

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

Mémoire

Présenté à

l'Université Abdel Hamid Ibn Badis de

Mostaganem

Pour obtenir le diplôme de

Magister en physique

Option : rayonnement et matière

Par

Hocine Ahmed

Sujet

Caractérisation des molécules adsorbées
par la spectroscopie optique non linéaire de Génération
de Fréquence Somme (SFG).

Devant le jury composé de

Président : MR. Aibout Abdellah, Maître de Conférences.
Examineur : MR. Ahmadouche Ahmed, Maître de Conférences.
Examineur : MR. Terki Hassaine Mounir, Maître de Conférences.
Encadreur : MR. Benotsmane Ahmed, Maître de Conférences.

Promotion 2008

Table des matières

Remerciements	4
Introduction	5
1 Introduction à l'optique non linéaire	7
1.1 Introduction	7
1.2 Milieux optiques linéaires	8
1.2.1 Milieux optiques non linéaires	10
1.2.2 Origine de la non-linéarité optique	11
1.2.3 Susceptibilités non linéaires	13
1.2.4 Phénomènes optiques non linéaires du second ordre	15
2 Les principes de base de la spectroscopie optique non linéaire des inter-	
faces	17
2.1 Introduction	17
2.2 L'équation des ondes non linéaire	17
2.3 Génération de la fréquence somme à l'interface entre deux milieux	19
2.3.1 Intensité du faisceau SFG réfléchi	21
2.3.2 Direction de propagation du signal SFG généré à l'interface	30
2.4 Modélisation des interfaces par la spectroscopie optique non linéaire	31
2.4.1 Introduction	31
2.4.2 Approche semi-classique des interactions champs/ matière	31
2.4.3 Fonction d'onde et matrice de densité	32
2.4.4 L'évolution temporaire de la matrice de densité	33
2.4.5 L'espace de Liouville	33
2.4.6 L'équation d'évolution dynamique du système en interaction avec un champ	35
2.4.7 La polarisation induite du second ordre du système	36
2.4.8 La susceptibilité d'un système à trois niveaux	42

3	La spectroscopie optique non linéaire vibrationnelle	45
3.1	Introduction :	45
3.2	Généralités sur les spectroscopies vibrationnelles optiques	45
3.2.1	Spectroscopie d'absorption infrarouge	46
3.3	Présentation de spectroscopie SFG vibrationnelle	47
3.4	Règles de sélection de la SFG	48
3.4.1	La théorie moléculaire SFG vibrationnelle	48
3.4.2	La susceptibilité du système dans le cas de la SFG vibrationnelle	49
3.4.3	Orientation moléculaire	53
3.4.4	Dynamique vibrationnelle étudiée par SFG	56
3.4.5	Configuration expérimentale pour la spectroscopie SFG vibrationnelle	57
3.4.6	Combinaison des spectroscopies infrarouge et SFG	57
4	La spectroscopie optique non linéaire de la génération fréquence somme doublement résonnante (DR-SFG)	59
4.1	L'approximation de Condon	60
4.2	La susceptibilité d'ordre deux du cas résonnant-résonnant	62
4.2.1	Système à un seul mode de vibration	64
4.2.2	Système multimode de vibration	64
4.3	Simulation numérique	64
A	Expressions de la susceptibilité d'un système à trois niveaux	72
B	Détails de dérivation de l'équation (4.13)	74
	Bibliographie	78

Remerciements

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

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

Je remercie Mr. Bertrand Busson qui m'a fait confiance dès notre premier contacte et qui m'a beaucoup guidé dans mon travail.

J'ai pu bénéficier d'une documentation précieuse de la part de Monsieur Steve Byrnes, Monsieur Yves Caudano et Monsieur Benoit Champagne, Je les remercie vivement.

Je suis également très reconnaissant envers Monsieur Medani Mohamed, pour m'avoir offert sa collaboration, son aide constante, depuis les nombreuses nuits blanches passées ensemble et les multiples discussions qui ont précédé l'élaboration de ce manuscrit.

Un grand merci à tous les chercheurs du Laboratoire d'électromagnétique et les ondes guidées, à son directeur et à tous mes amis de l'université de Mostaganem.

Naturellement, je tiens à remercier ma famille et ma belle-famille pour leur patience et leur indéfectible soutien, en particulier mon père, ma mère, mes frères, mes sœurs, mes beaux-frères et mes belles sœurs.

Une affection particulière à ma femme pour son soutien quotidien inestimable et à mon fils Amine qui m'a souvent dérangé.

Et bien évidemment je n'oublie pas de citer les amis de toujours qui m'ont soutenu et m'ont encouragé à continuer mon cursus universitaire, à savoir, F Belmihoube, Z Djamel, Boulonza, O.Betahar, A. Ait Ouzegane et les autres, qu'ils reçoivent ma sincère gratitude.

Enfin, je voudrais dédier ce travail à mon très cher père.

Introduction

Les surfaces et les interfaces d'un milieu jouent un rôle fondamental pour de nombreuses applications des sciences des matériaux car leur structure et leur composition gouvernent les interactions qui existent entre le solide, ou même le liquide, et son environnement. Leur influence prépondérante se manifeste notamment lors de la croissance épitaxiale de films sur un substrat, un aspect qui se rencontre en permanence dans l'industrie des semi-conducteurs et de la micro-électronique. Dans cette situation particulière, la pureté de la surface est en outre primordiale pour l'obtention de circuits à hautes performances. La prééminence des surfaces dans l'établissement des interactions entre un matériau et son environnement se retrouve également au cœur de nombreuses études des propriétés catalytiques des substances solides, en électrochimie par exemple. La surface autorise alors la réalisation de réactions chimiques spécifiques et règle de plus la dissipation de l'énergie vibrationnelle résultante des composés adsorbés produits. Les phénomènes d'adhérence sont eux aussi fixés par les caractéristiques superficielles des corps et matières mis en contact. Et l'on pourrait encore ajouter de multiples exemples à cette liste indicative de quelques-uns des domaines d'application majeurs des sciences des surfaces.

Dans ces conditions, en effet, l'analyse des surfaces et la spécification de leurs propriétés revêtent un caractère essentiel pour l'obtention d'information décisive menant tout d'abord à la compréhension des processus physiques fondamentaux qui se produisent aux interfaces dans un large éventail de situations et, ensuite, à une amélioration éventuelle des procédés intervenant dans la préparation des surfaces et interfaces propres à chaque application originale. De nombreuses méthodes de caractérisation des surfaces existent ainsi. Leur ensemble couvre une diversité de techniques de diffusion atomique, neutronique, électronique ou photonique, reprend aussi des mesures d'absorption de rayonnements variés, et s'étend des procédures dérivées de la diffraction des rayons X, jusqu'aux microscopies à effet tunnel ou à force atomique, en passant par l'examen des photo-électrons issus de niveaux de cœur ou des bandes de valence des édifices chimiques de surface, pour n'en citer que quelques-unes. Parmi tous les moyens mis en œuvre pour l'étude des surfaces, les spectroscopies vibrationnelles occupent une place de choix.

Les vibrations des surfaces constituent une signature distinctive de leur composition chimique ainsi que de leur structure et organisation. Les vibrations nous renseignent en effet sur la nature des terminaisons chimiques de la surface ou des adsorbats présents en surface car les modes normaux de vibration constituent une empreinte caractéristique de chaque liaison ou groupement chimique particuliers y demeurant, de même que de chaque molécule qui s'y trouve adsorbée. Parce que les mouvements vibratoires des noyaux atomiques sont en partie réglés par les nuages électroniques qui les entourent, elles nous éclairent aussi indirectement sur la structure électronique des adsorbats et, par conséquent, sur les interactions existant entre ces derniers et le substrat en discriminant par exemple les molécules physisorbées

des molécules chimisorbées. Elles fournissent en outre la structure et l'organisation de la surface, dans certaines conditions, en permettant de distinguer les sites d'adsorption ou de déterminer l'orientation des groupements vibrationnellement actifs. Pour avoir accès à ces propriétés, on développe des outils expérimentaux performants qui nous permettent de bien distinguer la contribution de la matière du volume de celle de la surface de l'échantillon. Au niveau optique, il existe une spectroscopie récente, extrêmement performante qui permet d'étudier les propriétés vibrationnelles de surface. Celle-ci peut être vue comme le résultat de la fusion des spectroscopies infrarouge et Raman traditionnelles mais le résultat de cette fusion est la création d'une spectroscopie d'un autre ordre beaucoup plus sélective grâce aux propriétés qu'elle peut mettre en évidence : la spectroscopie de génération de fréquence somme simplement résonnante ou SFG (Sum Frequency Generation).

Cette spectroscopie dit non linéaire contrairement aux spectroscopies classiques citées ci-dessus, commence à être bien rôdée et à s'imposer progressivement dans les laboratoires de recherche. Le but principal de ce mémoire est de développer à partir de la SFG classique une nouvelle technique optique qui permette d'étudier à la fois les propriétés vibrationnelles et électroniques, et leurs couplage éventuels à la surface des matériaux : la SFG à deux couleurs ou SFG doublement résonnante (DR-SFG), pour bien comprendre cette technique spectroscopique et les nouveautés qui l'implique. Le mémoire s'articule autour de grands axes décrits dans les chapitres qui suivent.

Nous commençons d'abord par décrire dans le premier chapitre les fondements de l'optique non linéaire : origines, définition de la polarisabilité du second ordre, sélectivité des propriétés superficielles des matériaux.

Après avoir bien montré quelles grandeurs physiques nous intéressent, la première partie du second chapitre vise, en se basant sur les équations de Maxwell, à établir le formalisme nécessaire au calcul du champ électrique à la fréquence-somme pour déterminer finalement la formule de l'intensité de l'onde SFG générée, tant en réflexion qu'en transmission par la surface du matériau. La géométrie des ondes entrant dans le processus et les règles d'accord de phase sont également déterminées pour tous les paramètres expérimentaux accessibles à notre système. Dans la deuxième partie de ce chapitre, en travaillant dans l'espace de Liouville, nous allons introduire le formalisme de la matrice densité afin de pouvoir calculer la susceptibilité de ce système. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la spectroscopie optique de génération de fréquence somme simplement résonnante ou SFG. Il sera alors possible de poser les concepts de base propres à la spectroscopie par génération de fréquence somme doublement résonnante ou DR-SFG. Dans ce cadre, nous verrons à quelles conditions peuvent apparaître des phénomènes de couplage vibronique et leur influence sur l'intensité du signal SFG.

Pour terminer, nous exposerons les conclusions à tirer de travail et précisons les perspectives futures de la recherche dans ce domaine.

Chapitre 1

Introduction à l'optique non linéaire

1.1 Introduction

Comme nous le verrons plus loin, l'histoire de l'optique non linéaire est initialement liée à celle du laser. Bien qu'il existe, depuis des millénaires, des lasers CO_2 émettant autour de $10 \mu\text{m}$ dans l'atmosphère de Mars ou de Vénus, il a fallu attendre le début du siècle passé pour que cette technologie soit à la portée de l'homme.

L'histoire du laser a débuté avec Albert Einstein qui, en 1917, présenta la théorie de l'émission stimulée selon laquelle un matériau pouvait émettre de la lumière s'il était correctement excité. Les bases théoriques du fonctionnement du laser aient alors posées, mais de nombreux chercheurs pensèrent qu'il était techniquement impossible de construire un dispositif produisant de la lumière par émission stimulée. L'histoire du laser nous démontre à quel point les préjugés des scientifiques peuvent entraver les progrès technologiques. Il a fallu attendre près de 35 ans après la publication de la théorie d'Einstein pour que des scientifiques s'intéressent de nouveau au phénomène de l'émission stimulée.

En 1953, Charles Townes fabrique le premier maser, en collaboration avec certains de ses étudiants. Ce maser utilisait de l'ammoniac et produisait un rayonnement monochromatique à une longueur d'onde de 1,25 cm. Au cours des années qui suivirent, de nombreux autres masers furent fabriqués

En 1957, Townes commença à considérer les problèmes liés à la fabrication d'un dispositif semblable au maser, mais émettant du rayonnement infrarouge ou visible. Il publia les premières propositions détaillées de masers optiques. Il considéra alors l'utilisation d'une cavité résonnante pour amplifier la lumière.

Le premier laser fonctionnel fut fabriqué par Théodore Maiman en 1960. Il découvrit que les ions de chrome d'un rebis artificiel émettaient de la lumière rouge lorsqu'ils étaient irradiés par la lumière verte d'une lampe au xénon. En déposant une couche d'aluminium à chaque extrémité de la tige de rubis, Maiman réussit à produire le premier laser optique. L'année suivante, le laser à hélium-néon, l'un des plus couramment utilisés aujourd'hui, fut inventé.

Grâce à cette nouvelle technologie permettant, entre autres choses, de générer un champ électrique suffisamment intense, le groupe Franken de l'Université de Michigan met en évidence des 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, figure 1.1. L'optique non linéaire était née.

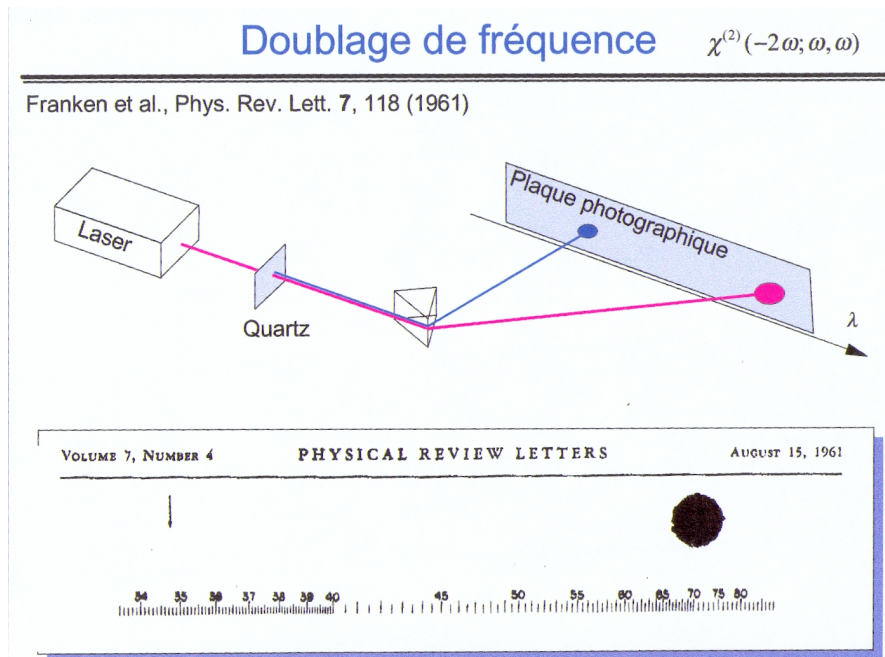


FIG. 1.1 – Doublage de fréquence

Produire un tel processus non linéaire dans un matériau nécessite deux conditions : d'une part, celui-ci ne doit pas posséder d'élément de symétrie comme un centre d'inversion au niveau de ses propriétés électroniques, ceci pour des raisons qui seront décortiquées et dont découle une conséquence fondamentale qui permet la réalisation de tout le travail qui suit. D'autre part, mettre en lumière ce type de propriétés nécessite l'utilisation d'un champ électrique intense. Le Laser satisfait à cette condition.

1.2 Milieux optiques linéaires

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 de lumière classique.

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 $\vec{E}(\vec{r}, t)$ à un tel système, nous observons que les centroïdes des charges se déplacent et ne coïncident plus figure 2.1. L'équilibre est atteint quand le champ électrique induit entre les charges positives et négatives compense le champ extérieur.

Des 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 du champ électrique extérieur par l'expression vectorielle suivante

$$\vec{p}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\alpha} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

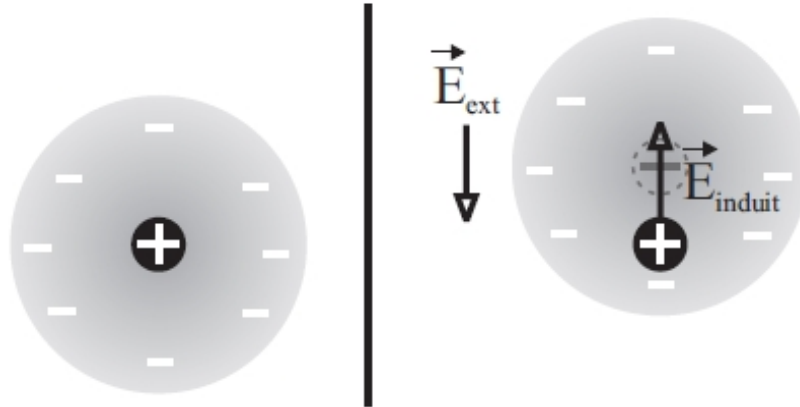


FIG. 1.2 – Atome diélectrique non perturbé (à gauche) et soumis à un champ électrique extérieur (à droite)

où ε_0 est la permittivité du vide et $\overleftrightarrow{\alpha}$ est défini comme la polarisabilité électrique de l'atome. Cette dernière est un tenseur de rang 2 car le moment dipolaire induit n'est pas forcément orienté dans la direction du champ électrique appliqué.

A ce stade, 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 \overrightarrow{P} , le moment dipolaire par unité de volume ou la polarisation

$$\begin{aligned}\overrightarrow{P}(\overrightarrow{r}, t) &= N\overrightarrow{p}(\overrightarrow{r}, t) = N\varepsilon_0\overleftrightarrow{\alpha}\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r}, t) \\ &= \varepsilon_0\overleftrightarrow{\chi}\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r}, t)\end{aligned}\quad (1.2)$$

où $\overleftrightarrow{\chi}$ est défini comme la susceptibilité électrique du matériau considéré. Tout comme la polarisabilité $\overleftrightarrow{\alpha}$, il s'agit également d'un tenseur de rang 2 représenté par une matrice 3×3 symétrique, d'éléments χ_{ij} dans un repère cartésien ($i, j = x, y$ ou z). On peut écrire la relation (1.2) en faisant intervenir les composantes cartésiennes dans un repère

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} E_j(\overrightarrow{r}, t), \quad i = 1, 2, \text{ ou } 3 \quad (1.3)$$

Ainsi, nous pouvons exprimer le vecteur déplacement électrique $\overrightarrow{D}(\overrightarrow{r}, t)$ pour un milieu diélectrique neutre soumis au champ électrique $\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r}, t)$. Il est défini comme le champ électrique total agissant dans le matériau ; à savoir la somme du champ électrique extérieur \overrightarrow{E}

et la polarisation

$$\begin{aligned}\vec{D}(\vec{r}, t) &= \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \overleftarrow{\chi} \vec{E}(\vec{r}, t) \\ &= \varepsilon_0 (1 + \overleftarrow{\chi}) \vec{E}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \overleftarrow{\varepsilon}_r \vec{E}(\vec{r}, t) = \overleftarrow{\varepsilon}' \vec{E}\end{aligned}\quad (1.4)$$

De là, nous pouvons définir des grandeurs comme la constante diélectrique $\overleftarrow{\varepsilon}'_r = (1 + \overleftarrow{\chi})$ et la permittivité $\overleftarrow{\varepsilon}' = \varepsilon_0 \overleftarrow{\varepsilon}'_r$.

Nous pouvons relier la constante diélectrique ε_r à une grandeur physique mesurable : l'indice de réfraction du matériau

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_r(\omega)} \quad (1.5)$$

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

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (1.6)$$

Dans la première forme \vec{D} est exprimé comme étant une contribution du vide $\varepsilon_0 \vec{E}$ est une contribution de la matière \vec{P} alors que la seconde est reliée au champ électrique en utilisant la permittivité. Notons également qu'il est nécessaire que $\overleftarrow{\varepsilon}'$ soit un tenseur d'ordre deux puisque \vec{D} et \vec{E} ne sont pas toujours parallèles, comme dans le cas des milieux anisotropes.

Notons que l'hypothèse de linéarité du milieu optique traversé par la lumière, a des conséquences importantes :

le champ électromagnétique suit le principe de superposition (si deux champs peuvent se propager dans le milieu, alors il en est de même de toute combinaison linéaire de ces champs).

L'indice de réfraction du milieu est indépendant de l'intensité de la lumière.

La pulsation de la lumière est inchangée lorsqu'elle traverse le milieu.

Deux faisceaux de lumière dans la même région d'un milieu linéaire, n'interagissent pas entre eux, et se propagent comme si l'autre était absent du milieu.

1.2.1 Milieux optiques non linéaires

Nous allons maintenant nous intéresser au cas d'un matériau soumis à un champ électrique 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. 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

$$E = \frac{F}{e} \implies E = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 a_0^2} = \frac{9 \times 10^9 \times 1,6 \times 10^{-19}}{(5,3 \times 10^{-11})^2} = 5,1 \times 10^{11} \text{Vm}^{-1} \quad (1.7)$$

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 10^8Vm^{-1} ce qui n'est plus négligeable par rapport à la valeur calculée pour l'atome d'hydrogène [1].

Dans cette situation l'approximation linéaire cesse d'être valable et on observe des phénomènes non linéaires qui révèlent des propriétés nouvelles dans un milieu matériel sous forte intensité lumineuse :

le principe de superposition est violé.

L'indice de réfraction, et donc la vitesse de la lumière dans le milieu, varie avec l'intensité de la lumière.

La lumière peut changer de pulsation et passer du rouge au bleu par exemple lorsqu'elle traverse un milieu.

Deux faisceaux de lumière peuvent interagir dans un milieu matériel.

Lorsque l'on parle d' "optique non linéaire ", la propriété de non -linéarité concerne le milieu traversé par la lumière, et non pas la lumière elle même. Aucun phénomène non linéaire ne peut apparaître quand la lumière se propage dans l'espace libre.

Pour décrire les phénomènes non linéaires, on se place dans l'hypothèse que les non-linéarités restent faibles, et la polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ est développée aux ordres successifs en champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$

$$P_i = \varepsilon_0 \left(\underbrace{\sum_j \chi_{ij} E_j}_{\underline{P}_L} + \underbrace{\sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots}_{\underline{P}_{NL}} \right) \quad (1.8)$$

où E_j , E_k et E_l sont les différentes composantes du champ électrique, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités du second ordre et du troisième ordre du matériau dont la notation généralisée est $\chi^{(n)}$, indiquant la susceptibilité d'ordre n du matériau, c'est-à-dire un tenseur de rang (n+1) avec 3^{n+1} composantes.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes limités 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 $\overleftarrow{\chi}^{(2)}$. Il s'agit d'un tenseur d'ordre 3 comprenant 27 composantes.

1.2.2 Origine de la non-linéarité optique

Une façon simple d'aborder l'optique non linéaire consiste à analyser les propriétés d'un oscillateur anharmonique, symbolisant un électron lié à un atome, soumis à une force extérieure, représentant le champ électromagnétique. Cette approche permet de retirer facilement une perception intuitive de l'origine de la génération de nouvelles fréquences dans le spectre du champ électromagnétique suite à l'interaction de l'oscillateur avec la radiation électromagnétique incidente. Elle autorise de plus la compréhension de quelques unes des propriétés essentielles du processus.

Considérons donc un électron lié à un atome d'un réseau cristallin que l'on met en présence d'un champ électrique extérieur oscillant aux deux fréquences ω_1 et ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$). On suppose, pour plus de simplicité, que les champs électriques se propagent dans la direction \vec{e}_z et sont polarisés le long de l'axe \vec{e}_x . Dans ces conditions, l'électron subit des oscillations forcées. Si l'intensité du champ électrique est très élevée, l'amplitude des déplacements de l'électron s'accroît éventuellement au point qu'il faille tenir compte du caractère anharmonique de la liaison électronique.

L'équation du mouvement de l'électron est alors celle de l'oscillateur anharmonique forcé, amorti

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\frac{e}{m} [E_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + E_2 e^{i(k_2 z - \omega_2 t)}] + cc \quad (1.9)$$

où le terme dénommé c.c. représente le complexe conjugué de l'autre terme du second membre de cette équation, x est le déplacement de l'oscillateur, ω_0 vaut la fréquence de résonance de ce dernier, Γ caractérise l'amortissement de son mouvement, ax^2 constitue le terme à l'origine de l'anharmonicité et, enfin, e et m sont respectivement la charge et masse de l'électron.

Si la perturbation introduite par le terme anharmonique non linéaire n'est pas trop importante, la solution de cette équation est obtenue en injectant la solution du système linéaire ($a = 0$) dans le terme ax^2 qui devient alors le nouveau champ forçant. La solution linéaire x_{lin} est celle de l'oscillateur harmonique amorti

$$x_{lin} = x_{lin}(\omega_1) + x_{lin}(\omega_2) = -\frac{e}{m} \left[\frac{E_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)}}{\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma} + \frac{E_2 e^{i(k_2 z - \omega_2 t)}}{\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \Gamma} \right] + cc \quad (1.10)$$

Par mesure de simplification, on notera cette dernière sous la forme

$$x_{lin} = x_1 + x_2 + x_1^* + x_2^* \quad (1.11)$$

où les indices 1 et 2 indiquent les solutions oscillant aux fréquences ω_1 et ω_2 , et les astérisques dénotent les complexes conjugués.

Après remplacement du terme ax^2 dans (1.10) par sa valeur dérivée de la solution linéaire (1.11), l'équation de l'oscillateur anharmonique devient

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = & -a \left[\underbrace{x_1^2 + (x_1^*)^2}_{SHG} + \underbrace{x_2^2 + (x_2^*)^2}_{SHG} + \underbrace{2x_1 x_1^* + 2x_2 x_2^*}_{RO} + \underbrace{2x_1 x_2 + 2x_1^* x_2^*}_{SFG} \right. \\ & \left. + \underbrace{2x_1 x_2^* + 2x_1^* x_2}_{DFG} \right] \end{aligned} \quad (1.12)$$

On constate que le nouveau terme forçant est formé du produit des termes de la solution linéaire. Il contient dès lors les produits des exponentielles complexes qui leur sont associées. Par conséquent, l'électron doit osciller aux sommes des fréquences présentes dans ces produits. Chacune des nouvelles fréquences apparues, n'existent pas dans le cadre d'une théorie purement linéaire du mouvement de l'électron, est à l'origine d'un phénomène optique particulier. Les vibrations de l'électron se traduisent en effet par l'existence d'un champ électromagnétique variant aux mêmes fréquences.

Ainsi, on retrouve la génération de second harmonique (SHG, Second-Harmonic Generation), qui regroupe des termes oscillant aux fréquences $2\omega_1$ et $2\omega_2$, la rectification optique oscillant à la fréquence zéro et les générations de fréquence-somme et de fréquence-différence (SFG, Sum-Frequency Generation et DFG, Difference-Frequency Generation), issues respectivement des déplacements électroniques aux fréquences $\omega_1 + \omega_2$ et $\omega_1 - \omega_2$

Ecrivons la solution particulière de l'équation (1.12) au cas de la génération de fréquence-somme, c'est-à-dire en ne considérant que le terme forçant $2x_1 x_2$ et son complexe conjugué. En utilisant les valeurs de x_1 et x_2 données dans (1.10), on trouve

$$x(\omega_1 + \omega_2) = a \frac{e^2}{m^2} \left[\frac{E_1 E_2 e^{i(k_1+k_2)z - i(\omega_1+\omega_2)t}}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\Gamma)(\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\Gamma)} \right] \quad (1.13)$$

On observe que le mouvement de l'électron s'amplifie de façon résonnante, non seulement lorsqu'une des deux fréquences du champ incident coïncide avec la fréquence de résonance ω_0 de l'oscillateur, mais aussi lorsque la somme de leurs fréquences vaut ω_0 . S'il existe une densité volumique N de ces électrons dans le matériau considéré, la densité de polarisation induite par leurs mouvements à la fréquence $\omega_1 + \omega_2$ dans le champ électrique incident vaut $P = -Nex$. A chacune des trois résonances de leur amplitude de vibration ($\omega_1 = \omega_0, \omega_2 = \omega_0$ et $\omega_1 + \omega_2 = \omega_0$) correspond une accentuation résonnante de la polarisation du matériau et, par conséquent, une production accrue de rayonnement à la somme des fréquences incidentes.

$$k_1(\omega_1) + k_2(\omega_2) \neq k_{12}(\omega_1 + \omega_2) \quad (1.14)$$

Par conséquent, un déphasage peut progressivement apparaître entre la polarisation induite dans le milieu par les ondes incidentes et la polarisation créée par les photons émis précédemment à la fréquence-somme.

L'existence de ce déphasage est très importante en optique non linéaire car, lorsqu'il existe, il résulte en une diminution importante de la production de nouveaux photons et entraîne même une reconversion de photons créés auparavant en photons oscillant aux fréquences initiales du champ électrique incident. Notons au passage que la condition d'accord des phases

$$k_1(\omega_1) + k_2(\omega_2) = k_{12}(\omega_1 + \omega_2)$$

connue sous le nom de « phase matching condition », joue un rôle primordial dans de nombreuses applications de l'optique non linéaire.

Dans le petit modèle simple qui précède, nous n'avons considéré que le terme anharmonique du second ordre ax^2 . Lorsque l'on tient compte des termes d'ordre supérieur, tels que bx^3 , cx^4 et ainsi de suite, des solutions mélangeant plus de deux fréquences apparaissent, permettant de décrire la génération de troisième harmonique (aux fréquences $3\omega_1$ et $3\omega_3$) et bien d'autres encore. D'une manière générale, les fréquences et les vecteurs d'onde caractérisant les polarisations induites par ces solutions s'écrivent sous la forme de combinaisons linéaires des fréquences et des vecteurs d'onde des ondes présentes dans le champ électrique initial.

Remarquons enfin que, le plus souvent, les valeurs des coefficients représentatifs de l'anharmonicité sont très faibles loin de toute résonance. Il en résulte que les amplitudes des polarisations non linéaires induites dans le milieu sont nettement plus réduites que l'amplitude de la polarisation linéaire. C'est pourquoi l'observation de processus optiques non linéaires nécessite une intensité élevée des champs électromagnétiques présents et requiert la plupart du temps l'emploi de lasers puissants.

1.2.3 Susceptibilités non linéaires

Nous avons vu que la réponse d'un milieu aux excitations électromagnétiques est caractérisée par la densité de polarisation induite P et que dans l'approximation dipolaire, qui

suppose que les champs sont homogènes dans l'espace, nous pouvons la développer en série de puissances du champ électrique E

$$P_i = \varepsilon_0 \left(\sum_j \chi_{ij} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (1.15)$$

où les $\chi^{(n)}$ constituent des tenseurs de rang $n + 1$ appelés susceptibilités électriques d'ordre n . En optique linéaire, seul le premier terme de ce développement en série est pris en compte. La susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ est d'ailleurs reliée à la valeur de la constante diélectrique du matériau via la relation tensorielle $\varepsilon = 1 + \chi^{(1)}$. Les termes ultérieurs du développement sont à l'origine des processus non linéaires d'ordre n . Lorsque l'approximation dipolaire n'est plus valide, l'expression de la polarisation inclut en outre des termes multipolaires qui dépendent des gradients des champs.

Considérons que le champ électrique puisse être décomposé en une série d'ondes de la forme $E = E_j e^{i(k_j r - \omega_j t)}$. On peut alors définir la polarisation d'ordre n à la fréquence ω par le vecteur

$$P^{(n)} = \varepsilon_0 \chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n) : E_1(\omega_1) E_2(\omega_2) \dots E_n(\omega_n) \quad (1.16)$$

Il est normalement possible de relier le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre n du milieu non linéaire au tenseur d'hyperpolarisabilité d'ordre n , $\alpha^{(n)}$ qui caractérise la polarisabilité non linéaire de la source des dipôles induits du milieu (les atomes ou les molécules, par exemple)

$$\chi^{(n)} = N L^{(n)} \alpha^{(n)} \quad (1.17)$$

Dans cette expression, N est la densité des dipôles induits. $L^{(n)}$ est un facteur correctif, dit de champ local, qui tient compte des interactions entre les dipôles induits ; il s'agit d'un tenseur de rang $(n + 1)$. Les relations existant entre les propriétés non linéaires d'un milieu et celles de ses constituants ne sont donc pas toujours simples. Notons que, si l'on néglige le facteur de champ local, nous pouvons déduire la valeur de la susceptibilité linéaire du second ordre, issue du modèle à une dimension de l'oscillateur anharmonique présenté au point précédent à la fréquence-somme ($\omega_{SFG} = \omega_1 + \omega_2$)

$$\chi_{xxx}^{(2)}(\omega_{SFG} = \omega_1 + \omega_2) = \frac{-aN e^3 / m}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \Gamma)(\omega_0^2 - \omega_{SFG}^2 - i\omega_{SFG} \Gamma)} \quad (1.18)$$

Dans la pratique, les composantes de $\chi^{(n)}$ peuvent être calculées par un traitement quantique, dans le formalisme de la matrice densité notamment (c'est le but du chapitre 2)

Certaines relations unissant les composantes des tenseurs des susceptibilités non linéaires sont par contre fonctions de la symétrie du milieu, le groupe de symétrie du matériau entraîne parfois l'annulation de certaines composantes, tandis qu'il définit éventuellement des équivalences pour d'autres. Une réduction importante du nombre de composantes indépendantes peut en résulter.

Ainsi, une des propriétés fondamentales des tenseurs de susceptibilité, à l'origine même de l'utilisation des techniques d'optique non linéaire pour l'analyse des surfaces, stipule que

lorsque le milieu possède un centre de symétrie, toutes les composantes de tous les tenseurs de susceptibilité d'ordres pairs s'annulent dans l'approximation dipolaire :

$$\chi^{(2n)} = 0$$

Par conséquent, dans l'approximation dipolaire, tous les processus non linéaires d'ordre deux, tels que la création de second harmonique ou la génération de fréquence-somme, ainsi que l'ensemble des autres phénomènes non linéaires d'ordre pair, sont interdits dans un milieu centrosymétrique, c'est-à-dire possédant un centre de symétrie. Il s'agit d'une caractéristique capitale car elle indique que les techniques spectroscopiques basées sur ces phénomènes sont dès lors sensibles aux surfaces de ces milieux uniquement, où la symétrie d'inversion est rompue

Cette dernière propriété se démontre facilement. Dans une base $\{e_1, e_2, e_3\}$ les composantes de $\chi^{(n)}$ valent en effet

$$\chi_{l_1, l_2, \dots, l_{n+1}}^{(n)} = \chi^{(n)}(e_{l_1} \otimes e_{l_2} \otimes \dots \otimes e_{l_{n+1}}) \quad (1.19)$$

où l'opérateur \otimes représente le produit tensoriel et où $l_i \in \{1, 2, 3\}$. L'invariance du tenseur de susceptibilité $\chi^{(n)}$ sous l'effet d'une opération de symétrie \mathfrak{S} représentée par l'opérateur linéaire S s'exprime par

$$\chi_{l_1, l_2, \dots, l_{n+1}}^{(n)} = \chi^{(n)}(S e_{l_1} \otimes S e_{l_2} \otimes \dots \otimes S e_{l_{n+1}}) \quad (1.20)$$

quelles que soient les valeurs des indices l_i . En particulier, si l'opération de symétrie \mathfrak{S} vaut le centre d'inversion I , alors $S e_l = -e_l$, et donc

$$\chi_{l_1, l_2, \dots, l_{n+1}}^{(n)} = (-1)^{n+1} \chi_{l_1, l_2, \dots, l_{n+1}}^{(n)} \quad (1.21)$$

équation qui n'est possible lorsque n est pair que si $\chi^{(n)} = 0$

Une autre manière équivalente de l'expliquer est d'observer que la symétrie d'inversion affecte de la même façon la polarisation non linéaire et les n champs électriques qui l'engendrent, mais pas la susceptibilité non linéaire, dont la valeur est totalement indépendante de la position dans l'approximation dipolaire :

$$-P^{(2)}(r) = P^{(2)}(-r) = \chi^{(2)} : E(-r)E(-r) = \chi^{(2)} : (-1)^2 E(r)E(r) = P^{(2)}(r) = 0 \quad (1.22)$$

1.2.4 Phénomènes optiques non linéaires du second ordre

D'après l'expression (1.16) on constate que la polarisation non linéaire d'ordre 2 fait intervenir une susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ et les composantes de deux champs électriques. Cela revient à considérer deux faisceaux lasers.

Prenons le cas de deux ondes polarisées dans la même direction Oz se propageant dans la direction de l'axe Ox. Dans cette situation, on considère juste les composantes de la polarisation le long de l'axe de propagation Ox des ondes incidentes, on néglige la partie spatiale de $(\frac{2\pi x}{\lambda})$ de la phase du champ électrique. En effet, cette dernière reste très faible en regard de la partie temporelle, car les longueurs d'ondes (λ) auxquelles nous travaillons, sont très importantes par rapport aux dimensions atomiques ($x \sim 10^{-10}$ et $\lambda \sim 10^{-6}$). En prenant les composantes électriques des deux ondes incidentes de fréquences ω_1 et ω_2 nous obtenons

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{1z} = E_{01} \vec{e}_z \cos(\omega_1 t) \quad (1.23a)$$

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_{2z} = E_{02} \vec{e}_z \cos(\omega_2 t) \quad (1.23b)$$

Injectons ces expressions dans l'équation (1.15) selon Ox en nous limitant aux susceptibilités du premier et second ordre. Nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} P_x &= \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} (E_{1z} + E_{2z}) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} (E_{1z} + E_{2z})^2 \\ &= \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_{01} \cos(\omega_1 t) + \varepsilon_0 \chi_{xz}^{(1)} E_{02} \cos(\omega_2 t) \\ &\quad + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{01}^2 \cos^2(\omega_1 t) + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{02}^2 \cos^2(\omega_2 t) \\ &\quad + 2\varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} E_{01} E_{02} \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t) \end{aligned} \quad (1.24)$$

Si nous faisons apparaître les différentes contributions physiques de la polarisation non linéaire en utilisant les formules trigonométriques d'addition et de multiplication, à savoir

$$2\cos^2\omega = 1 + \cos 2\omega \quad (1.25)$$

$$2\cos\omega_1 \cos\omega_2 = \cos(\omega_1 + \omega_2) + \cos(\omega_1 - \omega_2) \quad (1.26)$$

et nous considérons que la composante non linéaire de la polarisation du second ordre, on obtient

$$\begin{aligned} P_x^{(2)} &= \frac{\varepsilon_0}{2} \chi_{xzz}^{(2)} (E_{01}^2 + E_{02}^2) \\ &\quad + \frac{\varepsilon_0}{2} \chi_{xzz}^{(2)} (E_{01}^2 \cos(2\omega_1 t) + E_{02}^2 \cos(2\omega_2 t)) \\ &\quad + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} (E_{01} E_{02} \cos(\omega_1 + \omega_2)t) \\ &\quad + \varepsilon_0 \chi_{xzz}^{(2)} (E_{01} E_{02} \cos(\omega_1 - \omega_2)t) \end{aligned} \quad (1.27)$$

Donc la réponse en termes de polarisation de la susceptibilité du second ordre face à deux champs électriques extérieurs de fréquences ω_1 et ω_2 contient donc quatre termes :

Le premier terme à fréquence nulle est associé à la rectification optique.

Le deuxième terme à fréquence $2\omega_1$ ou $2\omega_2$ qui est la génération du second harmonique (SHG) pour chacune des fréquences excitatrices.

Le troisième terme à fréquence $\omega_1 + \omega_2$ est la génération de fréquence-somme (SFG).

Le quatrième terme à fréquence $\omega_1 - \omega_2$ est la génération de fréquence-différence (DFG).

Notons que dans ce travail, nous nous intéressons au phénomène optique non linéaire de la génération fréquence somme.

Chapitre 2

Les principes de base de la spectroscopie optique non linéaire des interfaces

2.1 Introduction

Après Franken en 1961[1] et la découverte expérimentale du phénomène optique non linéaire du second ordre, la SHG, figure 1.1. Il a fallu attendre la fin des années 1980 pour que Y.Shen publie les premiers travaux qui ont mis en évidence la spectroscopie par la génération de fréquence-somme sur des monocouches auto-assemblées.

Par leur nature non-linéaire de second-ordre, les spectroscopies SHG, SFG, DFG, sont des phénomènes fortement spécifiques aux surfaces et elles peuvent être utilisées pour caractériser tout type d'interface entre deux milieux centrosymétriques en volumes. Mais là où la spectroscopie SHG fournit des informations sur les propriétés électroniques ou l'anisotropie des matériaux, la SFG et la DFG, révèlent la signature vibrationnelle d'un adsorbat. Ces deux dernières apportent la même information physique. Cependant la DFG reste moins aisée à mettre en œuvre expérimentalement c'est pourquoi la littérature est beaucoup plus riche en ce qui concerne la SFG.

2.2 L'équation des ondes non linéaire

Le point de départ pour l'établissement de l'équation des ondes non linéaire est l'ensemble des équations de Maxwell décrivant la propagation des ondes dans un milieu matériel. Dans la situation d'un milieu non magnétique où les densités de charge et de courant macroscopiques sont nulles (ce qui est très généralement le cas en optique), celles-ci prennent la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.3)$$

Avec $\vec{E}(r, t)$ le champ électrique, $\vec{D}(r, t)$ le déplacement électrique, \vec{B} le champ d'induction magnétique et \times défini le produit vectoriel.

D'autre part on a

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.4)$$

En y injectant dans l'équation (2.3) et en prenant le rotationnel de l'équation (2.3)

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.5)$$

On suppose que le champ électrique est la superposition d'ondes planes monochromatiques

$$\vec{E} = \sum_{n=1}^N \vec{E}(\vec{k}_n, \omega_n) \quad (2.6)$$

Généralement, la polarisation induite dans le milieu contient une partie linéaire et une partie non linéaire

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{NL} \quad (2.7)$$

Le spectre de Fourier de la polarisation est le même que celui du champ électrique. Les polarisations linéaires et non-linéaires peuvent être décomposées en somme de Fourier

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \sum_{l=1}^N \vec{P}_l^{(1)}(\vec{k}_l, \omega_l) = \varepsilon_0 \sum_{l=1}^N \chi^{(1)}(\omega_l) : \vec{E}_l(k_l, \omega_l) \quad (2.8a)$$

$$\vec{P}^{NL}(\vec{r}, t) = \sum_{n>2} \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \sum_{m=1}^N \vec{P}_m^{NL}(\vec{k}_m, \omega_m) \quad (2.8b)$$

En tenant compte de (2.7), (2.8a) et (2.8b) l'équation (2.5) devient

$$\sum_{n=1}^N [\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - (1 + \chi^{(1)}(\omega_n)) \frac{\omega_n^2}{c^2}] \vec{E}_n - \frac{\omega_n^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}_n^{NL}] = 0 \quad (2.9)$$

Cette équation est valable quel que soit t , il résulte que chaque terme de la somme de Fourier doit être nul. On pourra donc écrire

$$(\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - n^2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}) \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}^{NL}(\omega) \quad (2.10)$$

où $n(\omega) = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}$ est l'indice de réfraction du milieu à la fréquence ω . L'équation (2.10) est appelée équation des ondes non linéaire. Elle forme l'équation des ondes habituelles pour un milieu d'indice de réfraction $n(\omega)$, mais possède un terme source proportionnel à la polarisation non linéaire du milieu. Les produits d'amplitudes des champs contenus dans $\vec{P}^{NL}(\omega)$ décrivent l'interaction entre ondes lasers présentes dans le milieu non linéaire, les coefficients de couplage entre ondes étant proportionnels aux susceptibilités non linéaires du matériau. Du fait de ces termes d'interaction à plusieurs ondes, la propagation des champs dans le milieu non linéaire doit en fait être décrite par un système d'équations couplées du type (2.9), dont le nombre est généralement supérieur à celui des ondes lasers incidentes.

2.3 Génération de la fréquence somme à l'interface entre deux milieux

Examinons maintenant le cas de la génération de fréquence-somme et appliquons-lui l'équation de propagation (2.10). Pour ce faire, considérons deux ondes planes monochromatiques incidentes, interférant en un point bien précis à l'interface entre deux milieux semi-infinis figure 2.1, un linéaire d'indice de réfraction n_1 et le second, non linéaire d'indice de réfraction n_2 :

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{01} \exp i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_1 t) + cc \quad (2.11a)$$

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_{02} \exp i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega_2 t) + cc \quad (2.11b)$$

Ces deux champs sont synchronisés spatialement et temporellement. Le problème est de caractériser les champs électriques générés à la fréquence-somme à la surface tant en transmission qu'en réflexion en partant des ondes incidentes connues. Pour cela, considérons que l'interface plane est en $z=0$ et supposons que les deux ondes planes sont dans le même plan d'incidence (XOZ).

Il y a trois ondes de fréquences différentes, ω_1, ω_2 et $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ qui parcourent ce milieu et chacune doit vérifier l'équation (2.9). Nous obtenons alors trois équations couplées :

$$\left(\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - n^2(\omega_1) \frac{\omega_1^2}{c^2} \right) \vec{E}_1(\vec{k}_{1S}, \omega_1) = \frac{\omega_1^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}^{(2)}(\vec{k}_{1S}, \omega_1) \quad (2.12a)$$

$$= \frac{\omega_1^2}{\varepsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(\omega_1, -\omega_2, \omega_3) : \vec{E}_2^*(\vec{k}_2, \omega_2) \vec{E}_3(\vec{k}_3, \omega_3)$$

$$\left(\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - n^2(\omega_2) \frac{\omega_2^2}{c^2} \right) \vec{E}_2(\vec{k}_{2S}, \omega_2) = \frac{\omega_2^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}^{(2)}(\vec{k}_{2S}, \omega_2) \quad (2.12b)$$

$$= \frac{\omega_1^2}{\varepsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(\omega_2, \omega_3, -\omega_1) : \vec{E}_3(\vec{k}_3, \omega_3) \vec{E}_1^*(\vec{k}_1, \omega_1)$$

$$\left(\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - n^2(\omega_3) \frac{\omega_3^2}{c^2} \right) \vec{E}_3(\vec{k}_{3S}, \omega_3) = \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}^{(2)}(\vec{k}_{3S}, \omega_3)$$

$$= \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) : \vec{E}_1(\vec{k}_1, \omega_1) \vec{E}_2(\vec{k}_2, \omega_2) \quad (2.12c)$$

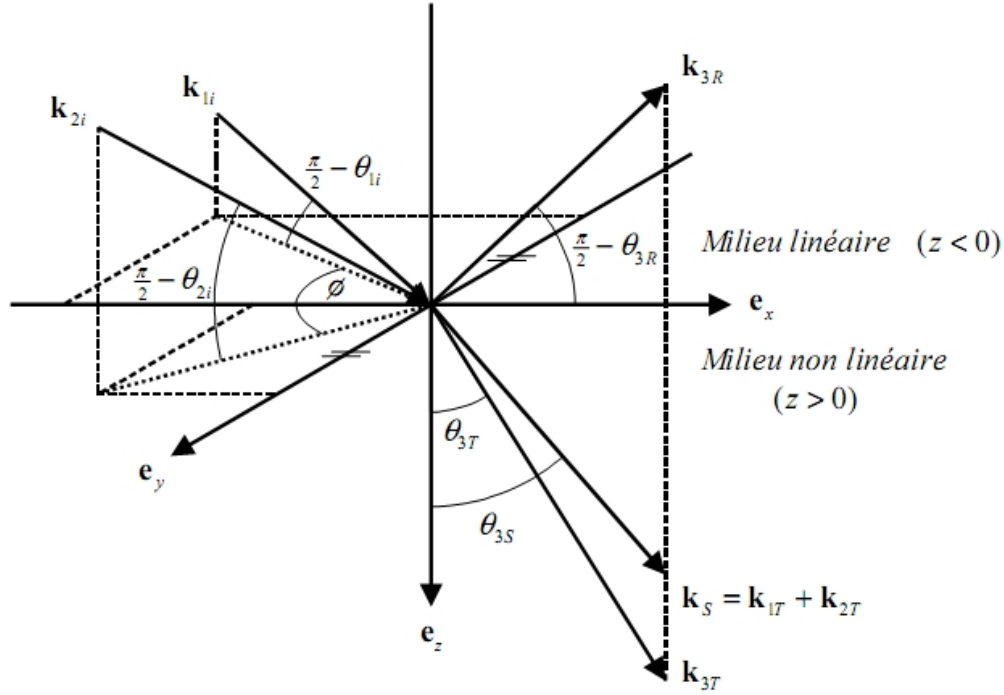


FIG. 2.1 – Définitions des vecteurs d'onde et des angles caractéristiques du processus de génération de fréquence-somme [20].

L'intensité du faisceau SFG est négligeable par rapport à l'intensité des faisceaux incidents. Or ces deux dernières n'interviennent ensemble que dans l'équation (2.12c), associée à l'onde de fréquence ω_3 . Nous négligeons donc les polarisations non linéaires générées par chacune des ondes incidentes avec le faisceau SFG. Il nous reste donc à résoudre l'équation (2.12c)

$$\begin{aligned}
 (\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times - n^2(\omega_1) \frac{\omega_3^2}{c^2}) \vec{E}_3(\vec{k}_{3S}, \omega_3) &= \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{P}^{(2)}(\vec{k}_{3S}, \omega_3) \\
 &= \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \vec{\chi}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) : \vec{E}_1(\vec{k}_1, \omega_1) \vec{E}_2(\vec{k}_2, \omega_2)
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

Une solution particulière de cette équation différentielle inhomogène est l'onde plane de vecteur d'onde \vec{k}_{3S} et de pulsation ω_3 . Dans la figure 2.1, les ondes incidentes (i) sont en partie réfléchies (R) et en partie transmises (T). Ces dernières génèrent la polarisation non linéaire $\vec{P}^{(2)}$ de vecteur d'ondes \vec{k}_{3S} qui donne lieu aux ondes oscillant à la fréquence ω_3 , qui sont des solutions de l'équation (2.13). Notons que \vec{k}_{3S} vaut la somme des vecteurs d'ondes des ondes transmises et \vec{k}_{3T} est le vecteur d'onde associé à l'onde SFG transmise et qui propage dans le milieu non linéaire et oscille à la fréquence ω_3 .

2.3.1 Intensité du faisceau SFG réfléchi

Pour bien comprendre le sens physique de la mesure SFG et les grandeurs qui y contribuent, on doit calculer l'intensité SFG, cela revient à résoudre l'équation (2.13). La déduction de l'expression de \vec{E}_3 n'est pas une chose aisée, elle nécessite l'utilisation de certaines approximations.

De l'équation (2.1) on peut écrire

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(NL)}) = 0 \quad (2.14)$$

avec

$$\vec{P}^{(NL)} = \vec{P}^{(2)} . \quad (2.15)$$

Nous aurons

$$\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \vec{P}^{(2)}) = 0 \quad (2.16)$$

le gradient de cette équation donne

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \vec{P}^{(2)})) = 0 \quad (2.17)$$

de là on peut écrire

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon(\omega)} \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{P}^{(2)}) . \quad (2.18)$$

Rappelons maintenant que

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot) - \vec{\nabla}^2 . \quad (2.19)$$

En utilisant l'expression (2.19) dans l'équation (2.13) on aura

$$((\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot) - \vec{\nabla}^2) - \frac{\omega_3^2}{c^2} \varepsilon(\omega_3)) \vec{E}_3(\vec{k}_3, \omega_3) = \mu_0 \omega_3 \vec{P}^{(2)}(\vec{k}_{3S}, \omega_3) \quad (2.20)$$

Injectons (2.18) dans (2.20)

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}_3 + \vec{k}_{3T}^2 \vec{E}_3 = -\frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} [\vec{P}^{(2)} - \vec{k}_{3S} (\frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{P}^{(2)}}{k_{3T}^2})] \quad (2.21)$$

avec

$$k_{3T} = \omega_3 \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega_3)}{c}} . \quad (2.22)$$

Pour calculer la solution de cette équation différentielle, nous devons chercher sa solution particulière, pour cela posons

$$\vec{P}^{(2)}(k_{3S}, \omega_3) = P^{(2)} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \vec{P}$$

où \vec{P} est un vecteur unitaire dans la direction de polarisation de $\vec{P}^{(2)}$ et $P^{(2)}$ l'amplitude de cette dernière. L'équation (2.13) devient alors

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}_3 + \vec{k}_{3T} \vec{E}_3 = -\frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left[\vec{P} - \vec{k}_{3S} \left(\frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{P}}{k_{3T}^2} \right) \right] P^{(2)} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \quad (2.23)$$

posons

$$\vec{\alpha} = -\frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left[\vec{P} - \vec{k}_{3S} \left(\frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{P}}{k_{3T}^2} \right) \right] P^{(2)} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} = \frac{1}{A} \vec{E}_3$$

nous aurons alors :

$$A \vec{\nabla}^2 \vec{\alpha} + \vec{k}_{3T}^2 A \vec{\alpha} = \vec{\alpha}$$

cela donne

$$\begin{aligned} \vec{\alpha} &= -A \vec{k}_{3S}^2 \vec{\alpha} + \vec{k}_{3T}^2 A \vec{\alpha} \\ &= A (\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2) \vec{\alpha} \end{aligned}$$

donc

$$A = \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} \quad (2.24)$$

nous obtenons finalement

$$\vec{E}_3(\omega_3) = \vec{E}_{3T} e^{i(\vec{k}_{3T} \cdot \vec{r})} - \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left[\vec{P} - \vec{k}_{3S} \left(\frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{P}}{k_{3T}^2} \right) \right] \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} P^{(2)} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)}. \quad (2.25)$$

C'est à partir de cette expression du champ total que nous pouvons déduire l'intensité du signal SFG, soit en transmission, soit en réflexion. Sa valeur dépend bien sûr des conditions aux limites à l'interface qui vont conditionner la valeur des vecteurs présents dans (2.26) et du champ magnétique qui est donné par

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ &= i\mu_0 \omega_3 \vec{H} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Pour le champ magnétique transmis nous avons

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E}_3(\omega_3) &= \vec{\nabla} \times \left(\vec{E}_{3T} e^{i(\vec{k}_{3T} \cdot \vec{r})} - \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left[\vec{P} - \vec{k}_{3S} \left(\frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{P}}{k_{3T}^2} \right) \right] \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} P^{(2)} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \right) \\ &= i \vec{k}_{3T} \times \vec{E}_{3T} e^{i(\vec{k}_{3T} \cdot \vec{r})} - \frac{\omega_3^2}{\varepsilon_0 c^2} \left[\vec{k}_{3S} \times \vec{P} - \vec{k}_{3S} \times \vec{k}_{3S} \left(\frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{P}}{k_{3T}^2} \right) \right] \\ &\quad \times \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} P^{(2)} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \\ &= i\mu_0 \omega_3 \vec{H} \end{aligned}$$

nous aurons alors

$$\vec{H}(\omega_3) = \frac{\vec{k}_{3T} \times \vec{E}_{3T} e^{i(\vec{k}_{3T} \cdot \vec{r})}}{\mu_0 \omega_3} - \vec{k}_{3S} \times \vec{P} \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} P^{(2)} e^{i(\vec{k}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \quad (2.27)$$

Pour déterminer les amplitudes des champs électriques à l'interface des ondes électromagnétiques rayonnées à la fréquence-somme dans le milieu d'incidence et dans le milieu non linéaire, on doit faire appel aux conditions aux limites. Il est suffisant pour cela de ne considérer que les conditions stipulant la conservation des composantes parallèles des champs électrique et magnétique.

Celles-ci s'écrivent

$$E_{3R} \vec{e}_{3R} \cdot \vec{e}_{//} = [E_{3T} \vec{e}_{3T} - \frac{\omega_3^2}{c^2} [\vec{P} - \vec{k}_{3S} (\frac{\vec{k}_{3S} \cdot \vec{P}}{k_{3T}^2})]] \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} \cdot \vec{e}_{//} \quad (2.28)$$

$$E_{3R} (\vec{k}_{3R} \times \vec{e}_{3R}) \cdot \vec{e}_{//} = [E_{3T} \vec{k}_{3T} \times \vec{e}_{3T} - \frac{\omega_3^2}{c^2} \vec{k}_{3S} \times \vec{P} \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0}] \cdot \vec{e}_{//} \quad (2.29)$$

où $\vec{e}_{//}$ représente un vecteur parallèle à l'interface, \vec{e}_{3R} et \vec{e}_{3T} sont les directions de polarisation des ondes SFG homogènes réfléchie et transmise, et E_{3R} et E_{3T} leurs amplitudes.

Ce système de deux équations doit être vérifié quel que soit le vecteur $\vec{e}_{//}$ choisi. Les membres de droite sont les composantes parallèles des champs électriques et magnétiques totaux oscillant à la fréquence-somme juste sous la surface du milieu non linéaire dont les valeurs proviennent des identités (2.25) et (2.27) prises en $r = 0$. Les membres de gauche sont les valeurs des champs électrique et magnétique de l'onde réfléchie à la fréquence-somme dans le milieu linéaire, puisque seule cette onde homogène existe à la fréquence ω_3 dans le milieu d'incidence.

On peut le constater, la résolution de ce système n'est pas immédiate, même si elle ne comporte pas de difficultés démesurées. Nous n'allons pas analyser ici la totalité des solutions possibles, ni livrer l'ensemble des interprétations qui les accompagnent, car cela ne présente pas d'intérêt particulier dans le cadre de cette présentation. Nous nous focaliserons plutôt sur la détermination des amplitudes des ondes SFG réfléchies dans le milieu d'incidence. Les valeurs de cette radiation constituent en outre des repères utiles pour l'examen des intensités théoriques de l'émission SFG par un film mince ou une interface. En revanche, pour les ondes transmises, nous nous contenterons d'illustrer l'allure des solutions obtenues en les examinant dans un cas simple, celui de la polarisation S .

Rappelons que les vecteurs d'onde des champs oscillant à la fréquence-somme sont contenus dans un même plan perpendiculaire à l'interface : ce plan joue le rôle du plan d'incidence de l'optique linéaire et nous permet dès lors de définir les polarisations S (perpendiculaire au plan) et P (parallèle au plan) d'une manière identique pour toutes ces ondes.

Supposons donc, dans un premier temps, que la direction de polarisation \vec{P} de la polarisation non linéaire ($\vec{P} = P_x \vec{e}_x + P_y \vec{e}_y + P_z \vec{e}_z$) correspond à la polarisation S . Dans ce cas les ondes SFG transmise et réfléchie qui en découlent sont aussi de polarisation S :

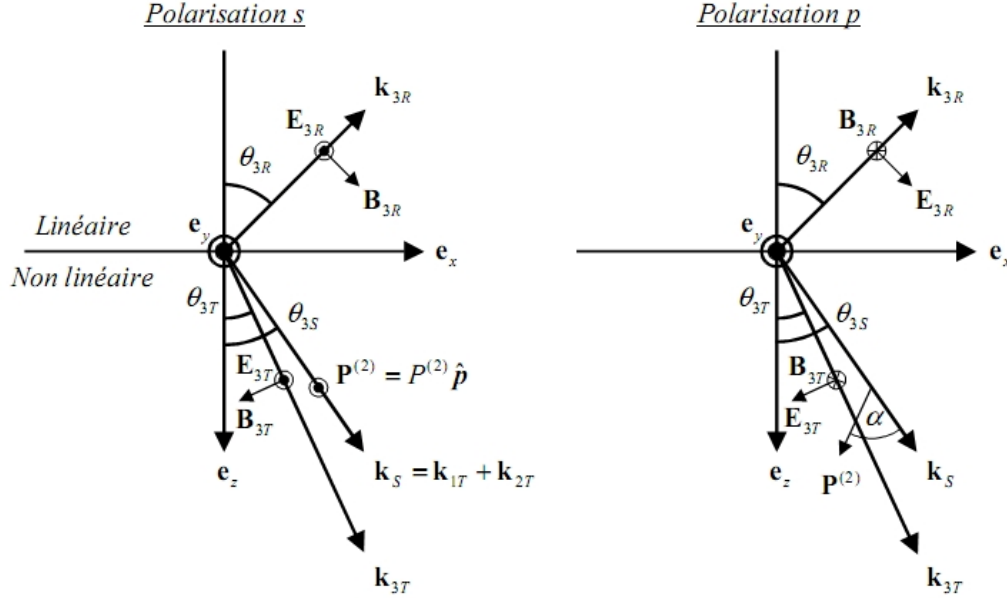


FIG. 2.2 – Définition de l'orientation des vecteurs d'onde et des champs électromagnétiques à l'interface dans le cas de la génération de fréquence-somme, lorsque le champ électrique est perpendiculaire (panneau de gauche) ou parallèle (panneau de droite) au plan contenant les vecteurs d'onde des champs oscillant à la fréquence SFG et la normale à l'interface[20]

$$\vec{e}_{3R} = \vec{e}_{3T} = \vec{e}_y \text{ et } \vec{P} = P_y \vec{e}_y \text{ et } \vec{k}_S \cdot \vec{P} = 0$$

Le système se réduit alors à

$$E_{3R} = E_{3T} - \frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} P_y \quad (2.30)$$

$$E_{3R} k_{3R} \cos \theta_{3R} = -E_{3T} k_{3T} \cos \theta_{3T} + k_{3S} \cos \theta_{3S} \frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{(\vec{k}_{3T}^2 - \vec{k}_{3S}^2)} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} P_y \quad (2.31)$$

dont les solutions sont

$$E_{3R} = \frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{k_S \cos \theta_{3S} - k_{3T} \cos \theta_{3T}}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} \right] \frac{1}{(k_{3T}^2 - k_{3S}^2)} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} P_y \quad (2.32)$$

$$E_{3T} = \frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{k_S \cos \theta_{3S} + k_{3R} \cos \theta_{3R}}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} \right] \frac{1}{(k_{3T}^2 - k_{3S}^2)} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} P_y \quad (2.33)$$

Les valeurs de ces amplitudes dépendent donc des angles que forme avec la normale à l'interface chacune des ondes de fréquence ω_3 , ainsi que des amplitudes des vecteurs d'onde de ces dernières. Elles sont dès lors directement fonction des valeurs des constantes diélectriques

du matériau à ces fréquences, mais dépendent aussi de façon plus compliquée des caractéristiques des ondes incidentes, à travers, d'une part, l'expression du vecteur d'onde k_S de la polarisation et, d'autre part, des valeurs précises des angles de réflexion et de transmission.

Nous voyons de plus que l'intensité du faisceau SFG réfléchi dépend du carré de la polarisation non linéaire. Par conséquent, l'intensité réfléchie est une simple fonction du produit des intensités des deux champs excitateurs et du carré de la susceptibilité électrique d'ordre deux (l'on ignore ici le caractère tensoriel de la polarisation)

On peut aussi observer l'influence de la dispersion du milieu non linéaire sur l'intensité du champ électrique total existant dans le matériau. En combinant les expressions (2.25) et (2.33) on trouve en effet que ce dernier vaut [20]

$$\vec{E}_3(\omega_3) = \frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{k_S \cos \theta_{3S} + k_{3R} \cos \theta_R}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} - e^{i\Delta k_z z} \right] \frac{1}{k_{3T}^2 - k_S^2} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \vec{P}_y \quad (2.34)$$

où

$$\begin{aligned} \Delta k_z z &= (\vec{k}_{3T} - \vec{k}_{3S}) \cdot \vec{r} = (k_{3T} \cos \theta_{3T} - k_{3S} \cos \theta_{3S}) z \\ &= (\omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3T}} \cos \theta_{3T} - \omega_1 \sqrt{\varepsilon_{1T}} \cos \theta_{1T} - \omega_2 \sqrt{\varepsilon_{2T}} \cos \theta_{2T}) \frac{z}{c} \end{aligned} \quad (2.35)$$

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

Ces égalités montrent que l'amplitude du champ électrique varie de façon périodique en fonction de la profondeur. L'onde totale est donc inhomogène dans le milieu non linéaire, puisque son amplitude change au cours de sa progression. L'on voit donc l'importance que peut prendre la condition d'accord des phases de l'onde homogène et de la polarisation (phase matching) sur les rendements des processus non linéaires, puisque pour certaines valeurs de la profondeur l'intensité du champ électrique total à la fréquence-somme peut s'annuler!

Pour les profondeurs qui vérifient $\Delta k_z z \ll 1$, nous pouvons développer l'exponentielle complexe de (2.34) en série au premier ordre en $\Delta k_z z$. Le champ électrique total dans le matériau devient alors

$$\vec{E}_3(\omega_3) = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{1}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} - iz \right] \frac{\Delta k_z}{k_{3T}^2 - k_S^2} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \vec{P}_y \quad (2.36)$$

nous observons qu'à l'interface figure 2.2, le champ électrique total vaut

$$\vec{E}_3(\omega_3) = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \left[\frac{\Delta k_z}{k_{3R} \cos \theta_{3R} + k_{3T} \cos \theta_{3T}} \right] \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0 (k_{3T}^2 - k_S^2)} e^{i(\vec{K}_{3S} \cdot \vec{r} - \omega_3 t)} \vec{P}_y \quad (2.37)$$

qui n'est rien d'autre que le champ réfléchi comme l'imposent les conditions aux limites.

Si la condition d'accord des phases est vérifiée ($\Delta k_z \simeq 0$), le développement en série au premier ordre reste valable même lorsque la profondeur devient très importante (à vrai dire, les termes d'ordres supérieurs s'annulent lorsque $\Delta k_z \simeq 0$). Le champ résultant peut donc s'accroître énormément dans ces conditions. Evidemment, il n'atteindra la valeur infinie que

laisserait supposer l'écriture de (2.37) avant que les approximations utilisées pour obtenir cette expression ne soient plus valables : une fois que l'intensité du champ s'élève, nous ne pouvons plus négliger les interactions existant entre l'onde à la fréquence-somme et les ondes aux fréquences originales ; il faut alors résoudre les trois équations différentielles couplées (2.12) simultanément car l'approche paramétrique (amplitudes E_1 et E_2 constantes) montre ses limites dans ces conditions.

Remarquons enfin que l'annulation du dénominateur de (2.37) lorsque la condition d'accord des phases est vérifiée (due à $k_{3T} = k_S$) ne pose pas de difficulté car

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k_{3T}^2 - k_{3S}^2} &= \frac{\Delta k_z}{k_{3T,z}^2 - k_{3S,z}^2} = \frac{\Delta k_z}{(k_{3T,z} - k_{3S,z})(k_{3T,z} + k_{3S,z})} \\ &= \frac{\Delta k_z}{\Delta k_z (k_{3T,z} + k_{3S,z})} = \frac{1}{k_{3T} \cos \theta_{3T} + k_{3S} \cos \theta_{3S}} \\ &= \frac{1}{2k_{3T} \cos \theta_{3T}} \end{aligned}$$

Nous voyons par contre que l'amplitude E_{3T} calculée à l'interface tend vers l'infini. Il s'agit d'un faux problème car le champ électrique véritable dans le matériau est le champ électrique total qui lui ne devient pas infini venons-nous de voir : la valeur infinie de l'amplitude de l'onde homogène E_{3T} est compensée par la valeur infinie du terme dû à la source non linéaire lorsqu'on les combine pour former la solution complète (2.26) de l'équation différentielle à laquelle obéit le champ électrique dans le matériau (2.20).

Nous terminons la présentation des résultats de la polarisation S , grâce auxquels nous avons évoqué quelques caractéristiques essentielles de la génération de fréquence-somme.

Considérons maintenant que la polarisation non linéaire soit orientée dans le plan contenant les vecteurs d'onde à la fréquence-somme.

Dans ces conditions, les ondes transmises et réfléchies qui en proviennent sont aussi de polarisation p . Les conditions aux limites à la surface s'expriment alors par la conservation des composantes x du champ électrique et y du champ magnétique figure 2.2

$$\begin{aligned} E_{3R} \cos \theta_{3R} + E_{3T} \cos \theta_{3T} &= -\frac{\omega_3^2}{c^2} \left[P_x - \frac{k_S^2}{k_{3T}^2} \sin \theta_{3S} (P_x \sin \theta_{3S} + P_z \cos \theta_{3S}) \right] \frac{1}{k_{3T}^2 - k_S^2} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} \\ -E_{3R} k_{3R} + E_{3T} k_{3T} &= -\frac{\omega_3^2}{c^2} [k_S (P_x \cos \theta_{3S} - P_z \sin \theta_{3S})] \frac{1}{k_{3T}^2 - k_S^2} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} \end{aligned}$$

où P_x et P_y sont les composantes x et y du vecteur normalisé \vec{P} définissant l'orientation de la polarisation non linéaire.

Les solutions de ce système d'équations sont

$$\begin{aligned} E_{3R} &= -\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3T} \cos \theta_{3R} + k_{3R} \cos \theta_{3T}} P_x \left[\left(k_{3T} - \frac{k_S^2}{k_{3T}^2} k_{3T} \sin^2 \theta_{3S} - k_S \cos \theta_{3S} \cos \theta_{3T} \right) \right. \\ &\quad \left. + P_z \left(-\frac{k_S^2}{k_{3T}^2} k_{3T} \sin \theta_{3S} \cos \theta_{3S} + k_S \sin \theta_{3S} \cos \theta_{3T} \right) \right] \frac{1}{k_{3T}^2 - k_S^2} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned}
 E_{3T} = & -\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3T} \cos \theta_{3R} + k_{3R} \cos \theta_{3T}} P_x \left[\left(k_{3R} - \frac{k_S^2}{k_{3T}^2} k_{3R} \sin^2 \theta_{3S} - k_S \cos \theta_{3S} \cos \theta_{3T} \right) \right. \\
 & \left. + P_Z \left(-\frac{k_S^2}{k_{3T}^2} k_{3R} \sin \theta_{3S} \cos \theta_{3S} - k_S \sin \theta_{3S} \cos \theta_{3T} \right) \frac{1}{k_{3T}^2 - k_S^2} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} \right] \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

Ces expressions donnent les valeurs des champs des ondes homogènes réfléchies et transmises en fonction des composantes de la polarisation non linéaire du matériau.

Souvent, ces valeurs sont exprimées en fonction de l'angle α que forme l'orientation de la polarisation \vec{P} et son vecteur d'onde \vec{k}_S figure 2.2. On trouve alors une expression des champs en fonction des composantes longitudinale ($P_{long}^{(2)} = P^{(2)} \cos \alpha$) et transverse ($P_{trans}^{(2)} = P^{(2)} \sin \alpha$) de la polarisation non linéaire. Elles s'obtiennent par une simple transformation des coordonnées en sachant que $P_x = \sin(\theta_{3S} - \alpha)$ et que $P_y = \cos(\theta_{3S} - \alpha)$

$$\begin{aligned}
 E_{3R} = & -\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3T} \cos \theta_{3R} + k_{3R} \cos \theta_{3T}} \frac{1}{k_{3T}^2 - k_S^2} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} \\
 & \times \left[\frac{1}{k_{3T}} \sin \theta_{3S} (k_{3T}^2 - k_S^2) \cos \alpha - (k_{3T} \cos \theta_{3S} - k_S \cos \theta_{3T}) \sin \alpha \right] \quad (2.40)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{3T} = & -\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{1}{k_{3T} \cos \theta_{3R} + k_{3R} \cos \theta_{3T}} \frac{1}{k_{3T}^2 - k_S^2} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0} \\
 & \times \left[\frac{k_{3R}}{k_{3T}} \sin \theta_{3S} (k_{3T}^2 - k_S^2) \cos \alpha - (k_{3T} \cos \theta_{3S} + k_S \cos \theta_{3T}) \sin \alpha \right] \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

Nous ne déterminerons pas les valeurs du champ électrique total dans le matériau non linéaire car il s'agit d'un travail peu aisé qui ne nous servira pas dans la suite (il faut remplacer l'amplitude E_{3T} par sa valeur dans l'expression du champ électrique total puis simplifier les expressions pour chacune des composantes de celui-ci).

Comme pour la polarisation S , la divergence vers l'infini de l'amplitude E_{3T} lorsque $k_{3T} = k_S$ n'est pas problématique, puisque c'est l'amplitude du champ électrique total qui importe (et nous savons qu'elle ne diverge pas à l'interface, puisqu'elle y est proportionnelle à l'amplitude du champ électrique réfléchi total dont nous avons montré que les valeurs sont finies).

Nous terminons cette partie consacrée aux conditions aux limites en mentionnant que nous fournirons une interprétation plus approfondie aux valeurs trouvées pour les coefficients de réflexion des ondes SFG lorsque nous étudierons ci-après l'intensité SFG émise par un film mince ou une région strictement interfaciale. Les intensités précédentes proviennent en effet des conditions aux limites appliquées à un matériau dont la valeur de la polarisation non linéaire est constante à travers son volume, ou tout au moins à travers une région épaisse en comparaison avec la longueur d'onde émise. Par conséquent, elles ne caractérisent pas exactement les valeurs des intensités rayonnées par une couche très mince. Le calcul de ces dernières ont été effectuées dans la référence [20] dans le cas d'un film très mince ou d'une interface. Nous ne donnons ci-après que les résultats du calcul effectué par ce dernier et nous déduirons une formulation générale de l'intensité SFG.

Comme seule la surface extrême d'un substrat centrosymétrique génère le processus SFG, on modélise la polarisation non linéaire du second ordre par une fonction Delta de Dirac à la profondeur z_0 de l'interface (modèle de Heinz) [21] telle que

si $z > z_0$: nous sommes dans le milieu d'incidence (indice R, onde réfléchie)

si $z < z_0$: nous sommes dans le volume du substrat (indice T, onde transmise)

Ceci implique pour la constante diélectrique ε du système à la fréquence SFG que

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

Donc, deux champs électriques, chacun pouvant être polarisé de deux façons nous fournissent quatre équations constitutives pour le calcul de l'intensité SFG. Les deux contributions aux intensités SFG réfléchies sont :

$$E_{3R,s} = i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2k_{3R,z}}{k_{3R,z} + k_{3T,z}} \right] P_y \frac{P^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} e^{ik_{3R,z}z_0} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned}E_{3R,p} &= i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2\varepsilon_{3R}k_{3T,z}}{\varepsilon_{3T}k_{3R,z} + \varepsilon_{3R}k_{3T,z}} \right] P_x \cos \theta_{3R} \frac{P^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} e^{ik_{3R,z}z_0} \\ &+ i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos \theta_{3R}} \left[\frac{2\varepsilon_{3T}k_{3R,z}}{\varepsilon_{3T}k_{3R,z} + \varepsilon_{3R}k_{3T,z}} \frac{\varepsilon_{3R}}{\varepsilon_{3NL}} \right] P_z \sin \theta_{3R} \frac{P^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} e^{ik_{3R,z}z_0}\end{aligned} \quad (2.43)$$

Pour ce qui est de valeur de champs électriques en transmission, les deux contributions aux intensités SFG transmises également valent

$$E_{3T,s} = i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_T} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2k_{3T,z}}{k_{3R,z} + k_{3T,z}} \right] P_y \frac{P^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} e^{ik_{3T,z}z_0} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned}E_{3T,p} &= i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_T} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2\varepsilon_{3T}k_{3R,z}}{\varepsilon_{3T}k_{3R,z} + \varepsilon_{3R}k_{3T,z}} \right] P_x (-\cos \theta_{3T}) \frac{P^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} e^{ik_{3T,z}z_0} \\ &+ i \frac{\omega_3}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_T} \cos \theta_{3T}} \left[\frac{2\varepsilon_{3R}k_{3T,z}}{\varepsilon_{3T}k_{3R,z} + \varepsilon_{3R}k_{3T,z}} \frac{\varepsilon_{3T}}{\varepsilon_{3NL}} \right] P_z \sin \theta_{3T} \frac{P^{(2)}(z_0)}{\varepsilon_0} e^{ik_{3T,z}z_0}\end{aligned} \quad (2.45)$$

ils caractérisent l'intensité à la fréquence-somme qui a été créée par l'interface ponctuelle et transmise dans le substrat sous-jacent.

Dans cette dernière équation, les facteurs entre crochets ne sont rien d'autre que les facteurs de Fresnel. Nous pouvons les écrire sous la forme de tenseurs diagonaux qui définissent l'intensité du champ électrique total à l'interface engendrée par un champ électrique incident. L'existence uniquement d'éléments diagonaux dans ces tenseurs de Fresnel est due au choix de milieux isotrope pour le processus de génération de fréquence-somme. Ces derniers dépendent principalement des vecteurs d'onde associés à chaque champ électromagnétique et des constantes diélectriques du milieu incidents du film mince.

La présence de deux champs électriques incidents complique la formulation de l'intensité SFG car son calcul inclut les tenseurs de Fresnel associés à chaque onde présente à l'interface : en effet, il ne faut pas oublier que la polarisation non linéaire générée dans le film mince dépend bien des champs électriques incidents transmis dans le film. Une définition correcte de l'intensité SFG réfléchie(R) pour les films minces est donnée par [1]

$$I_{SFG}^R = \left| \vec{E}_{3R}(\omega_3) \right|^2 \quad (2.46)$$

en se basant sur (2.42),(2.43),(2.44) et (2.45) , et en explicitant la polarisation non linéaire d'ordre deux nous aurons

$$I_{SFG}^R = \frac{\omega_{SFG}^2}{c^2} \left| \frac{F_{SFG}^R F(\omega_1) F(\omega_2)}{2\sqrt{\varepsilon_{3R}} \cos(\theta_{3R})} \right|^2 |\chi^{(2)}|^2 I(\omega_1) I(\omega_2) \quad (2.47)$$

où $F(\omega_1)$ et $F(\omega_2)$ sont les tenseurs de Fresnel qui ont la forme suivante [20]

$$F(\omega_1 = \omega_{IR}) = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{1R}k_{1T,z}}{\varepsilon_{1R}k_{1T,z} + \varepsilon_{1T}k_{1R,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{1R,z}}{k_{1T,z} + k_{1R,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{1T}k_{1R,z}}{\varepsilon_{1R}k_{1T,z} + \varepsilon_{1T}k_{1R,z}} \frac{\varepsilon_{1R}}{\varepsilon_{1NL}} \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

pour le champ électrique \vec{E}_1 (infrarouge) incident, dans l'interface.

$$F(\omega_2 = \omega_{vis}) = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{2R}k_{2T,z}}{\varepsilon_{2R}k_{2T,z} + \varepsilon_{2T}k_{2R,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{2R,z}}{k_{2T,z} + k_{2R,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{2T}k_{2R,z}}{\varepsilon_{2R}k_{2T,z} + \varepsilon_{2T}k_{2R,z}} \frac{\varepsilon_{2R}}{\varepsilon_{2NL}} \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

pour le champ électrique \vec{E}_2 (visible) incident dans l'interface. Ces deux tenseurs englobent les trois facteurs de Fresnel pour les deux polarisations en transmission. Polarisation P le champ peut prendre deux directions (x ou bien z) donc nous avons deux facteurs de Fresnel en transmission F_{xx} et F_{zz} . Pour la polarisation S, le champ est selon y d'où l'existence de F_{yy} .

F_{SFG}^R le coefficient de Fresnel en réflexion pour le champ électrique \vec{E}_3^R en réflexion généré par la polarisation non linéaire d'ordre 2, il est donné par

$$F^R(\omega_3 = \omega_{SFG}) = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{3R}k_{3T,z}}{\varepsilon_{3R}k_{3T,z} + \varepsilon_{3T}k_{3R,z}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2k_{3R,z}}{k_{3T,z} + k_{3R,z}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\varepsilon_{3T}k_{3R,z}}{\varepsilon_{3R}k_{3T,z} + \varepsilon_{3T}k_{3R,z}} \frac{\varepsilon_{3R}}{\varepsilon_{3NL}} \end{bmatrix} \quad (2.50)$$

$I(\omega_1)$ et $I(\omega_2)$ sont les intensités des champs électriques incidents, égales à la norme au carré de ces champs électriques.

Dans notre expérience les champs $\vec{E}_1(\omega_1)$ et $\vec{E}_2(\omega_2)$ sont des grandeurs mesurables et parfaitement définies par deux oscillateurs optiques infrarouge et visible. On déduit que pour les expressions où on a introduit les indices '1', '2', '3' font référence à la fréquence infrarouge, visible, et SFG, respectivement [20].

Un élément remarquable de l'expression (2.47) est la dépendance en $\chi^{(2)}$ de cette expression. C'est cette dépendance qui nous donnera dans la suite de ce mémoire une image de la susceptibilité du second ordre en fonction des longueurs d'onde du visible et infrarouge.

2.3.2 Direction de propagation du signal SFG généré à l'interface

Dans la partie précédente nous avons calculé l'intensité du signal SFG généré à l'interface et qui se rayonne d'une manière isotrope. Cependant, une direction peut être privilégiée : celle pour laquelle nous avons un accord de phase qui s'exprime par

$$\vec{k}_{3T} = \vec{k}_{3S} \quad (2.51)$$

Cette relation découle des deux relations fondamentales pour la mise en œuvre expérimentale de la spectroscopie SFG, à savoir la conservation de l'énergie

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \quad (2.52a)$$

et la conservation de la quantité de mouvement

$$\hbar\vec{k}_{3S} = \hbar\vec{k}_{1T} + \hbar\vec{k}_{2T} \quad (2.53a)$$

Ces trois équations vont nous permettre de calculer aisément la direction de propagation de faisceau SFG réfléchi. Nous savons que toutes les composantes parallèles à la surface doivent être continues

$$\begin{aligned} \vec{k}_{3Tx} &= \vec{k}_{3Rx} = \vec{k}_{3Sx} \\ &= \vec{k}_{1Tx} + \vec{k}_{2Tx} \\ &= \vec{k}_{1Ix} + \vec{k}_{2Ix} \end{aligned} \quad (2.54)$$

qui s'écrit de façon équivalente

$$\begin{aligned} k_{3T} \sin \theta_{3T} &= k_{3R} \sin \theta_{3R} = k_{3S} \sin \theta_{3S} \\ &= k_{1T} \sin \theta_{1T} + k_{2T} \sin \theta_{2T} \\ &= k_{1I} \sin \theta_{1I} + k_{2I} \sin \theta_{2I}. \end{aligned}$$

Tenant compte de la relation de dispersion des ondes planes

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{k^2}{n^2} = \frac{k^2}{\varepsilon} \iff k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon} \quad (2.55)$$

on obtient alors

$$\begin{aligned} \omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3T}} \sin \theta_{3T} &= \omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3R}} \sin \theta_{3R} = \omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3S}} \sin \theta_{3S} \\ &= \omega_1 \sqrt{\varepsilon_{1T}} \sin \theta_{1T} + \omega_2 \sqrt{\varepsilon_{2T}} \sin \theta_{2T} \\ &= \omega_1 \sqrt{\varepsilon_{1I}} \sin \theta_{1I} + \omega_2 \sqrt{\varepsilon_{2I}} \sin \theta_{2I} \end{aligned} \quad (2.56)$$

ce qui donne finalement

$$\omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3T}} \sin \theta_{3T} = \omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3R}} \sin \theta_{3R} \quad (2.57a)$$

$$\omega_3 \sqrt{\varepsilon_{3R}} \sin \theta_{3R} = \omega_1 \sqrt{\varepsilon_{1I}} \sin \theta_{1I} + \omega_2 \sqrt{\varepsilon_{2I}} \sin \theta_{2I} \quad (2.57b)$$

L'équation (2.54) correspond à la loi de réfraction pour l'onde à la fréquence-somme SFG, et l'équation (2.56) permet de relier les directions des ondes incidentes à la direction de la fréquence-somme générée.

L'équation (2.57b) peut encore se simplifier étant donné que les trois ondes considérées se propagent dans le même milieu (1), non dispersif et nous obtenons alors

$$\omega_3 \sin \theta_{3R} = \omega_1 \sin \theta_{1I} + \omega_2 \sin \theta_{2I} \quad (2.58)$$

Cette simple équation nous permet de trouver aisément la direction du faisceau SFG car la seule inconnue est l'angle θ_{3R} on obtient alors :

$$\theta_{3R} = \arcsin\left(\frac{\omega_1 \sin \theta_{1I} + \omega_2 \sin \theta_{2I}}{\omega_3}\right) \quad (2.59)$$

En conclusion, il faut noter que les deux champs incidents génèrent en surface des polarisations qui rayonnent des champs SFG et DFG qui ont des directions différentes [1].

2.4 Modélisation des interfaces par la spectroscopie optique non linéaire

2.4.1 Introduction

Nous venons de voir que l'intensité SFG est liée directement à la susceptibilité non linéaire du second ordre de l'interface étudiée. Cette dernière représente la réponse du matériau à notre excitation par les deux champs. Elle est liée directement aux propriétés physiques et chimiques de la surface étudiée. C'est pour cela que dans la suite de notre travail nous allons nous focaliser sur l'étude de cette grandeur et voir l'information que l'on peut en retirer. Afin de pouvoir calculer l'expression de la susceptibilité nous devons dans un premier temps introduire une description quantique.

2.4.2 Approche semi-classique des interactions champs/ matière

La description quantique va permettre d'étudier la réponse d'un système à une excitation lumineuse, lorsque certains temps caractéristiques du milieu (durée de l'état excité, temps de déphasage) sont plus grands que les temps caractéristiques de l'excitation (durée du pulse).

Nous allons brièvement rappeler les différentes étapes permettant d'aboutir à l'équation d'évolution de la matrice densité [3]. Pour cela nous nous plaçons dans un modèle de Bloch, qui repose sur plusieurs hypothèses :

Le champ exciteur est traité classiquement.

L'interaction est décrite dans l'approximation dipolaire électrique, qui consiste à supposer le champ uniforme sur toute la molécule, soit des dimensions inférieures à la longueur d'onde émise. L'effet du champ magnétique de l'impulsion laser est négligé.

Les fréquences de transition ne varient pas au cours du temps.

Les différents processus de relaxation (émission spontanée, interaction élastique ou inélastique avec l'environnement) sont décrits phénomologiquement par des constantes fixes.

2.4.3 Fonction d'onde et matrice de densité

On décrit le système quantique par sa fonction d'onde ou vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ qu'on peut exprimer dans la base $\{|n\rangle\}$ par

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle c_n(t) \quad (2.60a)$$

$$\langle\psi(t)| = \sum_n \langle n| c_n^*(t) \quad (2.60b)$$

La valeur moyenne d'un opérateur A est donnée par

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n(t)c_m^*(t) \langle m|A|n\rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n(t)c_m^*(t)A_{mn} \end{aligned} \quad (2.60c)$$

On introduit un opérateur de matrice densité sous la forme

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{n,m} c_n(t)c_m^*(t) |n\rangle \langle m| \\ &= \sum_{n,m} \rho_{n,m}(t) |n\rangle \langle m| \\ &= |\psi(r,t)\rangle \langle\psi(r,t)| \end{aligned} \quad (2.61a)$$

où

$$\rho_{nm}(t) = c_n(t)c_m^*(t) \quad (2.61b)$$

sont les éléments de matrice de l'opérateur de la matrice densité. Cette dernière a des éléments diagonaux $\rho_{n,n} = \langle n|\rho|n\rangle$ représentant la population de l'état $|n\rangle$ et les éléments non diagonaux $\rho_{n,m} = \langle n|\rho|m\rangle$ sont des cohérences, ils tiennent compte de la phase relative des composantes correspondant aux états $|n\rangle$ et $|m\rangle$.

Si on injecte (2.61b) dans (2.60c) on obtient

$$\langle A(t) \rangle = \sum_{n,m} \rho_{m,n}(t)A_{nm} \equiv Tr[A\rho(t)] \quad (2.62)$$

où Tr désigne la trace de la matrice opérateur A , c'est à dire la somme des éléments diagonaux de cette matrice.

2.4.4 L'évolution temporaire de la matrice de densité

Nous allons nous intéresser dans cette partie à l'évolution temporaire de l'opérateur de la matrice densité, pour cela nous allons travailler avec des états purs du système. La dérivé de l'opérateur matrice densité donne

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \right) \langle \psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t)| \right) \quad (2.63)$$

Utilisons l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\psi(t)\rangle \quad (2.64a)$$

puisque l'hamiltonien H du système est hermitique, son complexe conjugué s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t)| = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t)| H \quad (2.64b)$$

substituons les équations (2.64a) et (2.64b) dans (2.63), nous aurons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} H |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| + \frac{i}{\hbar} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| H \\ &= -\frac{i}{\hbar} (H\rho - \rho H) \\ &= -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \end{aligned} \quad (2.65)$$

où $[,]$ représente le commutateur.

Nous aurons finalement l'équation de Liouville (appelée équation de Liouville-Von Neumann)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (2.66)$$

2.4.5 L'espace de Liouville

L'espace de Liouville a été introduit pour la première fois par Fano [3] et a été développé par Zwanzig et Redfield [3] pour l'étude de la théorie quantique de relaxation.

Pour introduire cet espace, nous considérons un système à deux niveaux dont l'hamiltonien $H = \begin{pmatrix} E_{11} & V_{12} \\ V_{21} & E_{22} \end{pmatrix}$, son opérateur de densité à quatre éléments $\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}$.

Considérons le premier élément de l'opérateur et appliquons lui l'équation de Liouville (2.66)

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (H_{11}\rho_{11} + H_{12}\rho_{21}) + \frac{i}{\hbar} (\rho_{11}H_{11} + \rho_{12}H_{21}) \quad (2.67)$$

nous pouvons alors appliquer l'équation (2.66) pour tous les éléments de la matrice de densité

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (V_{12}\rho_{21} - V_{21}\rho_{12}) \quad (2.68a)$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}(V_{21}\rho_{12} - V_{12}\rho_{21}) \quad (2.68b)$$

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}((E_1 - E_2)\rho_{12} - V_{12}(\rho_{22} - \rho_{11})) \quad (2.68c)$$

$$\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}((E_2 - E_1)\rho_{21} - V_{21}(\rho_{11} - \rho_{22})) \quad (2.68d)$$

Ces équations peuvent prendre la forme suivante

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{22} \\ \rho_{12} \\ \rho_{21} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -V_{21} & -V_{12} \\ 0 & 0 & V_{21} & -V_{12} \\ -V_{12} & V_{12} & (E_1 - E_2) & 0 \\ V_{21} & -V_{12} & 0 & (E_2 - E_1) \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

Le point le plus important dans l'équation (2.69) est la représentation de la matrice de densité sous forme d'un vecteur de quatre éléments. Cette forme n'est pas limitée juste à ce modèle mais peut être généralisée à n'importe quel système qui se caractérise par un hamiltonien H .

Introduisons la base complète $|j\rangle, |k\rangle, |m\rangle, |n\rangle, \dots$ dans notre espace de Hilbert et prenons l'élément de matrice jk

$$\frac{d}{dt}\rho_{jk} = -\frac{i}{\hbar}[(H\rho)_{jk} - (\rho H)_{jk}] \quad j, k = 1, 2, \dots, N \quad (2.70)$$

Pour un système à N niveaux, l'opérateur de densité à N^2 éléments ρ_{jk} . Si nous appliquons l'équation de Liouville à ce système, nous obtiendrons N^2 équations de N^2 inconnues qui ont la forme suivante

$$\frac{d}{dt}\rho_{jk} = -\frac{i}{\hbar} \sum_m [(H_{jm}\rho_{mk} - \rho_{jm}H_{mk})] \quad (2.71a)$$

une équation que nous pouvons écrire

$$\frac{d}{dt}\rho_{jk} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{m,n} \mathcal{L}_{jk,mn}\rho_{mn} \quad (2.71b)$$

cette équation est analogue à l'équation de Schrödinger

$$\frac{d}{dt}c_j = -\frac{i}{\hbar} \sum_m H_{jm}c_m \quad (2.72)$$

La comparaison de (2.71a) et (2.71b) donne

$$\mathcal{L}_{jk,mn} = H_{jm}\delta_{kn} - H_{kn}^*\delta_{jm} \quad (2.73)$$

C'est l'opérateur liouvillien. L'équation (2.71a) peut être vue comme suit : les N^2 éléments de la matrice de densité vont se transformer en vecteur colonne de N^2 éléments. Chaque

élément de ρ_{mn} est indicé par deux indices. L'opérateur de Liouville \mathcal{L} est matrice qui contient $N^2 \times N^2$ éléments qui ont quatre indices. Dans l'équation (2.71a) l'opérateur H agit à droite et à gauche par contre l'opérateur de Liouville \mathcal{L} agit juste par la gauche.

L'espace dans lequel la matrice de densité est un vecteur est appelé l'espace de Liouville. \mathcal{L} est un opérateur liouvillien si nous l'appliquons à ce vecteur nous aurons

$$\mathcal{L}\rho = [\mathcal{L}, \rho] \quad (2.74)$$

la relation (2.73) peut être écrite sous la forme

$$\mathcal{L} = [H, \cdot] \quad (2.75)$$

Les opérateurs de cet espace sont appelés des supers opérateurs et les vecteurs de ce dernier sont des opérateurs dans l'espace de Hilbert, ils prennent la représentation suivante $|\rho\rangle\rangle$

2.4.6 L'équation d'évolution dynamique du système en interaction avec un champ

Considérons un système constitué d'un niveau fondamental $|g\rangle$ et k niveaux excités $|e_i\rangle$ ($i \in \{1, \dots, k\}$) les états $|m\rangle, |n\rangle$ ($(m, n) \in \{g, e_1, \dots, e_k\}$) désignent les états propres d'énergies E_m et E_n associées

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (2.76)$$

Appliquons à ce système deux champs, le premier \vec{E}_1 de pulsation $\omega_1 = \omega_{IR}$ dans l'infrarouge et le deuxième \vec{E}_2 de pulsation $\omega_2 = \omega_{Vis}$ dans le visible. L'hamiltonien qui décrit ce système en interaction avec ces champs est

$$H = H_0 + H_1 + H_{rand} \quad (2.77)$$

avec

H_0 : l'hamiltonien du système non perturbé

H_1 : l'hamiltonien du système en interaction avec les deux champs, dans l'approximation dipolaire, il est donné par

$$H_1 = e\vec{r}\vec{E}_1 + e\vec{r}\vec{E}_2 \quad (2.78)$$

\vec{r} est l'opérateur de position, $-e$ la charge de l'électron, \vec{E}_1 et \vec{E}_2 sont les vecteurs des champs classiques. Nous définissons l'opérateur hermétique $\vec{\mu}$ de moment dipolaire

$$\vec{\mu} = -e\vec{r} \quad (2.79)$$

si nous injectons (2.79) dans (2.78), le hamiltonien H_1 devient

$$H_1 = V = -\vec{\mu}\vec{E}_1 - \vec{\mu}\vec{E}_2 \quad (2.80)$$

H_{rand} : le hamiltonien qui décrit les différents phénomènes de relaxation du système. C'est un terme phénomologique que nous allons l'introduire dans la suite.

L'évolution temporaire de ce système est décrite par l'équation de Liouville

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}([H_0, \rho(t)] + [V, \rho(t)] + [H_{\text{rand}}, \rho(t)]) . \quad (2.81)$$

A ce stade nous introduisons un terme phénomologique correspondant aux relaxations

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{\text{rel}} &= \frac{1}{i\hbar}[H_{\text{rand}}, \rho(t)] \\ &= \Gamma \rho \end{aligned} \quad (2.82)$$

l'équation (2.81) devient [26]

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}([H_0, \rho(t)] + [V, \rho(t)]) - \Gamma \rho \quad (2.83)$$

c'est l'équation qui décrit l'évolution dynamique de notre système, elle prend en considération les phénomènes de relaxation ce qui n'est possible de le réaliser si nous décrivons notre système dans le formalisme de la fonction d'onde.

Si nous remplaçons le hamiltonien H par le liouvien \mathcal{L} dans l'équation (2.83) nous aurons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}_0 \rho(t) - \Gamma \rho(t) - \frac{i}{\hbar}\mathcal{L}_v \rho(t) \\ &= -\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}'_0 \rho(t) - \frac{i}{\hbar}\mathcal{L}_v \rho(t) \end{aligned} \quad (2.84)$$

avec

$$\mathcal{L}'_0 = \mathcal{L}_0 - i\hbar\Gamma \quad (2.85)$$

nous avons remplacé l'opérateur H_0 par le liouvillien \mathcal{L}_0 pour le système sans perturbation et Γ l'opérateur d'amortissement qui décrit les relaxations du système.

2.4.7 La polarisation induite du second ordre du système

Nous avons vu que le rayonnement d'un système par un champ électromagnétique génère une polarisation induite dans le système qui est la valeur moyenne de l'ensemble des moments dipolaires

$$P = \langle \mu \rangle = Tr(\mu \rho) \quad (2.86)$$

Pour calculer cette polarisation nous devons résoudre l'équation (2.84). Pour cela, nous introduisons un changement de variable qui va nous permettre d'éliminer \mathcal{L}'_0 de notre équation et va simplifier sa résolution

Posons

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}t \mathcal{L}'_0} \sigma(t) \quad (2.87)$$

et

$$G(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}t \mathcal{L}_0} \quad (2.88)$$

si nous multiplions l'équation (2.87) par $e^{\frac{i}{\hbar}t_0\mathcal{L}'_0}$ nous obtiendrons

$$\sigma(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}'_0 t} \rho(t) \quad (2.89)$$

la dérivée de l'équation (2.89) donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma(t)}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}'_0 e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}'_0 t} \rho(t) + e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}'_0 t} \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} \\ &= \frac{i}{\hbar} (\mathcal{L}'_0 e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}'_0 t} \rho(t)) + e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}'_0 t} \left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{L}'_v \rho(t) - \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}'_v \rho(t) \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}t} \mathcal{L}'_0 \mathcal{L}'_v(t) e^{-\frac{i}{\hbar}t} \mathcal{L}'_0 \sigma(t) \end{aligned} \quad (2.90)$$

qui donne finalement

$$\frac{\partial \sigma(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \overline{\mathcal{L}'_0} \sigma(t) \quad (2.91)$$

avec

$$\overline{\mathcal{L}'_0} = e^{\frac{i}{\hbar}t} \mathcal{L}'_0 \mathcal{L}'_v(t) e^{-\frac{i}{\hbar}t} \mathcal{L}'_0 \quad (2.92)$$

c'est l'équation d'évolution dynamique de notre système écrite sous une autre forme et qui va être utilisée pour calculer la polarisation induite de notre système.

Si nous intégrons l'équation (2.91), nous pourrions avoir

$$\int_{t_i}^t d\sigma(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t d\tau \overline{\mathcal{L}'_0} \sigma(t) \quad (2.93)$$

ce qui donne

$$\sigma(t) - \sigma(t_i) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t d\tau \overline{\mathcal{L}'_0} \sigma(t) \quad (2.94)$$

nous pouvons l'écrire sous la forme

$$\sigma(t) = \sigma(t_i) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t d\tau \overline{\mathcal{L}'_0} \sigma(t) \quad (2.95)$$

posons

$$\sigma(t_i) = \sigma_i \quad (2.96)$$

il vient

$$\sigma(t) = \sigma_i - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t d\tau \overline{\mathcal{L}'_0} \sigma(t) \quad (2.97)$$

C'est la solution de l'équation d'évolution dynamique (2.91). Puisque l'interaction champ-matière est très faible, nous pouvons développer $\sigma(t)$ d'une manière perturbative

$$\sigma(t) = \sigma_i - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t d\tau \overline{\mathcal{L}'_0} \sigma_i + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_i}^t d\tau \int_{t_i}^{\tau} d\tau' \overline{\mathcal{L}'_0}(\tau) \overline{\mathcal{L}'_0}(\tau') \sigma_i + \dots \quad (2.98)$$

ce qui donne

$$\sigma^{(0)}(t) = \sigma_i \quad (2.99a)$$

$$\sigma^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t d\tau \overline{\mathcal{L}}_0' \sigma_i \quad (2.99b)$$

où $\sigma^{(0)}(t)$ et $\sigma^{(1)}(t)$ représentent le développement d'ordres zéro et un de $\sigma(t)$, pour le développement d'ordres deux nous avons

$$\sigma^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_i}^t d\tau \int_{t_i}^{\tau} d\tau' \overline{\mathcal{L}}_0'(\tau) \overline{\mathcal{L}}_0'(\tau') \sigma_i \quad (2.100)$$

Dans le cas du SFG nous devons exploiter l'équation (2.86) pour calculer la polarisation du second ordre

$$P^{(2)}(t) = Tr(\mu \rho^{(2)}(t))$$

avec

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(t) &= \left\{ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} t \mathcal{L}'_0\right) \right\} \sigma^{(2)}(t) \\ &= G(t) \sigma^{(2)}(t) \end{aligned} \quad (2.101)$$

l'injection de (2.101) dans (2.86) donne

$$P^{(2)}(t) = \sum_k \sum_l \left\{ \mu_{kl} G_{lk,kl}(t) \sigma_{lk}(t) (1 - \delta_{lk}) + \mu_{kl} G_{lk,lk} \sigma_{lk}^{(2)}(t) \right\} \quad (2.102)$$

Nous nous limitons dans notre description à des systèmes qui n'ont pas d'éléments diagonaux dans la matrice du moment dipolaire (ils n'ont pas de moments dipolaires permanents). Pour le cas d'équilibre, le système est supposé être décrit à l'instant t_i par la distribution de Boltzmann à l'équilibre. D'autre part, les transitions sont provoquées par des champs lasers qui ne chevauchent pas, σ_i est déterminé à l'avance par le réglage des systèmes de pompage laser. L'équation (2.102) se réduit à

$$P^{(2)}(t) = \sum_k \sum_l \mu_{kl} G_{lk,lk} \sigma_{lk}^{(2)}(t) \quad (2.103)$$

en utilisant

$$G_{nm,nm} = |n\rangle \langle m| \left(\exp\left(-\frac{i}{\hbar} t \mathcal{L}'_0\right) \right) |n\rangle \langle m| = \exp -i(E'_n - E'_m)t \quad (2.104a)$$

et

$$(E'_m - E'_n) = \hbar \omega'_{nm} = \hbar(\omega_{nm} + \Gamma_{nm}) \quad (2.105)$$

nous aurons :

$$P^{(2)}(t) = \sum_k \sum_l \left\{ \exp -i\omega'_{kl}t \right\} \sigma_{kl}^{(2)}(t) \mu_{lk} + cc \quad (2.106)$$

où le symbole cc désigne la partie complexe conjuguée.

Portons l'expression (2.100) dans (2.06) nous aurons

$$P^{(2)}(t) = \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \sum_k \sum_l \left(\int_{t_i}^t d\tau \int_{t_i}^{\tau} d\tau' \{ \exp -i\omega'_{kl}t \} \overline{\mathcal{L}}'_0(\tau) \overline{\mathcal{L}}'_0(\tau') \sigma_i \right)_{kl} \mu_{lk} + cc. \quad (2.107)$$

Utilisons la propriété suivante

$$\mathcal{L}_{jk,mn} = H_{jm} \delta_{kn} - H_{kn}^* \delta_{jm} = [H, \cdot]_{jk} \quad (2.108)$$

l'hamiltonien qui correspond au Liouvilien $\overline{\mathcal{L}}'_0$ est

$$H_{jk} = \overline{V}_{jk} = e^{-\omega' t} V_{jk} \quad (2.109)$$

nous obtiendrons

$$P^{(2)}(t) = \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \sum_k \sum_l \left(\int_{t_i}^t d\tau \int_{t_i}^{\tau} d\tau' \{ \exp -i\omega'_{kl}t \} \left[\overline{V}'(\tau), [\overline{\mathcal{L}}'_0(\tau') \sigma_i]_{kl} \right] \right) \mu_{lk} + cc \quad (2.110)$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) = & \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \int_{t_i}^t d\tau \int_{t_i}^{\tau} d\tau' \sum_k \sum_{k'} \sum_l e^{-\omega' t} \mu_{lk} \{ \overline{V}_{kk'}(\tau) [\overline{\mathcal{L}}'_0(\tau') \sigma_i]_{k'l} \\ & - [\overline{\mathcal{L}}'_0(\tau') \sigma_i]_{kk'} \overline{V}_{k'l}(\tau) \} + cc. \end{aligned} \quad (2.111)$$

Appliquons maintenant la définition suivante

$$[\overline{\mathcal{L}}'_0(\tau') \sigma_i]_{k'l} = \overline{V}_{k'l} [(\sigma)_{ll} - (\sigma)_{k'k'}] \quad (2.112)$$

nous aurons donc

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) = & \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \int_{t_i}^t d\tau \int_{t_i}^{\tau} d\tau' \sum_k \sum_{k'} \sum_l e^{-\omega' t} \mu_{lk} \{ \overline{V}_{kk'}(\tau) \overline{V}_{k'l}(\tau') [(\sigma)_{ll} - (\sigma)_{k'k'}] \\ & - \overline{V}_{kk'}(\tau') \overline{V}_{k'l}(\tau) [(\sigma)_{k'k'} - (\sigma)_{kk}] \} + cc. \end{aligned} \quad (2.113)$$

posons

$$\overline{V}_{kk'}(\tau) = e^{i\tau\omega'_{kk'}} V(\tau)_{kk'} \quad (2.114)$$

le champ généré par les deux lasers peut être mis sous la forme

$$\begin{aligned} \vec{E}_i(t) &= (\vec{E}_{0i}(\omega_i) \exp(-i\omega_i t) + \vec{E}_{0i}(-\omega_i) \exp(i\omega_i t)) l_i(t) \\ &= \sum_{\alpha_i} \vec{E}_{0i}(\alpha_i \omega_i) (-i\alpha_i \omega_i t) l_i(t) \end{aligned} \quad (2.115)$$

où α_i prend les valeurs 1 ou -1 et $l_i(t)$ une fonction qui donne la forme de l'amplitude du laser exprimée par :

$$l_i(t) = e^{-\left(\frac{t_p-t}{T_i}\right)} \quad (2.116)$$

avec t_p le temps du sondage et T_i la durée de la pulsation , l'interaction champ-matière peut être exprimée comme suit

$$V(t) = - \sum_i^2 \sum_{\alpha_i} \mu E_i(\alpha_i \omega_i) e^{-it\omega_i} l_i(t) \quad (2.117)$$

Injectons l'équation(2.117) dans (2.113) nous aurons

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \int d\tau \sum_k \sum_{k'} \sum_l \sum_i^2 \sum_{\alpha_i} \sum_j^2 \sum_{\alpha_j} \mu_{lk} \{ \mu_{kk'} E_i(\alpha_i \omega_i) e^{-i(\alpha_i \omega_i - \omega_{kk'} + \frac{1}{T_i})\tau} e^{-\left(\frac{t_p}{T_i}\right)} \\ &\int d\tau' \mu_{k'l} E_i(\alpha_j \omega_j) e^{-i(\alpha_j \omega_j - \omega_{k'l} + \frac{1}{T_j})\tau'} e^{-\left(\frac{t_p}{T_j}\right)} \Delta\sigma(ll, k'k') - \int d\tau' \mu_{k'l} E_i(\alpha_j \omega_j) \\ &e^{-i(\alpha_j \omega_j - \omega_{k'l} + \frac{1}{T_j})\tau'} e^{-\left(\frac{t_p}{T_j}\right)} \int d\tau \mu_{kk} E_i(\alpha_i \omega_i) e^{-i(\alpha_i \omega_i - \omega_{kk} + \frac{1}{T_i})\tau} e^{-\left(\frac{t_p}{T_i}\right)} \\ &\times \Delta\sigma(kk, k'k') + cc \end{aligned} \quad (2.118)$$

l'intégrale de l'équation (2.118) donne

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t_p) &= \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \sum_k \sum_{k'} \sum_l \sum_i^2 \sum_{\alpha_i} \sum_j^2 \sum_{\alpha_j} \mu_{lk} \\ &\frac{\Delta\sigma(ll, k'k')(\mu_{k'l} E_i(\alpha_i \omega_i))(\mu_{kk'} E_j(\alpha_j \omega_j))}{(i(\omega'_{k'l} - \alpha_i \omega_i) + \frac{1}{T_i})(i(\omega'_{kl} - \alpha_i \omega_i - \alpha_j \omega_j) + \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_j})} \\ &+ \frac{\Delta\sigma(kk, k'k')(\mu_{kk'} E_i(\alpha_i \omega_i))(\mu_{k'l} E_j(\alpha_j \omega_j))}{(i(\omega'_{kk'} - \alpha_i \omega_i) + \frac{1}{T_i})(i(\omega'_{kl} - \alpha_i \omega_i - \alpha_j \omega_j) + \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_j})} \\ &\times \exp[-it_p(\alpha_i \omega_i + \alpha_j \omega_j)] + cc \end{aligned} \quad (2.119)$$

on a posé $[(\sigma)_l - (\sigma)_{k'k'}] = \Delta\sigma(ll, k'k')$ qui représente la distribution initiale du système . Le développement de l'équation(2.119). nous permet d'étudier la réponse du matériau d'une manière générale pour le cas de génération de la fréquence somme et la génération de la fréquence différence, nous nous limitons dans cette étude aux termes qui correspondent à $i \neq j$ dans la sommation . Pour la génération de la fréquence somme l'équation (2.119) peut être écrite

$$P^{(2)}(t_p) = P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) \exp(-it_p(\omega_1 + \omega_2)) \quad (2.120)$$

avec

$$\begin{aligned}
 P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \sum_k \sum_l \sum_{k'} \left\{ \frac{\mu_{lk} \Delta\sigma(ll, k'k')}{(i(\omega'_{kl} - \omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right. \\
 &\times \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{(\mu_{k'l} E_i(\omega_i)) (\mu_{kk'} E_j(\omega_j))}{(i(\omega'_{k'l} - \omega_i) + \frac{1}{T_i})} + \frac{\mu_{lk} \Delta\sigma(kk, k'k')}{(i(\omega'_{kl} - \omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \\
 &\times \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{(\mu_{kk'} E_i(\alpha_i \omega_i)) (\mu_{k'l} E_j(\alpha_j \omega_j))}{(i(\omega'_{kk'} - \omega_i) + \frac{1}{T_i})} + \left[\frac{\mu_{lk} \Delta\sigma(ll, k'k')}{(i(\omega'_{kl} - \omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right. \\
 &\times \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{(\mu_{k'l} E_i(\omega_i)) (\mu_{kk'} E_j(\omega_j))}{(i(\omega'_{k'l} - \omega_i) + \frac{1}{T_i})} + \frac{\mu_{lk} \Delta\sigma(kk, k'k')}{(i(\omega'_{kl} - \omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \\
 &\left. \times \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{(\mu_{kk'} E_i(\omega_i)) (\mu_{k'l} E_j(\omega_j))}{(i(\omega'_{kk'} - \omega_i) + \frac{1}{T_i})} \right]^* . \tag{2.121}
 \end{aligned}$$

Le développement de cette équation s'écrit

$$\begin{aligned}
 P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \sum_k \sum_l \sum_{k'} \left\{ \Delta\sigma(ll, k'k') \right. \\
 &\times \left\{ \left[\mu_{lk} \frac{\mu_{k'l} E_1(\omega_1) (\mu_{kk'} E_2(\omega_2))}{(i(\omega'_{k'l} - \omega_1) + \frac{1}{T_1}) (i(\omega'_{kl} - \omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \mu_{lk} \frac{\mu_{k'l} E_2(\omega_2) (\mu_{kk'} E_1(\omega_1))}{(i(\omega'_{k'l} - \omega_2) + \frac{1}{T_2}) (i(\omega'_{kl} - \omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right] \right. \\
 &+ \left[\mu_{lk} \frac{\mu_{k'l} E_1(-\omega_1) (\mu_{kk'} E_2(-\omega_2))}{(i(\omega'_{k'l} + \omega_1) + \frac{1}{T_1}) (i(\omega'_{kl} + \omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right. \\
 &+ \left. \left. \mu_{lk} \frac{\mu_{k'l} E_2(-\omega_2) (\mu_{kk'} E_1(-\omega_1))}{(i(\omega'_{k'l} + \omega_2) + \frac{1}{T_2}) (i(\omega'_{kl} + \omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right]^* \right\} \\
 &\left\{ \Delta\sigma(ll, k'k') \left\{ \left[\mu_{lk} \frac{\mu_{k'l} E_1(\omega_1) (\mu_{kk'} E_2(\omega_2))}{(i(\omega'_{k'l} - \omega_1) + \frac{1}{T_1}) (i(\omega'_{kl} - \omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right. \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \mu_{lk} \frac{\mu_{k'l} E_2(\omega_2) (\mu_{kk'} E_1(\omega_1))}{(i(\omega'_{k'l} - \omega_2) + \frac{1}{T_2}) (i(\omega'_{kl} - \omega_1 - \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right] \right. \\
 &+ \left[\mu_{lk} \frac{\mu_{k'l} E_1(-\omega_1) (\mu_{kk'} E_2(-\omega_2))}{(i(\omega'_{k'l} + \omega_1) + \frac{1}{T_1}) (i(\omega'_{kl} + \omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right. \\
 &+ \left. \left. \mu_{lk} \frac{\mu_{k'l} E_2(-\omega_2) (\mu_{kk'} E_1(-\omega_1))}{(i(\omega'_{k'l} + \omega_2) + \frac{1}{T_2}) (i(\omega'_{kl} + \omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2})} \right]^* \right\} \tag{2.122}
 \end{aligned}$$

Dans l'équation (2.122) nous avons exclu les termes qui correspondent à $i = j$ dans la sommation sur i et j . Dans ce qui suit nous considérons un système moléculaire à trois niveaux afin de pouvoir déterminer sa susceptibilité du second ordre.

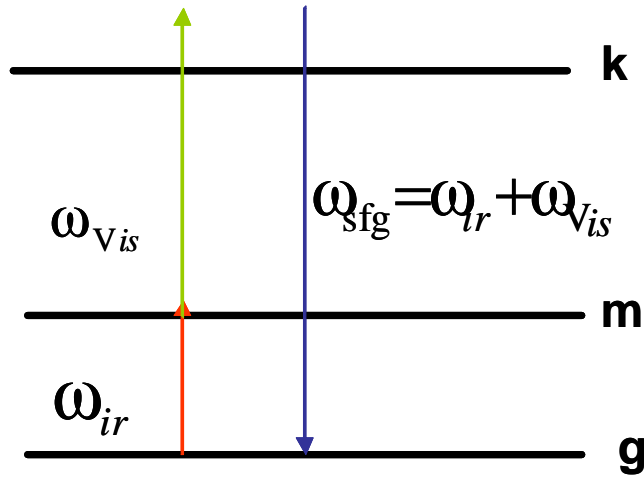


FIG. 2.3 – Diagramme des niveaux d'énergie d'un système moléculaire

2.4.8 La susceptibilité d'un système à trois niveaux

Considérons le diagramme des niveaux d'énergie d'un système moléculaire à trois niveaux (g,m,k), figure 2.4 où g,m et k désignent les états Initial, intermédiaire et final de l'énergie, $\omega_{IR} = \omega_1$ et $\omega_{VIS} = \omega_2$ représentent les fréquences des deux lasers utilisés dans l'expérience du SFG. Dans le cas de la génération de fréquence somme la polarisation du système est donnée par

$$P_{\alpha}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \sum_{\beta} \sum_{\alpha} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) E_{1\beta} E_{2\gamma} \quad (2.123)$$

où α, β et γ représentent les composantes x, y et z .

Si nous comparons l'équation (2.123) avec (2.122) nous obtiendrons

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = \sum_{i=1}^3 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_i \quad (2.124)$$

avec

$$\begin{aligned}
\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_1 &= \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \sum_g \sum_k \sum_m \Delta\sigma(gg, mm) \\
&\left\{ \mu_{gk}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{mg}(\beta)\mu_{km}(\gamma))}{(i(\omega_{mg} - \omega_1) + \Gamma'_{mg})(i(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right. \right. \\
&+ \left. \frac{(\mu_{mg}(\gamma)\mu_{km}(\beta))}{(i(\omega_{mg} - \omega_2) + \Gamma''_{mg})(i(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right] \\
&+ \mu_{gk}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{mg}(\beta)\mu_{km}(\gamma))}{(i(\omega_{mg} + \omega_1) + \Gamma'_{mg})(i(\omega_{kg} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right. \\
&+ \left. \frac{(\mu_{mg}(\gamma)\mu_{km}(\beta))}{(i(\omega_{mg} - \omega_2) + \Gamma''_{mg})(i(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right]^* \\
&- \mu_{mk}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{gm}(\beta)\mu_{kg}(\gamma))}{(i(\omega_{gm} - \omega_1) + \Gamma'_{mg})(i(\omega_{km} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{km})} \right. \\
&\left. \frac{(\mu_{gm}(\beta)\mu_{kg}(\gamma))}{(i(\omega_{gm} - \omega_2) + \Gamma''_{mg})(i(\omega_{km} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{km})} \right] \\
&+ \mu_{mk}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{gm}(\beta)\mu_{kg}(\gamma))}{(i(\omega_{gm} + \omega_1) + \Gamma'_{mg})(i(\omega_{km} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{km})} \right. \\
&\left. \left. \frac{(\mu_{gm}(\beta)\mu_{kg}(\gamma))}{(i(\omega_{gm} + \omega_2) + \Gamma''_{mg})(i(\omega_{km} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{km})} \right]^* \right\} \quad (2.125)
\end{aligned}$$

Dans l'équation (2.125), nous avons posé $\Gamma'_{mg} = \Gamma_{mg} + (\frac{1}{T_1})$, $\Gamma''_{mg} = \Gamma_{mg} + (\frac{1}{T_2})$ et $\Gamma'_{kg} = \Gamma_{kg} + (\frac{1}{T_1}) + (\frac{1}{T_2})$.

Maintenant pour calculer $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_2$ on fait la permutation circulaire des indices $k \leftrightarrow m$, $m \leftrightarrow g$ dans $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_1$ et pour $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_3$ on fait la permutation circulaire des indices $g \leftrightarrow k$ et $k \leftrightarrow m$ dans $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_2$. Ce calcul est détaillé en annexe A.

A partir de l'expression du dénominateur de la susceptibilité non linéaire, les fréquences de transition du système peuvent être en résonance ou non avec les fréquences ω_1, ω_2 et $\omega_{SFG} = \omega_1 + \omega_2$ ce qui nous place dans les cas suivants figure 2.4

1- Résonnant - Non Résonnant : SFG " vibrationnelle" simplement résonnante (classique). Le photon $\hbar\omega_1$ est en résonance avec la transition $g \rightarrow m$ et le photon $\hbar\omega_2$ n'est pas en résonance avec la transition $m \rightarrow k$.

2- Non Résonnant - Résonnant : SFG " électronique" simplement résonnante. Le photon $\hbar\omega_1$ n'est pas en résonance avec la transition $g \rightarrow m$ et le photon $\hbar\omega_2$ est en résonance avec la transition $m \rightarrow k$.

3- Résonnant - Résonnant : SFG doublement résonnante ou deux couleurs (DR-SFG). Le photon $\hbar\omega_1$ est en résonance avec la transition $g \rightarrow m$ et le photon $\hbar\omega_2$ est en résonance avec la transition $m \rightarrow k$.

4- Non Résonnant - Non Résonnant : les photons $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2$ ne sont pas en résonance avec les transitions entre les états du système. Elle n'a pas d'intérêt physique car elle est indétectable expérimentalement vu son rendement très défavorable.

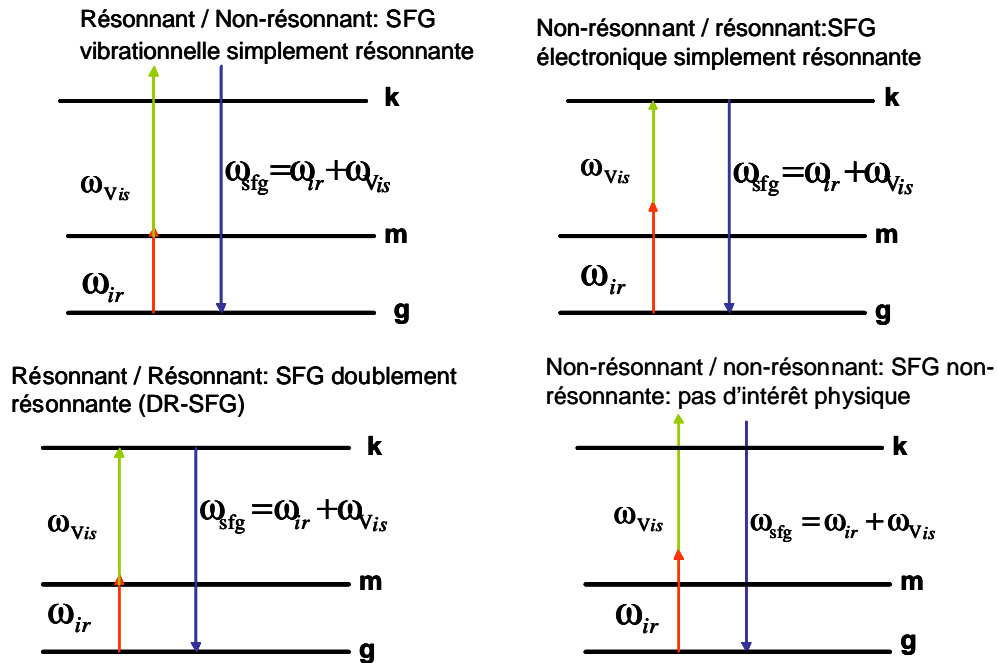


FIG. 2.4 – Description théorique de la génération fréquence somme (SFG)

Dans le premier cas de la SFG, simplement résonnante ou vibrationnelle, le faisceau incident visible possède une énergie qui ne permet pas d'exalter une transition électronique entre deux niveaux moléculaires électroniques réels (niveau virtuel) et la contribution résonnante ne peut provenir que de transitions vibrationnelles entre niveaux réels mises en évidence par l'évolution de la longueur d'onde du faisceau infrarouge incident.

Dans le second cas, l'intensité du signal SFG n'est plus conditionnée par les propriétés vibrationnelles de la molécule. En effet, c'est le changement de la longueur d'onde visible qui conditionne la forme du signal SFG. A ces énergies on ne peut exalter que les transitions entre niveaux électroniques. Dans ce cas la SFG dévoile la forme de la réponse électronique de la molécule.

Dans le troisième cas, l'intensité du signal SFG est conditionnée par les propriétés vibrationnelles et électroniques de la molécule. En effet c'est le changement des longueurs d'onde visible et infrarouge qui conditionnent la forme du signal SFG. A ces énergies on exalte les transitions entre les niveaux vibrationnelles et électroniques. Dans ce cas la SFG dévoile la forme de la réponse vibronique de la molécule. Attachons-nous maintenant à comprendre plus en détail ce qui se passe dans le cas simplement et doublement résonnant.

Chapitre 3

La spectroscopie optique non linéaire vibrationnelle

3.1 Introduction :

Après la publication du groupe de Shen [19] des résultats de leurs expériences sur l'étude du spectre de la SFG vibrationnelle d'une mono couche 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 les 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. 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 Généralités sur les spectroscopies vibrationnelles optiques

D'une manière classique, deux mécanismes fondamentaux décrivent l'interaction des vibrations de molécules de surface avec le champ électrique d'une onde électromagnétique. Il s'agit des processus d'absorption infrarouge et de diffusion Raman.

L'absorption infrarouge se produit lorsque les fréquences de l'onde et de la vibration coïncident, pour autant que la vibration s'accompagne d'une modulation du moment dipolaire de la molécule ou de la surface. Elle correspond simplement à l'absorption résonnante de l'énergie de l'onde incidente par la vibration. Ces absorptions caractéristiques s'opèrent dans l'infrarouge car il s'agit de la gamme des fréquences du spectre électromagnétique qui englobe les fréquences vibrationnelles des molécules.

La diffusion Raman consiste en une collision inélastique entre un photon, typiquement dans le visible ou l'ultraviolet proche et une vibration de telle sorte que le photon incident cède une partie de son énergie à la vibration ou bien reçoive l'énergie d'une vibration préalablement excitée. De cette manière de nouveaux photons sont respectivement créés aux somme et différence des fréquences du photon incident et de la vibration. Ce phénomène

arrive lorsque la vibration module la polarisabilité électronique de l'entité vibrante.

Nous pouvons ainsi définir les vibrations « actives en infrarouge » et les vibrations « actives en Raman », suivant qu'elles donnent lieu à l'un ou à l'autre de ces processus. Le caractère infrarouge ou Raman des modes normaux de vibration est à la base des règles de sélection des phénomènes optiques impliquant des vibrations. Un mode inactif en infrarouge et en Raman est d'ailleurs considéré « silencieux ».

Les spectroscopies vibrationnelles optiques possèdent des avantages multiples sur leurs consoeurs électroniques ou de diffusion inélastique de particules. En premier lieu, leur emploi ne requiert pas la mise en place contraignante d'une chambre d'analyse fonctionnant dans le domaine des pressions de l'ultra-haut vide, tant que la conservation de l'échantillon étudié ne l'impose pas. D'autre part, la résolution qu'offrent les mesures optiques est inégalable par les autres possibilités de sondage des bandes vibrationnelles. En outre, elles donnent accès à l'étude des vibrations d'interfaces enfouies entre deux milieux solides, voire liquides, lorsque ceux-ci sont transparents dans les domaines spectraux appropriés. Elles permettent enfin quelques applications spécialisées comme la mesure de la dynamique vibrationnelle, c'est-à-dire l'étude des temps de dissipation de l'énergie vibrationnelle et de déphasage des oscillateurs. En contrepartie de ces avantages, les spectroscopies vibrationnelles optiques possèdent des règles de sélections strictes qui ne nous révèlent pas la structure complète des modes de vibration, puisque les modes silencieux sont systématiquement écartés des spectres.

3.2.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est particulièrement attrayante pour l'étude des vibrations des surfaces et des interfaces suite à la simplicité de sa mise en oeuvre et à son adaptabilité à la diversité des systèmes à analyser. Ces atouts se préservent alors même que le processus physique d'absorption infrarouge n'est pas intrinsèquement spécifique aux régions superficielles ou interfaciales. L'absence d'une sélectivité particulière aux vibrations de surface force l'expérimentateur à discerner les absorptions propres à la zone de surface, des absorptions se produisant au sein du volume des milieux environnants. Distinguer les signaux de surface de ceux provenant du volume est en général délicat à cause de la différence d'intensité relative entre ces derniers, découlant de l'importance réduite du domaine superficiel par rapport à l'ensemble du volume des milieux périphériques. Pour circonvenir cette difficulté un spectre de référence est le plus habituellement employé : il s'agit d'un spectre d'absorption infrarouge mesuré sur un système se rapprochant le plus possible de l'échantillon étudié, mais ne présentant toutefois pas les absorptions spécifiques à la surface à caractériser. En effectuant le rapport entre le spectre de l'échantillon original et le spectre de la référence, on supprime les absorptions communes, caractéristiques du volume et de l'environnement, et, par conséquent, l'observation et la détermination des absorptions propres aux surfaces est possible. Cette méthode permet de plus de se libérer des particularités spectrales de la source de rayonnement infrarouge et de la sensibilité de la chaîne de détection.

Si l'emploi d'un spectre de référence qui autorise le repérage des absorptions interfaciales parmi celles des milieux environnants. L'obtention d'une référence adéquate est l'une des plus grandes difficultés de la spectroscopie d'absorption infrarouge pour l'analyse de vibrations interfaciales et, par conséquent, constitue l'une des limitations principales de la spectroscopie. L'emploi de certaines spectroscopies dérivées de phénomènes issus des lois de l'optique non linéaire, comme la spectroscopie de génération de fréquence-somme, nous permet toutefois

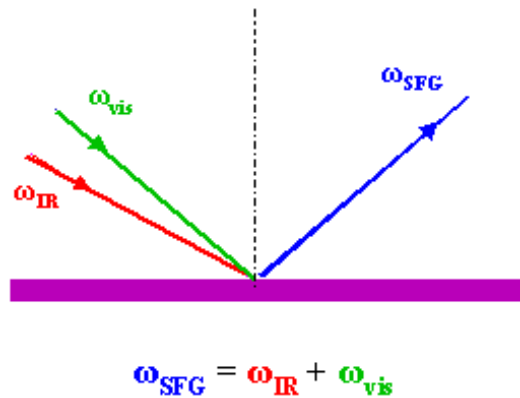


FIG. 3.1 – Le Principe de la spectroscopie de la génération fréquence somme SFG

de dépasser ces limites. En effet, ces contraintes n'existent pas pour la spectroscopie de génération de fréquence-somme, ou spectroscopie SFG (Sum-Frequency Generation), car celle-ci offre l'énorme avantage d'être spécifiquement sensible aux vibrations d'interface. Précisons le principe de cette spectroscopie et voyons les avantages qu'elle nous offre.

3.3 Présentation de spectroscopie SFG vibrationnelle

Etudions maintenant plus spécifiquement la mise en oeuvre de la spectroscopie vibrationnelle d'interface basée sur la génération de fréquence-somme entre l'infrarouge et le visible.

Parce que les 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 plus classique d'absorption infrarouge par transformée de Fourier. L'absence de détecteurs 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 $\omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ 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 figure 3.1

En spectroscopie SFG, on mélange dès lors 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 des fréquences incidentes en fonction de la fréquence 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, nous reviendrons à cet aspect dans la suite.

3.4 Règles de sélection de la SFG

L'intensité du signal SFG est directement fonction des valeurs du tenseur de susceptibilité électronique pour la conversion des fréquences infrarouges et visibles incidentes en onde visible à la fréquence-somme.

Voyons comment ce tenseur dépend des propriétés vibrationnelles du matériau étudié. Pour cela, nous allons supposer que les énergies des faisceaux visibles incident et réfléchi à la fréquence-somme ne correspondent à aucune énergie de transition (électronique) du système. En revanche, la fréquence de l'onde infrarouge coïncide éventuellement avec une fréquence de résonance vibrationnelle de l'interface.

Dans cette situation, un processus de génération de fréquence-somme qui implique une transition électronique non résonnante dans le visible et une autre vibrationnelle qui s'effectue dans l'infrarouge à proximité d'une résonance, nous pouvons décomposer le signal SFG en deux contributions. La première de celle-ci est résonnante et correspond à une susceptibilité électrique de surface $\chi_R^{(2)S}$, tandis que la seconde englobe tous les apports non résonnants au signal non linéaire à la fréquence-somme et se présente par la susceptibilité $\chi_{NR}^{(2)S}$. La susceptibilité non linéaire totale de surface s'écrit des lors

$$\chi^{(2)S} = \chi_{NR}^{(2)S} + \chi_R^{(2)S} \quad (3.1)$$

Parce que ces contributions possèdent des phases qui leur sont propres, elles interfèrent pour engendrer l'onde SFG, l'intensité de cette dernière étant détectée par le carré de la susceptibilité non linéaire totale. La forme des résonances observées en spectroscopie SFG dépend dès lors aussi de l'importance de l'intensité non résonnante. La partie non résonnante du signal provient éventuellement des contributions non locales du substrat. Dans la suite de notre travail nous allons nous intéresser au calcul de la partie résonnante de la susceptibilité pour cela posons $\chi_R^{(2)S} = \chi^{(2)}$, dans cette situation, nous sommes donc dans le cas résonnant-non résonnant qui est présenté dans la figure 2.4. Pour calculer la susceptibilité de ce système, nous avons seulement besoin de conserver les termes tels que $i(\omega_{mg} - \omega_1) + \Gamma'_{mg}$ ou $i(\omega_{gm} + \omega_1) + \Gamma'_{mg}$ dans l'expression de $\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$ parce que nous avons une résonance dans la transition $g \rightarrow m$. La collection de ces termes résonnants dans l'équation (2.125) donne

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_1 \\ &= \left(\frac{i}{\hbar^2}\right) \sum_g \sum_k \sum_m \Delta\sigma(gg, mm) \\ &\quad \times \left[\frac{\mu_{gk}(\alpha)\mu_{mg}(\beta)\mu_{km}(\gamma)}{(i(\omega_{gm} - \omega_1) + \Gamma'_{mg})(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu_{km}(\alpha)\mu_{mg}(\beta)\mu_{gk}(\gamma)}{(-i(\omega_{gm} + \omega_1) + \Gamma'_{mg})(\omega_{km} + \omega_1 + \omega_2)} \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

3.4.1 La théorie moléculaire SFG vibrationnelle

Dans cette partie nous allons traiter le cas d'une SFG vibrationnelle pour un système moléculaire par l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer (B-O). Par l'utilisation de cette approximation, les expressions de SFG obtenues seront exprimées en termes de

propriétés moléculaires et d'autres processus optiques peuvent être trouvés. Les résultats présentés dans cette section seront utiles aux expérimentateurs pour la conception d'expérience SFG et l'analyse des résultats expérimentaux.

L'expression (3.2) peut être écrite comme :

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \left(\frac{i}{\hbar^2}\right) \sum_g \sum_k \sum_m \left[(\hat{\sigma}_i)_{gg} - (\hat{\sigma}_i)_{mm} \right] \\ &\times \frac{\mu_{mg}(\beta)}{i(\omega_{mg} - \omega_1) + \Gamma'_{mg}} \left(\frac{\mu_{gk}(\alpha)\mu_{km}(\gamma)}{(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2)} + \frac{\mu_{gk}(\gamma)\mu_{km}(\alpha)}{(\omega_{km} + \omega_1 + \omega_2)} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dans un milieu isotrope, il est nécessaire de prendre la valeur moyenne spatiale de la susceptibilité $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$ sur tous l'espace, dans ce cas l'équation(3.3) s'annule parce que le produit $\mu_{mg}(\beta)\mu_{gk}(\alpha)\mu_{km}(\gamma)$ a une puissance impaire dans $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$. Cette propriété rend la SFG une méthode expérimentale pour caractériser les surfaces.

De l'équation (3.3) nous pouvons voir que la susceptibilité $\chi^{(2)}$ pour le cas résonnant-non résonnant se compose d'une partie résonnante et une partie non résonnante. Cette expression peut être appliquée dans l'expérience SFG avec des faisceaux IR-UV ou UV-UV. Dans la suite de notre travail nous allons utiliser la notation ω_1 pour IR et ω_2 pour UV. Pour distinguer les deux cas du SFG, nous devons introduire l'approximation de Born-Oppenheimer (B-O).

3.4.2 La susceptibilité du système dans le cas de la SFG vibrationnelle

Pour le cas de la spectroscopie SFG vibrationnelle, nous allons prendre le cas IR-UV et nous appliquons l'approximation de B-O à notre système, pour cela nous aurons :

$$\begin{aligned} g &\rightarrow gv \\ m &\rightarrow gv' \\ k &\rightarrow ku \end{aligned}$$

Le diagramme des niveaux d'énergies vibroniques pour la SFG vibrationnelle est représenté sur la figure 3.1 où g et k désignent les états électroniques tandis que v, v' et u représentent les états vibrationnelles. En raison de fait que dans notre spectroscopie SFG, on utilise des faisceaux IR-UV, la première transition associée à ω_1 est dans le domaine de l'infrarouge, elle doit correspondre à une transition de vibration et elle est décrite par $gv \rightarrow gv'$ tandis que la transition associée à ω_2 est dans le domaine du visible, elle doit correspondre à une transition électronique. Nous utilisons ku pour noter l'excitation vibronique. Avec l'utilisation de cette nouvelle notation, l'équation (3.3) devient

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \left(\frac{i}{\hbar^2}\right) \sum_v \sum_{v'} \sum_{ku} \left[(\hat{\sigma}_i)_{gv,gv} - (\hat{\sigma}_i)_{gv',gv'} \right] \\ &\times \frac{\mu_{gv,gv'}(\beta)}{i(\omega_{gv',gv} - \omega_1) + \Gamma'_{gv',gv}} \left(\frac{\mu_{gv,ku}(\alpha)\mu_{ku,gv'}(\gamma)}{(\omega_{ku,gv} - \omega_1 - \omega_2)} + \frac{\mu_{gv,ku}(\gamma)\mu_{ku,gv'}(\alpha)}{(\omega_{ku,gv'} + \omega_1 + \omega_2)} \right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

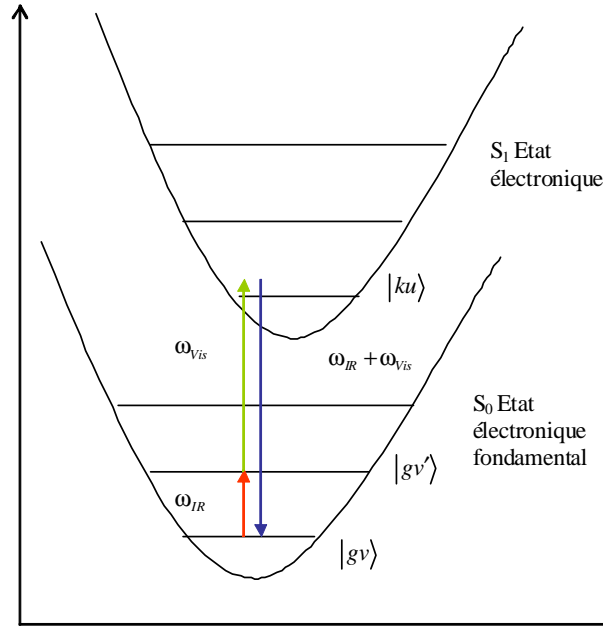


FIG. 3.2 – Modèle adiabatique de surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental S_0 et excité S_1 d'un système moléculaire pour l'étude de la génération de fréquence somme

Dans l'approximation de B-O, la fonction d'onde de la molécule φ_{gv} par exemple peut être écrite sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique Φ_g et une fonction d'onde vibrationnelle Θ_{gv} , nous pouvons écrire alors

$$\varphi_{gv} = \Phi_g(qQ)\Theta_{gv}(Q) \quad (3.5)$$

avec q et Q désignent respectivement l'ensemble des coordonnées électroniques et vibrationnelles. Dans ce cas nous aurons

$$\begin{aligned} \mu_{gv,ku}(\alpha) &= \langle \varphi_{gv} | \mu(\alpha) | \varphi_{ku} \rangle \\ &= \langle \Phi_g \Theta_{gv} | \mu(\alpha) | \Phi_k \Theta_{ku} \rangle \\ &= \langle \Theta_{gv} | \mu_{gk}(\alpha) | \Theta_{ku} \rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

avec

$$\mu_{gk}(\alpha) = \langle \Phi_g(qQ) | \mu(\alpha) | \Phi_k(qQ) \rangle \quad (3.7)$$

où $\mu_{gk}(\alpha)$ représente le moment dipolaire de la transition électronique $g \rightarrow k$. Pour évaluer les éléments de la matrice du moment dipolaire $\mu_{gv,ku}(\alpha)$ de l'équation (3.6), il est nécessaire d'intégrer sur les deux coordonnées, vibrationnelles et électroniques, pour cela nous allons commencer par l'intégration sur les coordonnées électroniques pour obtenir le moment de transition électronique $\mu_{gk}(\alpha)$ qui dépend généralement des coordonnées vibrationnelles.

Nous pouvons constater que la partie non résonnante de l'équation (3.3) contient des termes comme $\omega_{ku,gv} - \omega_1 - \omega_2$ et $\omega_{ku,gv'} + \omega_1 + \omega_2$ dans cette situation nous somme loin

d'une transition électronique, parce que les termes électroniques ne sont pas en résonances, nous pouvons donc appliquer l'approximation de Placzek [22] et négliger les énergie vibrationnelles devant les énergie électroniques ce qui donne

$$\begin{aligned}\omega_{ku,gv} &= \omega_{kg} \\ \omega_{ku,gv'} &= \omega_{kg}\end{aligned}\quad (3.8)$$

L'équation (3.3) devient alors

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \left(\frac{i}{\hbar^2}\right) \sum_v \sum_{v'} \sum_{ku} \left[(\hat{\sigma}_i)_{gv,gv} - (\hat{\sigma}_i)_{gv',gv'} \right] \\ &\times \frac{\langle \Theta_{gv'} | \mu_{gg}(\beta) | \Theta_{gv} \rangle}{i(\omega_{gv',gv} - \omega_1) + \Gamma'_{gv',gv}} \left(\frac{\langle \Theta_{gv} | \mu_{gk}(\alpha) | \Theta_{ku} \rangle \langle \Theta_{ku} | \mu_{kg}(\gamma) | \Theta_{gv'} \rangle}{(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2)} \right. \\ &\left. + \frac{\langle \Theta_{gv} | \mu_{gk}(\gamma) | \Theta_{ku} \rangle \langle \Theta_{ku} | \mu_{kg}(\alpha) | \Theta_{gv'} \rangle}{(\omega_{kg} + \omega_1 + \omega_2)} \right)\end{aligned}\quad (3.9)$$

introduisons la relation de fermeture suivante dans l'équation(3.9)

$$\sum_u |\Theta_{ku}\rangle \langle \Theta_{ku}| = 1$$

nous aurons alors

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \left(\frac{i}{\hbar^2}\right) \sum_v \sum_{v'} \left[(\hat{\sigma}_i)_{gv,gv} - (\hat{\sigma}_i)_{gv',gv'} \right] \\ &\times \frac{\langle \Theta_{gv'} | \mu_{gg}(\beta) | \Theta_{gv} \rangle}{i(\omega_{gv',gv} - \omega_1) + \Gamma'_{gv',gv}} \\ &\times \sum_k \langle \Theta_{gv} | \frac{\mu_{gk}(\alpha)\mu_{kg}(\gamma)}{(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2)} - \frac{\mu_{gk}(\gamma)\mu_{kg}(\alpha)}{(\omega_{kg} + \omega_1 + \omega_2)} | \Theta_{gv'} \rangle\end{aligned}\quad (3.10)$$

Posons

$$\alpha_{gg}(\alpha\gamma) = \frac{1}{\hbar} \sum_k \frac{\mu_{gk}(\alpha)\mu_{kg}(\gamma)}{\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2} - \frac{\mu_{gk}(\gamma)\mu_{kg}(\alpha)}{\omega_{kg} + \omega_1 + \omega_2}\quad (3.11)$$

nous aurons donc

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right) \sum_v \sum_{v'} \left[(\hat{\sigma}_i)_{gv,gv} - (\hat{\sigma}_i)_{gv',gv'} \right] \\ &\times \frac{\langle \Theta_{gv'} | \mu_{gg}(\beta) | \Theta_{gv} \rangle}{i(\omega_{gv',gv} - \omega_1) + \Gamma'_{gv',gv}} \\ &\times \sum_k \langle \Theta_{gv} | \alpha_{gg}(\alpha\gamma) | \Theta_{gv'} \rangle\end{aligned}\quad (3.12)$$

où $\alpha_{gg}(\alpha\gamma)$ représente la polarisabilité électronique de l'état électronique fondamental, qui dépend généralement des coordonnées vibrationnelles. $\mu_{gg}(\beta)$ est le moment dipolaire de l'état électronique fondamental. Ces deux quantités peuvent être développées en séries de puissance des coordonnées vibrationnelles Q_l

$$\mu_{gg}(\beta) = \mu_{gg}^0(\beta) + \sum_l \left(\frac{\partial \mu_{gg}(\beta)}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l + \dots \quad (3.13)$$

et

$$\alpha_{gg}(\alpha\gamma) = \alpha_{gg}^0(\alpha\gamma) + \sum_l \left(\frac{\partial \alpha_{gg}(\alpha\gamma)}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l + \dots \quad (3.14)$$

Injectons les équations (3.13) et (3.14) dans l'équation (3.12) nous obtenons

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \left(\frac{i}{\hbar} \right) \sum_v \sum_{v'} \left[(\hat{\sigma}_i)_{gv,gv} - (\hat{\sigma}_i)_{gv',gv'} \right] \\ &\times \sum_l \frac{\left(\frac{\partial \mu_{gg}(\beta)}{\partial Q_l} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{gg}(\alpha\gamma)}{\partial Q_l} \right)_0}{i(\omega_{gv',gv} - \omega_1) + \Gamma'_{gv',gv}} \left| \langle \Theta_{gv} | Q_l | \Theta_{gv'} \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Posons maintenant

$$A_l = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \mu_{gg}(\beta)}{\partial Q_l} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{gg}(\alpha\gamma)}{\partial Q_l} \right)_0 \quad (3.16)$$

nous aurons donc

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= i \sum_v \sum_{v'} \sum_l A_l \left[(\hat{\sigma}_i)_{gv,gv} - (\hat{\sigma}_i)_{gv',gv'} \right] \\ &\times \frac{\left| \langle \Theta_{gv} | Q_l | \Theta_{gv'} \rangle \right|^2}{i(\omega_{gv',gv} - \omega_1) + \Gamma'_{gv',gv}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Nous observons que la SFG d'un mode normal de vibration s'annule si la vibration ne s'accompagne pas d'une variation du moment dipolaire moléculaire ou si elle ne provoque pas une modification de la polarisabilité de la molécule. Ces variations caractérisent respectivement les activités infrarouges et Raman du mode normal. Une vibration ne sera donc active en SFG que si elle est à la fois active en Raman et active en infrarouge. Il s'agit là de la règle de sélection fondamentale pour la spectroscopie de génération de fréquence-somme. Observons la similarité de cette condition avec l'interdiction des processus non linéaires du second ordre dans les matériaux centrosymétriques : si une molécule possède un centre d'inversion, aucune de ses vibrations ne remplit la condition de l'activité simultanée en infrarouge et en Raman et dès lors, ne peut pas être observée par la SFG.

Si les effets de la température sont négligés et si Q_l est harmonique et si les différentes bandes vibrationnelles ne se recouvrent pas, les résonances SFG présentent des profils de raies similaires à ceux observés en spectroscopie d'absorption infrarouge, dans cette situation, l'équation (3.16) peut être écrite comme

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \sum_l \frac{A_l}{\omega_{gv',gv} - \omega_1 - i\Gamma_{gv',gv}} \left| \langle \Theta_{gv} | Q_l | \Theta_{gv'} \rangle \right|^2 \quad (3.18)$$

cette propriété découle de la relation de proportionnalité

$$\left| \frac{1}{\omega_{gv',gv} - \omega_1 - i\Gamma_{gv',gv}} \right|^2 \propto \text{Im} \frac{1}{\omega_{gv',gv} - \omega_1 - i\Gamma_{gv',gv}}$$

qui unit les intensités engendrée en SFG et adsorbée en spectroscopie d'adsorption infrarouge. C'est l'expression (3.18) qui est utilisée pour simuler le spectre de la SFG vibrationnelle.

3.4.3 Orientation moléculaire

Nous pouvons obtenir la moyenne des paramètres de l'orientation moléculaire à partir des éléments du tenseur de susceptibilité d'ordre deux. Ces derniers sont liés aux éléments du tenseur de polarisabilité par

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)} &= N_S \sum_{lmn} \langle R_{li} R_{mj} R_{nk} \rangle \alpha_{lmn}^{(2)} \\ &= N_S \sum_{lmn} \left\langle T_{lmn}^{ijk}(\theta, \psi, \phi) \right\rangle \alpha_{lmn}^{(2)} \\ &= N_S \sum_{lmn} \int T_{lmn}^{ijk}(\Omega) \alpha_{lmn}^{(2)}(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (3.19)$$

où N_S est la densité moléculaire surfacique, $\langle R_{li} R_{mj} R_{nk} \rangle$ est la moyenne de l'ensemble du produit des trois cosinus directeurs R_{Xx} , est calculé entre les coordonnées du système de laboratoire et celles du système moléculaire. Les produits de cosinus directeurs peuvent être exprimés avec la fonction $T_{lmn}^{ijk}(\theta, \psi, \phi)$, où les angles θ, ψ, ϕ sont définis par rapport au système du laboratoire comme le montre la figure 3.2 et Ω l'ensemble de ses angles.

Les transformations du système de coordonnées moléculaires (i, j, k) au système de coordonnées du laboratoire (lmn) sont atteint par l'utilisation des matrices de rotation d'Euler.

Cette relation mathématique qui relie les éléments du tenseur de la susceptibilité $\chi_{ijk}^{(2)}$ aux éléments du tenseur de la polarisabilité $\alpha_{lmn}^{(2)}$ et aux angles d'Euler permet de calculer la moyenne d'orientation moléculaire sur la surface..

Nous supposons que $\alpha_R^{(2)}$ est composée de termes de résonance laurentzienne

$$\alpha_R^{(2)}(\omega_2) = \sum_q \frac{a_q}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (3.20)$$

où a_q, ω_q et Γ_q sont respectivement l'amplitude, la fréquence de résonance et la constante d'amortissement du $q^{\text{ème}}$ mode de vibration moléculaire. Substituons (3.20) dans (3.19) il vient

$$\chi^{(2)} = \sum_q \frac{A_q}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (3.21)$$

avec

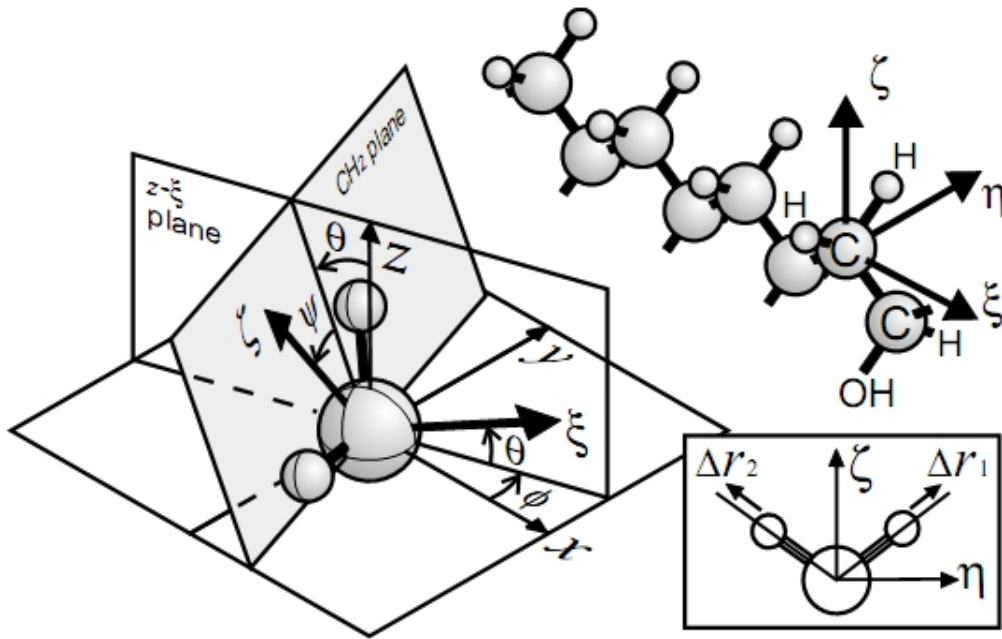


FIG. 3.3 – Structure moléculaire de la PVA et la géométrie d'orientation d'un groupe CH2[19]

$$A_q = N_s \int a_q(\Omega) f(\Omega) d\Omega \quad (3.22)$$

Pour un tenseur d'ordre trois, $\chi^{(2)}$ doit avoir 27 éléments. Les symétries de la surface peuvent faire disparaître certains éléments et certains deviennent mutuellement dépendants. Dans de nombreux cas, on peut déterminer tous les éléments indépendants non nuls de $\chi^{(2)}$ par la mesure de la géométrie du faisceau avec divers combinaisons de polarisation. À partir des mesures de $\chi^{(2)}$, on peut déduire A_q de l'équation (3.21). On peut aussi obtenir a_q de l'équation (3.20) pour la polarisabilité moléculaire non linéaire $\alpha^{(2)}$ par d'autres mesures ou de calculs théoriques. Alors, l'équation. (3,22) nous permettra d'obtenir une fonction de répartition approximative orientationnelle $f(\Omega)$.

Nous prenons comme exemple l'étude des élongations vibrationnelles du groupe CH_2 de *PVA*. Nous présentons ici un modèle théorique simple pour calculer le mode résonnant d'amplitude a_q pour le CH_2 . Il ya deux élongations pour les modes vibrationnels du groupe CH_2 , à savoir, l'élongation symétrique(*s*) et l'élongation asymétrique (*a*). La théorie de la génération de fréquence -somme vibrationnelle nous montre que a_q est liée aux caractéristiques infrarouge et Raman d'un mode de vibration, il est donné par

$$(a_q)_{lmn} = -\frac{1}{2\varepsilon_0\omega_q} \frac{\partial\mu_n}{\partial Q_q} \frac{\partial\alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q_l} \quad (3.23)$$

avec $\frac{\partial\mu_n}{\partial Q_q}$ et $\frac{\partial\alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q_l}$ sont la dérivée du moment dipolaire (due au faisceau infrarouge) et le tenseur de polarisabilité de Raman du $q^{ème}$ mode de vibration, Q_l est la coordonnée normale classique. À partir de l'équation (3.23) nous pouvons voir quelques propriétés importantes du

tenseur a_q . Premièrement, le tenseur de polarisabilité Raman est symétrique pour CH_2 donc $(a_q)_{lmn}$ est également symétrique en l et m c'est-à-dire, $(a_q)_{lmn} = (a_q)_{mln}$. Deuxièmement, puisque tous les $\frac{\partial \mu_n}{\partial Q_q}$ et $\frac{\partial \alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q_l}$ sont réels, $(a_q)_{lmn}$ doit également être réel, même si $\chi^{(2)}$ peut être complexe en raison de la constante d'amortissement Γ_q .

Nous pouvons utiliser l'équation (3.23) pour calculer $(a_q)_{lmn}$ pour les deux modes d'élongations de CH_2 . Si nous supposons que l'atome de carbone est fixé dans sa position, les coordonnées normales des modes d'élongations (s) et (a) sont :

$$\begin{aligned} Q_s &= \sqrt{\frac{m_H}{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2) \\ Q_a &= \sqrt{\frac{m_H}{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_2) \end{aligned} \quad (3.24)$$

avec Δr_1 et Δr_2 sont les longueurs des deux liaisons C-H et m_H la masse de l'atome d'Hydrogène. La dérivée du moment dipolaire $\frac{\partial \mu_n}{\partial Q_q}$ et la polarisabilité du Raman $\frac{\partial \alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q_l}$ de ces deux modes peuvent être calculées en supposant que le moment dipolaire total (ou polarisabilité) est la somme des moments dipolaires (ou polarisabilité) des deux liaisons C-H, et que le moment dipolaire (ou polarisabilité) de chaque liaison ne dépend que de ses propres coordonnées. En utilisant ce modèle, nous aurons

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial Q_s} &= \frac{2}{\sqrt{2m_H}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Delta r_1} + \frac{\partial \mu_2}{\partial \Delta r_2} \right) \\ \frac{\partial \mu}{\partial Q_a} &= \frac{2}{\sqrt{2m_H}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Delta r_1} - \frac{\partial \mu_2}{\partial \Delta r_2} \right) \\ \frac{\partial \alpha^{(1)}}{\partial Q_s} &= \frac{2}{\sqrt{2m_H}} \left(\frac{\partial \alpha^{(1)}}{\partial \Delta r_1} + \frac{\partial \alpha^{(2)}}{\partial \Delta r_2} \right) \\ \frac{\partial \alpha^{(1)}}{\partial Q_a} &= \frac{2}{\sqrt{2m_H}} \left(\frac{\partial \alpha^{(1)}}{\partial \Delta r_1} - \frac{\partial \alpha^{(2)}}{\partial \Delta r_2} \right) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Par symétrie, pour l'élongation s , il y a trois $(a_s)_{lmn}$ indépendants non nuls, qui sont $(a_s)_{\zeta\zeta\zeta}$, $(a_s)_{\eta\eta\zeta}$, $(a_s)_{\zeta\zeta\zeta}$ et pour l'élongation a , il n'y a qu'un seul $(a_a)_{\eta\zeta\eta} = (a_a)_{\zeta\eta\eta}$. Ici (ζ, η, ζ) sont les coordonnées moléculaires définies dans la figure 3.2. Pour effectuer des calculs numériques nous avons besoin des valeurs du moment dipolaire, de la polarisabilité et ses dérivées pour une liaison C-H. Ici, nous utilisons les dérivées du dipôle de la liaison simple déduit de la référence [19].

$$\frac{\partial \mu}{\partial \Delta r} \simeq -0.86 \text{ Debye} / \text{\AA}$$

et la dérivée de la polarisabilité de la liaison simple de la référence [19]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_{//}}{\partial \Delta r} &\approx 3 \times 10^{-30} \frac{mC}{V} \\ \frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial \Delta r} &\approx 0.14 \times \frac{\partial \alpha_{//}}{\partial \Delta r} \\ &\approx 0.4 \times 10^{-30} \frac{mC}{V} \end{aligned}$$

après l'injection de ces résultats dans l'équation (3.23), on obtient tous les (a_l) non nuls

$$\begin{aligned}
 (a_s)_{\zeta\zeta\zeta} &\approx 0.16a_0 \\
 (a_s)_{\eta\eta\zeta} &\approx 0.82a_0 \\
 (a_s)_{\zeta\zeta\zeta} &\approx 0.49a_0 \\
 (a_a)_{\eta\zeta\eta} &= (a_a)_{\zeta\eta\eta} \approx 0.66a_0
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

où

$$a_0 = -\frac{1}{2\varepsilon_0\omega_q m_H} \frac{\partial\mu}{\partial\Delta r} \frac{\partial\alpha_{//}}{\partial\Delta r} \approx 5.3 \times 10^{-27} m^4 V^{-1} \text{sec}^{-1} \tag{3.27}$$

3.4.4 Dynamique vibrationnelle étudiée par SFG

La spectroscopie de la génération de fréquence somme permet la détermination des propriétés dynamiques de relaxation de l'énergie et le déphasage des modes vibrationnels d'une surface qui présentent une résonance dans le spectre SFG.

D'après l'équation (3.9), nous pouvons constater que l'intensité de l'onde SFG émise dépend du carré de la différence de population entre l'état fondamental et l'état excité. Il en résulte que si une fraction notable des oscillateurs de la couche se trouve dans le premier état excité, le rendement de la SFG décroît de façon importante.

La dépendance du signal SFG sur le peuplement des niveaux autorise la mesure du temps de vie de la vibration de la surface et, par conséquent, informe sur les chemins de désexcitation vibrationnelle et sur la nature du processus de dissipation de l'énergie par la vibration à l'interface. Diverses voies possibles de relaxation sont par exemple une décroissance vers d'autres vibrations ou phonons de moindre énergie, ou la création de paires électron-trou dans la structure électronique commune de l'adsorbat et de son substrat.

Pour effectivement mesurer la durée de vie vibrationnelle, on utilise une configuration pompe-sonde où un faisceau infrarouge pompe d'intensité élevée précède l'arrivée sur la surface du faisceau infrarouge sonde d'intensité moindre ($\sim 10\%$) dont on mesure le signal SFG (ce dernier est synchrone avec le faisceau visible). Le rôle du faisceau infrarouge pompe est de créer un peuplement important du premier état excité par absorption infrarouge et d'induire un dépeuplement concomitant du niveau fondamental.

La mesure de l'intensité SFG produite en fonction du décalage temporel τ entre les arrivées des impulsions de la pompe, comparée à la mesure de l'intensité SFG émise en l'absence de la pompe, constitue une investigation de la désexcitation vibrationnelle du mode au cours du temps. La variation des différences de population existant entre les états fondamental et excité en fonction du retard de la sonde valent en effet

$$\begin{aligned}
 I_0 &\propto a(\sigma_0 - \sigma_1)^2 \\
 I_\tau &\propto a(\sigma_0(\tau) - \sigma_1(\tau))^2
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

ce ci implique

$$1 - \sqrt{\frac{I_\tau}{I_0}} = \Delta\sigma_1(\tau) - \Delta\sigma_0(\tau) \tag{3.29}$$

où les changements fractionnaires de population des niveaux sont donnés par

$$\Delta\sigma_1(\tau) = \frac{\sigma_i(0) - \sigma_i(\tau)}{\sigma_0 - \sigma_1} \quad (3.30)$$

et a est une constante qui contient l'ensemble des autres facteurs contribuant à l'intensité de l'onde SFG.

Remarquons que la mesure du temps de relaxation de l'énergie nécessite l'utilisation de lasers pulsés dont la durée d'impulsion τ_{imp} est inférieure au temps de vie vibrationnel, et dont la fréquence de répétition des impulsions permet une relaxation complète du mode entre deux impulsions successives.

Ajoutons qu'un mode vibrationnel possède deux temps de relaxation caractéristiques, l'un représentant la relaxation de l'énergie (T_1) et l'autre, la cohérence de la phase de l'oscillateur (T_2). La description précédente suppose que la durée des impulsions soit en outre supérieure au temps de déphasage afin d'éviter l'influence sur l'intensité SFG des phases relatives de l'onde sonde et des vibrations, qui ont été excitées auparavant de façon cohérente avec la phase de la pompe ($T_2 < \tau_{imp} < T_1$).

3.4.5 Configuration expérimentale pour la spectroscopie SFG vibrationnelle

Nous présentons dans cette partie, une configuration expérimentale qui a été réalisée dans la référence [20] pour l'étude de la spectroscopie de génération de fréquence somme figure 3.3.

Les faisceaux lasers infrarouge et visible sont focalisés sur une surface avec des angles d'incidences θ_1 et θ_2 par rapport à la normale de la surface. Le signal SFG est ensuite filtré avant d'être mesuré avec un photomultiplicateur.

L'étape de filtrage sert à séparer la faible intensité du signal SFG de l'intensité beaucoup plus importante du faisceau du visible incident. Précisons comment le filtrage s'effectue. Il se produit tout d'abord une séparation géométrique des faisceaux de l'onde émise à la fréquence-somme et l'onde visible réfléchie, qui se propagent dans des directions (légèrement) différentes suite à la loi de la réflexion de l'onde SFG aux interfaces. En plus du filtrage, le faisceau de l'onde SFG traverse un filtre qui bloque les photons du faisceau laser visible avant de pénétrer dans un monochromateur, qui finalise la sélection de la fréquence du faisceau SFG.

L'obtention d'un spectre SFG de qualité pour la surface étudiée nécessite l'acquisition du signal SFG d'un échantillon de référence dont le rendement du processus SFG est indépendant de la fréquence. De cette manière, il est possible de normaliser les fluctuations du rendement de la SFG de la surface analysée, qui résultent de variations de l'intensité et/ou de phase relative des faisceaux infrarouge et visible incident. Pour réaliser la mesure du signal de référence, une faible partie des faisceaux infrarouge et visible incidents est réfléchie sur une lame semi-transparente est focalisée sur un échantillon ZnSe

3.4.6 Combinaison des spectroscopies infrarouge et SFG

Parce que les valeurs des sections efficaces des vibrations moléculaires pour le processus de génération de fréquence-somme dépendent à la fois de leurs sections efficaces d'absorp-

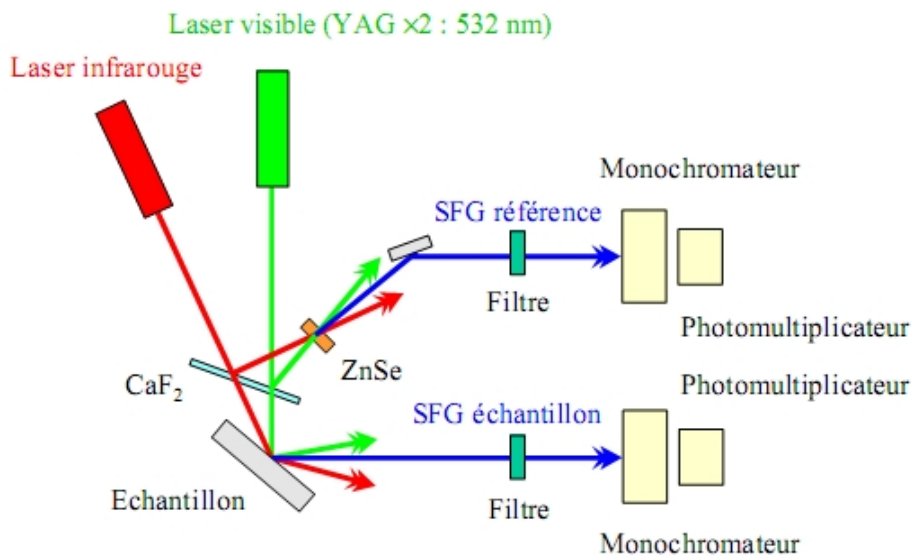


FIG. 3.4 – Shéma de la configuration expérimentale de la spectroscopie SFG[20]

tion infrarouge et de diffusion Raman, l'utilisation combinée de deux de ces spectroscopies permet en principe de déterminer l'information que donnerait la troisième. En particulier, la mesure du spectre d'absorption infrarouge d'une couche moléculaire de surface, alliée à celle du spectre de génération de fréquence-somme autorise en théorie l'appréciation du spectre Raman de la couche. Plus exactement, ces deux mesures fournissent le spectre Raman des vibrations qui sont aussi actives en infrarouge. L'apport essentiel qu'offre cette détermination indirecte du spectre Raman de la surface est que, en général, il est beaucoup plus facile de mesurer les spectres vibrationnels des surfaces par les spectroscopies d'absorption infrarouge et de génération de fréquence-somme que par la spectroscopie de diffusion Raman. En effet, il est très malaisé, le plus souvent, d'obtenir des spectres Raman de surfaces bien organisées de monocouches moléculaires, à cause de l'intensité très réduite des photons diffusés à la fréquence-différence par effet Raman.

Sur le plan expérimental, l'avantage principal de la SFG sur la spectroscopie Raman est premièrement d'être directionnelle comme l'indiquent les lois de la réflexion et de la réfraction aux interfaces de milieux non linéaires, alors que la diffusion Raman s'opère dans toutes les directions et, deuxièmement, d'être intensifiée par l'excitation vibrationnelle cohérente d'une fraction importante des vibrations de la surface, réalisée par le faisceau du laser infrarouge.

En pratique, l'on peut déduire le caractère Raman des modes vibrationnels en divisant les intensités du spectre SFG par le spectre infrarouge. Ainsi, en comparant les intensités relatives que présentent les différents modes dans les spectres SFG et infrarouge, l'on peut déduire le caractère Raman ou infrarouge dominant des modes vibrationnels.

Chapitre 4

La spectroscopie optique non linéaire de la génération fréquence somme doublement résonnante (DR-SFG)

Jusqu'ici, nous avons décrit la susceptibilité par la séparation des deux contributions principales (infrarouge et Raman) qui interviennent dans la description de l'intensité SFG. Cette distinction entre information physique vibrationnelle et électronique n'est autre que l'approximation de Born-Oppenheimer (B-O). Les couplages entre ces deux degrés de liberté vibrationnels et électroniques sont responsables des propriétés de volume telles que la résistivité, la supraconductivité, et la conductivité thermique. En particulier, ces couplages sont à l'origine de l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), c'est-à-dire de l'exaltation de plusieurs ordres de grandeur de l'activité Raman des modes de vibration des molécules adsorbées à la surface des métaux. Actuellement, seule la spectroscopie SERS résonnante utilisant un faisceau laser accordable, permet l'identification spectroscopique des transitions électroniques couplées aux modes de vibration d'interface. Néanmoins cette technique est limitée aux substrats métalliques et ne permet de sonder qu'une partie, typiquement quelques pourcents de l'adsorbat inhomogène. Comparable à la spectroscopie SERS résonnante, la spectroscopie DR-SFG ou SFG à deux couleurs mesure l'activité Raman des modes de vibration de surface en fonction de l'onde visible excitatrice. La DR SFG présente l'avantage d'être applicable pour des adsorbats ordonnés et des substrats isolants ou métalliques. Dans la suite de notre travail nous allons calculer l'expression théorique de la susceptibilité du second ordre de la SFG IR-UV(visible) lorsque la fréquence du faisceau visible est accordée en résonance avec une transition électronique et celle de l'infrarouge est accordée avec une transition vibrationnelle. Puis nous allons exploiter les informations fournis par cette spectroscopie et les simulés pour reproduire l'allure du spectre de la spectroscopie DR-SFG.

Considérons de façon plus détaillée un schéma de principe décrivant l'énergie pour une molécule donnée où se produit le phénomène de double résonance SFG IR-UV et UV-IR comme le montre la figure 4.1

Nous remarquons à partir du schéma que la spectroscopie DR-SFG est similaire à la spectroscopie Raman résonnante car l'augmentation de la réponse SFG se produit uniquement quand les transitions vibrationnelles et électroniques sondées sont couplées. Ceci ne peut se produire que moyennant des règles de sélection plus strictes pour les moments de transition

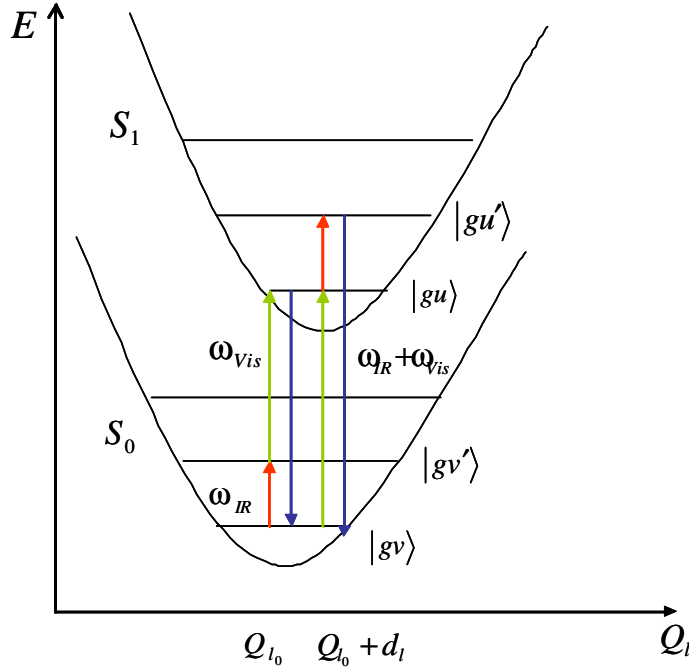


FIG. 4.1 – Modèle adiabatique de surface d'énergie potentielle des états électroniques fondamental S_0 et excité S_1 d'un système moléculaire en fonction des coordonnées normales Q . Les transitions résonnantes résultant de la génération de fréquence somme sont représentées.

dipolaire et polarisabilités Raman propre à chaque molécule.

Le maximum du phénomène de double résonance ne peut se produire que pour des longueurs d'onde visibles et infrarouges spécifiques. Nous allons nous intéresser au cas SFG IR-UV car le temps de vie des niveaux électroniques rend défavorable le cas UV-IR. Considérons l'équation (2.122) dans le cas doublement résonnant IR-UV (visible), nous ne gardons dans ce cas que les termes résonnants simultanément en infrarouge et en Raman qui donnent l'expression suivante pour la susceptibilité non linéaire d'ordre 2. En tenant compte de l'approximation de B-O, nous aurons

$$\begin{aligned}
 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_v \sum_{v'} \left\{ \sigma_{gv,gv}^i - \sigma_{gv',gv'}^i \right\} \\
 &\times \frac{\mu_{gv',gv}(\beta)}{[(\omega_{IR} - \omega_{gv',gv}) + i\Gamma_{gv',gv}]} \times \\
 &\sum_u \frac{\mu_{gv,eu}(\alpha)\mu_{eu,gv'}(\gamma)}{[(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eu,gv}) + i\Gamma_{eu,gv}]} \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

4.1 L'approximation de Condon

Considérons une transition d'un état vibrationnel de l'état électronique fondamental $\psi_{a,n} = \varphi_a(r, R)\chi_n(R)$ à un état vibrationnelle d'un état électronique excitée : $\psi_{b,m} = \varphi_b(r, R)\chi_m(R)$. Nous pouvons analyser les éléments de matrice de ce processus par l'écriture

de l'opérateur du moment dipolaire comme la somme d'une partie électronique et, d'une partie du noyau

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_{el} + \mu_{nuc} \\ &= \sum_i e r_i + \sum_j z_j R_j\end{aligned}\quad (4.2)$$

où r_i est la position de l'électron i , R_j et z_j sont la position et la charge du noyau j . Le moment dipolaire de transition s'écrit

$$\begin{aligned}\mu_{ba,mn} &= \langle \varphi_b(r, R) \chi_m(R) | \mu_{el} | \varphi_a(r, R) \chi_n(R) \rangle \\ &\quad + \langle \varphi_b(r, R) \chi_m(R) | \mu_{nuc} | \varphi_a(r, R) \chi_n(R) \rangle \\ &= e \int \chi_m^*(R) \chi_n(R) dR \int \varphi_b^*(r, R) \varphi_a(r, R) r dr \\ &\quad + z \int \chi_m^*(R) \chi_n(R) R dR \int \varphi_b^*(r, R) \varphi_a(r, R) dr\end{aligned}\quad (4.3)$$

L'intégrale $\int \varphi_b^*(r, R) \varphi_a(r, R) dr$ dans l'équation (4.3) est le produit scalaire $\langle \varphi_b | \varphi_a \rangle$, qui est nul pour des fonctions d'ondes électroniques orthogonales, nous aurons donc

$$\begin{aligned}\mu_{ba,mn} &= \langle \varphi_b(r, R) \chi_m(R) | \mu_{el} | \varphi_a(r, R) \chi_n(R) \rangle \\ &= e \int \chi_m^*(R) \chi_n(R) dR \int \varphi_b^*(r, R) \varphi_a(r, R) r dr\end{aligned}\quad (4.4)$$

Le double intégrale dans l'équation (4.4) ne peut pas être factoriser parce que les fonctions d'ondes électroniques dépendent des coordonnées nucléaires en plus des coordonnées électroniques. Nous pouvons donc écrire

$$\begin{aligned}\mu_{ba,mn} &= \langle \varphi_b(r, R) \chi_m(R) | \mu_{el} | \varphi_a(r, R) \chi_n(R) \rangle \\ &= \langle \chi_m(R) | \chi_n(R) \langle \varphi_b(r, R) | \mu_{el} | \varphi_a(r, R) \rangle \rangle \\ &= \langle \chi_m(R) | \chi_n(R) \mu_{ba}(R) \rangle\end{aligned}\quad (4.5)$$

avec $\mu_{ba}(R)$ le moment dipolaire due aux transitions électroniques, il est fonction de R . Si $\mu_{ba}(R)$ ne varie pas beaucoup dans l'intervalle de variation de R . Nous aurons donc

$$\mu_{ba,mn} = \langle \chi_m(R) | \chi_n(R) \rangle \mu_{ba}(R)\quad (4.6)$$

où $\mu_{ba}(R)$ représente une moyenne du dipôle de transition électronique sur les coordonnées nucléaires des états vibrationnels initial et final. Avec une bonne approximation, le dipôle de transition global $\mu_{ba,mn}$ dépend donc du produit de l'intégrale de recouvrement nucléaire $\langle \chi_m(R) | \chi_n(R) \rangle$ et du dipôle de transition électronique $\mu_{ba}(R)$ calculé en moyenne sur les coordonnées nucléaires. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Condon. L'expression $|\langle \chi_m(R) | \chi_n(R) \rangle|^2$ est appelée le facteur de Condon. Ce dernier représente en mécanique quantique l'expression classique : le noyau doit être dans la même place avant et après une

transition. Pour qu'une transition vibronique se produise, le facteur de Condon doit être différent de zéro [36]. Dans la plupart des cas, les fonctions d'ondes vibrationnelles diffèrent un peu dans l'état fondamental et l'état excité parce que les distributions électroniques dans la molécule sont différentes, cela nous donne $\langle \chi_m | \chi_n \rangle \neq 0$ pour $n \neq m$ et 1 pour $n = m$ ce dernier cas permet des transitions entre les différents niveaux de vibration.

4.2 La susceptibilité d'ordre deux du cas résonnant-résonnant

Dans l'équation (4.1), nous pouvons écrire $\mu_{gv,eu}(\alpha)$ comme

$$\mu_{gv,eu}(\alpha) = \langle \Theta_{gv} | \mu_{ge}(\alpha) | \Theta_{eu} \rangle \quad (4.7)$$

les fonctions Θ_{gv} et Θ_{eu} sont des fonctions d'ondes des modes vibrationnels normaux, que nous pouvons les écrire comme

$$\begin{aligned} \Theta_{gv}(Q) &= \prod_{i=1}^N \chi_{gv_i}(Q_i) \\ \Theta_{eu}(Q') &= \prod_{i=1}^N \chi_{eu_i}(Q'_i) \end{aligned} \quad (4.8)$$

où $\chi_{eu_i}(Q'_i)$ est la fonction d'onde du mode vibrationnel i de l'état électronique excité, elle est donnée par

$$\chi_{eu_i}(Q'_i) = N_{ui} H_{ui}(\sqrt{\omega'_i/\hbar} Q'_i) e^{-\omega'_i Q'^2_i/2\hbar} \quad (4.9)$$

$H_{ui}(\sqrt{\omega'_i/\hbar} Q'_i)$ est le polynôme d'Hermite. Nous pouvons appliquer l'approximation de Condon à l'équation (4.7), ce qui nous donne

$$\mu_{gv,eu}(\alpha) = \mu_{ge}(\alpha) \langle \Theta_{gv} | \Theta_{eu} \rangle = \mu_{ge}(\alpha) \prod_{i=1}^N \langle \chi_{gv_i} | \chi_{eu_i} \rangle \quad (4.10)$$

où $\mu_{ge}(\alpha)$, le moment dipolaire des transitions électroniques et $\langle \chi_{gv_i} | \chi_{eu_i} \rangle$ le facteur de Condon. Pour les transitions vibrationnelles, nous développons $\mu_{gv',gv}(\beta)$ au premier ordre en fonction des coordonnées normales Q_l (pour tous les modes IR actif), il vient

$$\mu_{gg}(\beta) = \mu_{gg}^0(\beta) + \sum_l \left(\frac{\partial \mu_{gg}(\beta)}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l + \dots$$

ce qui nous donne

$$\begin{aligned} \mu_{gv',gv}(\beta) &= \langle \Theta_{gv'} | \mu_{gg}(\beta) | \Theta_{gv} \rangle \\ &= \sum_l^{IR-actif} \left(\frac{\partial \mu_{gg}(\beta)}{\partial Q_l} \right)_0 \langle \Theta_{gv'} | Q_l | \Theta_{gv} \rangle \prod_{i \neq l}^N \delta_{gv',gv_i} \end{aligned} \quad (4.11)$$

substituons l'équation (4.10) et (4.11) dans (4.1) nous aurons

$$\begin{aligned}
 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &= \frac{1}{\hbar^2} \mu_{ge}(\alpha) \mu_{eg}(\gamma) \sum_v \sum_{v'} \left\{ \sigma_{gv,gv}^i - \sigma_{gv',gv'}^i \right\} \\
 &\quad \sum_{l \text{ IR-active}} \left(\frac{\partial \mu_{gg}(\beta)}{\partial Q_l} \right)_0 \langle \Theta_{gv'} | Q_l | \Theta_{gv} \rangle \\
 &\quad \times \frac{1}{[(\omega_{IR} - \omega_{gv',gv}) + i\Gamma_{gv',gv}]} \\
 &\quad \times \sum_u \frac{\langle \Theta_{gv} | \Theta_{eu} \rangle \langle \Theta_{eu} | \Theta_{gv'} \rangle}{[(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eu,gv}) + i\Gamma_{eu,gv}]} \quad (4.12)
 \end{aligned}$$

posons

$$A_l = \mu_{ge}(\alpha) \mu_{eg}(\gamma) \left(\frac{\partial \mu_{gg}(\beta)}{\partial Q_l} \right)_0$$

et

$$D_l(\omega_{IR}, \omega_{UV}, T) = \sum_v \sum_{v'} \sum_u \Delta\sigma_{gv,gv'} \frac{\langle \Theta_{gv'} | Q_l | \Theta_{gv} \rangle \langle \Theta_{gv} | \Theta_{eu} \rangle \langle \Theta_{eu} | \Theta_{gv'} \rangle}{(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eu,gv}) + i\Gamma_{eu,gv}}$$

il vient

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_l^{\text{IR-active}} \frac{A_l D_l(\omega_{IR}, \omega_{UV}, T)}{[(\omega_{IR} - \omega_l) + i\Gamma_{gv',gv}]} \quad (4.13)$$

Il est important d'évaluer $D_l(\omega_{IR}, \omega_{UV}, T)$ qui comprend deux surfaces d'énergie potentiel, à savoir la surface du potentiel de l'état électronique fondamental et celle de l'état électronique excitée. On admet que ces deux surfaces sont harmoniques c'est à dire qu'elles peuvent se déplacer sans distorsion ni rotation. Pour ce cas de déplacement $D_l(\omega_{IR}, \omega_{UV}, T)$ peut être exprimé comme (voir l'annexe B)

$$D_l(\omega_{IR}, \omega_{UV}, T) = \frac{1}{i} \int_0^\infty dt \exp[-t\{i(\omega_{eg} - \omega_{IR} - \omega_{UV}) + \Gamma_{eg}\}] G_l^{IR-UV}(t, T) \quad (4.14)$$

où

$$G_l^{IR-UV}(t, T) = g_l^{IR-UV}(t, T) \prod_{j \neq l}^N g_j^{IR-UV}(t, T)$$

$$g_l^{IR-UV}(t, T) = \frac{-d_l}{2} (1 - e^{-it\omega_l}) \exp[S_l \{(1 + 2n_l) - n_l e^{it\omega_l} - (1 + n_l) e^{-it\omega_l}\}] \quad (4.15)$$

et

$$g_j^{IR-UV}(t, T) = \exp[-S_j \{(1 + 2n_j) - n_j e^{it\omega_j} - (1 + n_j) e^{-it\omega_j}\}] \quad (4.16)$$

il faut noter que $S_l = \frac{\omega_l d_l}{2\hbar}$ est la constante de couplage (le facteur de Huang Rhys) et

$$n = \frac{1}{(e^{\hbar\omega/K_B T} - 1)}$$

4.2.1 Système à un seul mode de vibration

Pour une application simple de notre description moléculaire de la SFG doublement résonnante, nous examinons le cas d'un seul mode de vibration IR à T=0.

Utilisons la relation

$$\exp(S_l e^{-it\omega_l}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S_l^n e^{-itn\omega_l}}{n!}$$

et portons la dans l'équation (4.14) et (4.15) , avec ($n_l = n_j = 0$), pour T=0, on obtient

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -\frac{A_l d_l}{\hbar^2 2} e^{-S_l} \frac{A_l \widetilde{D}_l(\omega_{IR}, \omega_{UV})}{[(\omega_{IR} - \omega_l) + i\Gamma_{gl}]}$$

où

$$\widetilde{D}_l = \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{S_l^n}{n!} \left(\frac{1}{(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eg} - n\omega_l) + i\Gamma_{eg}} - \frac{1}{(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eg} - (n+1)\omega_l) + i\Gamma_{eg}} \right)}$$

4.2.2 Système multimode de vibration

Pour dévoiler l'effet de l'interférence des modes IR actifs, nous allons considérer un système à plusieurs modes de vibration actifs en IR et inactifs en IR de telle sorte à avoir un nombre total des modes égale à N. Dans ce cas, nous obtenons

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = - \sum_l^{IR-actif} \frac{A_l d_l}{\hbar^2 2} e^{-S} \frac{A_l \widetilde{D}_l(\omega_{IR}, \omega_{UV})}{[(\omega_{IR} - \omega_l) + i\Gamma_{gl}]}$$

où

$$S = \sum_{i=1}^N S_i$$

et

$$\widetilde{D}_l = \prod_{i=1}^N \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{S_l^n}{n_i!} \left[\frac{1}{(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eg} - n_l\omega_l + \sum_{i \neq l} n_i\omega_i) + i\Gamma_{eg}} - \frac{1}{(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eg} - (n_l+1)\omega_l - \sum_{i \neq l} n_i\omega_i) + i\Gamma_{eg}} \right]$$

4.3 Simulation numérique

Pour étudier quelques propriétés du spectre SFG doublement résonnante (IR-VIS), nous allons analyser un système à un mode de vibration IR. Dans ce cas, nous utilisons l'équation suivante à T=0

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -\frac{A_l d_l}{\hbar^2 2} e^{-S_l} \frac{A_l D_l(\omega_{IR}, \omega_{UV})}{[(\omega_{IR} - \omega_l) + i\Gamma_{gl}]} \quad (4.17)$$

avec

$$D_l = \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{S_l^n}{n!} \left(\frac{1}{(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eg} - n\omega_l) + i\Gamma_{eg}} - \frac{1}{(\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eg} - (n+1)\omega_l) + i\Gamma_{eg}} \right)}{1}$$

et

$$d_l = a_l \sqrt{\hbar/\omega_l}$$

où a_l est le facteur de Franck-Condon du couplage vibronique et ω_l la fréquence du $l^{ème}$ mode de vibration.

Les fréquences peuvent être transformées en nombre d'onde et nous utilisons les paramètres suivants pour représenter le spectre SFG

$$\omega_{eg} = 18500\text{cm}^{-1}, \Gamma_{eg} = 100\text{cm}^{-1}, \omega_l = 1654\text{cm}^{-1}, \Gamma_{gl} = \Gamma_{el} = 8\text{cm}^{-1} \quad (4.18)$$

La possibilité de modifier la longueur d'onde visible nous permet d'avoir des représentations en trois dimension, c'est-à-dire, on peut dessiner l'évolution de l'intensité SFG en fonction de la longueur d'onde infrarouge et du visible. Ceci est présenté sur la figure 4.2

La première information est la présence de trois pics de résonances pour un seul mode de vibration $\omega_l = 1654\text{cm}^{-1}$, c'est à-dire nous avons trois couplages vibroniques, avec la présence d'un pique à $\omega_{vis} = 540\text{cm}^{-1}$ qui décrit l'activité DR-SFG la plus intense, ce qui permet de suivre l'évolution des propriétés électroniques de la molécule dans la gamme énergétique du visible.

La deuxième information vient du fait que l'activité électronique est maximum autour de 540cm^{-1} , est quasi-nulle vers les grandes longueurs d'onde (basse énergie) mais augmente de façon non négligeable vers les petites longueurs d'ondes (hautes énergies).

Enfin la troisième information qui peut mettre en évidence un tel schéma de représentation en fonction de la longueur d'onde visible et infrarouge et l'ordre des phénomènes de couplages entre l'activité infrarouge et électronique. Ces derniers sont liés directement au facteur de couplage S (ou facteur Huang-Rhys).

Pour expliciter cette ordre, le spectre à trois dimensions du système modèle est calculé avec plusieurs valeurs du facteurs de Huang-Rhys à savoir $S=0.01, 0.1, 0.5$ et 1 . Les spectre obtenus sont représentés sur la figure 4.3.

La figure 4.3 montre que deux pics apparaissent dans les profils d'excitation pour le cas où les valeurs de S sont inférieure à 0.1, le même cas se reproduit dans le cas d'un couplage faible, le profil d'excitation de DR-SFG devient plus large que le spectre d'absorption. Elle montre aussi que lors que les valeurs de S sont supérieures à 0.2, le spectre SFG multiplie les pics vers les longueurs d'onde les plus courtes du visible. IL convient de noter aussi que dans le cas de $S=1$, seulement deux pics peuvent être observés au lieu de trois ou quatre pics, ceci est simplement dû au fait que pour $S=1$, l'intégrale de recouvrement de Franck Condon des transitions $v = 0$ à $u = 1$ et de $v = 0$ à $u = 0$ s'annulent.

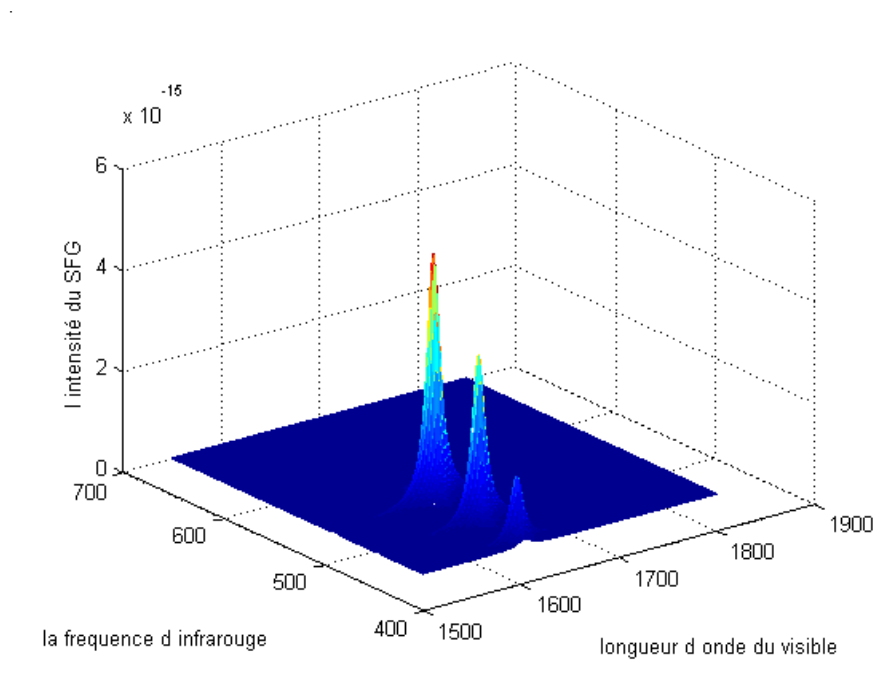


FIG. 4.2 – Le spectre de DR-SFG à trois dimensions

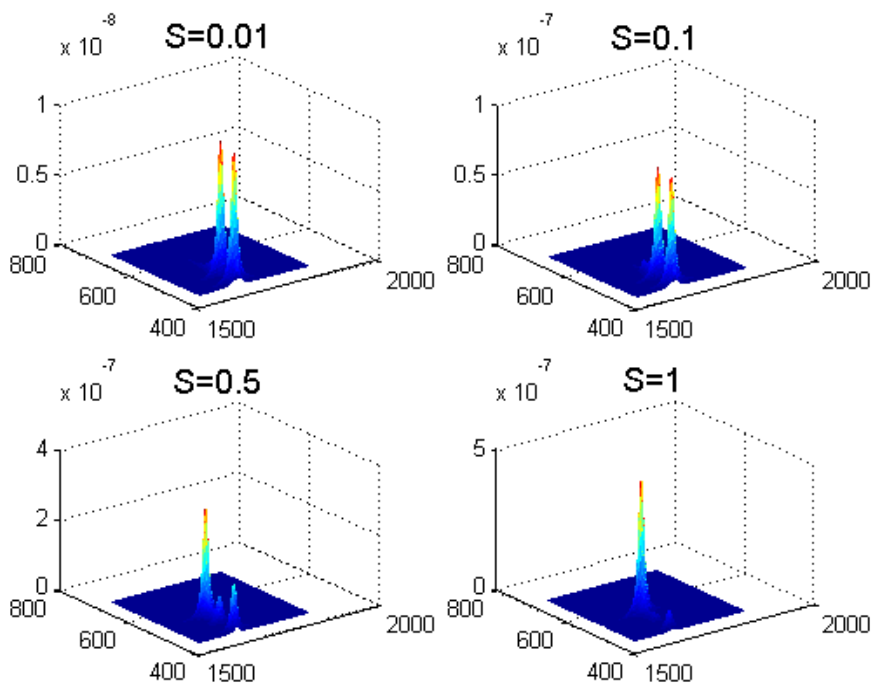


FIG. 4.3 – Variation du spectre DR-SFG en fonction du facteur du couplage S

Pour en savoir plus sur la DR-SFG, nous allons présenter et reproduire théoriquement les résultats d'une expérience qui a été réalisée par le groupe de Shen à l'université de Berkely, pour analyser le spectre du SFG doublement résonnant d'une monocouche homogène de Rhodamine 6G (Rhd6G) figure 4.4 adsorbé sur un substrat de silice fondue. La Rhodamine 6G a été choisi dans cette expérience parce que ces caractéristiques spectrales sont bien connus dans de nombreux études spectroscopiques, voir par exemple [8-9].

Dans cette expérience, les deux faisceaux accordables IR et visible sont générés par deux lasers Nd :YAG accordables avec une durée de pulse égale à 18 ps. Ils arrivent à la surface avec les angles d'incidences $\beta_{IR} = 40^\circ$ et $\beta_{UV} = 50^\circ$. Le faisceau SFG réfléchi est détecté après un filtrage spatiale. ω_{IR} est dans la gamme de résonance vibrationnelle du Rhodamine $1500 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ et ω_{VIS} est fixe, elle est choisie de telle sorte qu'elle couvre le pic d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$. Pour terminer il faut noter que pour cette expérience, nous avons utilisé les paramètres suivants, les fréquences de vibration $\omega_1 = 1514 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 1575 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 1616 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_4 = 1654 \text{ cm}^{-1}$, les constantes de déphasage vibrationnels $\Gamma_{g1} = \Gamma_{g2} = \Gamma_{g3} = 8 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{g4} = 10 \text{ cm}^{-1}$, la constante de déphasage électronique $\Gamma_{eg} = 100 \text{ cm}^{-1}$ les facteurs de Huang-Rhys $S_1 = 0.0018$, $S_2 = 0.01$, $S_3 = 0.00035$, $S_4 = 0.05$, la fréquence de transition qui correspond à la bande d'absorption $S_0 - S_1$ est $\omega_{eg} = 18500 \text{ cm}^{-1}$ (2.28 eV). La Figure 4.4 représente l'intensité du signal SFG calculée en fonction du nombre d'onde infrarouge pour différentes valeurs de longueur d'onde visible : $\lambda_{1vis} = 586 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{2vis} = 532 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{3vis} = 495 \text{ cm}^{-1}$.

Pour le spectre de la figure 4.4, on remarque que l'intensité du signal SFG augmente avec la longueur d'onde du visible. Chose qui est observée dans le spectre expérimental figure 4.6.

Dans chaque graphe apparait trois piques ; les valeurs des fréquences des piques 1573 , 1657 cm^{-1} sont attribuées aux modes des vibrations de la structure Xanthène de Rh6G et celle de 1614 cm^{-1} au groupe phenyl lié au Xanthène. Toutes ces valeurs donnent une variation prononcée à leurs piques avec la variation de ω_{vis} .

Le maximum de la susceptibilité $|\chi^{(2)}|^2$ au pic de résonance 1657 cm^{-1} est $\sim 5 \text{ ua } m^2/V$ comparé à $\sim 7 \text{ ua } m^2/V$ pour le mode vibrationnel d'élongation du groupe $C - H$, avec la même densité surfacique pour des mesures du SFG vibrationnelles.

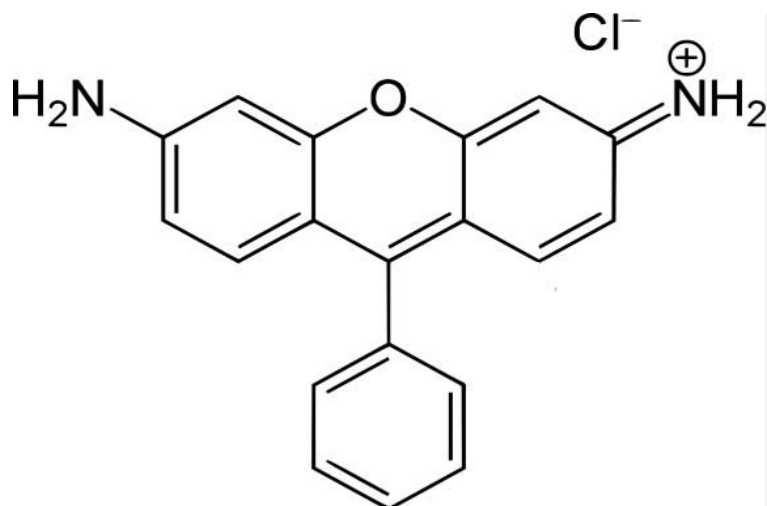


FIG. 4.4 – Squelette des Rhodamines

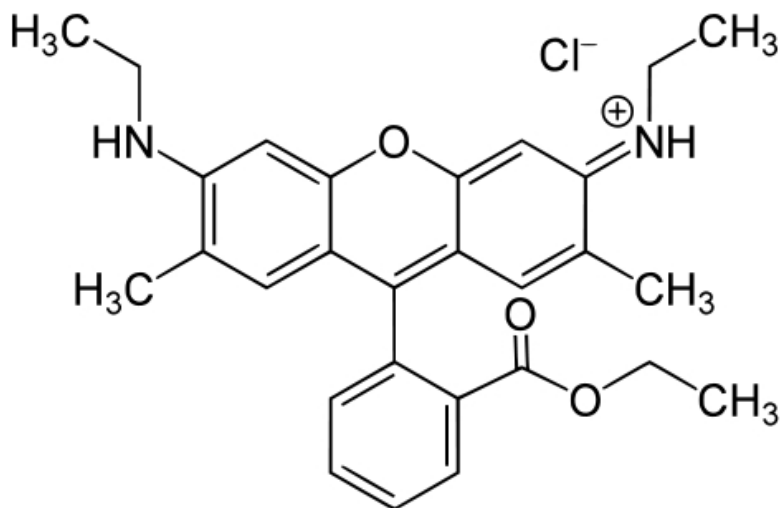


FIG. 4.5 – Rhodamine 6G

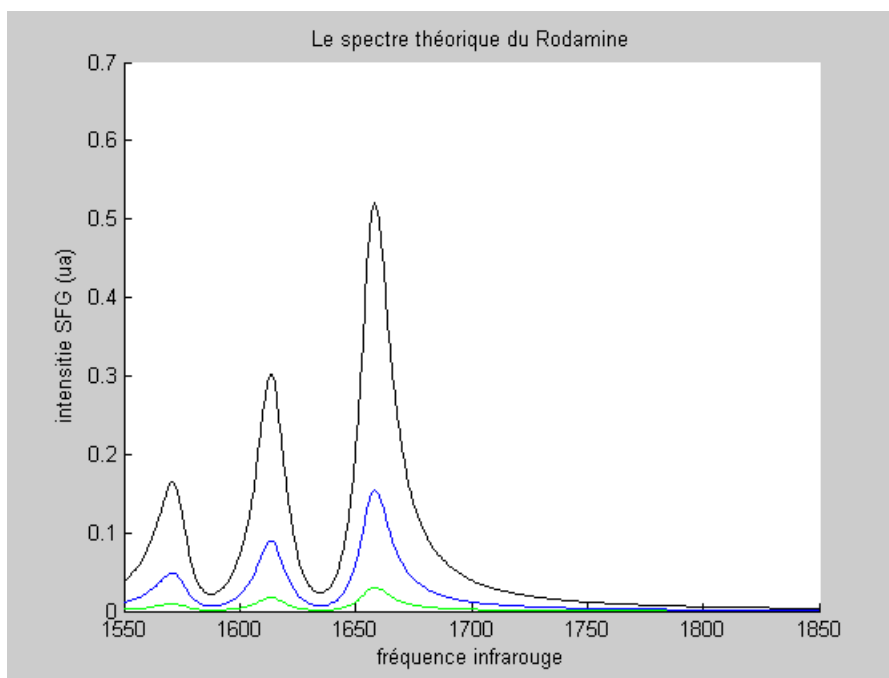


FIG. 4.6 – Le spectre théorique du Rhodamine, pour le vert $\lambda = 495nm$, le bleu $\lambda = 532nm$ et pour le maron $\lambda = 586nm$ [nos travaux]

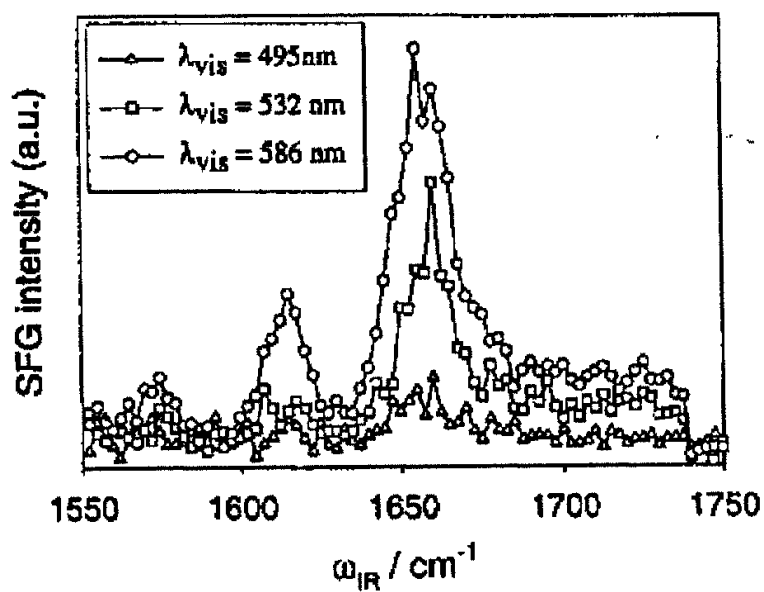


FIG. 4.7 – Résultat expérimental de l'intensité du signal SFG doublement résonnant de la molécule de Rhodamine 6G sur la surface de silice fondue [37]

Conclusion générale

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 simplement (SFG) et doublement résonnante ou à deux couleurs (DR-SFG). Cette spectroscopie s'est répandue petit à petit et commence à devenir une technique courante d'investigation in situ des interfaces, en particulier du couple adsorbat-surface. Grâce à cela, nous avons pu montrer la souplesse relative de cette technique par rapport aux spectroscopies électroniques classiques qui nécessitent de dispositif placé sous ultra-haut vide.

La première partie de notre travail a été consacrée à la description théorique des principes de base de l'optique non linéaire nécessaires à l'étude des interfaces entre deux milieux de nature différente. L'importance et l'intérêt des interfaces découlent de leurs propriétés structurales particulières. En effet, le calcul des différents champs générés à l'interface et la susceptibilité optique non linéaire du second ordre du système matériel. Ce dernier paramètre est considéré comme le facteur principal des activités optique non linéaire. Toutefois, il est démontré que cette susceptibilité optique disparaît dans les matériaux centrosymétriques ce qui signifie l'exclusion de quelques classes cristallines.

Dans un premier temps, nous avons utilisé une configuration mathématique pour décrire les mesures expérimentales de l'intensité du signal non linéaire de la génération de fréquence somme. Nous avons établi la susceptibilité du second ordre dans le cadre du formalisme de la matrice densité. Dans la suite de notre travail, nous avons présenté une description moléculaire de génération de fréquence somme doublement résonnante (DR-SFG) basée sur le formalisme de la matrice densité et sur l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. Dans cette étude, le modèle de surface d'énergie potentielle déplacée des états électroniques fondamental et excité du système est utilisé afin d'obtenir la forme du spectre (DR-SFG) à une température finie.

Par la suite, nous nous sommes ensuite intéressés à la spectroscopie SFG simplement résonnante, en montrant sa véritable force et sa spécificité pour la caractérisation des interfaces d'une part et la détermination d'orientation complète des molécules impliquées d'autre part. Ces résultats s'appuient sur de nombreux principes théoriques exposés dans les premiers chapitres et démontrent l'intérêt de spectroscopies non linéaires dans l'étude des interfaces. Une voie à explorer qui se dessine à nos yeux suite à notre travail de recherche se trouve notamment vers la généralisation de l'emploi de la combinaison des spectroscopies d'absorption infrarouge et de la génération de fréquence somme pour la détermination du spectre Raman de molécules adsorbées sur des surfaces. Cette alternative à la diffusion Raman exaltée de surface (SERS) en contournant les difficultés et inconvénients posés par la rugosité de la surface analysée devrait ainsi pouvoir fournir de nombreux éclaircissements sur les processus de diffusion Raman aux surfaces.

Fort de ses résultats, 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 son attention, c'est la réalisation de la spectroscopie SFG doublement résonnante. Dans cette spectroscopie, non seulement le faisceau infrarouge est accordé sur une résonance vibrationnelle de l'adsorbat, 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 électrons et modes de vibration sur les surfaces ou au niveau des interfaces en mesurant le rendement du processus SFG provoqué par la vibration en fonction des excitations électroniques induites par le rayonnement visible. Comme application, nous avons reproduit les résultats des spectres observés de (DR-SFG) à partir des mesures expérimentales effectuées sur la molécule de rhodamine 6G adsorbée sur la silice fondue. Cette technique nous a permis de dévoiler les phénomènes d'interférence entre les modes de vibration infrarouges actifs qui apparaissent dans les spectres (DR-SFG).

Enfin, pour terminer, rappelons que nous avons montré que la SFG à deux couleurs pouvait nous donner une cartographie vibronique des interfaces. En sondant de façon plus systématique la gamme spectrale visible (de façon analogue à celle de l'infrarouge), ce nouveau type de représentation pourrait se généraliser pour caractériser tous types d'interface.

Une perspective encore plus intéressante est également envisageable : celle d'une cartographie spatiale des interfaces par la spectroscopie SFG à deux couleurs pour avoir une image de la surface. Nous varions la structure des films adsorbés sur un substrat quelconque en récoltant l'intensité SFG en différents points à l'aide d'une caméra sensible à la lumière visible des photons SFG générés. Nous entrerions alors dans un nouveau domaine, celui de la microscopie SFG. Ce dernier point, tout comme les précédents nous permet de conclure que la spectroscopie SFG à deux couleurs est un outil fantastique qui mérite de plus amples développements et devrait s'imposer comme outil majeur de caractérisation en optique des surfaces.

Annexe A

Expressions de la susceptibilité d'un système à trois niveaux

Les expressions de $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_2$ et $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_3$ sont données par :

$$\begin{aligned}
 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_2 = & \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \sum_g \sum_k \sum_m \Delta\sigma(gg, mm) \\
 & \left\{ \mu_{gk}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{mg}(\beta)\mu_{km}(\gamma))}{(i(\omega_{mg} - \omega_1) + \Gamma'_{mg})(i(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right. \right. \\
 & + \left. \frac{(\mu_{mg}(\gamma)\mu_{km}(\beta))}{(i(\omega_{mg} - \omega_2) + \Gamma''_{mg})(i(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right] \\
 & + \mu_{gk}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{mg}(\beta)\mu_{km}(\gamma))}{(i(\omega_{mg} + \omega_1) + \Gamma'_{mg})(i(\omega_{kg} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right. \\
 & + \left. \frac{(\mu_{mg}(\gamma)\mu_{km}(\beta))}{(i(\omega_{mg} - \omega_2) + \Gamma''_{mg})(i(\omega_{kg} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right]^* \\
 & - \mu_{km}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{gk}(\beta)\mu_{mg}(\gamma))}{(i(\omega_{gk} - \omega_1) + \Gamma'_{kg})(i(\omega_{mk} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{mk})} \right. \\
 & \left. \frac{(\mu_{gk}(\beta)\mu_{mg}(\gamma))}{(i(\omega_{gk} - \omega_2) + \Gamma''_{kg})(i(\omega_{mk} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{mk})} \right] \\
 & - \mu_{mk}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{gk}(\beta)\mu_{mg}(\gamma))}{(i(\omega_{gk} + \omega_1) + \Gamma'_{kg})(i(\omega_{mk} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{mk})} \right. \\
 & \left. \left. \frac{(\mu_{gm}(\beta)\mu_{kg}(\gamma))}{(i(\omega_{gk} + \omega_2) + \Gamma''_{kg})(i(\omega_{mk} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{mk})} \right]^* \right\} \quad (A.1)
 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_3 &= \left(-\frac{1}{\hbar^2}\right) \sum_g \sum_k \sum_m \Delta\sigma(kk, mm) \\
&\left\{ \mu_{kg}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{mk}(\beta)\mu_{gm}(\gamma))}{(i(\omega_{mk} - \omega_1) + \Gamma'_{mk})(i(\omega_{gk} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right. \right. \\
&+ \left. \frac{(\mu_{mk}(\gamma)\mu_{gm}(\beta))}{(i(\omega_{mk} - \omega_2) + \Gamma''_{mk})(i(\omega_{gk} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right] \\
&+ \mu_{gk}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{mk}(\beta)\mu_{gm}(\gamma))}{(i(\omega_{mk} + \omega_1) + \Gamma'_{mk})(i(\omega_{gk} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right. \\
&+ \left. \frac{(\mu_{mk}(\gamma)\mu_{gm}(\beta))}{(i(\omega_{mk} - \omega_2) + \Gamma''_{mk})(i(\omega_{gk} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{kg})} \right]^* \\
&- \mu_{mg}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{km}(\beta)\mu_{gk}(\gamma))}{(i(\omega_{km} - \omega_1) + \Gamma'_{mk})(i(\omega_{gm} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{mg})} \right. \\
&+ \left. \frac{(\mu_{km}(\beta)\mu_{gk}(\gamma))}{(i(\omega_{km} - \omega_2) + \Gamma''_{mk})(i(\omega_{gm} - \omega_1 - \omega_2) + \Gamma'_{mg})} \right] \\
&- \mu_{gm}(\alpha) \left[\frac{(\mu_{km}(\beta)\mu_{gk}(\gamma))}{(i(\omega_{km} + \omega_1) + \Gamma'_{mk})(i(\omega_{gm} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{mg})} \right. \\
&\left. \left. \frac{(\mu_{gm}(\beta)\mu_{kg}(\gamma))}{(i(\omega_{km} + \omega_2) + \Gamma''_{mk})(i(\omega_{gm} + \omega_1 + \omega_2) + \Gamma'_{mg})} \right]^* \right\} \quad (\text{A.2})
\end{aligned}$$

Annexe B

Détails de dérivation de l'équation (4.13)

Nous rappelons que $\sigma_{gv,gv}$ peut être écrite sous la forme :

$$\sigma_{gv,gv}(T) = \sigma_{gv_l}(T) \prod_{j \neq l}^N \sigma_{gv_j}(T)$$

où par exemple

$$\sigma_{gv_j}(T) = \frac{e^{-(v_l + \frac{1}{2})\hbar\omega/K_B T}}{\sum_{v_l}^{\infty} e^{-(v_l + \frac{1}{2})\hbar\omega/K_B T}}$$

ce qui donne

$$\sigma_{gv,gv}(T) - \sigma_{gv',gv'}(T) = \sigma_{gv_l}(T) \left(\prod_{j \neq l}^N \sigma_{gv_j}(T) \right) [1 - e^{-(v'_l - v_l)\hbar\omega_l/K_B T} \left(\prod_{j \neq l}^N e^{-(v'_j - v_j)\hbar\omega_j/K_B T} \right)] \quad (\text{B.1})$$

A partir de l'équation (4.13) nous avons

$$\begin{aligned}
\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_{IR} + \omega_{UV}) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_l A_l \sum_{v_l} \sum_{u'_l} \sum_u \left(\prod_{j \neq l}^N \sum_{v_j} \sum_{v'_j} \sum_{u_j} \right) \times \\
&\left[1 - e^{-(v'_l - v_l)\hbar\omega_l/K_B T} \left(\prod_{j \neq l}^N e^{-(v'_j - v_j)\hbar\omega_j/K_B T} \right) \right] \times \\
&\frac{\sigma_{gv_f}(T) \langle \chi_{gv'} | Q_l | \chi_{gv} \rangle \langle \chi_{gv_l} | \chi_{eu} \rangle \langle \chi_{eu_l} | \chi_{gv'} \rangle}{\left[\omega_{IR} - (v'_l - v_l) - \sum_{j \neq l}^N (v'_j - v_j) + i\Gamma_{gv'_1..v'_l..v'_N gv_1..v_l..v_N} \right]} \times \\
&\frac{\left(\prod_{j \neq l}^N \sigma_{gv_j}(T) \langle \chi_{gv_j} | \chi_{ku_j} \rangle \langle \chi_{ku_j} | \chi_{gv'} \rangle \delta_{gv'_j gv_j} \right)}{\left[\omega_{IR} + \omega_{UV} - \omega_{eg} - (u_l - v_l)\omega_l - \sum_{j \neq l}^N (u_j - v_j) + i\Gamma_{eu_1..u_l..u_N gv_1..v_l..v_g} \right]}
\end{aligned} \tag{B.2}$$

Pour simplifier, nous supposons que le nombre quantique vibrationnel ne dépend pas de la constante du déphasage à savoir, $\Gamma_{gv_{l+1}, gv_l} \approx \Gamma_{gl}$ et $\Gamma_{eu_1..u_l..u_N gv_1..v_l..v_g} \approx \Gamma_{eg}$. Dans ce cas utilisons la formule

$$\frac{1}{x} = \int_0^{\infty} dt e^{-tx}$$

nous trouvons

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_{IR} + \omega_{UV}) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_l^{IR\text{-active}} \frac{A_l}{(\omega_{IR} - \omega_l) + i\Gamma_{gl}} D_l(\omega_{IR}, \omega_{UV}, T) \tag{B.3}$$

avec

$$D_l(\omega_{IR}, \omega_{UV}, T) = \frac{1}{i} \int dt \exp(-t\{i(\omega_{eg} - \omega_{IR} - \omega_{UV}) + \Gamma_{eg}\}) G^{IR-UV}(t, T) \tag{B.4a}$$

$$G_l^{IR-UV}(t, T) = g_l^{IR-UV}(t, T) \prod_{j \neq l}^N g_j^{IR-UV}(t, T) \tag{B.4b}$$

$$\begin{aligned}
g_l^{IR-UV}(t, T) &= (1 - e^{-\hbar\omega_l/K_B T}) \times \\
&\sum_{u_l} \sum_{v_l} \sigma_{gv_l}(T) \langle \chi_{gv_l} | \chi_{eu_l} \rangle \langle \chi_{eu_l} | \chi_{gv_{l+1}} \rangle \times \\
&\exp(-t(i\omega_l\{(u_l + 1/2) - (v_l + 1/2)\}))
\end{aligned} \tag{B.4c}$$

et

$$g_j^{IR-UV}(t, T) = \sum_{v_i} \sum_{u_i} \sigma_{gv_i}(T) |\langle \chi_{gv_i} | \chi_{eu_i} \rangle|^2 \exp(-t(i\omega_l\{(u_l + 1/2) - (v_l + 1/2)\})) \quad (\text{B.4d})$$

nous pouvons voir que (B.4d) est une fonction bien connue. En injectant les expressions des fonctions d'onde qui sont fonction de polynôme d'Hermite l'équation (B.4b) peut être réécrite comme

$$\begin{aligned} g_l^{IR-UV}(t, T) &= (1 - e^{-\hbar\omega_l/K_B T}) \sum_{v_l} \sigma_{gv_l}(T) e^{i\omega_l(v_l + \frac{1}{2})} \frac{\sqrt{\omega_l/(\hbar\pi)}}{2^{v_l+1}v_l!} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \\ & dQ_l d\bar{Q}_l \times H_{gv_l}(\sqrt{\omega_l/\hbar}Q_l) H_{gv_{l+1}}(\sqrt{\omega_l/\hbar}\bar{Q}_l) \times e^{-(\omega_l/2\hbar)(Q_l^2 + \bar{Q}_l^2)} \times \\ & \sum_{u_l} \frac{e^{-i\omega_l(v_l + \frac{1}{2})}}{\sqrt{\pi}2^{u_l}u_l!} H_{eu_l}(\sqrt{\omega_l/\hbar}Q'_l) H_{eu_l}(\sqrt{\omega_l/\hbar}\bar{Q}'_l) e^{-(\omega_l/2\hbar)(Q_l'^2 + \bar{Q}_l'^2)} \quad (\text{B.5}) \end{aligned}$$

l'application de la règle de somme de Slater donne

$$\begin{aligned} g_l^{IR-UV}(t, T) &= (1 - e^{-\hbar\omega_l/K_B T}) \sum_{v_l} \sigma_{gv_l}(T) e^{i\omega_l(v_l + \frac{1}{2})} \frac{\sqrt{\omega_l/(\hbar\pi)}}{2^{v_l+1}v_l!} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \\ & dQ_l d\bar{Q}_l \times H_{gv_l}(\sqrt{\omega_l/\hbar}Q_l) H_{gv_{l+1}}(\sqrt{\omega_l/\hbar}\bar{Q}_l) \times e^{-(\omega_l/2\hbar)(Q_l^2 + \bar{Q}_l^2)} \times \\ & \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sinh \mu_l} \exp\left[-\frac{\omega_l}{4\hbar} \left\{ (Q'_l + \bar{Q}'_l)^2 \tanh \frac{\mu_l}{2} + (Q'_l - \bar{Q}'_l)^2 \coth \frac{\mu_l}{2} \right\}\right] \quad (\text{B.6}) \end{aligned}$$

avec $\mu_l = i\omega_l$. Utilisons l'intégrale complexe du polynôme d'Hermite

$$H_n(x) = (-1)^n \frac{n!}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{n+1}} e^{-z^2 - 2xz}$$

nous aurons

$$\begin{aligned} g_l^{IR-UV}(t, T) &= (1 - e^{-\hbar\omega_l/K_B T}) \sum_{v_l} \sigma_{gv_l}(T) e^{i\omega_l(v_l + \frac{1}{2})} \frac{\sqrt{\omega_l/(\hbar\pi)}}{2^{v_l+1}v_l!} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \\ & dQ_l d\bar{Q}_l \times (-1) \frac{v_l!}{2\pi i} \frac{(v_l + 1)}{2\pi i} \oint dz_1 \times \\ & \oint dz_2 \frac{e^{-z_1 - 2z_1 \sqrt{\omega_l/(\hbar\pi)}Q_l} e^{-z_2^2 - 2z_2 \sqrt{\omega_l/(\hbar\pi)}\bar{Q}_l}}{Z_1^{v_l+1} Z_2^{v_l+2}} \times \\ & \exp\left[-\frac{\omega_l}{4\hbar} \left\{ (Q_l + \bar{Q}_l)^2 + (Q_l - \bar{Q}_l)^2 \right\}\right] \times \\ & \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sinh \mu_l} \exp\left[-\frac{\omega_l}{4\hbar} \left\{ (Q_l + \bar{Q}_l)^2 \tanh \frac{\mu_l}{2} + (Q_l - \bar{Q}_l)^2 \coth \frac{\mu_l}{2} \right\}\right] \quad (\text{B.7}) \end{aligned}$$

où $Q'_l = Q_l + d$. Remarquer que $\sigma_{gv_l}(T) = (2 \sinh(\hbar\omega_f/K_B T) - e^{-(v_l+1/2)\hbar\omega_l/k_B T})$ et posons $x = Q_l + \bar{Q}_l$ et $y = Q_l - \bar{Q}_l$ dans l'équation (B.7), nous aurons

$$\begin{aligned}
g_l^{IR-UV}(t, T) &= (1 - e^{-\hbar\omega_l/K_B T}) \sum_{\nu_l} \sigma_{g\nu_l}(T) e^{i\omega_l(\nu_l + \frac{1}{2})} \frac{\sqrt{\omega_l/(\hbar\pi)}}{2^{\nu_l+1}\nu_l!} \frac{1}{\sqrt{2 \sinh \mu_1}} \times \\
&\frac{(-1)}{2\pi i} \frac{(\nu_l + 1)}{2\pi i} \oint dz_1 \oint dz_2 \frac{e^{-Z_1^2}}{Z_1^{\nu_l+1}} \frac{e^{-Z_2^2}}{Z_2^{\nu_l+2}} \exp\left[\frac{\omega_l d}{\hbar} \tanh \frac{\mu_l}{2}\right] \times \\
&\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left[-\frac{\omega_l}{4\hbar} (1 + \tanh \frac{\mu_l}{2}) x^2 - \frac{\omega_l}{4\hbar} (\tanh \frac{\mu_l}{2}) 4d_l x - \sqrt{\omega_l/\hbar} \times \right. \\
&\left. (Z_{1+} Z_2) x\right] \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp\left[-\frac{\omega_l}{4\hbar} (1 + \coth \frac{\mu_l}{2}) y^2 - \sqrt{\omega_l/\hbar} (Z_1 - Z_2) y\right] \quad (\text{B.8})
\end{aligned}$$

l'intégration de l'équation (B8) sur x et y et sur la variable complexe z donne

$$\begin{aligned}
g_l^{IR-UV}(t, T) &= \frac{(1 - e^{-\hbar\omega_l/K_B T})}{2\sqrt{\omega_l/\hbar}} (2 \sinh \frac{\hbar\omega_l/k_B T}{2}) e^{-\hbar\omega_l/k_B T} \times \\
&\sum_{\nu_l} \left[\frac{e^{-\hbar\omega_l/k_B T} e^{\mu_l}}{2} \right] \exp[-S_l(1 - e^{-\mu_l})] \frac{(-1)}{2\pi i} \oint dz_1 \frac{1}{Z^{\nu_l+1}} \times \\
&\exp(\sqrt{\omega_l/\hbar} d_l (1 - e^{-\mu_l}) Z_1) \{2e^{-\mu_l} Z_1 + \sqrt{\omega_l/\hbar} d_l (1 - e^{-\mu_l})\}^{\nu_l+1} \quad (\text{B.9})
\end{aligned}$$

utilisons la relation $\sum_{n=0}^{\infty} A^n = 1/(1 - A)$ et appliquons théorème de l'intégral de Cauchy pour intégrer l'équation (B.9)

$$g_l^{IR-UV}(t, T) = -\frac{d_l}{2} (1 - e^{-i\omega_l}) \exp(S_l \{1 + 2n_l\} - n_l e^{i\omega_l} - (1 + n_l) e^{-i\omega_l}) \quad (\text{B.10})$$

avec

$$n_l = 1/(e^{\hbar\omega/K_B T} - 1)$$

Bibliographie

- [1] Y.R. Shen, "The principles of Nonlinear Optics", John Wiley & sons publications. 1984.
- [2] Robert .W. Boyd "Nonlinear Optics". Therd edition. Acadimi.press, 2008.
- [3] Mukamel S. Principles of nonlinear optical spectroscopy (OSOIS 6, Oxford, 1995)
- [4] Lin, S. H.; Hayashi, M.; Lin, C. H.; Yu, J.; Villayes, A. A.; Wu, G. Y. C. Mol. Phys. 1995, 84, 453.
- [5] Lin, S. H.; Villayes, A. A. Phys. ReV. A 1994, 50, 5134.
- [6] S.H. Lin and A.A. Villaeys, Theoretical description of steady-state sum-frequency generation in molecular adsorbates, Phys. Rev. A 50 (1994) 5134.
- [7] Lin, S. H.; Hayashi, M.; Islampour, R.; Yu, J.; Yang, D. Y.; Wu, G. Y. C. Physica B 1996, 222, 191.
- [8] "Detection of molecular monolayers by optical second-harmonic generation", C.K. Chen, T.F. Heinz, D. Ricard, and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. 46, 1010-1012 (1981)
- [9] Heinz, T. F.; Chen, C. K.; Ricard, D.; Shen, Y. R. Phys. Rev. Lett. 1982, 48, 478.
- [10] P. Ye and Y. R. Shen, Phys. Rev. B 28, 4288 (1983).
- [11] Hunt, J. H.; Guyot-Sionnest, P.; Shen, Y. R. Chem. Phys. Lett. 1987, 133, 189.
- [12] Y.R. Shen, Surface properties probed by second and sum-frequency generation, Nature 337 (1989) 519
- [13] Huang, J. Y.; Shen, Y. R. Phys. Rev. A 1994, 49, 3973.
- [14] 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)
- [15] X. Zhuang, P. B. Miranda, D. Kim, and Y. R. Shen, Phys. Rev. B 59, 12632 (1999)
- [16] N. Bloembergen and P.S. Pershan, Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media, Phys. Rev. 128 (1962) 606.
- [17] B. Busson and A. Tadjeddine. Chiral specificity of Doubly Resonant Sum-Frequency Generation in an anisotropic thin film
Journal of Physical Chemistry C 112, 11813 (2008)
- [18] B. Dick, A. Gierulski, G. Marowsky, G.A. Reider : Appl. Phys. B 38, 107 (1985)
- [19] Xing Wei, thèse intitulée : " Sum-Frequency Spectroscopic Studies .I. Surface Melting of Ice. II. Surface Alignment of Polymers" université de California, Berkeley

- [20] Y.Caudano, thèse intitulée : "contribution à l'étude d'interface par spectroscopie vibrationnelles linéaire et non linéaire. Synthèse théorique et analyse expérimental des interfaces et défauts ponctuels hydrogène du silicium ainsi que des couplages electron-phonon à l'interface K/C₆₀/Ag" université NOTRE-DAME DE LA PAIX NAMUR 2000.
- [21] Heinz, T.F., thèse intitulée : " Nonlinear Optics of Surfaces and Interfaces" Université de California, Berkley, 1982.
- [22] Decius, Wilson et Cross "Molecular Vibrations" chez Dover Publications (1980).
- [23] F. Sanchez. Optique non linéaire. Ellipses Eds., 1999
- [24] Champagne, B. ; Fischer, P. ; Buckinphem, A. D. Chem. Phys. Lett. 2000, 331, 83.
- [25] Hayashi, M. ; Lin, S. H. ; Raschke, M. B. ; Shen, Y. R. ; J. Phys. Chem. A 2002, 106, 2271.
- [26] A. Benotsmane, Thèse de Doctorat, Département de Physique, Université de Louis Pasteur Strasbourg, France, 1990.
- [27] Hunt, J. H. ; Guyot-Sionnest, P. ; Shen, Y. R. Chem. Phys. Lett. 1987, 133, 189
- [28] Akamatsu, N. ; Domen, K. ; Hirose, C. ; Onishi, T. ; Shimiza, H. ; Masutani, K. Chem. Phys. Lett. 1991, 181, 175.
- [29] Akamatsu, N. ; Domen, K. ; Hirose, C. J. Phys. Chem. 1993, 97, 10070.
- [30] Owrutsky, J. C. ; Culver, J. P. ; Li, M. ; Kim, Y. R. ; Sarisky, M. J. ; Yaganeh, M. S. ; Yodh, A. H. ; Hochstrasser, R. M. J. Chem. Phys. 1992, 97, 4421
- [31] Fujimura, Y. ; Lin, S. H. J. Chem. Phys. 1979 70, 247. Fujimura, Y ; Lin, S. H. J. Chem. Phys. 1979, 71, 373.
- [32] Yan, Y. J. ; Mukamel, S. J. Chem. Phys. 1986, 85, 5908.
- [33] Condon, E. O. ReV. Mod. Phys. 1937, 9, 432.
- [34] Hildebrandt, P. ; Stockburger, M. J. Phys. Chem. 1984, 88, 5935.
- [35] Parson W. W. Modern Optical Spectroscopy With Examples From Biophysics And Biochemistry (Springer, 2007).
- [36] Demtroeder. W. Laser spectroscopy. (3^{ed} ED. Springer. 2003).
- [37] A Molecular Theory for Doubly Resonant IR-UV-vis Sum-Frequency Generation. M. Hayashi. S. H. Lin. M. B. Raschke and Y. R. Shen. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 2271-2282.
- [38] Takayanagi, M. Hamaguchi, H. Tasumi, M. Chem. Phys. Lett. 1986, 128, 555.