  
size(n)  
  
%stem : discrete sequence or stem plot  
stem(n',C3)
```

```
%les legends des axes
xlabel('Electronic state(n>1)')
ylabel('De-e(n)')

%insérer la grille
grid

%les limites des axes
%axis([0 100 -0.5 1])

%le titre
title('mechanism e-e of BN')
```

2.

```
function sfg
%fréquence w1
w1=9400 ;
%fequence w2
w2=21700 ;
%les fréquences wng
for n=2
    wng2=(314*21700)/315
end
for n=3
    wng3=(307.47*21700)/315
end
for n=4
    wng4=(277.25*21700)/315
end
for n=5
    wng5=(277.13*21700)/315
end
for n=6
```

```
wng6=(249.97*21700)/315
end
for n=7
    wng7=(244.59*21700)/315
end
for n=8
    wng8=(244.04*21700)/315
end

for n=9
    wng9=(237.78*21700)/315
end
for n=10
    wng10=(210.59*21700)/315
end

for n=20
    wng20=(194.01*21700)/315
end

for n=30
    wng30=(182.73*21700)/315
end

for n=40
    wng40=(174.73*21700)/315
end

for n=50
    wng50=(169.67*21700)/315
end

for n=60
    wng60=(169.72*21700)/315
end

for n=70
    wng70=(163.72*21700)/315
end
```

```

for n=80
    wng80=(157.18*21700)/315
end
for n=90
    wng90=(149.72*21700)/315
end
for n=100
    wng100=(145.42*21700)/315
end

%la classification des vecteurs pour sélectionner ces valeurs
for n=[2 3 4 5 6 7 8 9 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100]
    wng=[wng2 wng3 wng4 wng5 wng6 wng7 wng8 wng9 wng10 wng20
wng30 wng40 wng50 wng60 wng70 wng80 wng90 wng100]
    C=[(1./(w1-wng))-(1./(w2-wng))]
end

%on écrire C en fonction des états excités n'>1
n=[2 3 4 5 6 7 8 9 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100]
C=[(1./(w1-wng))-(1./(w2-wng))]

%vérification des dimensions de chaque membre
size(n)
size(c)

% le dessin (on utilise la fonction plot)

plot(n,C,'r')

%les legends des axes
xlabel('Electronic state(n>1)')
ylabel('C(w1,w2,n) (normalized)')

```

```
%insérer la grille
grid
%insérer le titre
title('mechanism(1) e-e de BN')
```

```
% deuxieme partie

%les valeurs de C
C=[0.4131 0.3567 0.0482 -0.0863 -0.6988 -1.5037 1.8771 -0.7710
0.3815 -4.8990 -0.0546 0.3887 0.0345 0.5193 -0.0795 0.0034
0.1392 -0.2508];

%les valeurs de Dee(n)
C3=[0.0146 -0.0020 -0.0005 -0.0005 -0.0004 -0.0003 -0.0003 -
0.0003 -0.0003 -0.0004 -0.0004 -0.0005 -0.0005 -0.0005 -0.0006
-0.0008 -0.0012 -0.0017];

%les valeurs de B (le produit)
F=C.*C3

%comment ploter ces fonctions

n=[2 3 4 5 6 7 8 9 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100]
F=C.*C3

% on utilise la fonction stem plot(points discrets)
```

```
stem(n,F,'p')

%les legends des axes
xlabel('Electronic state(n>1)')
ylabel('Bee(w1,w2,n)')

% insérer la grille
grid

%insérer le titre
title('mechanism(2)e-e for B-N')

%dessin de Ae-e(w1,w2,n)
% la somme
sum(F)
figure(2)
plot(n,F,'r')

% insérer les legends des axes
xlabel('Electronic state(n>1)')
ylabel('Aee(w1,w2,n)')

% insérer la grille
grid

%insérer le titre
title('mechanism(2) e-e of BN')
```

## Annexe 2

### SFG IR-UV doublement résonnante

Le programme suivant est utilisé pour comparer les résultats théoriques avec les mesures expérimentales pour le cas de la spectroscopie SFG doublement résonnante.

De la relation (3.52), on définit le profil de la fonction de bande comme

$$F_p(\omega_{IR}, \omega_{UV}) = \sum_u \frac{\langle \Theta_{gv'} | Q_p | \Theta_{gv} \rangle}{(\omega_{nu,gv} - i\gamma_{nu,gv} - \omega_{IR} - \omega_{UV})(\omega'_{gv',gv} - i\gamma_{gv',gv} - \omega_{IR})} \times \left[ \langle \Theta_{gv'} | Q_p | \Theta_{nu} \rangle \langle \Theta_{nu} | \Theta_{gv'} \rangle - \langle \Theta_{gv} | \Theta_{nu} \rangle \langle \Theta_{nu} | Q_p | \Theta_{gv'} \rangle \right] \quad (1)$$

Pour les surfaces de potentiels harmoniques et à basse température

$$F_p(\omega_{IR}, \omega_{UV}) = \frac{\sqrt{\frac{1}{2\beta_p}}}{(\omega_p - i\gamma_{g1,g0} - \omega_{IR})} \sum_u \frac{1}{(\omega_{nu,g0} - i\gamma_{nu,g0} - \omega_{IR} - \omega_{UV})} \times \left[ \langle \chi_{g0p} | Q_p | \chi_{nup} \rangle \langle \chi_{nup} | \chi_{g1p} \rangle - \langle \chi_{g0p} | \chi_{nup} \rangle \langle \chi_{nup} | Q_p | \chi_{g1p} \rangle \right] \times \prod_i^{i \neq p} \left( \frac{S_i^{u_i} \exp(-S_i)}{u_i!} \right) \quad (2)$$

Ici, nous avons supposé tous les oscillateurs exépté, le mode Qp sont des oscillateurs harmoniques déplacés et Si représente le facteur de couplage (ou facteur de Huang-Rhys).

Il en résulte que

$$F_p(\omega_{IR}, \omega_{UV}) = \frac{\sqrt{\frac{1}{2\beta_p}}}{(\omega_p - i\gamma_{g1,g0} - \omega_{IR})} \int_0^\infty dt \exp \left\{ -it(\omega_{nu,gv} - \omega_{IR} - \omega_{UV}) - t\gamma_{nu,gv} + \sum_{i \neq p} [-S_i + S_i \exp(-it\omega_i)] \right\} \overline{G_p(t)}$$

(3)

où

$$\overline{G_p(t)} = \sum_{u_p=0}^{\infty} \left[ \langle \chi_{g0p} | Q_p | \chi_{nup} \rangle \langle \chi_{nup} | \chi_{g1p} \rangle - \langle \chi_{g0p} | \chi_{nup} \rangle \times \langle \chi_{nup} | Q_p | \chi_{g1p} \rangle \right] \exp \left\{ -it \left[ \left( u_p + \frac{1}{2} \right) \omega'_p - \left( \frac{1}{2} \right) \omega_p \right] \right\}$$

(4)

et  $\overline{G_p(t)}$  peut être exprimée comme

$$\overline{G_p(t)} = \frac{1}{\left( \beta_p + \beta'_p \coth \frac{\lambda'_p}{2} \right)} \frac{\sqrt{2\beta_p^2 \beta'_p} \exp\left(\frac{it\omega_p}{2}\right) \exp\left[ -\frac{\beta_p \beta'_p d_p^2 \tanh \frac{\lambda'_p}{2}}{\beta_p + \beta'_p \tanh \frac{\lambda'_p}{2}} \right]}{\sqrt{\left( \beta_p \sinh \frac{\lambda'_p}{2} + \beta'_p \cosh \frac{\lambda'_p}{2} \right) \left( \beta_p \cosh \frac{\lambda'_p}{2} + \beta'_p \sinh \frac{\lambda'_p}{2} \right)}}$$

(5)

où  $Q'_p = Q_p + d_p$ ,  $\beta_p = \frac{\omega_p}{\hbar}$ ,  $\beta'_p = \frac{\omega'_p}{\hbar}$  et  $\lambda_p = it\omega'_p$ . Si  $\beta_p = \beta'_p$ , l'équation (5) se réduit à

$$\overline{G_p(t)} = \frac{-[1 - \exp(-\lambda_p)]}{\sqrt{2\beta}} \exp\{-S_p [1 - \exp(-\lambda_p)]\}$$

(6)

```
function sfg
%la frequence infrarouge
wIR=1300:1500;
%la frequence uv
wuv=30700;
%la frequence ng
wng=29704;
%la constante de Planck reduite
h=1.055*10e-35
%la frequence wp(mode de vibration)
wp=1375;
```

```

%le coef. d'amortissement de vibration
v=8;
%%le coef. d'amortissement électronique
E=100;
%valeur de Bp
Bp=wp/h;
%la frequence wi
% pour les coef. de couplage s=0.75 s=1
Sp=0.5;

%band shape function
wi=1325;
A=(sqrt(1/2*Bp))./(wp-i*v-wIR);
s=0.75;
d=exp(-i*(wng-wIR-wuv)-E);
k=exp(sum(-s+s*exp(-i*wi)));
l=(-(1-exp(-i*wp))./(sqrt(2*Bp))).*exp(-Sp*(1-exp(-i*wp)));
F=A.*d.*k.*l;
P=F.*conj(F);
int=d.*k.*l;
plot(wIR,P,'-g')
hold on
s=1;
wi=1375;
A=(sqrt(1/2*Bp))./(wp-i*v-wIR);
d=exp(-i*(wng-wIR-wuv)-E);
k=exp(sum(-s+s*exp(-i*wi)));
l=(-(1-exp(-i*wp))./(sqrt(2*Bp))).*exp(-Sp*(1-exp(-i*wp)))
F=A.*d.*k.*l;
P=F.*conj(F);
int=d.*k.*l;
plot(wIR,P,'ro')
xlabel('wavenumber/cm-1')
ylabel('SFG intensity(a.u)')
title('doubly resonant IR-UV SFG')

```

## *Bibliographie*

- [1]: F. Sanchez. Optique non linéaire. Ellipses Eds., 1999
- [2]: S. Mukamel, "Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy", Oxford University Press, New York, 1995.
- [3]: Y. R. Shen, "The principles of Nonlinear optics", Wiley interscience, New York, 2003.
- [4]: P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, and Y. R. Shen, "Sum-frequency vibrational spectroscopy of a Langmuir film: study of molecular orientation of a two-dimensional system", Phys. Rev. Lett. 59, 1597 (1987).
- [5]: S. Roke, W. G. Roeterdink, J. E. G. J Wijnhoven, A. V. Petukhov, A. W. Kleyn, and M. Bonn, Phys. Rev. Lett. 91, 258302 (2003).
- [6]: Lin, S. H. ; Villayes, A. A. Phys. Rev. A 1994, 50, 5134.
- [7]: Moffitt, W. J. Chem. Phys. 1956, 468.
- [8]: Nakanishi, k.: Harada. N. "Circular Dichroism Spectroscopy\_Exciton Coupling in Organic Stereochemistry"; University science Books: Mill Valley, CA, 1983.
- [9]: Fischer, P.: Beckwitt, K.; Wise, F. W. ; Albrecht, A. C. Chem. Phys. Lett. 2002, 352, 463.
- [10]: M. Hayashi, S. H. Lin, Y.R. Shen "Applications of Molecular Theory of Sum Frequency Generations To study Molecular Chirality"; National Taiwan University, 2004.
- [11]: Peer Fischer, François Hache" Nonlinear Optical Spectroscopy of Chiral Molecules", Harvard University, 2005.
- [12]: N. Bowering. T. Lischke. B. Schmistke, N. Mtiller, T. Khalil, et U. Heinzmann,"Asymetry in Phtoelectron Emission from Chiral Molecules induced by Circularly polarised Light". Phys. Rev. Lett. 86. 1187 (2002).
- [13]: Hayashi; M; Lin. S.H; Raschke, M. B; Shen, Y.R; Phys. Chem. A 2002, 106, 2271.
- [14]: Belkin M.A., Han S.H., Wei X. And Shen Y.R. , Sum-frequency generation chiral liquids near electronic resonance, Phys. Rev. Lett. **87**, 11301, (2001).
- [15] : A. Benotsmane, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université de Louis Pasteur Strasbourg, France,1990.
- [16]: .M.Hayashi.S. H. Lin.M. B. Raschke and Y.R.Shen.J. "A Molecular Theory for Doubly Resonant IR-UV-vis Sum-Frequency Generation ". Phys. Chem. A 2002, 106, 2271 2282.
- [17]: Condon, E. O. Rev. Mod. Phys. 1937, 9, 432.
- [18]: Heinz,T.F.thèse intitulée : " Nonlinear Optics of Surfaces and Interfaces" Universitie de California, Berkley, 1982.

- [19]: Theory of doubly resonant infrared-visible sum-frequency and difference-frequency generation from adsorbed molecules", J.Y. Huang and Y.R. Shen, Phys. Rev. A 49,3973-3981 (1994).
- [20] : Decius, Wilson et Cross "Molecular Vibrations" chez Dover Publications (1980).
- [21]: Thierry Boulesteix, " Microscopie non linéaire:chiralité et generation de second harmonique", Thèse de Doctorat, université Paris XI Orsay. 2004
- [22]: Huang, J. Y. ; Shen, Y. R. Phys. ReV. A 1994, 49, 3973.
- [23]: P. Ye and Y. R. Shen, Phys. Rev. B 28, 4288 (1983).
- [24]: Y.R. Shen, "Surface properties probed by second and sum-frequency generation", Nature 337 (1989) 519
- [25]: Shen, Y. R. Nature 1989, 337, 519.
- [26]: T. Petralli-Mallow, T. M. Wong, J. D. Beyers, H. I. Yee, and J. Hicks, "Circular – dichroism spectroscopy at interfaces: a surface 2nd harmonic-generation study ", J. Phys. Chem. 97, 1383 (1993).
- [30]: Mesnil, Thèse de Doctrat , "etudes théoriques des molécules chirales ".
- [31]: L. D. Barron, "Molecular Light Scattering and Optical Activity", Cambridge University Press, 1982