N°d'ordre NNT : 2016LYSE1283

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

École Doctorale N° 52
(École Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon)

Spécialité de doctorat : **Physique**

Soutenue publiquement le 01/12/2016, par :
Aurélie BRUYERE

Génération de second harmonique sur des films moléculaires chiraux

---

Devant le jury composé de :

FIORINI-DEBUISSCHERT, Céline, Chercheur CEA, CEA Saclay	Rapporteur
RODRIGUEZ, Vincent, Professeur des Universités, Université Bordeaux 1	Rapporteur
MARTIN-GASSIN, Gaëlle, Maître de Conférences, Université Montpellier II	Examinatrice
CHAMPAGNE, Benoît, Professeur des Universités, Université de Namur	Examinateur
GUY, Stephan, Professeur des Universités, Université Lyon 1	Examinateur
BENICHOU, Emmanuel, Professeur des Universités, Université Lyon 1	Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G.RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Fouilla[1] mon belet[2] ! C'est déjà la fin de trois belles années. J'aimerais remercier par ces quelques lignes toutes les personnes ayant contribué à cette belle aventure scientifique et humaine.

Je commencerais par remercier Manu pour être un super directeur de thèse, pour ses conseils précieux et pour sa disponibilité incroyable. Il est l'Homme qui murmurait à l'oreille des manips quand celles-ci faisaient des siennes. Je te remercie également pour ta grande gentillesse et ta bonne humeur. Merci à Pierre-François, chef d'équipe passionné, pour avoir accueilli une Stéphanoise dans son équipe et pour sa gentillesse. Je remercie également Oriane pour sa relecture très attentive (au point-virgule près) et surtout pour sa gentillesse et son soutien. Merci à Cédric pour son aide précieuse notamment dans la dernière ligne droite quand Word décide faire des siennes. Je tenais également à remercier l'ensemble de l'équipe ONLI, Isabelle, Guillaume R, Estelle, Christian pour leur gentillesse et pour leur accueil.

Ces trois années n'auraient jamais été si inoubliables sans l'excellente ambiance au centre NanOpTec grâce notamment à un super groupe de doctorants. Mes premiers remerciements vont à Anthony, compagnon (parfois de galère) tout au long de cette aventure. Toujours partant pour une blague de grande qualité et pour inventer des jeux très recherchés. Je remercie aussi notre bébé thésard Lucile. Ça a été un plaisir de partager quelques coups de pédales avant de discuter des heures sur les quais. Merci à Emeric pour ces discussions scientifiques et sur la vie en général. Merci à Naïma de nous avoir supportés et pour son sourire au quotidien. Je remercie également tous les stagiaires et en particulier mon petit poulain Émilie, Jérémy, Guillaume et Youcef. Merci également à Christophe Moulin pour ces apparitions furtives dans l'open space mais toujours très drôles.

Même si j'ai bataillé[3] pour instaurer le Gaga[4] dans l'équipe, à présent on ne me regarde plus les yeux écarquillés quand je dis : « Beauseigne[5], le matru[6] s'est tombé[7] alors qu'il était à cacasson[8] pour ramasser des barabants[9]. Il a débaroulé[10] toute la pente et s'est émaselé[11]. Il est maintenant berchu[12]. »

[1] Fouilla : interjection caractéristique du parler stéphanois
[2] Un belet : un agneau, souvent employé pour exprimer de la tendresse
[3] Batailler : avoir du mal à faire quelque chose
[4] Gaga : le parler stéphanois
[5] Beauseigne : le pauvre (apitoiement sur une personne)
[6] Le matru : l'enfant
[7] Se tomber : tomber
[8] À cacasson : à croupis
[9] Baraban : pissenlit
[10] Débarouler : dégringoler ou tomber en roulant
[11] S'émaseler : se blesser, se faire mal
[12] Berchu : édenté, notamment pour les enfants qui perdent une dent de lait

Si je pars avec tant de regret de ce laboratoire et de cette équipe, c'est parce que cette aventure m'a permis de réaliser de superbes rencontres professionnelles et amicales.

Je souhaiterais également remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, Xavier Toledo-Fuentes, Francesca Cecchet ainsi que les membres de l'ANR Dynachir, en particulier Amina Bensalah-Ledoux, Laure Guy et Stéphan Guy. Je remercie tous les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour leurs remarques très constructives.

Je remercie également tous mes collègues et amis pour rendre ma vie si agréable. Je pense notamment aux Stéphanois expatriés à Lyon pour tous les repas et soirées en semaine, mais aussi les amis que je retrouve en terre verte les weekends.

Pour terminer, je tiens à remercier ma famille et mes proches qui remplissent ma vie de bonheur. Merci à mes parents, mon frère et ma sœur pour leur soutien, leur amour et tant d'autres choses qui font que j'ai une famille si extraordinaire. Merci aux Auvergnon et à Martine, vous faites aussi partie de la famille. Merci à mes beaux-parents pour leur gentillesse. Un dernier mot pour remercie Jérôme pour sa patience, sa compréhension et son soutien sans faille.

Merci à tous !



Dessinée par Jean Noël.

Sommaire

Sommaire 11

Introduction 15

Chapitre I: Fabrication et propriétés optiques linéaires de films moléculaires chiraux 19

A. Introduction 19

B. Activité optique de molécules chirales 19

1. Définition de la chiralité 19

2. Phénomènes chiroptiques linéaires 21

3. Terminologie 24

4. Mesures expérimentales de l'activité optique 28

C. Systèmes moléculaires chiraux 30

1. Molécules de la famille des binaphthyls 30

2. Molécules de la famille des hélicènes 32

D. Film à l'interface air/eau : monocouche de Langmuir 34

1. Historique 34

2. Principe de la cuve de Langmuir 35

E. Films minces sur substrats solides 40

1. Transfert de monocouches de Langmuir sur substrat solide 40

2. Technique de dépôt par ablation laser 43

F. Bibliographie 47

Chapitre II: Introduction à l'optique non linéaire 51

A. Introduction 51

B. Processus non linéaires du second ordre 52

1. Polarisation du second ordre 52

2. Propriétés du tenseur de susceptibilité 53

C. Description des outils expérimentaux. 58

1. Source laser et système de détection 58

2. Montage expérimental en réflexion 59

3. Montage en transmission : franges de Maker 61

D. Étude de la chiralité par optique non linéaire 63

E. Bibliographie 65

Chapitre III: Modélisation de la réponse SHG d'un film moléculaire chiral 69

A. Introduction 69

B. Modèle de la feuille de polarisation 69

1. Historique et principe 69

2. Propriétés des champs électriques 71

C. Calcul de l'intensité SHG collectée en réflexion 74

1. Polarisation non linéaire d'un milieu 75

2. Champ à la fréquence harmonique dans l'approximation dipolaire électrique 76

3. Au-delà de l'approximation dipolaire électrique 84

D. Calcul de l'intensité SHG transmise : méthode des franges de Maker 89

1. Principe et historique 89

2. Théorie 92

E. Bibliographie 99

Chapitre IV: Monocouche à l'interface air/eau 101

A. Introduction 101

B. Monocouches de molécules achirales 101

1. Acide stéarique 101

2. Phospholipides 106

3. Molécules non chirales à forte réponse SHG 113

C. Monocouches formées de molécules chirales 115

1. Formation réversible d'agrégats chiraux dans des monocouches de binaphthol 1 à l'interface air/eau. 115

2. Monocouche moléculaire formée du dérivé ponté de binaphthol 2 123

3. Monocouches d'hélicène 127

D. Conclusion 134

E. Bibliographie 136

Chapitre V: Films solides minces 139

A. Étude de l'intensité SHG collectée en réflexion sur des films moléculaires sur substrats solides 139

1. Étude des substrats 139

2. Génération de second harmonique sur des films de binaphthol 1 formés par Langmuir-Blodgett 141

3. SHG de surface de films minces d'hélicène 144

B. Mesure des franges de Maker 154

1. Franges de Maker pour cristal de quartz 155

2. Réponse non linéaire sur une lame de Suprasil 164
3. Films solides moléculaires 170
C. Conclusion *175*
D. Bibliographie *177*
Chapitre VI: Réponse non linéaire de molécules chirales en solution ... 179
A. Introduction *179*
B. Principe de la mesure de diffusion hyper Rayleigh *180*
1. Montage expérimental 180
2. Spectre d'absorption UV-Visible 181
3. Spectres HRS 182
4. Mesure du signal résolue en polarisation 183
C. Diffusion hyper Rayleigh collectée à 90° *184*
1. Détermination de l'hyperpolarisabilité des molécules 185
2. Diffusion hyper Rayleigh résolue en polarisation 189
3. Passage au référentiel du laboratoire au référentiel microscopique 192
D. Conclusions et perspectives *193*
1. Développement du montage optique 193
2. Résultats préliminaires 196
E. Bibliographie *198*
Conclusion et perspectives 199

Introduction

La chiralité est une propriété importante dans différents domaines de la science. La découverte de la chiralité date de 1848. Pasteur remarque que des cristaux d'acide tartrique, très semblables à ceux produits lors de la vinification du raisin, peuvent avoir deux formes identiques mais non superposables, images l'une de l'autre dans un miroir. Il interprète ces résultats par l'existence de deux types de molécules chirales, *appelés* énantiomères. En physique et en science des matériaux, cette propriété peut être observée dans des cristaux massifs tels que des cristaux de quartz. Par ailleurs, la chiralité peut être une condition essentielle pour certaines propriétés physiques et notamment en optique. Les premières observations du pouvoir rotatoire (acronyme anglais OR pour Optical Rotation) et du dichroïsme circulaire (CD acronyme anglais pour Circular Dichoism) dans des solutions de molécules chirales datent du XIXe siècle. Les techniques OR ou CD sont maintenant devenues des outils d'analyse assez standards, présents dans de nombreux laboratoires à travers le monde et permettant de caractériser la chiralité de molécules. La chiralité est également fondamentale pour la chimie et plus particulièrement la chimie du vivant. En effet, les molécules chirales sont très courantes en chimie organique et en biologie où elles sont liées à la présence de « carbone asymétrique ». En biologie, la chiralité revêt également une importance capitale et représente l'empreinte de la vie. Il y a maintenant 60 ans, Miller montrait que de simples acides aminés pouvaient être synthétisés en laboratoire à partir d'une soupe primaire simulant l'atmosphère de la Terre primitive. Cependant, le problème de la chiralité n'avait pas été abordé dans ce travail. Toutefois, les scientifiques ont vite remarqué que les acides aminés naturels apparaissaient seulement sous la forme de l'énantiomère gauche. Ainsi, sur la Terre, il a été observé, à quelques exceptions près, une préférence marquée pour les acides 'L-amino' et les sucres-D plutôt que pour leur image miroir. Pour répondre à cette question, aussi connue comme le problème de l'homochiralité des acides aminés naturels, de nombreuses hypothèses ont été proposées comme une origine extraterrestre [1] ou la violation de la parité comme prédit par le modèle standard [2]. Dans les deux cas, et dans de nombreuses autres réponses proposées, l'homochiralité découle d'une brisure initiale de symétrie. Plusieurs projets se sont proposés d'étudier plus avant ces questions importantes, voir par exemple [3].

Le problème décrit ci-dessus et les différentes solutions esquissées introduisent la chiralité et la brisure de symétrie principalement au niveau moléculaire. Cependant, il a été observé que la brisure de symétrie se produit également dans des assemblages moléculaires présentant des propriétés chirales. Par exemple, la ségrégation en domaines énantiomériquement purs d'une distribution initiale racémique de molécules chirales a été observée dans des films bidimensionnels [4]. En outre, des agrégats moléculaires chiraux peuvent être formés à partir de molécules non chirales dans deux films tridimensionnels [5]. Dans les deux cas, la question se rapporte à l'origine de la chiralité, ou l'apparition de la brisure de symétrie, au niveau d'un ensemble moléculaire.

Les surfaces chirales ont ainsi reçu beaucoup d'attention au cours des deux dernières décennies, en particulier les films moléculaires de composés chiraux. Plus récemment, il a été démontré que des molécules amphiphiles achirales peuvent aussi former des agrégats moléculaires chiraux, que ce soit dans des films de Langmuir-Blodgett ou de Langmuir-Schaeffer [6,7], sur des surfaces métalliques [8] ou des interfaces liquide/solide [9] et également à l'interface air/eau [10–12] ;. La chiralité a été observée *in situ* dans des films de porphyrines, répartis à l'interface liquide/liquide, même sans un contrôle complet de la densité surfacique des porphyrines [13]. Peu de techniques sont disponibles pour étudier la chiralité supramoléculaire au niveau des interfaces. Aux interfaces solides, la microscopie à effet tunnel (STM) [14–16] et la microscopie à force atomique (AFM) [5,17] ont été utilisées. Les techniques optiques non linéaires, et plus particulièrement la génération de second harmonique (SHG) et la génération de fréquence somme (SFG) se sont révélées être des techniques puissantes pour étudier la chiralité au niveau des interfaces car elles fournissent habituellement un excellent contraste. En effet, il a été démontré dans le passé que des éléments chiraux du tenseur de susceptibilité quadratique peuvent être isolés des autres éléments en utilisant une sélection en polarisation des faisceaux entrants et sortants. Par conséquent, le suivi de ces éléments donne des informations détaillées sur les propriétés chirales des échantillons [18]. Par ailleurs, ces techniques, basées sur la conversion de fréquence, sont sensibles à la rupture de symétrie à l'interface entre deux milieux centrosymétriques [19–21]. Pour mettre en évidence les propriétés chirales d'un film interfacial moléculaire, des mesures SHG peuvent être effectuées de plusieurs façons. C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse. L'objectif est d'étudier la brisure de symétrie dans des films minces constitués de molécules chirales et formés sur des interfaces liquides ou solides en utilisant le processus SHG.

Le premier chapitre présente les propriétés d'optique linéaire des molécules chirales et en particulier les différents composés étudiés au cours de ces travaux (molécules de type binaphthol ponté ou de type hélicène). Les différentes méthodes mises en place pour réaliser des systèmes chiraux à partir des composés chiraux seront également présentées. À cette occasion, le principe de la cuve de Langmuir ainsi que la méthode de déposition par laser pulsé seront développés.

Dans le second chapitre, le principe d'optique non linéaire sera introduit. Cette partie portera principalement sur les processus non linéaires du second ordre et plus particulièrement sur la génération de second harmonique. Une attention particulière sera portée sur les propriétés du tenseur de susceptibilité d'ordre 2. Ensuite, les principaux montages expérimentaux utilisés reposant sur le processus SHG seront présentés, avant de terminer par un état de l'art concernant l'étude de la chiralité en optique non linéaire.

Le modèle de la feuille de polarisation adapté au cas de films moléculaires chiraux est développé dans le troisième chapitre. Le développement sera mené dans un premier temps dans l'approximation dipolaire électrique puis l'ordre supérieur, dipolaire magnétique, sera également considéré. Il permettra d'obtenir dans un premier temps l'expression de l'intensité SHG générée à l'interface entre deux milieux centrosymétriques et collectée en réflexion. Dans

la dernière partie de ce chapitre, le calcul de l'intensité SHG provenant d'un milieu non centrosymétrique et collectée en transmission sera effectué. Ces modèles seront illustrés par une étude de la surface air/eau, pour le premier, et une modélisation du signal obtenu à travers un cristal de quartz dans le second cas.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de monocouches moléculaires formées à l'interface air/eau. Les mesures d'optique non linéaire seront réalisées à partir du montage SHG en réflexion. Les premiers travaux seront réalisés sur des systèmes de référence constitués de molécules achirales. La seconde partie sera consacrée aux films chiraux constitués de trois composés moléculaires différents. L'étude des différents énantiomères ainsi que des mélanges racémiques sera également menée dans cette partie.

L'étude sur des films solides chiraux est réalisée dans ce cinquième chapitre. Ce chapitre débutera par l'étude des différents substrats sur lesquels sont déposés les films moléculaires. L'analyse du signal SHG obtenu grâce au montage optique en réflexion sera ensuite réalisée sur différents systèmes : des monocouches de dérivé de binaphthol transférées par la méthode de Langmuir-Blodgett et des films fins d'hélicène réalisés par ablation laser. Les études menées dans la seconde partie s'appuieront sur la méthode des franges de Maker. Une partie sera consacrée à la calibration du montage à l'aide d'un matériau non linéaire : le quartz. Une étude plus approfondie sera ensuite menée sur ce système avant de sonder des films fins composés de molécules d'hélicène par cette même méthode.

Pour terminer, des résultats préliminaires seront présentés portant sur l'étude de la réponse non linéaire de molécules chirales en solution. Le principe de diffusion hyper Rayleigh (HRS) sera tout d'abord introduit, puis des résultats expérimentaux seront ensuite étudiés dans le cas du montage HRS avec une détection à 90°. Ce chapitre se terminera par la présentation des développements réalisés sur le montage optique ainsi que les premiers résultats expérimentaux obtenus.

[1] C. Meinert, J.-J. Filippi, L. Nahon, S. V. Hoffmann, L. D'Hendecourt, P. De Marcellus, J. H. Bredehöft, W. H.-P. Thiemann, and U. J. Meierhenrich, Symmetry **2**, 1055 (2010).

[2] R. Bast, A. Koers, A. S. P. Gomes, M. Ilias, L. Visscher, P. Schwerdtfeger, and T. Saue, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 864 (2011).

[3] P. de Marcellus, C. Meinert, M. Nuevo, J.-J. Filippi, G. Danger, Dominique Deboffle, L. Nahon, L. L. S. d'Hendecourt, and U. J. Meierhenrich, Astrophys. J. Lett. **727**, L27 (2011).

[4] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, and F. Rondelez, Phys. Rev. Lett. **75**, 457 (1995).

[5] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, and D. K. Schwartz, Nature **368**, 440 (1994).

[6] P. Z. Guo, L. Zhang, and M. H. Liu, Adv. Mater. **18**, 177 (2006).

[7] X. Huang, C. Li, S. Jiang, X. Wang, B. Zhang, and M. Liu, J. Am. Chem. Soc. **126**, 1322 (2004).

[8] R. Raval, Chem. Soc. Rev. **38**, 707 (2009).

[9] J. A. A. W. Elemans, I. D. Cat, H. Xu, and S. D. Feyter, Chem. Soc. Rev. **38**, 722 (2009).

[10] E. Benichou, A. Derouet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, N. Lascoux, M. Liu, and P.-F. Brevet, Opt. Mater. Express **1**, 17 (2011).

[11] Y. Xu, Y. Rao, D. Zheng, Y. Guo, M. Liu, and H. Wang, J. Phys. Chem. C **113**, 4088 (2009).

[12] G. Martin-Gassin, E. Benichou, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, C. Jonin, and P. F. Brevet, J. Phys. Chem. C **112**, 12958 (2008).

[13] K. Fujiwara, H. Monjushiro, and H. Watarai, Chem. Phys. Lett. **394**, 349 (2004).

[14] S. De Feyter, A. Gesquiere, K. Wurst, D. B. Amabilino, J. Veciana, and F. C. De Schryver, Angew. Chem.-Int. Ed. **40**, 3217 (2001).

[15] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, and S. Sun, Nano Lett. **5**, 379 (2005).

[16] L. C. Giancarlo and G. W. Flynn, Acc. Chem. Res. **33**, 491 (2000).

[17] F. Leveiller, D. Jacquemain, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer, and J. Alsnielsen, Science **252**, 1532 (1991).

[18] M. Kauranen, T. Verbiest, J. Maki, and A. Persoons, J. Chem. Phys. **101**, 8193 (1994).

[19] R. M. Corn and D. A. Higgins, Chem. Rev. **94**, 107 (1994).

[20] Y.-R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons (New York, 1984).

[21] K. B. Eisenthal, Chem. Rev. **96**, 1343 (1996).

Chapitre I: Fabrication et propriétés optiques linéaires de films moléculaires chiraux

A. Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les propriétés optiques non linéaires de films moléculaires chiraux. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur le choix des systèmes moléculaires chiraux et la formation de films minces à partir de ces systèmes. Après une introduction sur la chiralité et la caractérisation de cette propriété par l'optique linéaire, nous présenterons dans un deuxième temps les systèmes moléculaires qui ont été choisis pour cette étude. Deux familles de molécules ont ainsi été sélectionnées : celle des binaphthyls et celle des hélicènes. Ces deux familles de molécules ont été très largement utilisées dans la communauté scientifique. Dans ce travail, nous avons utilisé des molécules originales, synthétisées par l'équipe de Laure Guy au laboratoire de chimie de l'ENS Lyon et nous décrirons ici les propriétés optiques linéaires de ces systèmes. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous décrirons les deux stratégies qui ont été employées pour former des films chiraux à partir de ces molécules chirales. Une première stratégie a consisté à former des films minces, et plus précisément des monocouches, par la technique de Langmuir-Blodgett. Pour fabriquer de tels films, il est nécessaire de former au préalable une monocouche à l'interface air/eau puis de transférer cette monocouche. Nous verrons dans les prochains chapitres que cette technique nous a permis de réaliser des études optiques non linéaires directement à cette interface liquide et ainsi sonder les propriétés du film avant son transfert sur substrat solide. La deuxième méthode a été développée par l'équipe de Stéphan Guy de l'Institut Lumière Matière. Cette méthode permet d'obtenir par vaporisation laser des films plus épais et d'épaisseur contrôlée.

B. Activité optique de molécules chirales

1. Définition de la chiralité

La chiralité est une propriété de symétrie. On qualifie un objet de chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir [1]. Il existe de nombreux objets chiraux dans la vie du quotidien comme nos mains ou nos pieds... Nos pieds droit et gauche sont l'image l'un de l'autre, cependant il est impossible de chausser le pied droit dans une chaussure gauche et inversement. On retrouve cette chiralité dans des objets sous forme d'hélice comme un tire-bouchon ou une coquille d'escargot. En effet, l'objet et son image dans un miroir forment deux hélices, une tournant vers la droite, l'autre vers la gauche. De manière générale, la présence

d'éléments structuraux stéréogènes comme un centre, un axe ou un plan dans un système traduit le critère chiral de ce dernier [2].

Bien que cette chiralité soit très présente à l'échelle macroscopique, son origine se trouve à l'échelle microscopique avec notamment des molécules organiques. Nous devons cette découverte à Louis Pasteur qui étudia cette propriété de symétrie fondamentale de la nature. L'importance de la chiralité est primordiale dans de nombreux domaines comme en physique, en chimie et en biologie. Nous pouvons notamment citer l'exemple de la thalidomide, molécule pour laquelle l'un des énantiomères est en puissant antidouleur tandis que le second est un agent tératogène[13].

Considérons une molécule avec un centre stéréogène constituée d'un carbone tétraédrique possédant quatre substituants différents. Nous parlons dans ce cas de carbone asymétrique. Cette molécule, ainsi que son image dans un miroir sont représentées sur la Figure I-1. Les deux représentations ne sont pas superposables, il s'agit donc d'une molécule chirale.

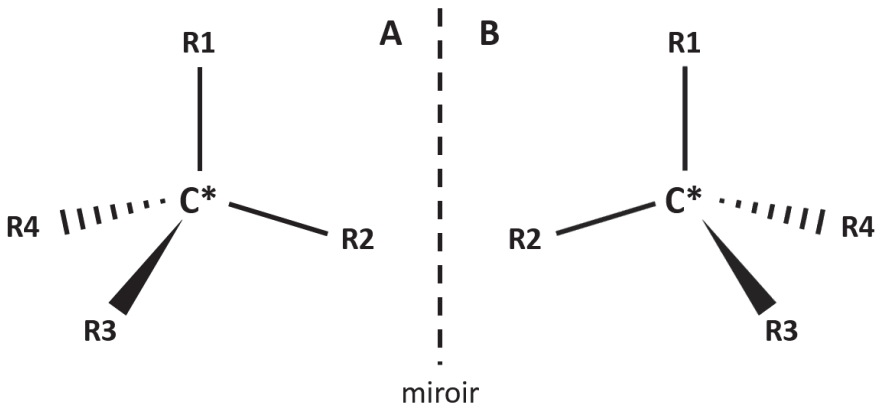


Figure I-1 : Représentation d'une molécule chirale et de son image dans un miroir. C représente l'atome asymétrique tandis que R1, R2, R3 et R4 sont quatre substituants différents.*

Les molécules chirales, et les systèmes chiraux de manière générale, présentent la particularité d'interagir avec le champ électrique d'un faisceau lumineux les traversant. C'est pour cette raison que nous parlons de milieux optiquement actifs, ou plus généralement d'activité optique, responsables d'effets chiroptiques.

C'est en 1811 que F. Arago, un physicien français, mit en évidence une activité optique dans une lame de quartz convenablement taillée. Cette observation fut confirmée en 1815 par J. B. Biot qui montra que de manière identique au quartz, des liquides comme l'essence de térébenthine engendraient une activité optique. Il existe différents phénomènes linéaires chiroptiques. Nous allons dans les prochaines sections décrire ces effets et plus particulièrement la rotation optique et le dichroïsme circulaire.

[13] Qui a la propriété d'induire des malformations fœtales.

2. Phénomènes chiroptiques linéaires

Parmi les phénomènes linéaires, il existe une catégorie d'effets chiroptiques linéaires. Ces phénomènes apparaissent uniquement lorsque le milieu soumis au champ électrique d'une lumière incidente présente des propriétés de chiralité.

2.1. Rotation optique

En passant à travers un milieu optiquement actif, une onde incidente polarisée rectilignement voit son plan de polarisation tourner en sortie d'un angle θ par rapport à son orientation initiale. Cet effet chiroptique est appelé rotation optique ou pouvoir rotatoire (acronyme anglais OR) ou encore biréfringence circulaire. Il s'agit de la première activité optique mise en évidence par F. Arago en 1811 et pour laquelle Fresnel apporta une explication en 1825.

Afin d'expliquer la rotation optique, nous considérons une onde électromagnétique incidente $\vec{E}_{incident}$ se propageant le long de l'axe z et polarisée rectilignement suivant l'axe x. Nous pouvons la décomposer en une somme de deux ondes avec une polarisation circulaire droite pour l'une et circulaire gauche pour l'autre [3], respectivement notée $\vec{E}_D$ et $\vec{E}_G$ (Figure I-2).

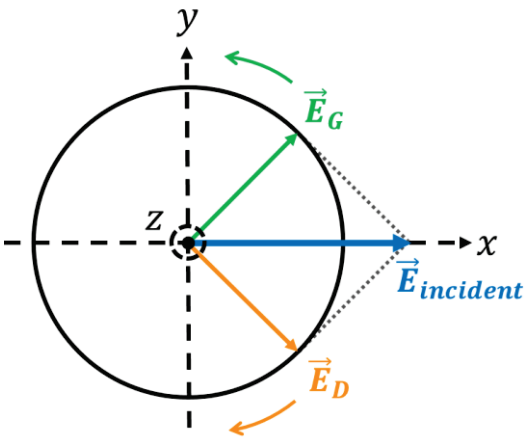


Figure I-2 : Décomposition d'un champ $\vec{E}_{incident}$ polarisé rectilignement en deux ondes avec une polarisation circulaire droite $\vec{E}_D$ et gauche $\vec{E}_G$.

Ces deux ondes oscillent à la même fréquence que l'onde polarisée rectilignement, mais possèdent une amplitude différente de cette dernière. En traversant le milieu optiquement actif, chaque onde voit un indice de réfraction différent, n_D pour $\vec{E}_D$ et n_G pour $\vec{E}_G$. Ces deux composantes se propagent donc avec des vitesses différentes ce qui engendre un déphasage ϕ de l'une par rapport à l'autre. L'expression de ce déphasage est la suivante :

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(n_G - n_D)L \qquad \text{(I-1)}$$

où *L* correspond à l'épaisseur du milieu chiroptique traversé et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Les deux ondes polarisées circulairement sont ensuite recombinées afin d'obtenir l'onde en sortie du milieu, $\vec{E}_{sortant}$. Comme représenté sur la Figure I-3, l'onde transmise est toujours polarisée linéairement cependant le plan d'oscillation a subi une rotation d'un angle θ définit par :

$$\theta = \frac{\pi}{\lambda}(n_G - n_D)L \qquad \text{(I-2)}$$

Cette expression nous donne le pouvoir rotatoire (en degrés) pour des systèmes possédant une activité optique à l'échelle macroscopique en fonction de son épaisseur *L*, de la longueur d'onde du faisceau incident et des indices de réfraction propres au milieu, ces indices étant également fonction de la longueur d'onde.

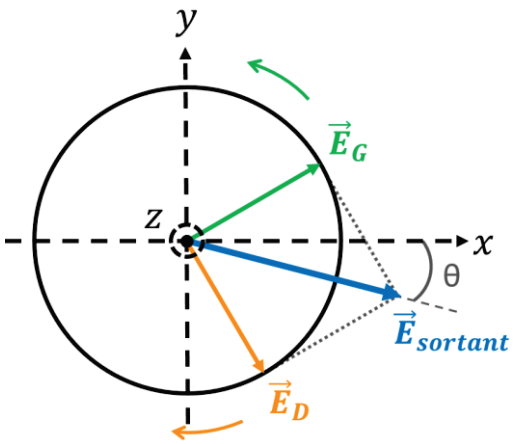


Figure I-3 : Activité optique résultant du pouvoir rotatoire d'un milieu chiral.

Le signe de θ, lié aux indices vus par les polarisations circulaires droite et gauche, dépend donc de l'énantiomère traversé par l'onde polarisée. Un milieu dit dextrogyre fait tourner le plan de polarisation d'un angle θ positif, tandis que cet angle est négatif pour un milieu lévogyre. Dans le cas où les deux énantiomères sont présents en quantité identique, le pouvoir rotatoire est nul ($\theta = 0$). Un tel mélange appelé mélange racémique est donc optiquement inactif.

2.2. Dichroïsme circulaire et ellipticité

Bien que la première activité optique fût découverte au début du XIXe siècle, il fallut attendre des travaux de Haidinger en 1848 pour la mise en évidence d'un second phénomène chiroptique sur des cristaux ; le dichroïsme circulaire (acronyme anglais CD pour Circular Dichroism). En 1895, Cotton mesura pour la première fois du dichroïsme circulaire dans un liquide [4]. Cette caractéristique de l'activité optique est un phénomène linéaire défini comme la différence d'absorption entre une onde polarisée circulairement droite et une onde polarisée circulairement gauche lorsqu'elles traversent un milieu chiral [5]. Le dichroïsme circulaire est ainsi défini par :

$$CD = (\alpha_G - \alpha_D)L \qquad \text{(I-3)}$$

avec α_G et α_D les coefficients d'absorption respectivement pour une onde polarisée circulairement gauche et circulairement droite et *L* la longueur du milieu traversé.

Comme précédemment, une onde incidente polarisée rectilignement peut être décomposée en deux ondes polarisées circulairement. La différence d'absorption des deux ondes a pour conséquence de modifier la norme des vecteurs $\vec{E}_G$ et $\vec{E}_D$, auparavant identiques. Ainsi, les ondes n'oscillent plus suivant un cercle, mais une ellipse schématisée sur la Figure I-4. Cette ellipticité présente un petit et un grand axe, nommés respectivement A_l et A_r et se caractérise par un angle ψ qui est défini, dans l'hypothèse des petits angles, comme [1] :

$$\psi \approx \tan\psi = \frac{A_l}{A_r} = \frac{E_G - E_D}{E_G + E_D} \qquad \text{(I-4)}$$

avec E_D et E_G les amplitudes des ondes polarisées circulairement.

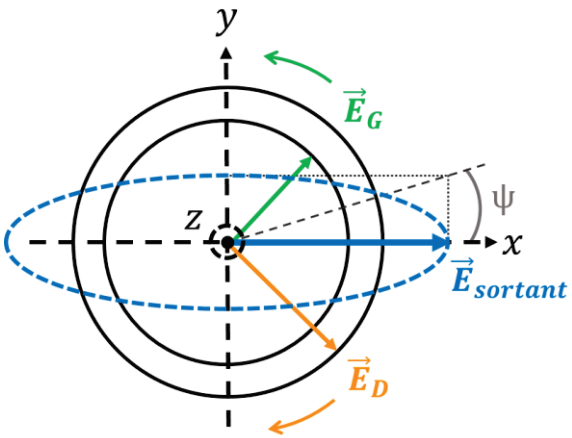


Figure I-4 : Schématisation du dichroïsme circulaire et de l'ellipticité en présence d'un milieu actif.

2.3. Effets couplés

La Figure I-5 résume les modifications de l'état de polarisation d'une onde initialement polarisée rectilignement suivant l'axe des x, lorsqu'elle traverse un milieu possédant une activité optique. L'onde qui en résulte possède une polarisation elliptique, caractérisée par un angle ψ, et le grand axe de l'ellipse a tourné d'un angle θ par rapport à la direction de la polarisation initiale. Les deux effets chiroptiques que sont le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire sont désignés par le terme d'effet Cotton.

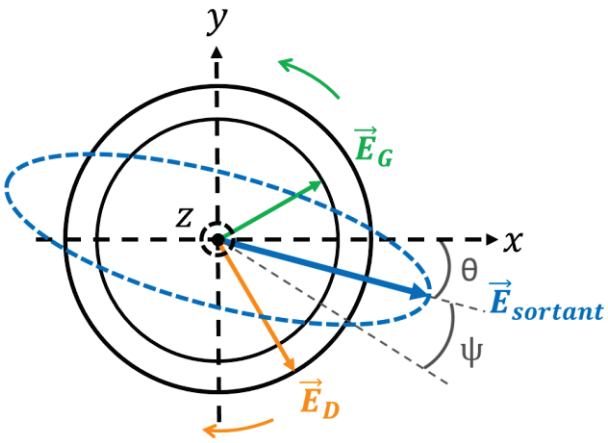


Figure I-5 : Résumé des effets linéaires liés à l'activité optique du milieu traversé par un champ oscillant initialement de manière rectiligne suivant l'axe x.

3. Terminologie

Plusieurs notations et grandeurs sont couramment utilisées pour caractériser les milieux chiraux. Nous introduisons ici les éléments de vocabulaire.

3.1. Mélange de composés chiraux

Nous avons vu précédemment que les deux configurations d'une molécule chirale s'appellent énantiomères. Le mélange de deux énantiomères en proportion équimolaire s'appelle mélange racémique. Dans le cas où les quantités ne sont pas identiques, il est important de quantifier la teneur d'un énantiomère par rapport à un autre. Différents termes permettent de quantifier cette différence comme l'excès énantiomérique *e.e.* qui est défini par la relation suivante :

$$e.e.(R) = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} * 100 \qquad \text{(I-5)}$$

où [R] et [S] représentent les concentrations de chaque énantiomère.

La pureté énantiomérique *p.e.* peut également être utilisée. Le pourcentage de l'énantiomère présent majoritairement dans le mélange est évalué à partir de l'expression suivante :

$$p.e.(R) = \frac{[R]}{[R] + [S]} * 100 \qquad \text{(I-6)}$$

Dans cette expression, l'énantiomère noté R est considéré en excès. Une pureté énantiomérique de 100 % signifie qu'un unique énantiomère forme le système chiral, nous parlons alors de composé énantiopur. Il existe plusieurs nomenclatures pour nommer chaque énantiomère, certaines portent sur l'activité optique de la molécule tandis que d'autres sont définies à partir de l'arrangement des atomes.

3.2. Nomenclatures liées à l'activité optique du composé

Comme nous l'avons introduit précédemment un composé chiral présente un pouvoir rotatoire dépendant de l'énantiomère traversé par l'onde incidente. Certaines notations reposent sur cette propriété pour distinguer chaque énantiomère. Ainsi nous pouvons utiliser indifféremment les nomenclatures dextrogyre/lévogyre, droite/gauche et (+)/(-). Pour différencier les deux composés, il est nécessaire de regarder le sens de rotation du plan de polarisation de l'onde incidente. Si la rotation se fait dans le sens horaire (angle θ positif), l'énantiomère est alors nommé (+), droit ou dextrogyre. Inversement, les notations (-), gauche ou lévogyre correspondent aux composés faisant tourner le plan dans le sens antihoraire ou d'un angle θ négatif.

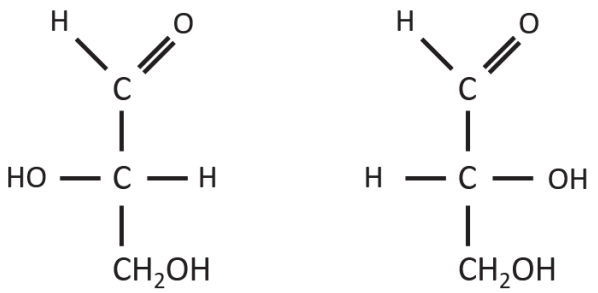
3.3. Nomenclatures liées à l'arrangement atomique de l'énantiomère

D'autres nomenclatures ne considèrent pas le pouvoir rotatoire du système chiral, mais la différence d'arrangement spatial des atomes du composé chiral. Elles sont notamment notées D/L, R/S et P/M.

i) Nomenclature classique

Convention D/L

La notation D/L est principalement utilisée en biochimie avec notamment les acides aminés, mais également en chimie avec la famille des sucres. Elle s'appuie sur la projection de Fischer qui est généralement préférée à d'autres projections lorsque le composé étudié présente plusieurs carbones asymétriques expliquant ainsi la présence de cette nomenclature dans les domaines cités précédemment. Dans cette projection, la chaine principale est placée verticalement et le groupe le plus oxydé est généralement placé en haut sur le schéma. Pour classer les énantiomères de différents éléments, Fischer et Rosanoff choisirent comme composé de référence le glycéraldéhyde. À partir de cette molécule, ils définirent de manière arbitraire l'énantiomère D celui dont le groupe hydroxyle est situé à droite dans la projection de Fischer et l'énantiomère L lorsque ce groupement est à gauche (Figure I-6).



L-Glycéraldéhyde D-Glycéraldéhyde

Figure I-6 : Représentation des deux énantiomères de Glycéraldéhyde dans la projection de Fischer.

Convention R/S

La convention R/S repose quant à elle sur le classement des substituants de la molécule chirale à l'aide des règles établies par Cahn, Ingold et Prelog [6]. La première étape consiste à ordonner les quatre substituants ; R1 étant le plus important et R4 le moins important (Figure I-1). Une fois le classement réalisé, nous nous plaçons dans l'axe de la liaison C* – R4 et regardons le sens de rotation de la molécule en suivant, dans l'ordre, les substituants R1, R2 puis R3. Si la molécule tourne dans le sens horaire alors la configuration est R (*rectus*), dans le sens antihoraire elle est S (*sinister*). Si nous prenons pour exemple le composé chiral présenté sur la Figure I-1, nous pouvons définir le composé A comme l'énantiomère R et donc le composé B comme l'énantiomère S.

Cette nomenclature constitue la configuration absolue puisqu'elle peut être appliquée à tout type de molécules.

ii) Nomenclature des hélices

Certains composés présentent une chiralité liée à leur hélicité. C'est notamment le cas de composés chimiques comme les binaphthyls et les hélicènes ou encore des macromolécules comme l'ADN. Comme nous l'avons vu précédemment, les nomenclatures D/L et R/S sont définis à partir d'un carbone asymétrique. Les systèmes chiraux sous forme d'hélice ne possèdent généralement pas de carbone asymétrique, il a été donc nécessaire d'introduire des nomenclatures spécifiques aux hélices.

Dans le cas d'une hélice, nous pouvons définir un axe autour duquel le composé s'enroule. L'énantiomère est alors défini suivant le sens d'enroulement de l'hélice autour de cet axe. Ainsi le composé tournant dans le sens horaire sera noté P, Δ ou α tandis que le second sera respectivement appelé M, Λ ou β. Les deux configurations de la molécule chirale d'heptahélicène sont représentées sur la Figure I-7. Le composé à gauche s'enroule dans le sens horaire, d'où le nom P-[7]-hélicène tandis que l'autre énantiomère tourne dans le sens antihoraire, d'où M-[7]-hélicène.

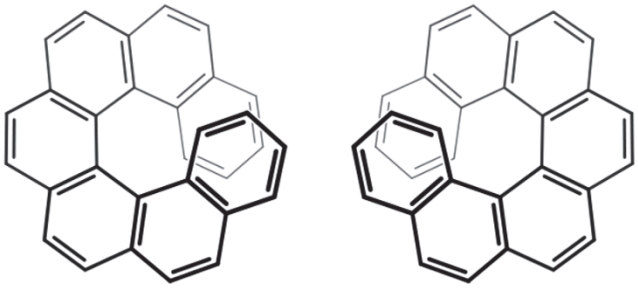


Figure I-7 : Représentation des deux énantiomères de la molécule chirale d'heptahélicène.

iii) Relation entre les différentes nomenclatures

Les paragraphes précédents ont montré qu'il existait un nombre important de nomenclatures pour définir les systèmes chiraux. Cependant certaines d'entre elles peuvent être reliées. Ainsi les nomenclatures liées aux hélices P/M, Δ/Λ et α/β et la configuration absolue R/S sont équivalentes. En effet, bien que principalement utilisées pour les molécules formant une hélice relativement longue, les nomenclatures des hélices peuvent également être appliquées à d'autres molécules possédant une chiralité axiale. Lorsque l'hélice est courte, le sens de rotation de l'hélice est défini à partir des règles de Cahn, Ingold et Prelog. Prenons pour exemple un allène chiral avec quatre substituants différents (Figure I-8), molécule linéaire compte tenu de la présence d'un axe suivant les liaisons C=C=C. Nous noterons que tous les allènes ne sont pas chiraux en fonction de leurs substituants. Dans un premier temps, les substituants sont séparés suivant deux groupes ; « haut » (R1, R2) et « bas » (R3, R4). Ensuite, les substituants de chaque groupe sont classées à partir des règles de Cahn, Ingold et Prelog, indépendamment de l'autre groupe. Les substituants « haut » sont classés et notés R1 et R2 tandis que les « bas » sont classés et notés R3 et R4. Une fois le classement effectué, le sens de rotation pour passer de R2 à R3 détermine l'énantiomère. Ainsi, lorsque la rotation se fait dans le sens horaire, l'énantiomère est noté P, Δ ou α lorsque la nomenclature des hélices est utilisée et R dans la convention absolue.

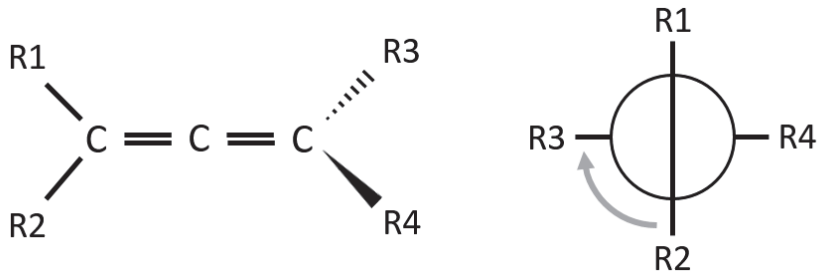


Figure I-8 : Représentation d'une molécule chirale d'allène chirale. R1, R2, R3 et R4 sont quatre substituants différents, R1 et R2 étant les substituants « haut », R3 et R4 les « bas ».

Concernant la nomenclature L/D, bien qu'elle repose sur un choix arbitraire, des études cristallographies réalisées par Bijvoet en 1854 mirent en avant que cette nomenclature est en accord avec la configuration absolue des sucres. En résumé, l'ensemble des nomenclatures portant sur l'arrangement spatial des atomes constituant le système chiral est équivalent.

Il n'existe cependant aucune relation entre les nomenclatures reposant sur l'activité optique et celles liées à la configuration de la molécule. En effet, l'énantiomère R d'une molécule peut soit être lévogyre, soit dextrogyre. Il en est de même pour l'énantiomère S.

4. Mesures expérimentales de l'activité optique

L'activité optique étant à présent bien définie ainsi que les différentes nomenclatures utilisées pour discriminer deux énantiomères et leur mélange, nous allons présenter le principe des expériences d'optiques linéaires permettant de mesurer le pouvoir rotatoire ainsi que le dichroïsme circulaire d'un système chiral.

4.1. Mesure du pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire est le phénomène de rotation d'une polarisation linéaire d'une onde lumineuse traversant un milieu optiquement actif. Expérimentalement, ce phénomène peut être mis en évidence en plaçant ce milieu entre un polariseur et un analyseur en position croisée. Le polariseur permet de fixer la polarisation du faisceau incident de manière rectiligne avec une direction d'oscillation quelconque. L'analyseur est réglé de manière croisée par rapport au polariseur afin que l'intensité collectée sur le détecteur soit nulle en absence d'échantillon. Le système chiral est alors placé entre ces deux optiques soit sous forme d'échantillon solide soit dispersé en solution. La présence de ce milieu optiquement actif a pour effet de faire tourner la polarisation de l'onde lumineuse ce qui se traduit par la détection d'une intensité non nulle sur le détecteur. L'expérience consiste alors à tourner l'analyseur d'un angle ±θ afin d'annuler à nouveau l'intensité de l'onde lumineuse. On peut alors conclure que ce milieu actif a tourné d'un angle θ le plan de polarisation, positivement ou négativement (milieu gauche ou droite). Par ailleurs, le signe de cet angle de rotation est relié au sens de propagation de la lumière dans le milieu. Si la lumière retraverse ce milieu dans le sens opposé, l'effet s'annule.

Comme nous l'avons vu précédemment (équation (I-2)), l'angle de rotation θ dépend de l'épaisseur *L* du milieu traversé. Cependant, il est plus commun de donner la valeur de la rotation indépendamment de cette épaisseur. Pour un milieu actif pur, la loi de Biot [7] nous donne une nouvelle expression de l'angle de rotation :

$$\theta = [\theta]_{\lambda,T}^{pur} L \qquad \text{(I-7)}$$

où $[\theta]_{\lambda,T}^{pur}$ est le pouvoir rotatoire spécifique d'un composé pur pour une longueur d'onde λ et à une température donnée T. Cette quantité s'exprime en °.m^{-1}.

Lorsque la mesure est réalisée sur un élément chiral mis en solution, il est primordial que le solvant soit optiquement inactif comme l'eau ou l'éthanol. Pour une concentration donnée, il est alors possible de déterminer la rotation spécifique, de la même manière que pour un système pur. Ainsi :

$$\theta = [\theta]_{\lambda,T}^{solution} LC \qquad \text{(I-8)}$$

avec *C* la concentration en molécule chirale en kg.m^{-3}, $[\theta]_{\lambda,T}^{solution}$ le pouvoir rotatoire spécifique en °.m^2.kg^{-1} pour une molécule chirale en solution.

En pratique, la rotation optique est mesurée en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident donnant ainsi une courbe de dispersion rotatoire. Deux types de dispersion rotatoire peuvent être distingués : la dispersion dite « normale » (Figure I-9 a)) et celle dite « anormale » (Figure I-9 b)). Dans le premier cas, la courbe évolue de façon monotone ce qui correspond à la réponse d'un composé chiral sans groupement chromophore [8]. Dans d'autres cas, l'élément étudié présente des bandes d'absorption ; ceci se traduit par la présence d'extremum sur la courbe de dispersion rotatoire [9] (Figure I-9).

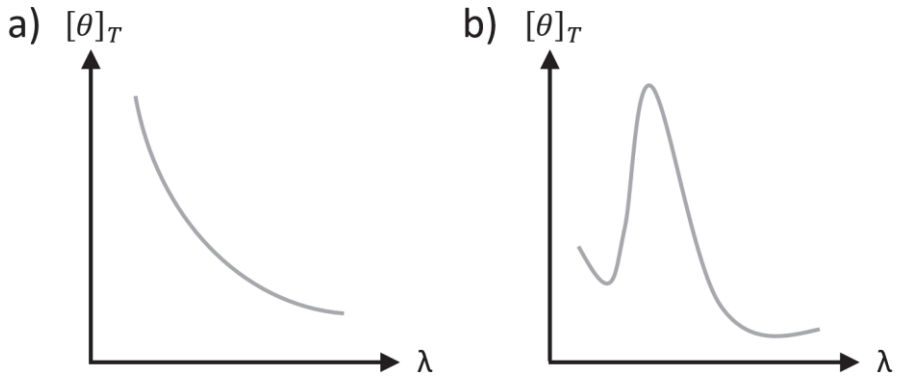


Figure I-9 : Schéma de spectre du pouvoir rotatoire a) pour une dispersion normale, b) pour une dispersion anormale.

4.2. Mesure du dichroïsme circulaire

La mesure du dichroïsme circulaire peut être réalisée à partir de deux méthodes d'optique linéaire s'appuyant sur les deux caractéristiques de cette activité optique : l'ellipticité et la différence d'absorption.

i) Ellipsométrie

Le principe expérimental est très proche de la mesure de la dispersion rotatoire. Une onde polarisée rectilignement, et dont la direction de polarisation est fixée à l'aide d'une lame demi-onde, traverse le milieu chiral. L'ellipticité générée par ce dernier est mesurée en sortie. Pour détecter cette activité optique, une lame quart d'onde est placée après l'échantillon avec

le positionnement de son axe lent parallèle au plan d'oscillation du faisceau incident et est associée à un analyseur. Cet analyseur est généralement un polariseur de Glan placé dans une platine motorisée afin de déterminer avec précision l'angle d'extinction. La mesure d'ellipsométrie consiste donc à tourner l'analyseur jusqu'à extinction de l'onde.

ii) Mesure d'absorbance

Le principe de la mesure d'absorbance est basé sur l'obtention d'une source lumineuse polarisée circulairement alternativement droite et gauche. Le montage expérimental utilisé dans le cadre de ce travail par Amina Bensalah-Ledoux se compose d'une lampe Xenon. La lumière polychromatique émise traverse un monochromateur afin d'obtenir une onde monochromatique. Cette onde est dans un premier temps polarisée rectilignement grâce à un polariseur Rochon. Elle traverse ensuite un modulateur photo-élastique (PEM) permettant de moduler la polarisation alternativement circulaire droite et gauche à une fréquence de 50 kHz. Le faisceau passe à travers l'échantillon optiquement actif qui va absorber préférentiellement l'une des deux ondes polarisées circulairement. La mesure du signal de dichroïsme circulaire est réalisée à partir d'une détection synchrone composée d'un photomultiplicateur.

L'expression (I-3) du CD montre que la mesure dépend de la longueur du milieu traversé. Les valeurs reportées sont généralement indépendantes de ce paramètre et ont des unités de mesure différentes en fonction des domaines. En effet, le CD est parfois évalué en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour la différence des coefficients d'absorption $\Delta\alpha = \alpha_G - \alpha_D$ mais peut également être une valeur sans dimension lorsque la mesure consiste à un rapport entre la différence d'absorbance circulaire droite/gauche et l'absorbance du composé.

C. Systèmes moléculaires chiraux

Trois molécules chirales ont principalement été utilisées au cours de ce travail. Toutes ces molécules ont été synthétisées au laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon par L. Guy. Les deux premières molécules sont des dérivées de binaphthol ponté et appartiennent donc à la famille des binaphthyls. La dernière molécule étudiée au cours de ce travail appartient quant à elle à la famille des hélicènes. Nous décrirons dans cette partie différents composés avec notamment leurs propriétés en optique linéaire.

1. Molécules de la famille des binaphthyls

De nombreux travaux ont été réalisés dans la littérature sur cette famille de molécules. L'engouement autour de ces composés repose principalement sur la possibilité de synthétiser des molécules chirales complexes grâce à l'introduction de centres asymétriques supplémentaires [10,11]. Les dérivés de binaphthyl font partie des auxiliaires chiraux les plus utilisés dans les réactions asymétriques. Ce processus est aujourd'hui largement utilisé aussi

bien dans l'industrie que dans les laboratoires de recherche. Nous retrouvons ces composés notamment en pharmacologie ainsi que dans le développement de nouvelles technologies [12–17]. Plusieurs molécules de la famille des binaphthyls ont été synthétisées par L. Guy. Le tableau ci-dessous présente deux de ces molécules, comparées à la molécule commerciale de binaphthol.

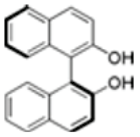
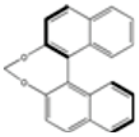
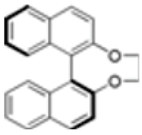
	Binaphthol	**1**	**2**
Structure			
Pouvoir rotatoire (en °/mm.g/mL)	0.34	7.7	5.05

Table I-1 : Structure et pouvoir rotatoire dans le méthanol à 248 nm [18].

L'objectif de la synthèse a été d'obtenir une molécule chirale à fort pouvoir rotatoire en rigidifiant le pont entre les deux groupes naphtyles. Dans ce travail de thèse, nous avons sélectionné les deux molécules ayant un pouvoir rotatoire le plus élevé. La première molécule est le 1,1'-binaphthol ponté 2,2'-méthylène. Elle sera notée **1** dans la suite du manuscrit et la structure 3D de chaque énantiomère est représentée sur la Figure I-10. Sa synthèse est décrite dans les références suivantes [18,19].

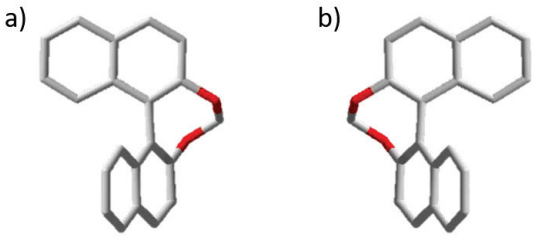


*Figure I-10 : Molécule dérivée de binaphthol ponté **1**, a) énantiomère **1**(-), b) énantiomère **1**(+).*

La seconde molécule qui sera notée **2** (Table I-1) est également un dérivé du binaphthol, mais possède un pontage différent de la molécule **1**. Comme indiqué dans la table précédente, la principale propriété de ces dérivés est un pouvoir rotatoire élevé et nettement supérieur à celui du binaphthol standard. Préalablement dispersés dans du méthanol, ces composés ont été caractérisés grâce à des mesures de spectres d'absorbance et de CD. Les mesures expérimentales ont été réalisées par l'équipe Matériaux et Nanostructures Photoniques de l'Institut Lumière Matière (ILM). La mesure de l'absorbance met en avant la transparence des composés sur une large bande spectrale hormis dans l'UV où nous observons un pic d'absorbance centré autour de 220 nm pour les deux composés. Les spectres de CD sont très proches et montrent une activité optique pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Figure I-11). De plus, dans les deux cas, la valeur du CD change de signe autour de 230 nm.

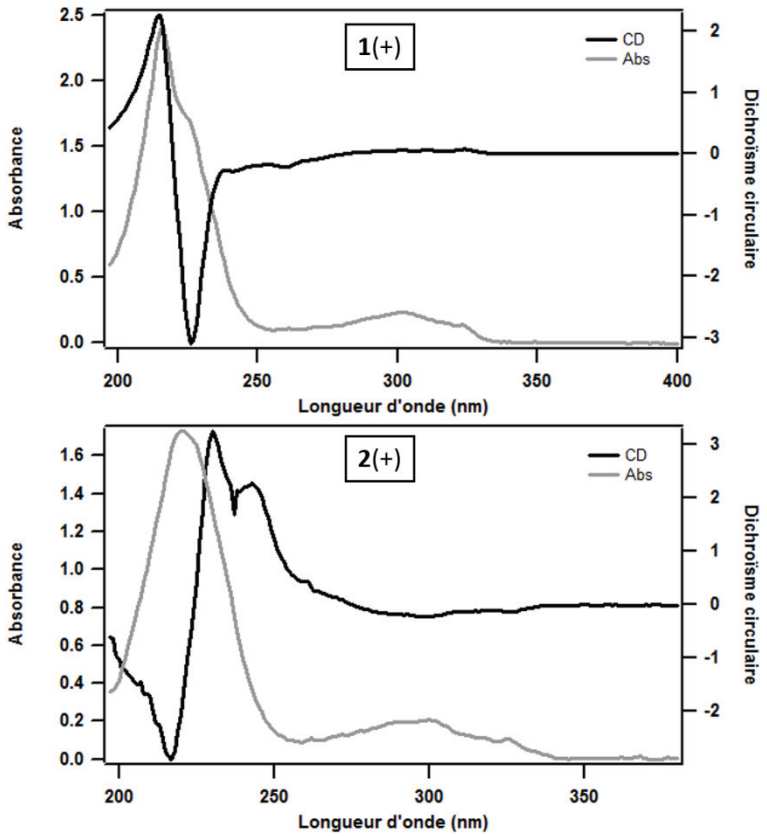


*Figure I-11 : Spectres de dichroïsme circulaire (en noir) et d'absorbance (en gris) mesurés pour les molécules chirales **1(+)** (en haut) et **2(+)** (en bas) mises en solution [20].*

2. Molécules de la famille des hélicènes

La famille des hélicènes a également fait l'objet de nombreuses publications dans la littérature et particulièrement ces quinze dernières années. Cet engouement repose sur la mise en évidence de propriétés inhabituelles donnant lieu à un grand nombre de publications [21,22]. Notre attention s'est portée sur des hélices pontées qui ont permis le développement intéressant de nouvelles technologies en électronique organique [23–27] et en optique avec par exemple des commutateurs chiroptiques [28–31]. Ainsi, plusieurs molécules de la famille des hélicènes ont été synthétisées par L. Guy. La figure ci-dessous, issue papier récemment publié par L. Guy [32], présente les structures de ces molécules.

Table 1. X-ray crystal structures of (±)-**2**, (±)-**6**, (−)-**8**, and (±)-**9**, showing face and side elevations (hydrogen atoms are omitted for clarity). Θ: Biphenyl torsion angle. φ: Angle between the two quinoyl planes of each benzo[c]acridine subunit. *d*: Distance between the two pyridine rings' centroid of each benzo[c]acridine subunit.

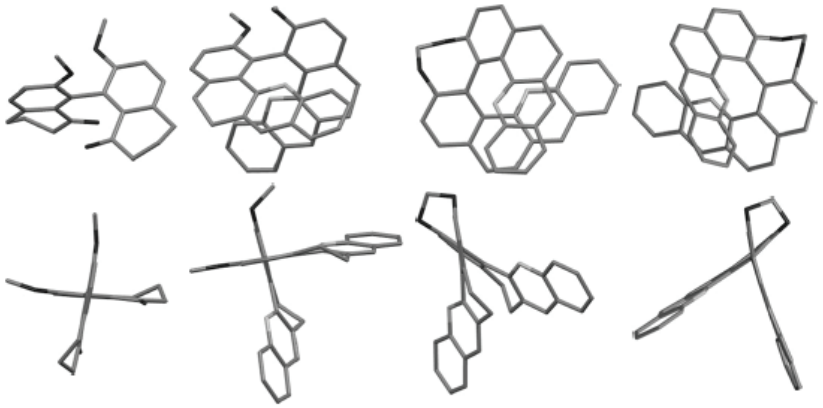
	2	6	8	9
				
	$P4_12_12$	*Pbca*	$C222_1$	*P*21/*c*
Θ [°]	90	84	48	58
φ [°]	–	66	23.5	79.5
d [Å]	–	5.3	3.85	5.9

Figure I-12 : Structure de différentes molécules d'hélicène [32].

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé la molécule dénommée (**8**). Il s'agit d'un hélicène dibenzo[c]acridine représenté plus en détail sur la Figure I-13. Dans un souci de simplification, nous emploierons par la suite le terme d'hélicène pour nommer cette molécule. Le détail de sa synthèse ainsi que sa caractérisation est contenu dans la référence suivante [32]. La chiralité de ce composé est liée au sens de rotation de l'hélice autour d'un axe. Cette hélice pontée présente un pouvoir rotatoire deux fois supérieur à la molécule non pontée (Table I-2).

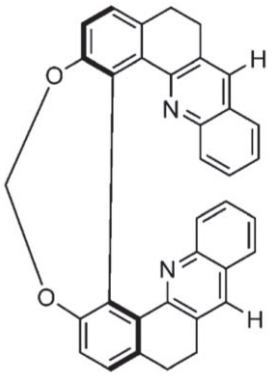


Figure I-13 : Molécule chirale d'hélicène utilisée dans cette thèse [32].

	Hélicène non ponté	Hélicène ponté
Pouvoir rotatoire (en 10^{-1} °/g.cm²)	830	1705

Table I-2 : Pouvoir rotatoire (en 10^{-1} °/g.cm²) dans le méthanol à 248 nm pour une molécule type hélicène non ponté et pour notre hélicène [32].

Les mesures d'optique linéaire (Figure I-14) réalisées sur ce composé dispersé dans une solution d'acétonitrile mettent en avant une bande d'absorption dans l'UV. Nous constatons la présence d'un dichroïsme circulaire non nul sur une plus grande largeur spectrale que les aux dérivés pontés de binaphthol. En effet, du dichroïsme circulaire est mesuré au-delà de 400 nm.

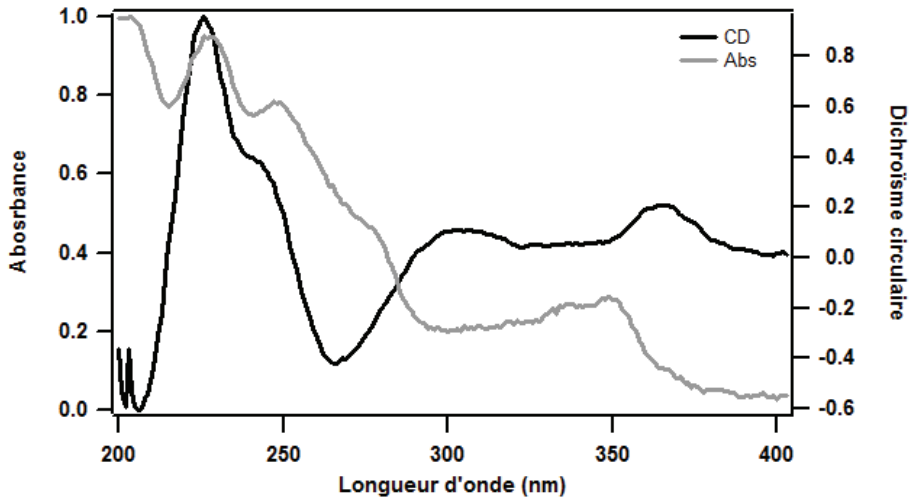


Figure I-14 : Spectres de dichroïsme circulaire (en noir) et d'absorbance (en gris) mesurés pour une molécule d'hélicène solvatée dans de l'acétonitrile [32].

D. Film à l'interface air/eau : monocouche de Langmuir

La première technique que nous avons employée pour réaliser des films moléculaires est la technique de Langmuir consistant à former des monocouches à l'interface air/eau. Cette technique repose sur le caractère amphiphile et insoluble dans l'eau des molécules utilisées. Ces monocouches de Langmuir constituent l'un des états les plus intéressants de la matière molle. En effet, dans une monocouche, les molécules s'arrangent parfaitement pour former un film 2D avec une épaisseur moléculaire. Par conséquent, l'étude d'une monocouche de Langmuir permet d'accéder à la taille, la forme et toutes autres propriétés propres aux molécules.

1. Historique

Le premier scientifique ayant porté de l'intérêt aux monocouches moléculaires est Benjamin Franklin. En 1762, Franklin se promène au bord de l'étang de Clapham en Angleterre et verse l'équivalent d'une cuillère d'huile (2 cm^3). Il observe alors qu'une tache se forme à la surface, et s'étend rapidement jusqu'à couvrir presque un quart de la superficie du plan d'eau

(2000 m^2). Il remarqua des propriétés intéressantes, notamment la propriété de « calmer » l'eau en rendant sa surface plus lisse et sans ondulations et publia ces résultats en 1774 [33]. Cependant, Franklin ne chercha pas à déterminer l'épaisseur de cette couche d'huile. Ce n'est qu'un siècle plus tard qu'Agnès Pockels mit en place une première cuve pour réaliser des films moléculaires [34] et développa de nombreuses techniques communément utilisées de nos jours. Quelques années plus tard, Lord Rayleigh conclut à partir de ses propres expériences que les films moléculaires étaient des monocouches [35]. Le domaine connut ensuite de grandes avancées grâce aux travaux d'Irving Langmuir [36] qui concrétisa un grand nombre d'idées provenant notamment des publications de Pockels. Il comprit que les molécules possèdent une orientation préférentielle à la surface de l'eau. De plus, il montra que seules les têtes hydrophiles des molécules sont immergées dans la sous-phase, car l'aire occupée par des molécules comme les acides ou les alcools est indépendante de la longueur de la chaine hydrocarbure. Dans les années 1930, la collaboration entre Irving Langmuir et Katherine Blodgett fut à l'origine de la première technique de transfert de films sur substrat solide avec la réalisation de multicouches moléculaires contrôlées [37–39]. Blodgett suggéra une première application des films de Langmuir-Blodgett avec des revêtements anti-réflexion [40].

2. Principe de la cuve de Langmuir

2.1. Montage expérimental

Pour réaliser les monocouches moléculaires, nous nous appuyons sur un montage expérimental appelé cuve de Langmuir. Ce système est très utilisé pour la fabrication et l'étude de films moléculaires à l'interface air/liquide. La cuve de Langmuir (Figure I-15) se compose d'une cuve contenant la sous-phase, ainsi que deux barrières mobiles disposées à la surface. L'ensemble du système est composé en téflon, matériau possédant une grande inertie chimique, un grand pouvoir antiadhésif ainsi que la propriété d'être thermostable. La mobilité des barrières permet de faire varier l'aire disponible à la surface. Un capteur, ici basé sur la technique de Wihlelmy, permet quant à lui de mesurer la pression de surface. Ainsi nous pouvons à partir de ce dispositif contrôler l'aire, la pression de surface et la vitesse de déplacement des barrières.

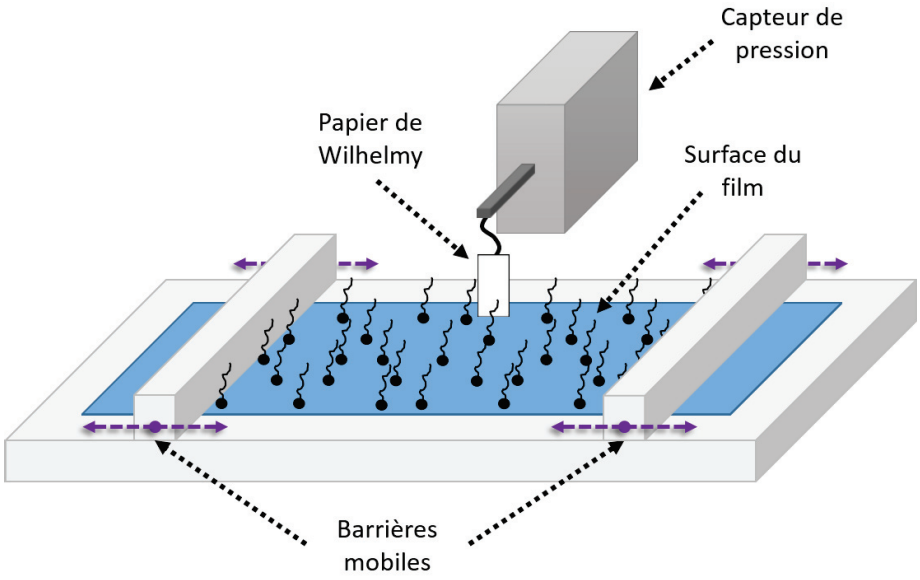


Figure I-15 : Schéma d'une cuve de Langmuir.

Une des principales propriétés mesurables d'une monocouche est sa pression de surface π, mesurée en mN.m^{-1}. Cette pression de surface correspond à la différence entre deux tensions superficielles ; celle de la surface de la sous-phase pure γ_0 et celle de la surface recouverte par la monocouche de Langmuir γ. Ainsi :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \qquad \text{(I-9)}$$

La méthode employée pour mesurer ces deux tensions superficielles est la technique du papier de Wilhelmy. Cette technique tient son nom du physicien ayant réalisé la première mesure de pression de surface en 1863 [41]. Le principe repose sur l'immersion à l'interface air/liquide d'un papier de Wilhelmy (dans notre cas, un papier chromatographie de Wattman) et la mesure des forces exercées sur celui-ci (Figure I-16).

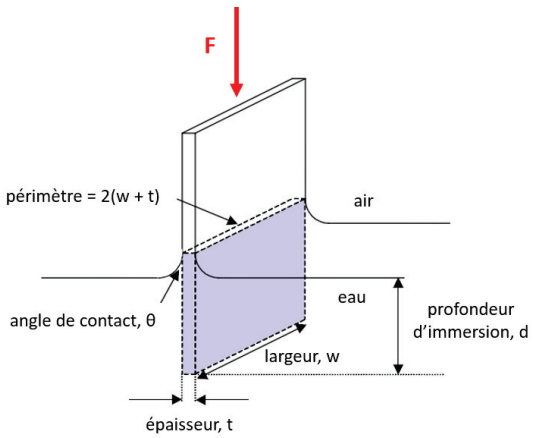


Figure I-16 : Schéma de la mesure de la tension superficielle par la méthode du papier de Wilhelmy [42].

Le papier, de dimensions bien connues (*l* x *w* x *t*), est immergé verticalement à travers l'interface à une profondeur *d* et relié à un dynamomètre. Trois forces sont exercées sur ce papier : la gravité, la poussée d'Archimède et les tensions superficielles. Il en résulte une force F [43] :

$$F = \left(\rho_p lwt\right)g - (\rho_e dwt)g + 2(w+t)\gamma\cos\theta \qquad \text{(I-10)}$$

avec ρ_p et ρ_e les densités respectivement du papier et de l'eau, *g* l'accélération de pesanteur et θ l'angle de contact entre le papier et la surface de l'eau.

La pression de surface est initialisée à zéro avant chaque mesure ce qui nous permet de retirer le poids du papier. Le terme lié à la poussée d'Archimède peut lui aussi être éliminé comme la dimension *d* est maintenue constante au cours de la mesure. Ainsi :

$$F = 2(w+t)\gamma\cos\theta \qquad \text{(I-11)}$$

Le papier de Wilhelmy est conçu de telle sorte que l'angle de contact soit nul, d'où :

$$\gamma = \frac{F}{2(w+t)} \qquad \text{(I-12)}$$

La tension de surface est donc proportionnelle aux dimensions du papier de Wilhelmy et s'exprime en mN/m.

2.2. Réalisation de monocouches de Langmuir

Le système que nous avons utilisé est une cuve de Langmuir de 100 cm² de surface maximum (Modèle 601, Nima Technology). La sous-phase est constituée d'eau ultra pure (de résistivité 18MΩ) dont la température est contrôlée à l'aide d'un thermostat. Pour réaliser des mesures optiques sur cette cuve de Langmuir, nous avons la plupart du temps maintenu cette température constante à 17 °C afin de limiter l'évaporation de la sous-phase. Bien que des travaux aient montré que l'évaporation de la sous-phase n'avait pas une influence significative sur la mesure de la pression pour des temps de l'ordre de l'heure [44], les mesures d'optique sont quant à elles plus sensibles d'où la nécessité de maintenir une température relativement basse.

La propreté du système est primordiale dans le but de minimiser la présence d'impuretés à la surface qui modifieraient notre monocouche moléculaire. Afin de contrôler cette propreté, nous suivons la pression de surface lors de la fermeture et la réouverture des barrières sur une surface air/eau pure, avant de former un film. L'absence de variation dans le signal indique que l'interface air-eau est propre. Ce signal s'élève à environ 72.7 mN/m pour une température de 20 °C [45]. Cette valeur est ramenée à zéro afin de définir ce système comme référence pour les futures mesures.

Pour préparer une monocouche de Langmuir, nous solubilisons les molécules d'intérêt dans du chloroforme, à des concentrations de l'ordre du milimolaire. Le choix du chloroforme

réside principalement pour son caractère très volatile et non miscible. Barrières ouvertes (c'est-à-dire pour une surface de dépôt maximum), nous déposons cette solution goutte à goutte sur l'eau grâce à une microseringue. Généralement, la quantité de molécules déposées est de l'ordre de la nanomole. Au fur et à mesure que les gouttes touchent la sous-phase, le chloroforme s'évapore et seules les molécules restent à la surface. Cette méthode permet un bon étalement des molécules à la surface ce qui est très important pour la réalisation de monocouches homogènes.

Nous pourrons noter que le caractère amphiphile des molécules est important sans quoi elles risqueraient de passer dans la sous-phase lors du dépôt ou de la compression de la monocouche de Langmuir. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion des résultats.

2.1. Isotherme de Langmuir

Une fois le film formé, son état peut être caractérisé par trois variables thermodynamiques :

- La pression de surface π qui est mesurée par Wilhelmy.
- La surface macroscopique *S* est donnée en cm² et est délimitée par les barrières motorisées, elle peut varier dans notre cas de 100 à 15 cm². On peut également utiliser l'unité d'aire moléculaire (Å²/molécule) qui est proportionnelle à *S* et qui représente l'aire occupée par chaque molécule du film. On a $AireMol = {}^{S}/_{N}$ où *N* représente le nombre de molécules déposées.
- La température *T* de la sous-phase qui est fixée par le réservoir interne de la cuve et le thermostat.

Ces trois paramètres sont reliés entre eux par une équation d'état du type $\pi = f(S,T)$ [46], mais puisque l'on travaille à température constante, l'expérience conduit à l'enregistrement d'une isotherme du type $\pi = f(S)$ qui nous permet de mettre en évidence les différentes phases dans l'organisation des molécules à l'interface.

Pour illustrer cette notion d'isotherme, nous avons choisi un système modèle bien connu : l'acide stéarique. L'acide stéarique, de formule $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ appartient à la famille des acides gras. Sa structure est donnée dans la figure suivante. La mesure de l'isotherme va alors nous permettre la calibration de la cuve.

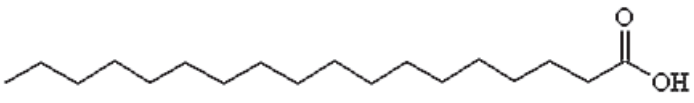


Figure I-17 : Strucutre de l'acide stéarique.

Pour réaliser cette isotherme, nous préparons une solution d'acide stéarique de concentration 1 mg/mL dilué dans du chloroforme, solvant très volatil de formule $CHCl_3$, puis nous effectuons un dépôt de 50 µL. Le chloroforme étant plus dense que l'eau, il est nécessaire

de déposer des gouttes de l'ordre du µL très délicatement à la surface. Après un temps d'attente de 10 min environ pour permettre l'évaporation totale du solvant et la dispersion des molécules, nous fermons les barrières de la cuve à une vitesse de 5 cm²/min.

L'isotherme ainsi obtenue est présentée sur la Figure I-18. Aux faibles densités (grandes aires moléculaires) la pression est nulle : l'interface se comporte comme la surface air/eau pure. Cette pression commence à augmenter pour une aire moléculaire autour de 27 – 28 Å². Ensuite, une rupture de pente est observée pour une aire de 20 Å². La pression atteint un maximum de 60 mN/m. Au-delà de ce point de compression, la pression chute très brutalement.

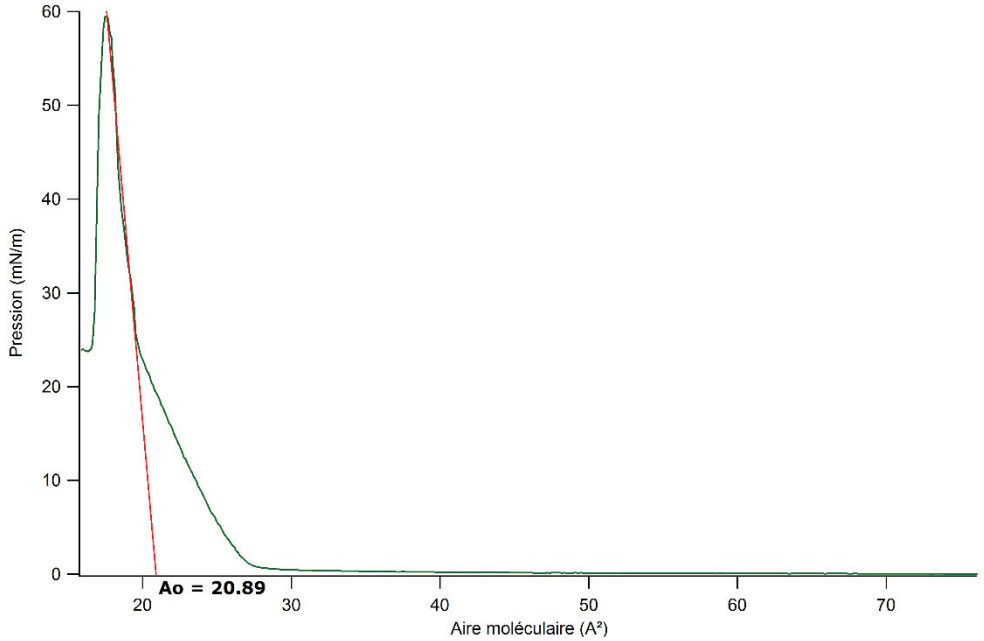


Figure I-18 : Isotherme expérimentale d'une monocouche de Langmuir d'acide stéarique. 50 µL de concentration 1 mg/mL sont déposés en surface lorsque les barrières sont ouvertes, la sous-phase est constituée d'eau pure thermalisée à 20 °C.

Ces mesures d'isotherme permettent ainsi d'obtenir les propriétés thermodynamiques d'un film. Dans l'exemple de l'acide stéarique, il est ainsi possible d'observer des transitions de phases comme indiquées sur la Figure I-19. Lorsque le film est très dilué, c'est à dire pour une surface par tête moléculaire supérieure à 24 Å², la monocouche est dans un état de gaz libre. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules. Puis, lorsque la surface par tête est comprise entre 24 et 21 Å², les molécules sont dans une phase de liquide expansé où des interactions existent entre les queues hydrophobes. Enfin, pour une aire par tête inférieure à 21 Å², nous pouvons voir que la pression de surface augmente plus fortement, ce qui correspond à la formation d'un film dense. Au-delà d'une certaine densité, l'effondrement (ou « collapse » en anglais) de ce film est accompagné par une chute brutale de la pression de surface. Le système ne forme plus une monocouche. En effet, il peut alors se former à la surface des couches multiples très fortement désorganisée et des molécules peuvent tomber dans la sous-phase sous forme de micelle. Cette étape est irréversible, la réouverture des barrières ne permet donc pas de revenir à une monocouche contrôlée. Dans notre cas, nous nous plaçons tout le temps loin du collapse du film afin de pouvoir réaliser plusieurs cycles de compression/décompression successifs.

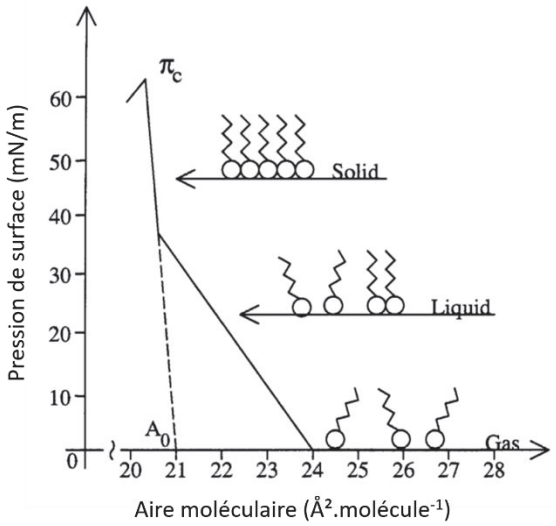


Figure I-19 : Isotherme d'un film de Langmuir d'acide stéarique. 50 µL de concentration 1mg/mL sont déposés en surface lorsque les barrières sont ouvertes, la sous-phase est constituée d'eau pure thermalisée à 20 °C [43].

La réalisation de monocouches sur une surface liquide présente notamment l'avantage de pouvoir contrôler la densité du film ainsi que son état thermodynamique grâce à la mesure de la pression de surface et de façon dynamique. Néanmoins cet aspect dynamique peut être à l'origine de fluctuations lors des mesures optiques à cause du mouvement des molécules sur l'interface. Une des solutions pour supprimer les fluctuations liées au mouvement des molécules est de travailler sur des films déposés sur un substrat.

E. Films minces sur substrats solides

Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir des films moléculaires sur substrat, chacune d'entre elles possédant des caractéristiques propres. Nous allons présenter deux types de méthodes que nous avons employées, l'une est basée sur la technique de Langmuir précédemment décrite et l'autre sur le principe d'ablation laser.

1. Transfert de monocouches de Langmuir sur substrat solide

Une fois la monocouche de Langmuir réalisée sur l'interface air/liquide, il est possible de transférer cette monocouche sur un substrat solide tel qu'une lamelle de verre. Il existe deux techniques : le transfert de Langmuir-Blodgett (LB) et le transfert de Langmuir-Schaeffer (LS). Ces deux méthodes permettent d'obtenir un nombre contrôlé de couches moléculaires.

1.1. Technique de Langmuir-Blodgett

Pour transférer un film de Langmuir, nous utilisons la même cuve que précédemment à laquelle nous ajoutons un mécanisme, nommé « dipper », permettant de suspendre un substrat solide (une lamelle de verre par exemple) au-dessus de la cuve. Dans cette technique, le substrat

est maintenu perpendiculaire à la monocouche. Le principe expérimental consiste à déplacer le substrat pour le sortir de la sous-phase, à l'aide du dipper, à travers l'interface air/sous-phase sur laquelle est déposée la monocouche de Langmuir, pour une pression de surface donnée. Le nombre de passages détermine l'épaisseur du film de Langmuir-Blodgett tandis que la pression détermine son état thermodynamique.

La position initiale du substrat diffère en fonction du nombre de couches à transférer. Pour un nombre impair de couches, le substrat est placé dans la sous-phase avant même d'avoir formé la monocouche de Langmuir. Concernant le transfert d'un nombre pair de couches, le substrat doit être positionné préalablement en dehors de la cuve. La méthode reste ensuite identique. La réalisation de la monocouche de Langmuir constitue alors la deuxième étape. Après évaporation du solvant, nous comprimons lentement le film jusqu'à parvenir à l'état thermodynamique voulu. Un asservissement des barrières permet de maintenir la pression de surface constante. Avant de lancer le transfert, il est important d'attendre une dizaine de minutes afin que le film se stabilise. Le transfert a lieu en retirant très lentement (2mm/min) le substrat de la cuve à l'aide du dipper. Les molécules s'accrochent au substrat ce qui entraine une diminution de la quantité de matière à la surface de la cuve. L'asservissement des barrières s'avère donc être essentiel : pour que le film transféré soit homogène, les barrières se ferment afin de maintenir la pression de surface. Pour ajouter des couches, il suffit de traverser à nouveau l'interface. Les différentes étapes sont schématisées sur la Figure I-20.

Pour avoir une indication sur la qualité du transfert, il est possible de mesurer un taux de transfert *TR*. Il s'agit du ratio entre l'aire de la monocouche retirée de la surface liquide à pression constante et l'aire du substrat immergé dans la sous-phase. Le taux de transfert est généralement mesuré pour chaque passage du substrat à travers l'interface. Cependant, la mesure relevée est le taux de transfert global en fin de dépôt. Un taux 100 % indique que le transfert est parfait, c'est-à-dire que toute la surface du substrat est recouverte par des molécules. Une diminution de cette valeur correspond au transfert incomplet d'une monocouche. À contrario, un ratio supérieur indique que la monocouche est plus dense sur le substrat qu'à l'interface liquide.

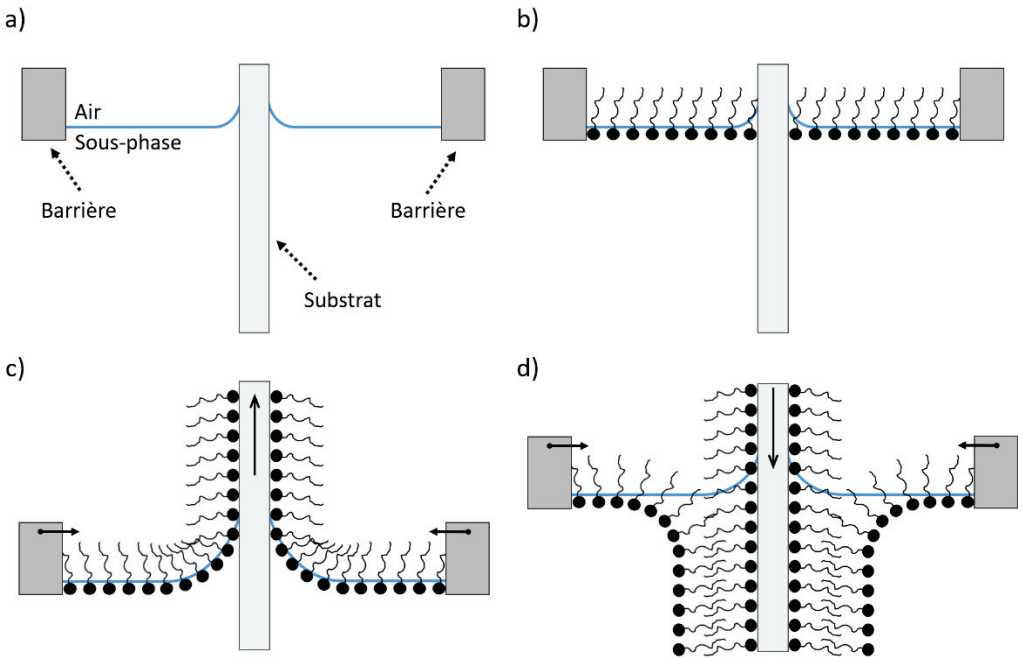


Figure I-20 : Schématisation de la technique de Langmuir-Blodgett. a) positionnement du substrat hydrophile, b) réalisation de la monocouche de Langmuir, transfert c) d'une première monocouche, d) d'une seconde monocouche.

Le choix du substrat est un critère très important à plusieurs niveaux. De ce choix dépendra notamment le taux de transfert ainsi que l'organisation des molécules. Les substrats peuvent être hydrophiles ou hydrophobes. Sur les substrats hydrophiles, la tête polaire se fixe au substrat tandis que la queue s'accrochera sur des substrats hydrophobes (Figure I-21). Si un substrat de nature hydrophobe est utilisé, il est préférable de lancer le transfert avec le substrat en dehors de la cuve.

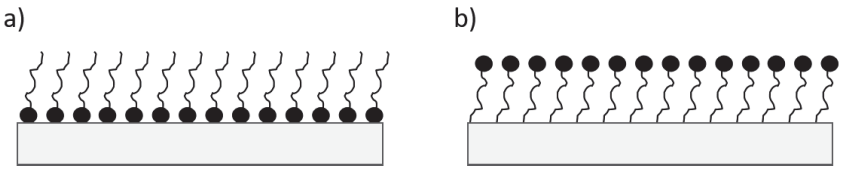


Figure I-21 : Illustration schématique d'une monocouche de Langmuir-Blodgett transférée sur un substrat a) hydrophile ou b) hydrophobe.

Au-delà de son aspect hydrophile ou hydrophobe, le choix du substrat va dépendre des mesures à réaliser. Pour des mesures optiques, il est commun d'utiliser du quartz ou du verre. Pour des mesures UV-Vis, nous préfèrerons utiliser du quartz pour éviter l'absorption dans l'UV du substrat. Des wafers de silicium peuvent également être utilisés comme substrat pour des mesures de microscopie à champ proche (STM, AFM) [47,48].

1.2. Transfert de Langmuir-Schaeffer

Il est également possible de transférer des monocouches de Langmuir sur un substrat solide en utilisant une géométrie légèrement différente. Ainsi, dans la méthode de Langmuir-Schaeffer, contrairement au transfert de Langmuir-Blodgett, le substrat est amené parallèlement à la surface liquide. La démarche expérimentale reste néanmoins très proche [49]. Le transfert peut avoir lieu sur des substrats hydrophiles comme hydrophobes.

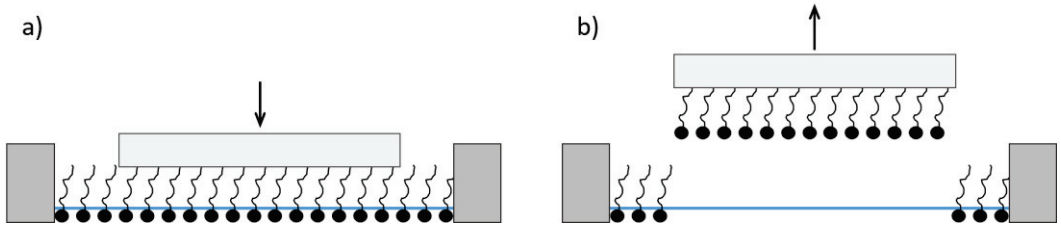


Figure I-22 : Illustration du transfert d'une monocouche par la méthode de Langmuir-Schaeffer avec un substrat hydrophobe. a) approche du substrat vers l'interface, b) remontée du film transféré.

Cette méthode présente l'inconvénient d'être hors équilibre et donc irréversible. Pour réaliser des films multicouches, il est nécessaire de faire un film de Langmuir pour chaque couche. Cependant, dans ce cas, le taux de transfert est indépendant de la pression de surface à laquelle est fait le transfert donnant lieu à des films plus homogènes. En effet, le principal inconvénient de la technique de Langmuir-Blodgett réside dans la difficulté à transférer des films en dehors des pressions de surface intermédiaires. À faible pression de surface, la rigidité du film de Langmuir est généralement insuffisante tandis que les films « rigides » voient généralement leur structure modifiée lors du transfert à cause notamment d'un cisaillement.

2. Technique de dépôt par ablation laser

La technique de dépôt par laser pulsé (acronyme anglais PLD pour Pulsed Laser Deposition) est un procédé physique d'ablation laser réalisé dans une enceinte sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Le principe expérimental consiste à focaliser un laser pulsé sur une cible solide ou liquide placée à l'intérieur d'une chambre à vide. L'énergie est partiellement absorbée par la cible. Pour une fluence[14] suffisante (supérieure au seuil de claquage), chaque impulsion laser ablate une petite quantité de matière provenant de la cible et créant ainsi un plasma d'espèces partiellement ionisées. Ce panache, ou plume, est dirigé perpendiculairement à la cible. Les espèces du plasma se condensent ensuite sur un substrat placé en face de la cible, à une certaine distance. Cette condensation est suivie de la nucléation et de la croissance du film. Le schéma du système de PLD est représenté sur la Figure I-23. Le principe du dépôt par laser pulsé repose donc sur des processus d'interaction laser-matière ainsi que d'autres qui en découlent. Ainsi quatre étapes se distinguent lors de dépôt par ablation laser :

- L'évaporation du matériau résultant de l'interaction laser-cible.

[14] Densité d'énergie

- La désorption initiale décrivant la formation du panache.
- L'expansion du panache permettant le transfert de matière entre la cible et le substrat.
- La croissance du film.

Différents ouvrages décrivent de manière détaillée les différents mécanismes mis en jeu dans la méthode de PLD [50,51]. Le choix des paramètres expérimentaux est directement lié aux mécanismes précédemment cités.

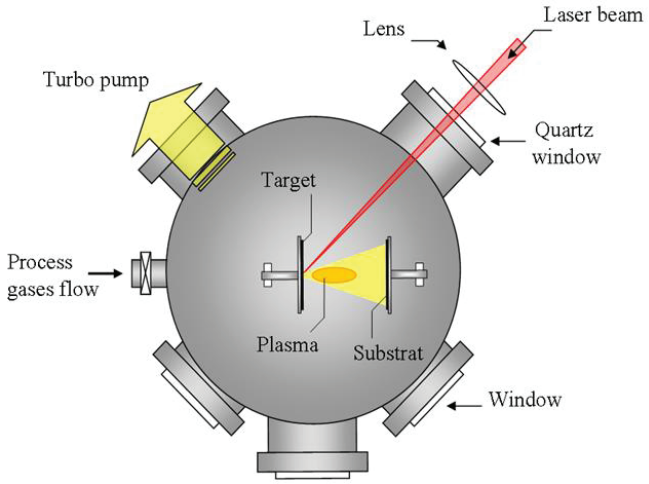


Figure I-23 : Schéma expérimental du système de dépôt par laser pulsé [52].

Cette méthode permettant de réaliser des films minces a vu le jour dans les années 1960 avec l'arrivée des lasers, mais ne fut démocratisée qu'une vingtaine d'années plus tard avec le développement des lasers pulsés à très haute densité d'énergie [53]. Cette technique a depuis connu un important développement donnant lieu à de nombreuses publications [54,55]. Bien que cette technique présente de nombreux avantages comme une simplicité relative par rapport à d'autres méthodes, elle devient plus complexe pour des systèmes organiques. Ce n'est qu'en 2009 que des premiers travaux mirent en avant la possibilité de déposer des systèmes organiques chiraux tout en conservant leur activité optique [18].

Les films minces étudiés au cours de ces travaux de thèses ont été réalisés par S. Guy et A. Bensalah-Ledoux de l'équipe Matériaux et Nanostructures Photoniques (MNP) de l'Institut Lumière Matière. Ces films ont été réalisés sous un vide à 10^{-3} Pa. Le laser utilisé est de type ArF (λ=248 nm, taux de répétition de 50 Hz) avec une durée d'impulsion autour de 25 ns. Le faisceau est focalisé sur la cible avec une incidence de 45° et une fluence variant entre quelques mJ.cm^{-2} et plusieurs dizaines de mJ.cm^{-2}, en fonction du matériau organique. Un substrat de Suprasil (verre transparent dans l'UV) est positionné à 4 cm de la cible organique. La cible ainsi que le substrat sont placés sur des supports mobiles permettant ainsi d'obtenir des films homogènes. Le montage expérimental est réalisé de telle sorte qu'il est possible de réaliser *in situ* des mesures de spectroscopie M-Line[15] [56], d'absorption et de dichroïsme circulaire. Ceci permet de caractériser le film au cours du dépôt et d'obtenir ainsi son épaisseur par absorption UV-Vis

[15] Technique optique permettant notamment de mesurer l'épaisseur du film ainsi que son indice optique.

et l'énantiomérie par CD. L'équipe de S. Guy a pu montrer qu'il était possible de contrôler l'épaisseur des films en fonctions de la fluence du laser. Par exemple, dans les cas des molécules de binaphthyls présentés dans la Table I-1, il a été démontré qu'il était possible d'obtenir des films de différentes épaisseurs, ces épaisseurs dépendant de la nature des molécules (Figure I-24).

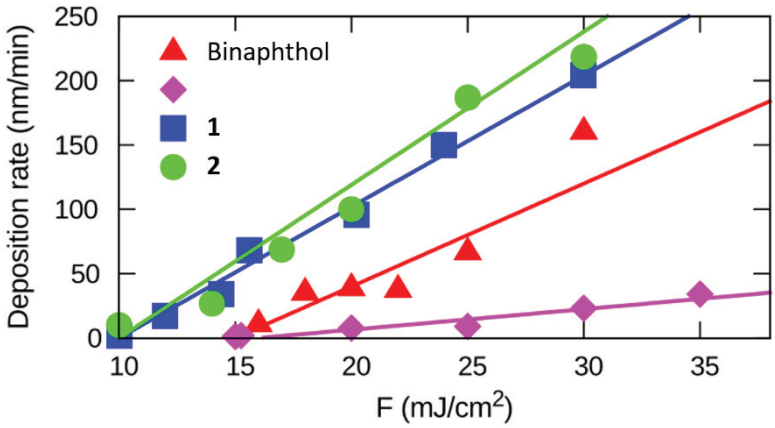


*Figure I-24 : Taux de déposition des molécules de binaphthol (triangle rouge), **1** (carré bleu), **2** (cercle vert) [20].*

Le point crucial dans la fabrication de ces films est de vérifier la non-dégradation des molécules organiques lors de l'ablation laser. Ceci a pu être vérifié par des mesures de CD sur les films ainsi obtenus. La comparaison entre les spectres d'absorption UV-Vis mesurés en solution et dans les films déposés par PLD ainsi que la mesure de CD permet de confirmer la non-dégradation des molécules. La figure suivante illustre cette comparaison dans le cas des molécules d'hélicènes.

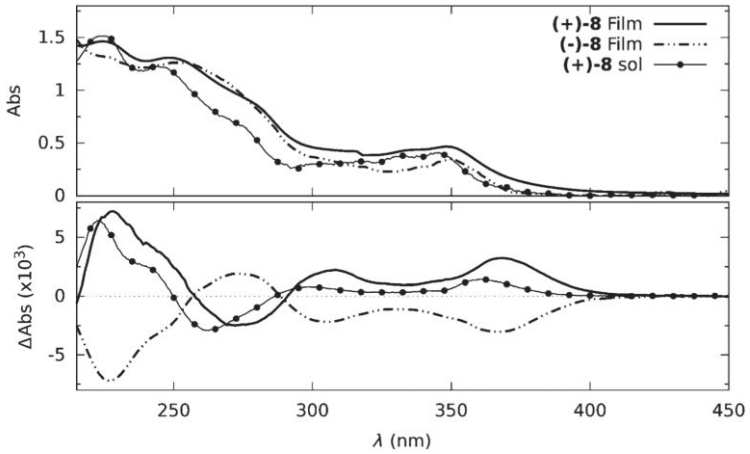


Figure I-25 : Spectres UV-visible (en haut) et spectres de CD (en bas) pour l'hélicène dans de l'acétonitrile (cercles) et pour des films de 90 nm d'énantiomère (+) (trait plein) et (-) (pointillé) [32].

Cependant, la fenêtre de choix concernant la fluence laser reste assez étroite, aussi bien pour les molécules d'hélicènes que pour les molécules de binaphthyls. La Figure I-26 illustre l'effet de la fluence laser pour les films composés de molécules de binaphthyls. Elle met en avant trois zones distinctes. Pour une fluence laser comprise entre le seuil de déposition (autour de

12 mJ/cm^{-2}) et 22 mJ/cm^{-2} le pouvoir rotatoire est quasiment constant. Pour la zone de fluence entre 22 mJ/cm^{-2} et 32 mJ/cm^{-2} nous observons une chute du pouvoir rotatoire attribuée à un processus de racémisation. Dans la troisième zone correspondant à des fluences élevées, le film se dégrade entrainant une diminution dramatique du caractère chiral de la molécule [18].

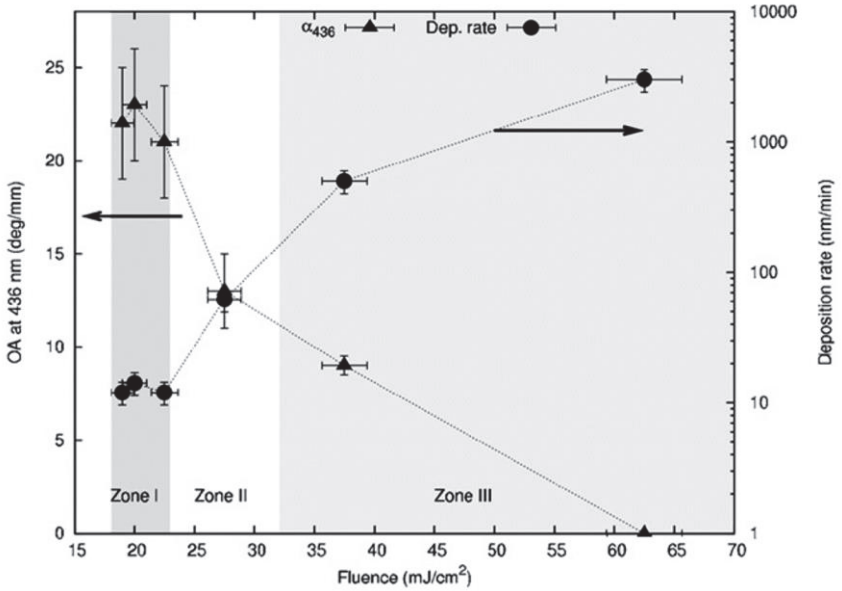


*Figure I-26 : Évolution de l'activité optique (OA) à 436 nm (triangles) mesurée sur un film fin de molécule **1** ainsi que le taux de déposition (cercles) [18].*

F. Bibliographie

[1] L. D. Barron and D. A. Long, *Molecular Light Scattering and Optical Activity* (Cambridge University Press, 1983).

[2] C. Rabiller, *Stéréochimie et chiralité en chimie organique* (De Boeck Supérieur, 1999).

[3] A. Fresnel, Oeuvres **1**, 731 (1822).

[4] A. Cotton, Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci. **120**, 989 (1895).

[5] A. Rodger and B. Nordén, *Circular Dichroism and Linear Dichroism* (Oxford University Press, 1997).

[6] R. S. Cahn, C. Ingold, and V. Prelog, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **5**, 385 (1966).

[7] S. F. Mason, *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations* (Cambridge University Press, 1982).

[8] P. Crabbé, *Applications de La Dispersion Rotatoire Optique et Du Dichroïsme Circulaire Optique En Chimie Organique* (Paris, 1968).

[9] E. Darmois, Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci. **147**, 195 (1908).

[10] L. Pu, Chem. Rev. **98**, 2405 (1998).

[11] D. Gryko, B. Kowalczyk, and L. Zawadzki, Synlett 1059 (2006).

[12] W. N. Herman, Y. Kim, W. L. Cao, J. Goldhar, C. H. Lee, M. M. Green, V. Jain, and M. J. Lee, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. **A40**, 1369 (2003).

[13] W. Li, T. Xu, G. Chen, H. Zhang, X. Gao, X. Zhou, H. Huang, H. Fan, M. Cai, X. Zhang, L. Yang, W. Zhu, and B. Wei, Dyes Pigments **130**, 266 (2016).

[14] W.-C. Chen, Y. Yuan, G.-F. Wu, H.-X. Wei, J. Ye, M. Chen, F. Lu, Q.-X. Tong, F.-L. Wong, and C.-S. Lee, Org. Electron. **17**, 159 (2015).

[15] W. Li, J. Zhang, Y. Zheng, G. Chen, M. Cai, and B. Wei, Nanoscale Res. Lett. **10**, 194 (2015).

[16] G.-Q. Li, H. Gao, C. Keene, M. Devonas, D. H. Ess, and L. Kuerti, J. Am. Chem. Soc. **135**, 7414 (2013).

[17] A. Link and C. Sparr, Angew. Chem.-Int. Ed. **53**, 5458 (2014).

[18] S. Guy, L. Guy, A. Bensalah-Ledoux, A. Pereira, V. Grenard, O. Cosso, and T. Vautey, J. Mater. Chem. **19**, 7093 (2009).

[19] J. Simpson, G. Daub, and F. Hayes, J. Org. Chem. **38**, 1771 (1973).

[20] S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, A. Lambert, Y. Guillin, L. Guy, and J. C. Mulatier, Thin Solid Films **520**, 6440 (2012).

[21] N. Saleh, C. Shen, and J. Crassous, Chem. Sci. **5**, 3680 (2014).

[22] M. Gingras, Chem. Soc. Rev. **42**, 1051 (2013).

[23] M. Li, W. Yao, J.-D. Chen, H.-Y. Lu, Y. Zhao, and C.-F. Chen, J. Mater. Chem. C **2**, 8373 (2014).

[24] W. Hua, Z. Liu, L. Duan, G. Dong, Y. Qiu, B. Zhang, D. Cui, X. Tao, N. Cheng, and Y. Liu, Rsc Adv. **5**, 75 (2015).

[25] Y. Yang, R. C. da Costa, M. J. Fuchter, and A. J. Campbell, Nat. Photonics **7**, 634 (2013).

[26] L. Shi, Z. Liu, G. Dong, L. Duan, Y. Qiu, J. Jia, W. Guo, D. Zhao, D. Cui, and X. Tao, Chem.- Eur. J. **18**, 8092 (2012).

[27] J. Storch, J. Zadny, T. Strasak, M. Kubala, J. Sykora, M. Dusek, V. Cirkva, P. Matejka, M. Krbal, and J. Vacek, Chem.- Eur. J. **21**, 2343 (2015).

[28] H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa, and K. Nozaki, Org. Lett. **15**, 2104 (2013).

[29] N. Saleh, B. Moore, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, K. K. Deol, G. Muller, J. Autschbach, and J. Crassous, Chem.- Eur. J. **21**, 1673 (2015).

[30] T. Suzuki, Y. Ishigaki, T. Iwai, H. Kawai, K. Fujiwara, H. Ikeda, Y. Kano, and K. Mizuno, Chem.- Eur. J. **15**, 9434 (2009).

[31] A. Wallabregue, P. Sherin, J. Guin, C. Besnard, E. Vauthey, and J. Lacour, Eur. J. Org. Chem. 6431 (2014).

[32] A. Bensalah-Ledoux, D. Pitrat, T. Reynaldo, M. Srebro-Hooper, B. Moore, J. Autschbach, J. Crassous, S. Guy, and L. Guy, Chem.- Eur. J. **22**, 3333 (2016).

[33] B. Franklin, Philos. Trans. R. Soc. **64**, 445 (1774).

[34] A. Pockels, Nature **43**, 437 (1891).

[35] Lord Rayleigh, Phil. Mag **48**, 321 (1899).

[36] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

[37] K. B. Blodgett and I. Langmuir, Phys. Rev. **51**, 964 (1937).

[38] K. B. Blodgett, J. Phys. Chem. **41**, 975 (1937).

[39] G. L. Gaines, Thin Solid Films **99**, ix (1983).

[40] K. B. Blodgett, Phys. Rev. **55**, 391 (1939).

[41] L. Wilhelmy, Angew Phys. **119**, 177 (1863).

[42] Wikipedia Free Encycl. (2015).

[43] NIMA Technology, *Langmuir-Blodgett Troughs* (2001).

[44] F. Dubreuil, Structure et déformation des films de Langmuir. Application aux copolymères diblocs neutres-chargés, Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001.

[45] N. Vargaftik, B. Volkov, and L. Voljak, J. Phys. Chem. Ref. Data **12**, 817 (1983).

[46] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction* (Cambridge University Press, 1996).

[47] J. B. Peng, G. T. Barnes, and I. R. Gentle, Adv. Colloid Interface Sci. **91**, 163 (2001).

[48] D. K. Schwartz, Surf. Sci. Rep. **27**, 245 (1997).

[49] T. Charitat, E. Bellet-Amalric, G. Fragneto, and F. Graner, Eur. Phys. J. B **8**, 583 (1999).

[50] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, editors , *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, 1 edition (Wiley-Interscience, New York, 1994).

[51] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials* (Wiley-Interscience, 2007).

[52] http://ilm.univ-lyon1.fr.

[53] A. Inam, M. Hegde, X. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. Miceli, E. Chase, C. Chang, J. Tarascon, and J. Wachtman, Appl. Phys. Lett. **53**, 908 (1988).

[54] P. R. Willmott and J. R. Huber, Rev. Mod. Phys. **72**, 315 (2000).

[55] J. Dieleman, E. Vanderiet, and J. Kools, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. **31**, 1964 (1992).

[56] S. Guy, A. Stoita-Crisan, A. Bensalah-Ledoux, T. Vautey, and L. Guy, Opt. Mater. **34**, 347 (2011).

Chapitre II: Introduction à l'optique non linéaire

A. Introduction

En présence d'un champ électromagnétique suffisamment intense, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le champ de cohésion des charges entre les électrons et leur noyau, il est possible de produire des effets non linéaires. L'arrivée des lasers dans les années 1960 a ainsi permis d'ouvrir l'optique au domaine du non linéaire [1–3]. Dans ce chapitre, nous nous limiterons à la partie électrique du champ électromagnétique (la composante magnétique de l'onde sera considérée dans un prochain chapitre). Dans ce cadre, correspondant à l'approximation dipolaire électrique, la réponse d'un milieu matériel peut être décrite par la polarisation $\vec{P}$ de ce milieu. Cette polarisation se développe en puissance successives du champ électrique et l'expression générale s'écrit de la manière suivante :

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

où ε_0 est la permittivité dans le vide et $\overleftrightarrow{\chi}^{(i)}$ le tenseur de susceptibilité d'ordre *i*. Le premier terme pour lequel la polarisation est proportionnelle au champ électrique $\vec{E}$ correspond à l'optique linéaire, nous le noterons $\vec{P}_L$. Il permet de décrire les propriétés optiques linéaires du milieu sondé. Dans ce cas, chaque onde traversant un matériau se propage sans influence sur les autres ondes. Les termes supplémentaires correspondent au domaine de l'optique non linéaire. Il est ainsi possible d'exprimer la polarisation comme la somme d'une partie linéaire et d'une partie non linéaire :

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad \text{(II-2)}$$

avec

$$\vec{P}_{NL} = \vec{P}_{NL}^{(2)} + \vec{P}_{NL}^{(3)} + \cdots = \sum_{i=2} \vec{P}_{NL}^{(i)} \quad \text{(II-3)}$$

Quant aux ordres supérieurs de la polarisation, plusieurs ondes se couplent. Le numéro *i* de l'ordre correspond au nombre de champs se couplant. Dans la suite de ce chapitre, nous nous limiterons au premier ordre de ce développement, correspondant au processus du second ordre. Nous nous focaliserons notamment sur le processus de génération de second harmonique (SHG pour Second Harmonic Generation) qui est la technique qui a été employée au cours de mon travail de thèse. Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons les processus non linéaires du second ordre et nous développerons les propriétés de symétrie liées à ces processus. Dans une deuxième partie, nous décrirons les outils expérimentaux qui nous ont permis de réaliser des mesures de génération de second harmonique au cours de ce travail.

B. Processus non linéaires du second ordre

1. Polarisation du second ordre

Nous allons nous concentrer sur le second ordre de la polarisation, $\vec{P}_{NL}^{(2)}$, dans lequel deux ondes interagissent lors de la polarisation d'un milieu. Ce terme est également appelé premier ordre non linéaire. L'expression générale de la polarisation du milieu s'écrit de la manière suivante :

$$\vec{P}_{NL}^{(2)}(\omega_3) = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2)\vec{E}(\omega_1)\vec{E}(\omega_2) \qquad \text{(II-4)}$$

La quantité $\chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ permettant de relier le champ électrique à la polarisation est un tenseur de rang 3 et est appelé tenseur de susceptibilité à l'ordre 2. La fréquence ω_3 est associée à l'oscillation de la polarisation tandis que ω_1 et ω_2 correspondent aux fréquences des champs incidents à l'origine de la polarisation non linéaire du milieu sondé. Il existe plusieurs processus non linéaires du second ordre via différentes associations des fréquences ω_1 et ω_2 que nous allons détailler maintenant.

1.1. Génération de la somme de fréquence

Dans ce processus, ayant pour acronyme SFG (pour Sum Frequancy Generation), un photon à la fréquence ω_1 et un photon à la fréquence ω_2 sont annihilés tandis qu'un photon est émis à la fréquence somme ; $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. L'expression du tenseur de susceptibilité associée est : $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$.

1.2. Génération de la différence de fréquence

Le processus de différence de fréquence également, appelé génération paramétrique, correspond au processus inverse de la génération de somme fréquence. Le tenseur $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2)$ traduit ce processus. Les oscillateurs paramétriques optiques (acronyme OPO) s'appuient sur cet effet non linéaire pour générer des lasers accordables en longueur d'onde [4].

1.3. Rectification optique et effet Pockels

Dans le processus de rectification optique [5], en présence d'un champ électromagnétique intense, un champ statique est créé aux bornes du milieu non linéaire. À ce processus est associée l'expression suivante du tenseur de susceptibilité : $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1)$.

L'effet Pockels correspond au processus inverse avec $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(-\omega_1; 0, \omega_1)$.

1.4. Génération de second harmonique

La génération de second harmonique (acronyme SHG) est un cas particulier de la SFG. Lors de ce processus, deux photons à la fréquence fondamentale ω sont convertis en un unique photon à la fréquence harmonique 2ω, d'où $\chi^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)$. C'est en 1961 que la découverte de la génération de second harmonique fut réalisée par Franken et ces collaborateurs [6]. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous plaçons dans ce cas particulier de doublage de fréquence. Ce processus non linéaire du second ordre sera plus largement développé dans le prochain chapitre. Dans le cas présent, la polarisation s'écrit de la manière suivante :

$$\vec{P}_{NL}^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) \qquad \text{(II-5)}$$

2. Propriétés du tenseur de susceptibilité

Dans cette partie, nous nous focalisons sur les symétries du tenseur du premier ordre non linéaire et la réduction du nombre d'éléments non nuls et indépendants. Par construction, le tenseur de susceptibilité $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ de rang 3 possède 27 composantes a priori complexes traduisant les propriétés non linéaires du milieu considéré ce qui correspond à 54 éléments réels. Afin d'indiquer clairement les propriétés du tenseur de susceptibilité et en se plaçant dans le cas particulier de la génération de second harmonique, l'équation (II-4) est réécrite comme :

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)\, E_j(\omega)E_k(\omega) \qquad \text{(II-6)}$$

où les indices *i*, *j* et *k* correspondent aux composantes cartésiennes attachées au milieu en question. Les indices *j* et *k* sont liés aux champs électriques excitateurs tandis que *i* à la polarisation non linéaire. La réduction du nombre de paramètres indépendants est d'une grande utilité d'un point de vue pratique. Elle s'appuie sur différentes propriétés de symétrie du tenseur [7–9].

2.1. Symétrie d'inversion

La symétrie d'inversion est la règle de symétrie la plus importante compte tenu du fait qu'elle réduit considérablement le nombre de milieux dans lesquels les processus du second ordre peuvent exister. En effet, dans des milieux centrosymétriques tels que les liquides, les gaz et certaines classes cristallines, les processus du second ordre comme la SHG sont interdits dans l'approximation dipolaire électrique. Pour expliquer cela, considérons deux champs électriques se propageant dans un milieu possédant un centre de symétrie. Le premier ordre de la polarisation non linéaire est en tout point donné par l'expression (II-5) vue précédemment :

$$\vec{P}_{NL}^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) \qquad \text{(II-7)}$$

Si le milieu est centrosymétrique, le tenseur de susceptibilité est inchangé par symétrie centrale. En revanche, les vecteurs sont changés en leur opposé par cette opération de symétrie centrale et dans ce cas, l'expression précédente devient :

$$\begin{aligned} -\vec{P}_{NL}^{(2)}(2\omega) &= \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)\left(-\vec{E}(\omega)\right)\left(-\vec{E}(\omega)\right) \\ &= \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) \end{aligned} \quad \text{(II-8)}$$

On déduit une égalité entre les équations (II-7) et (II-8) avec :

$$\vec{P}_{NL}^{(2)} = -\vec{P}_{NL}^{(2)} \quad \text{(II-9)}$$

Ainsi, la seule solution permettant de respecter cette égalité est d'avoir la condition $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)} = 0$, signifiant qu'un processus d'ordre 2 ne peut pas se produire dans un tel milieu. Cet argument est également valable pour les ordres supérieurs pairs, d'où $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)} = \overleftrightarrow{\chi}^{(4)} = \overleftrightarrow{\chi}^{(2p)} = 0$ dans de tels milieux. Par conséquent, le processus de génération de second harmonique est interdit dans des milieux centrosymétriques.

C'est sur cette base que s'appuie la technique de génération de second harmonique utilisée pendant cette thèse. Lorsque l'on étudie des milieux centrosymétriques, le processus SHG peut exister uniquement aux surfaces et interfaces c'est-à-dire dans la zone où la symétrie d'inversion est brisée. La conséquence directe est que, même si le signal SHG généré à la surface est faible, il est possible de le détecter car ce signal n'est pas noyé par un signal provenant du volume. De ce fait, la SHG est une technique optique particulièrement sensible pour sonder des surfaces et notamment l'interface air/liquide. Le principal inconvénient d'un tel procédé est sa très faible efficacité, avec un rapport de l'ordre de 1 pour 10^{12} entre le nombre de photons générés à la fréquence harmonique et le nombre de photons incidents à la fréquence fondamentale.

2.2. Permutation intrinsèque

Dans l'équation (II-6), la permutation simultanée des deux derniers indices et des fréquences constitue une permutation intrinsèque au tenseur.

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \quad \text{(II-10)}$$

Cette permutation est liée au processus SHG, car dans cette technique, un seul laser est utilisé, le champ électrique incident est donc dégénéré. Cette symétrie permet de réduire à 18 le nombre de composantes indépendantes dans le tenseur de susceptibilité. Nous interprétons l'égalité (II-10) comme l'impossibilité de donner une antériorité d'un champ électrique par rapport à l'autre.

2.3. Symétrie dans les milieux transparents

Comme il a été discuté précédemment, le tenseur de susceptibilité est de manière générale complexe. Cependant, pour des milieux sans perte, c'est-à-dire sans absorption et dans la limite des fréquences loin de toutes résonances, les composantes du tenseur de susceptibilité électrique deviennent purement réelles.

2.4. Symétrie de Kleinman

Si l'on se place hors résonance, la symétrie de Kleinman [10] est étroitement liée à celle décrite dans le paragraphe précédent. Elle prend en compte le fait que la fréquence fondamentale est très inférieure aux fréquences propres du milieu. Cette propriété implique une indépendance entre les fréquences et les composantes du tenseur de susceptibilité. Elle se traduit par la permutation des indices des composantes du tenseur sans permuter les fréquences correspondantes [11]. Nous obtenons ainsi :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} \qquad \text{(II-11)}$$

La combinaison des égalités (II-10) et (II-11) donne :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \qquad \text{(II-12)}$$

Ces permutations permettent de réduire à 10 le nombre de composantes indépendantes dans le tenseur de susceptibilité.

2.5. Symétries spatiales

Les symétries énoncées précédemment permettent de réduire encore le nombre de composantes du tenseur de susceptibilité. Pour des matériaux ne présentant pas de symétrie d'inversion, les symétries spatiales permettent de réduire le nombre de composantes non nulles et indépendantes dans le tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$. La Table II-1 répertorie les éléments non nuls et indépendants pour différentes classes de symétrie de surface [12]. Afin de simplifier par la suite les notations, nous noterons ijk l'élément $\chi_{ijk}^{(2)}$ du tenseur de susceptibilité. Par exemple, l'élément xxx correspond à l'élément $\chi_{xxx}^{(2)}$.

Classes de symétrie	Plan de symétrie	Éléments non nuls et indépendants
C_1	Pas de plan	xxx, xxy = xyx, xyy, yxx, yxy = yyx, yyy, xxz = xzx, xyz = xzy, yxz = yzx, yyz = yzy, zxx, zxy = zyx, zyy, xzz, yzz, zxz = zzx, zyz = zzy, zzz
C_{1v}	y-z	xxy = xyx, yxx, yyy, xxz = xzx, yyz = yzy, zxx, zyy, yzz, zyz = zzy, zzz
C_2	Pas de plan	xxz = xzx, xyz = xzy, yxz = yzx, yyz = yzy, zxx, zyy, zxy = zyx, zzz
C_{2v}	x-z, y-z	xxz = xzx, yyz = yzy, zxx, zyy, zzz
C_3	Pas de plan	xxx = -xyy = -yxy = -yyx yyy = -yxx = -xxy = -xyx xxz = xzx = yyz = yzy, zxx = zyy xyz = xzy = -yxz = -yzx, zzz
C_{3v}	y-z	yyy = -yzz = -xxy = -xyx xxz = xzx = yyz = yzy xxz = xzx = yyz = yzy zxx = zyy, zzz
C_4, C_6	Pas de plan	xxz = xzx = yyz = yzy, zxx = zyy xyz = xzy = -yxz = -yzx, zzz
C_{4v}, C_{6v} et isotrope	x-z, y-z	xxz = xzx = yzy = yyz, zxx = zyy, zzz

Table II-1 : Éléments non nuls et indépendants du tenseur de susceptibilité pour différentes classes de symétries dans le cas d'une surface définie dans le plan x-y [8].

Prenons pour exemple la surface de l'eau. Il s'agit d'une interface isotrope achirale. Nous considérons un repère orthonormé direct avec la surface contenue dans le plan x-y et l'axe z correspondant à la normale de la surface (Figure II-1). Dans le cas d'une surface liquide, les phénomènes ayant lieu dans le plan x-y ne dépendent pas de l'orientation de la surface selon x et y ce qui explique le caractère isotrope. Un tel système possède une symétrie de type $C_{\infty v}$. Cette symétrie peut être considérée comme une symétrie $C_{4v,}$ car un ordre supérieur à cette symétrie n'introduit pas plus de simplifications pour le tenseur de susceptibilité. La surface de l'eau est symétrique par rotation de $\pi/2$ autour de l'axe z. Les coordonnées sont donc transformées comme :

$$x \to y \quad y \to -x \quad z \to z \tag{II-13}$$

De plus, cette surface présente deux plans de réflexion, l'un en x-z, l'autre en y-z. Ces plans de symétrie entrainent les transformations des coordonnées suivantes :

$$x \to x \quad y \to -y \quad z \to z \tag{II-14}$$

pour le plan x-z et

$$x \to -x \quad y \to y \quad z \to z \tag{II-15}$$

pour le plan y-z.

Les symétries spatiales permettent ainsi de réduire de 9 à 3 le nombre d'éléments non nuls et indépendants du tenseur de susceptibilité :

$$\begin{aligned} &\mathrm{zzz} \\ &\mathrm{zxx} = \mathrm{zyy} \\ &\mathrm{xxz} = \mathrm{yyz} = \mathrm{xzx} = \mathrm{yzy} \end{aligned} \tag{II-16}$$

À présent, nous nous plaçons dans le cas d'une interface liquide isotrope chirale. Cette surface reste inchangée par rotation autour de l'axe z (Figure II-1). Contrairement à une surface achirale, cette surface ne possède pas de plans de symétrie en x-z et y-z. En effet, la chiralité est une propriété d'asymétrie pour laquelle le système chiral n'est pas superposable à son image dans un miroir. Elle présente alors une symétrie de type C_∞ considérée comme C_4 pour la même raison que celle évoquée précédemment.

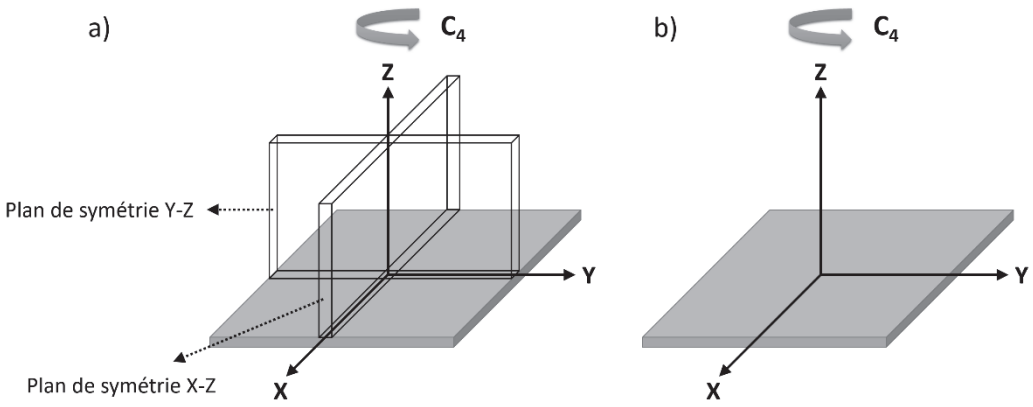


Figure II-1 : Représentation des opérations de symétrie d'une surface isotrope a) achirale et b) chirale avec respectivement une symétrie C_{4v} ($C_{\infty v}$) et C_4 (C_∞).

Les transformations (II-14) et (II-15) ne sont donc plus valables. Il en résulte la non-nullité de quatre composantes supplémentaires du tenseur de susceptibilité, dans le cas d'une surface liquide isotrope chirale (Table II-1) :

$$\begin{aligned} &\mathrm{zzz} \\ &\mathrm{zxx} = \mathrm{zyy} \\ &\mathrm{xxz} = \mathrm{yyz} = \mathrm{xzx} = \mathrm{yzy} \\ &\mathrm{xyz} = \mathrm{xzy} = -\mathrm{yxz} = -\mathrm{yzx} \end{aligned} \tag{II-17}$$

C. Description des outils expérimentaux.

1. Source laser et système de détection

Pour réaliser les expériences de génération de second harmonique, on utilise généralement une source lumineuse intense tel qu'un laser pulsé. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé un oscillateur femtoseconde Titane-Saphir (Tsunami, Spectra-Physics) pompé par un laser continu à 532 nm (Millennia 10 W, Spectra-Physics). En sortie de l'oscillateur, nous obtenons des impulsions de 70 fs cadencées à 80 MHz. La longueur d'onde est ajustable entre 700 nm et 900 nm avec un optimum autour de 800 nm. La combinaison d'une lame demi-onde avec un cube polariseur permet de contrôler la puissance du faisceau incident.

La détection se compose de deux systèmes. Le premier, un monochromateur (500 M, SPEX), est composé d'un réseau de 1200 traits/mm et blasé à 500 nm. Ce système permet notamment de sélectionner la longueur d'onde du faisceau harmonique. L'acquisition du signal est quant à elle réalisée à partir d'une caméra CCD (DU440, Andor) refroidie à -80 °C et placée après le monochromateur.

Prenons pour exemple l'acquisition d'un signal harmonique provenant de la surface air/eau. Ces deux milieux étant centrosymétriques, le signal mesuré provient donc bien de l'interface. Sur la Figure II-2 est affichée l'intensité lumineuse collectée par la caméra CCD en fonction de la longueur d'onde. Il ressort de ce spectre la présence d'une gaussienne, centrée à 420 nm, correspondant au signal SHG ainsi qu'un fond spectral non nul de large bande. Cette contribution est ici constante entre 410 nm et 430 nm autour d'une valeur I_{bruit}= 200. Nous pouvons l'attribuer au bruit lumineux et électronique de la caméra. Ce signal n'est cependant pas toujours constant, certains systèmes donnant lieu à des processus de photoluminescence. Ces contributions s'additionnent alors au bruit de fond.

Afin d'extraire l'intensité liée uniquement au processus de doublage de fréquence, nous réalisons un prétraitement dans notre programme d'acquisition. Pour ce faire, nous soustrayons l'intensité du bruit de fond à l'intensité totale sur l'ensemble du spectre et relevons ensuite la valeur maximale. Nous obtenons ainsi une seule valeur correspondant à l'intensité I_{SHG} du signal SHG généré à la surface de l'eau. Cette intensité est associée à un point de la Figure II-4. Dans cette mesure, nous relevons une intensité I_{SHG} = 500 pour un temps d'acquisition de 5 s équivalent à 2.5 fois l'intensité du bruit de fond. Il est ainsi nécessaire d'avoir un montage optique sensible pour pouvoir extraire le signal harmonique.

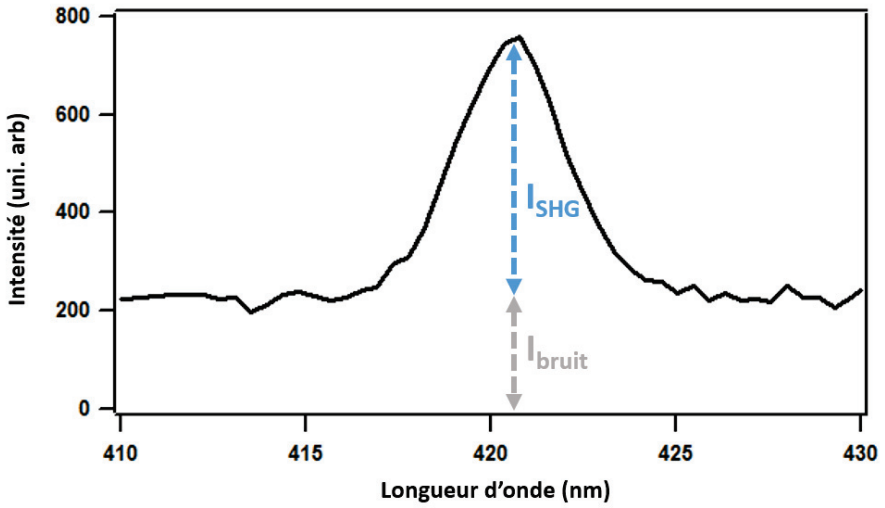


Figure II-2 : Spectre du signal SHG généré à l'interface air/eau pure pour un laser à 840 nm avec un temps d'acquisition de 5 s.

Ce faisceau présenté ci-dessus est distribué sur deux montages : un montage permettant de collecter un signal SHG en réflexion oblique et un montage permettant d'obtenir un signal SHG en transmission. La détection est également commune à ces deux montages optiques.

2. Montage expérimental en réflexion

Dans une première configuration, le faisceau laser arrive avec un angle d'incidence donné sur une interface (Figure II-3). La polarisation du faisceau à la fréquence fondamentale est contrôlée par l'intermédiaire d'une seconde lame demi-onde. De manière à automatiser l'état de polarisation, la lame est placée dans une platine de rotation motorisée. Le faisceau traverse ensuite un filtre passe-bas afin de couper le résidu du laser de pompe à 532 nm ainsi que le signal harmonique potentiellement généré à travers les éléments d'optique en amont, notamment par les lames demi-onde constituées d'une fine lame de quartz. La suite du montage expérimental consiste à focaliser le faisceau laser à 810 nm à l'aide d'une lentille de focalisation 50 mm. Le faisceau à la fréquence harmonique généré à la surface est en partie réfléchi avec un angle très légèrement différent de l'angle d'incidence. En effet, compte tenu de la dispersion, la loi de Snell-Descartes étendue au non linéaire, donne deux angles différents. Afin d'optimiser le processus de doublage de fréquence, nous choisissons un angle d'incidence d'environ 70° par rapport à la normale. Nous montrerons dans le chapitre suivant que l'intensité du signal harmonique réfléchi est maximale pour un angle de 66° dans le cas de l'interface air/eau. Le signal harmonique à 405 nm, généré et réfléchi sur l'interface, est collecté avec une lentille de distance focale de 100 mm. Un filtre passe-haut, placé sur le trajet de l'onde harmonique, rejette le faisceau fondamental partiellement réfléchi sur l'interface. Un analyseur composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur permet de sélectionner l'état de polarisation du faisceau harmonique. La lame demi-onde est montée dans une platine de rotation motorisée avec une précision au centième de millimètre afin d'avoir un contrôle fin de la polarisation. Avec ce type de système d'analyse en polarisation, l'onde harmonique est toujours polarisée suivant la même

direction à son arrivée sur le système de détection. Ce paramètre est important car la plupart des systèmes de détections dépendent de l'état de polarisation du faisceau. La dernière étape consiste à focaliser le faisceau sur la fente d'entrée du monochromateur.

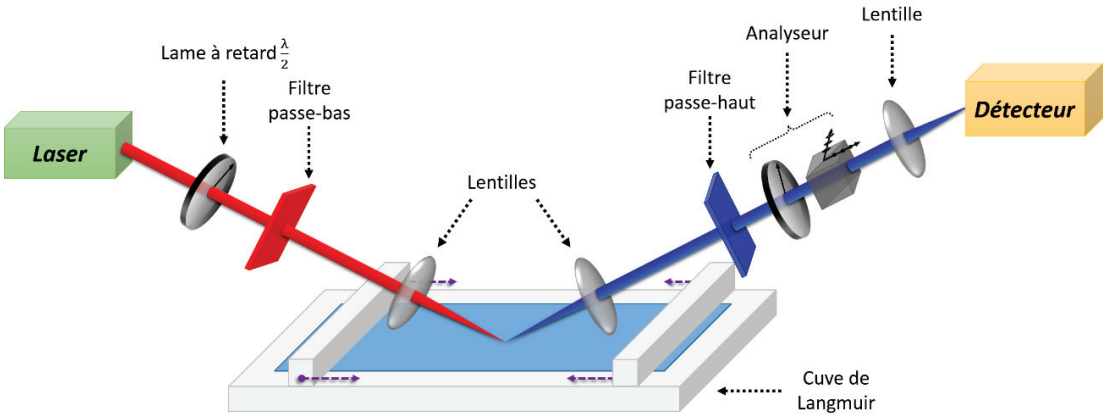


Figure II-3 : Montage expérimental de SHG en réflexion en incidence oblique.

L'expérience consiste à tourner le plan de polarisation du champ fondamental en tournant le polariseur de 0° à 360° et de détecter le signal harmonique suivant un état de polarisation particulier. Les points affichés sur la Figure II-4 représentent l'allure typique de mesures expérimentales du signal SHG polarisé en *P* (parallèle au plan d'incidence) d'une interface air/eau. La réponse décrit un dipôle orienté suivant l'axe de polarisation *p* du champ incident.

Dans la suite de ce manuscrit, une grande importance sera apportée sur le choix de polarisation des champs fondamental et harmonique. Dans un souci de simplification, nous utiliserons une minuscule pour parler de la polarisation du champ incident et une majuscule pour le champ harmonique. Par exemple, nous parlerons d'état de polarisation p-P pour décrire une configuration dans laquelle le champ incident est polarisé suivant p et le champ harmonique collecté suivant P.

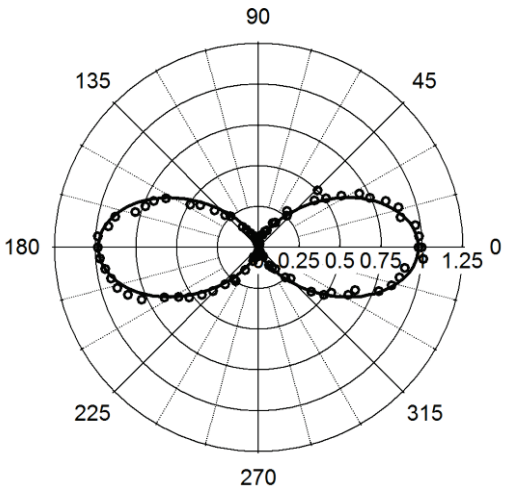


Figure II-4 : Représentation polaire de l'intensité du champ harmonique polarisé en P *généré à l'interface air/eau pure en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente.*

Ce montage expérimental permet donc d'obtenir une intensité SHG résolue en polarisation. Cette configuration présente l'avantage de pouvoir étudier des surfaces liquides comme les interfaces air/liquide ou liquide/liquide.

3. Montage en transmission : franges de Maker

La seconde configuration diffère en deux points de la précédente. Tout d'abord, l'angle d'incidence du faisceau laser sur l'échantillon n'est pas fixé et ensuite la détection de l'intensité SHG à la fréquence harmonique se fait en transmission (Figure II-5). J'ai mis en place ce montage optique au cours de mon doctorat en m'appuyant sur des travaux répertoriés dans la littérature [13–15].

La source lumineuse ainsi que le système de détection utilisés dans ce montage sont identiques à ceux décrits dans la section « Source laser et système de détection ». Dans un premier temps, nous contrôlons l'état de polarisation du faisceau à la fréquence fondamentale à l'aide du même système utilisé dans le montage en réflexion. Le faisceau laser est ensuite focalisé à l'aide d'une lentille de focale 100 mm sur un échantillon solide fixé verticalement sur une platine de rotation. Cette platine permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau à la fréquence fondamentale sur l'échantillon, de part et d'autre de l'angle d'incidence normale. De cette manière, nous faisons varier la longueur du trajet optique de l'onde fondamentale et de l'onde harmonique à travers le milieu sondé. Le signal harmonique généré au niveau de l'échantillon traverse ensuite une lame transparente, appelée lame compensatrice, d'épaisseur identique au substrat de l'échantillon. Cette lame est placée sur une seconde platine de rotation calibrée de telle sorte à compenser la déviation du faisceau liée au phénomène de réfraction sur le substrat et amplifiée par la présence de lentilles. Le signal est collecté par transmission grâce à une lentille de distance focale 75 mm. Le signal à la fréquence harmonique est filtré à l'aide d'un filtre bleu afin de couper le faisceau fondamental. Un analyseur automatisé permet de sélectionner l'état de polarisation de l'onde harmonique avant que cette dernière soit focalisée à l'entrée du détecteur. Le système de détection est identique à celui présenté dans le paragraphe 2 ci-dessus.

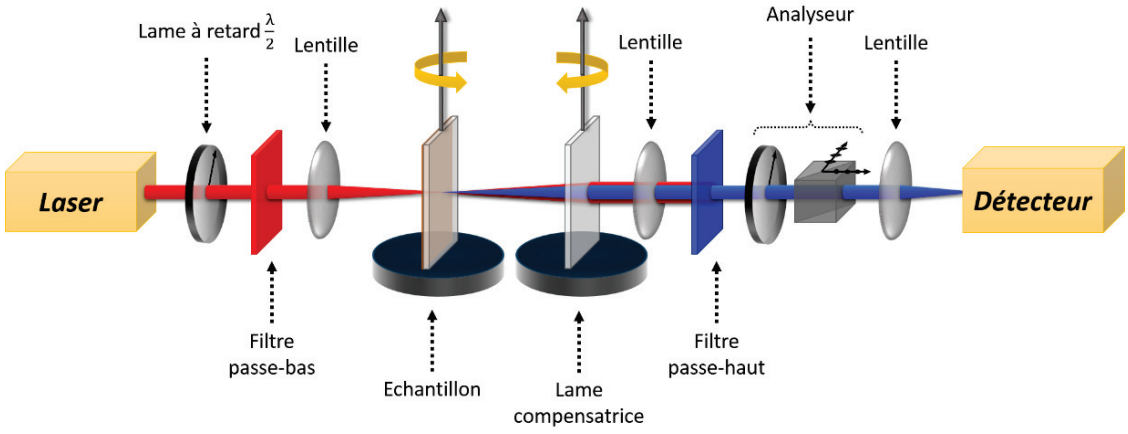


Figure II-5 : Montage expérimental en transmission.

Typiquement, nous obtenons grâce à ce montage une courbe comme la Figure II-6 qui a été obtenue sur un cristal de quartz coupé perpendiculaire à son axe optique et d'épaisseur 0.5 mm. Ce milieu matériel est non centrosymétrique ce qui rend possible la génération de second harmonique dans tout son volume.

Le procédé de doublage de fréquence a la particularité d'être relativement efficace dans ce cristal, l'intensité SHG générée est donc suffisamment importante pour ne pas avoir besoin de focaliser sur l'échantillon. Les deux lentilles autour de l'échantillon sont ainsi retirées. Dans cette méthode expérimentale, les polarisations de l'onde fondamentale et de l'onde harmonique sont fixées avant chaque expérience, seul l'angle d'incidence sur le quartz varie grâce à la platine de rotation sur laquelle est fixé l'échantillon.

Sur la Figure II-6 sont reprises les mesures obtenues pour un angle d'incidence variant entre -40° et 40° sachant qu'une incidence de 0° correspond à une incidence normale sur l'échantillon. La configuration en polarisation est telle que le faisceau fondamental oscille horizontalement alors qu'il n'y a pas de sélection pour l'onde harmonique (absence d'analyseur). Le signal détecté décrit des franges symétriques par rapport à l'incidence normale, liées à l'épaisseur du milieu, mais également au tenseur de susceptibilité propre à ce quartz. Une étude plus complète de ce milieu non linéaire sera réalisée dans la suite de ce manuscrit.

Pour les études réalisées à partir de ce montage optique, nous emploierons les termes de polarisation « h » (horizontal à la table optique) et « v » (vertical) pour décrire l'état de polarisation des champs fondamental et harmonique correspondant respectivement à une polarisation p et s. Comme pour l'expérience en réflexion, nous utiliserons une minuscule pour parler de la polarisation incidente et une majuscule pour celle à la fréquence harmonique. Nous aurons par exemple une configuration de polarisation v-H lorsque le champ fondamental oscille verticalement par rapport au plan de la table et pour une sélection de l'onde harmonique polarisée horizontalement.

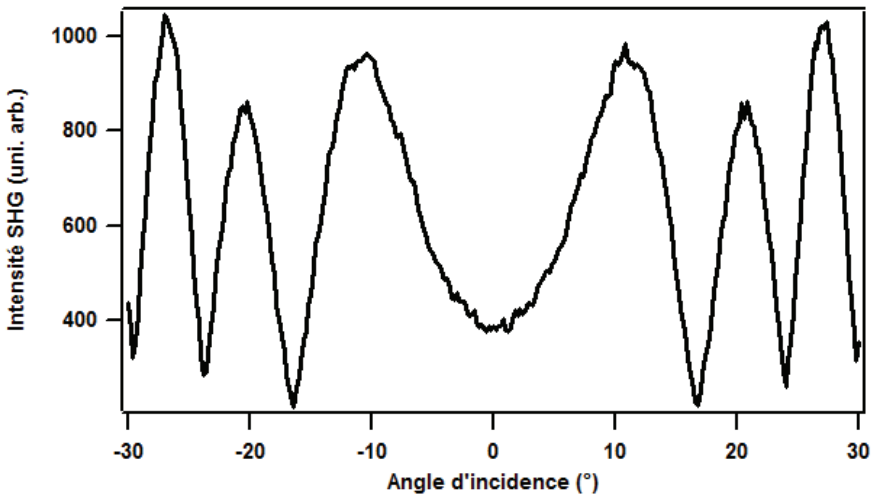


Figure II-6 : Intensité SHG sur un quartz z-cut de 0.5 mm mesurée par la méthode de Maker.

Cette technique expérimentale permet ainsi d'étudier des films solides à partir de l'expérience des franges de Maker [13], méthode que nous développerons dans un prochain chapitre.

D. Étude de la chiralité par optique non linéaire

Comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre, la chiralité est une propriété de symétrie de certaines molécules et de manière générale certains milieux conduisant à des activités optiques très intéressantes. Les effets en optique linéaire comme le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire sont connus depuis de nombreuses années. Les recherches autour de cette activité optique linéaire se sont révélées essentielles aussi bien à l'échelle microscopique, avec l'existence d'un grand nombre de molécules chirales, qu'au niveau macroscopique puis une majorité des biomolécules sont chirales telles que l'ADN [16–18]. Cependant, les effets chiraux en optique linéaire sont très faibles avec une amplitude typiquement de l'ordre de 10^{-3} aussi bien pour la mesure du pouvoir rotatoire que du dichroïsme circulaire [19]. Dans le cas du CD, la difficulté de la mesure réside dans l'extraction d'une activité optique faible d'un signal d'absorption linéaire beaucoup plus intense.

Ces vingt dernières années de nouvelles techniques ont suscité un grand intérêt, la plupart d'entre elles reposant sur l'optique non linéaire et plus particulièrement sur le second ordre de la polarisation. L'intérêt de l'utilisation de la génération de second harmonique repose notamment la possibilité d'avoir un signal chiral dont l'amplitude est proche voir supérieure au signal achiral [20,21]. Malgré un engouement relativement récent, c'est en 1965 que Giordmaine prédit pour la première fois l'activité optique dans les processus non linéaires du second ordre en se basant sur des arguments de symétrie [22]. Ce n'est que vingt ans plus tard que des premières mesures mirent en avant l'aspect hautement spécifique de la génération de second harmonique à la chiralité grâce à des travaux de J. M. Hicks [20,23] sur des films minces et de A. Persoons sur des assemblées macromoléculaires [24–26].

Différentes techniques expérimentales peuvent être employées pour étudier la chiralité de films moléculaire aux interfaces notamment à partir du processus de génération de second harmonique. Une première méthode est la dispersion rotatoire pour la génération de second harmonique (notée ORD-SHG) [27–29], elle correspond à la technique de dispersion optique en linéaire (ORD). Le principe expérimental consiste à irradier l'échantillon avec un faisceau polarisé linéairement, généralement suivant *p*, et de mesurer la rotation de polarisation en sortie liée à la symétrie de chiralité du système. Une seconde technique s'appuie sur la mesure de l'intensité SHG pour une polarisation circulaire droite et gauche du faisceau incident. Cette méthode est analogue au dichroïsme circulaire en optique classique et est appelée CD-SHG lorsque le processus mis en jeu est le doublage de fréquence [20,24,30,31]. La troisième méthode a pour particularité de ne pas avoir d'équivalent en optique linéaire ; il s'agit de dichroïsme linéaire en SHG (LD-SHG). La méthode relève d'une mesure de différence d'intensité SHG pour un faisceau incident polarisé linéairement avec un angle de +45° et -45° [32–35]. En parallèle des

développements expérimentaux, des modèles théoriques ont été développés pour décrire la propriété de chiralité en optique non linéaire. Deux modèles principalement développés s'appuient sur une hélice : le modèle à un électron et celui à deux électrons [36–40]. La chiralité a également été modélisée en considérant le couplage d'oscillateurs par couplage dipôle-dipôle étendu au cas de l'optique non linéaire [41,42].

Ces avancées ont ouvert la voie à des études nombreuses et variées allant de la recherche fondamentale au développement de nouvelles technologies. De nombreuses recherches ont été menées sur des monocouches moléculaires formées à interface air/liquide, mettant principalement en avant la formation d'agrégats chiraux à partir de molécules chirales, mais également achirales [35,43–51]. En parallèle, des mesures d'optique non linéaire ont permis de sonder la chiralité supramoléculaire au niveau d'une interface liquide/liquide [52,53]. Au-delà des interfaces air/liquide et liquide/liquide, des recherches ont été menées sur des surfaces solides [54,55]. Bien que l'étude des monocouches chirales sur différentes interfaces soit en pleine expansion, des groupes de recherche se sont orientés vers des systèmes solides [56]. Depuis peu, la littérature relate des travaux menés à partir de la SHG et portant sur des systèmes d'assemblage (« cluster ») organiques [57,58]. L'intérêt pour les matériaux chiraux est également grandissant dans le domaine de l'électromagnétisme avec le développement de méta matériaux chiraux [59,60]. L'intérêt est d'autant plus important avec le développement de nouvelles technologies. Nous pouvons notamment citer les études autour des cristaux liquides [61], des mémoires magnéto-optiques [62] ainsi que des microcavités [63]. Au-delà de l'aspect technologique, de nombreuses avancées dans le domaine des biomolécules reposent sur l'utilisation de l'optique non linéaire avec des études portant sur des tissues biologiques d'ADN, de collagène [54,64,65] ou encore des biopolymères à base d'ADN [66].

E. Bibliographie

[1] N. Bloembergen, J. Opt. Soc. Am. **54**, 566 (1964).

[2] J. Armstrong, J. Electrochem. Soc. **111**, C63 (1964).

[3] W. Kaiser, M. Maier, and Giordmai.ja, Appl. Phys. Lett. **6**, 25 (1965).

[4] R. L. Byer and S. E. Harris, Phys. Rev. **168**, 1064 (1968).

[5] M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. **9**, 446 (1962).

[6] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).

[7] P.-F. Brevet, *Surface Second Harmonic Generation* (Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997).

[8] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, 1992).

[9] Y.-R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons (New York, 1984).

[10] D. A. Kleinman, Phys. Rev. **126**, 1977 (1962).

[11] W. K. Zhang, D. S. Zheng, Y. Y. Xu, H. T. Bian, Y. Guo, and H. F. Wang, J. Chem. Phys. **123**, 224713 (2005).

[12] P. Guyot-Sionnest, W. Chen, and Y. R. Shen, Phys. Rev. B **33**, 8254 (1986).

[13] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. **8**, 21 (1962).

[14] J. Jerphagnon and S. E. Kurtz, J. Appl. Phys. **41**, 1667 (1970).

[15] V. Rodriguez, J. Chem. Phys. **128**, 64707 (2008).

[16] L. Barron, Z. Wen, and L. Hecht, J. Am. Chem. Soc. **114**, 784 (1992).

[17] A. Blake and A. Peacocke, Biopolymers **5**, 871 (1967).

[18] B. Gardner and S. Mason, Biopolymers **5**, 79 (1967).

[19] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity* (Cambridge University Press, 2004).

[20] T. Petrallimallow, T. Wong, J. Byers, H. Yee, and J. Hicks, J. Phys. Chem. **97**, 1383 (1993).

[21] H. Lee, M. J. Huttunen, K.-J. Hsu, M. Partanen, G.-Y. Zhuo, M. Kauranen, and S.-W. Chu, Biomed. Opt. Express **4**, 909 (2013).

[22] J. A. Giordmaine, Phys. Rev. **138**, 1599 (1965).

[23] J. Byers, H. Yee, T. Petrallimallow, and J. Hicks, Phys. Rev. B **49**, 14643 (1994).

[24] M. Kauranen, T. Verbiest, J. Maki, and A. Persoons, J. Chem. Phys. **101**, 8193 (1994).

[25] T. Verbiest, M. Kauranen, and A. Persoons, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **15**, 451 (1998).

[26] M. Kauranen, T. Verbiest, S. Van Elshocht, and A. Persoons, Opt. Mater. **9**, 286 (1998).

[27] J. Byers, H. Yee, and J. Hicks, J. Chem. Phys. **101**, 6233 (1994).

[28] P. Heister, T. Luenskens, M. Thaemer, A. Kartouzian, S. Gerlach, T. Verbiest, and U. Heiz, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 7299 (2014).

[29] T. Verbiest, K. Clays, and V. Rodriguez, *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques: An Introduction* (CRC Press, 2009).

[30] J. Hicks, T. Petrallimallow, and J. Byers, Faraday Discuss. **99**, 341 (1994).

[31] A. M. Pena, T. Boulesteix, T. Dartigalongue, and M. C. Schanne-Klein, J. Am. Chem. Soc. **127**, 10314 (2005).

[32] M. C. Schanne-Klein, F. Hache, A. Roy, C. Flytzanis, and C. Payrastre, J. Chem. Phys. **108**, 9436 (1998).

[33] J. J. Maki, T. Verbiest, M. Kauranen, S. VanElshocht, and A. Persoons, J. Chem. Phys. **105**, 767 (1996).

[34] T. Verbiest, M. Kauranen, J. Maki, M. Teerenstra, A. Schouten, R. Nolte, and A. Persoons, J. Chem. Phys. **103**, 8296 (1995).

[35] W. Xiao-yu, L. Lin, L. Lu, Z. Zhen, L. Zhou, L. Ming-hua, and G. Yuan, Spectrosc. Spectr. Anal. **36**, 47 (2016).

[36] E. U. Condon, Rev. Mod. Phys. **9**, 432 (1937).

[37] W. Kauzmann, *Quantum Chemistry: An Introduction* (Academic Press, 1957).

[38] J. J. Maki and A. Persoons, J. Chem. Phys. **104**, 9340 (1996).

[39] E. U. Condon, W. Altar, and H. Evring, J. Chem. Phys. **5**, (1937).

[40] F. Hache, J. Phys. Chem. A **114**, 10277 (2010).

[41] F. Hache, H. Mesnil, and M. C. Schanne-Klein, J. Chem. Phys. **115**, 6707 (2001).

[42] L. M. Haupert and G. J. Simpson, Annu. Rev. Phys. Chem. **60**, 345 (2009).

[43] C. Rubia-Paya, J. J. Giner-Casares, G. de Miguel, M. T. Martin-Romero, D. Mobius, and L. Camacho, Rsc Adv. **5**, 32227 (2015).

[44] L. Lin, T. Wang, Z. Lu, M. Liu, and Y. Guo, J. Phys. Chem. C **118**, 6726 (2014).

[45] Y. Xu, Y. Rao, D. Zheng, Y. Guo, M. Liu, and H. Wang, J. Phys. Chem. C **113**, 4088 (2009).

[46] P.-M. Gassin, G. Martin-Gassin, E. Benichou, and P.-F. Brevet, J. Phys. Chem. C **118**, 1135 (2014).

[47] G. Martin-Gassin, E. Benichou, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, C. Jonin, and P. F. Brevet, J. Phys. Chem. C **112**, 12958 (2008).

[48] A. Bruyere, E. Benichou, L. Guy, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, and P.-F. Brevet, Opt. Mater. Express **4**, 2516 (2014).

[49] A. Bruyere, E. Benichou, L. Guy, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, and P. F. Brevet, in *Org. Photonic Mater. Devices Xvii*, edited by C. E. Tabor, F. Kajzar, T. Kaino, and Y. Koike (Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2015), p. UNSP 936014.

[50] A. Bruyere, L. Guy, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, E. Benichou, and P. F. Brevet, in *Light Manip. Org. Mater. Devices*, edited by J. M. Nunzi (Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2014), p. 91810N.

[51] S. Roke, Chemphyschem **10**, 1380 (2009).

[52] H. Watarai and K. Adachi, Anal. Bioanal. Chem. **395**, 1033 (2009).

[53] K. Fujiwara, H. Monjushiro, and H. Watarai, Chem. Phys. Lett. **394**, 349 (2004).

[54] F. C. Boman, J. M. Gibbs-Davis, L. M. Heckman, B. R. Stepp, S. T. Nguyen, and F. M. Geiger, J. Am. Chem. Soc. **131**, 844 (2009).

[55] L. Persechini and J. F. McGilp, Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys. **252**, 95 (2015).

[56] G. Hu, H. Zhang, H. Miao, J. Wang, and Y. Xu, J. Solid State Chem. **229**, 208 (2015).

[57] D. Tazaki, T. Akitsu, P. S. Pereira Silva, and V. H. Nunes Rodrigues, Polyhedron **102**, 297 (2015).

[58] W.-H. Fang, L. Zhang, J. Zhang, and G.-Y. Yang, Chem.- Eur. J. **22**, 2611 (2016).

[59] H. Su, Y. Guo, W. Gao, J. Ma, Y. Zhong, W. Y. Tam, C. T. Chan, and K. S. Wong, Sci. Rep. **6**, 22061 (2016).

[60] M. Bertolotti, A. Belardini, A. Benedetti, and C. Sibilia, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **32**, 1287 (2015).

[61] L. de Vega, S. van Cleuvenbergen, G. Depotter, E. M. Garcia-Frutos, B. Gomez-Lor, A. Omenat, R. M. Tejedor, J. Luis Serrano, G. Hennrich, and K. Clays, J. Org. Chem. **77**, 10891 (2012).

[62] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro, Nat. Photonics **8**, 65 (2014).

[63] M. C. Schanne-Klein, E. Gueorguiev, H. Mesnil, F. Hache, T. Brotin, C. Andraud, and A. Collet, J. Phys. Iv **10**, 111 (2000).

[64] K. M. Reiser, A. B. McCourt, D. R. Yankelevich, and A. Knoesen, Biophys. J. **103**, 2177 (2012).

[65] G.-Y. Zhuo, H. Lee, K.-J. Hsu, M. J. Huttunen, M. Kauranen, Y.-Y. Lin, and S.-W. Chu, J. Microsc. **253**, 183 (2014).

[66] D. Wanapun, V. J. Hall, N. J. Begue, J. G. Grote, and G. J. Simpson, Chemphyschem **10**, 2674 (2009).

Chapitre III: Modélisation de la réponse SHG d'un film moléculaire chiral

A. Introduction

Nous avons introduit dans le chapitre précédent le principe du processus de génération de second harmonique (SHG) et nous avons ainsi pu montrer que la technique était particulièrement adaptée pour étudier des films minces aux interfaces (air/liquide ou air/solide). Par ailleurs, cette technique s'est révélée très sensible pour étudier un système chiral. Avant de présenter les résultats expérimentaux que nous avons pu obtenir au cours de ce travail, il est nécessaire de comprendre l'origine de la réponse non linéaire dans de tels systèmes. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter la modélisation de la réponse SHG d'un film moléculaire chiral.

Le point de départ de cette modélisation est le modèle de la feuille de polarisation. Ce modèle sera décrit dans la première section de ce chapitre où nous extrairons les expressions des champs électriques à la fréquence fondamentale et harmonique. La seconde section sera consacrée au calcul de l'intensité SHG générée par une interface et collectée en réflexion. Les calculs seront dans un premier temps menés dans l'approximation dipolaire électrique puis seront étendus à l'approximation dipolaire magnétique. Le cas d'une interface isotrope achirale et celui d'une surface isotrope chirale seront plus particulièrement étudiés. Enfin, la dernière partie de ce chapitre portera quant à elle sur le calcul de l'intensité SHG transmise à travers un milieu matériel non centrosymétrique et permettra ainsi de modéliser les franges de Maker observées dans de tels systèmes. L'origine de ces franges provient d'un déphasage entre les différentes ondes se propageant à travers le système sondé. Nous illustrerons cette modélisation des franges de Maker en utilisant l'exemple bien connu d'un cristal de quartz, milieu anisotrope non linéaire.

B. Modèle de la feuille de polarisation

1. Historique et principe

Le premier modèle permettant de décrire la génération de second harmonique sur une surface a été développé par Bloembergen et coll. [1]. Dans ce modèle, les auteurs ont utilisé une couche d'épaisseur finie située à l'interface entre deux milieux. L'épaisseur de cette couche était relativement grande par rapport à la longueur d'onde de la lumière ce qui permettait de réaliser des simplifications dans l'amplitude des champs. Cependant, il a été démontré que pour modéliser le processus SHG provenant d'une surface, une feuille de polarisation non linéaire

pouvait être utilisée plutôt qu'une couche non linéaire d'épaisseur tendant vers zéro [2]. En introduisant les coefficients de Fresnel standards pour rendre compte des phénomènes de réfraction et de réflexion, Mizrahi et Sipe ont proposé un modèle phénoménologique plus adapté à la géométrie réelle des expériences [3,4]. Un second modèle fut introduit par Heinz [5,6] dans lequel la feuille de polarisation non linéaire est constituée de dipôles. Dans l'équipe, nous avons utilisé la modélisation de Mizrahi et Sipe pour décrire la réponse SHG d'une interface liquide [7]. Dans cette approche, l'interface est représentée par une feuille de polarisation non linéaire : milieu homogène et non forcément isotrope. Si l'on fixe la direction normale à cette interface selon l'axe (Oz), cette feuille est située en z=0 et a une épaisseur tendant vers 0. La résolution des équations non linéaires de Maxwell dans un tel système permet ainsi de décrire les ondes harmoniques transmises et réfléchies par la feuille. Cet environnement immédiat du feuillet permet de donner des propriétés optiques linéaires à la surface étudiée et de définir des coefficients de transmission et de réflexion. Ces propriétés sont essentielles pour le calcul des propriétés optiques non linéaires de l'interface. La couche *m* est ainsi entourée par deux milieux linéaires *(1)* et *(2)*, voir Figure III-1. À la différence du premier modèle, ce dernier permet d'introduire des propriétés optiques linéaires différentes des deux phases volumiques.

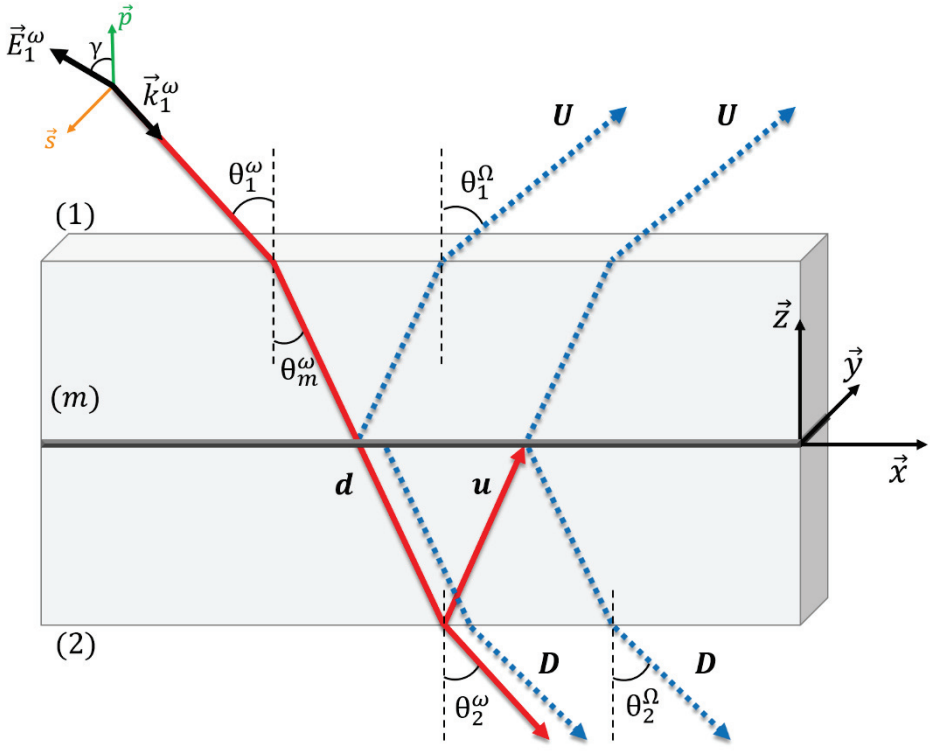


Figure III-1 : Schéma d'une interface avec le modèle de la feuille de polarisation. La feuille non linéaire est positionnée en z = 0 au milieu de la couche m.

Chaque milieu *(i)* est caractérisé par une constante diélectrique ε_i^f fonction de la fréquence f de l'onde se propageant dans le milieu *(i)*. Pour des ondes oscillant à ω et Ω=2ω, les propriétés optiques du système sont définies à partir des constantes diélectriques $\varepsilon_1^{\omega}, \varepsilon_2^{\omega}, \varepsilon_1^{\Omega}, \varepsilon_2^{\Omega}$ dans les milieux linéaires et $\varepsilon_m^{\omega}, \varepsilon_m^{\Omega}$ dans la feuille non linéaire [8]. En utilisant ce modèle, il est

alors possible de déterminer le champ harmonique en réflexion et en transmission. Pour cela, la première étape du calcul consiste à déterminer, connaissant le champ électrique incident dans le milieu *(1)*, le champ électrique fondamental en z=0, à l'intérieur de la feuille de polarisation.

Nous allons dans un premier temps considérer ce qui concerne purement la propagation des champs avant de parler de génération de second harmonique, en particulier de l'intensité collectée en réflexion et en transmission.

2. Propriétés des champs électriques

2.1. Champ électrique à la fréquence fondamentale

Le but de cette partie est d'introduire les notions permettant de calculer le champ arrivant sur la feuille de polarisation, mais également de définir la propagation de ce champ électrique. Pour mener cette étude, nous utilisons le référentiel cartésien $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$. Dans ce repère, l'axe (Oz) correspond à la normale à l'interface et le plan (Oxy) est le plan de l'interface. Dans cette modélisation, les ondes électromagnétiques seront décrites comme des ondes planes. Les champs se propageant suivant les z négatifs seront notés '-' et ceux se propageant suivant les z positifs notés '+'. Les vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{k}^{\omega}_{i+/-}$sont définis comme étant respectivement le vecteur position et le vecteur d'onde de l'onde fondamentale dans le milieu *(i)* le long des z positifs ou négatifs.

Comme indiqué sur la Figure III-1, le champ fondamental incident se propage suivant les z négatifs dans le milieu *(1)*. Il est ainsi noté $\vec{E}^{\omega}_{1-}$ et est défini par l'expression suivante :

$$\vec{E}^{\omega}_{1-}(\vec{r}, t) = E^{\omega}_{1-}\hat{e}^{\omega}_{1-}e^{-i(\omega t - \vec{k}^{\omega}_{1-}.\vec{r})} \qquad \text{(III-1)}$$

où $\hat{e}^{\omega}_{1-}$ est la direction de propagation du champ dans le milieu *(1)*.

Le vecteur d'onde $\vec{k}^{\omega}_{1-}$ n'a pas de composante selon $\hat{y}$ et peut être défini de la façon suivante :

$$\vec{k}^{\omega}_{1-} = k^{\omega}_{||1-}\hat{x} - k^{\omega}_{\perp 1-}\hat{z} \qquad \text{(III-2)}$$

Le champ fondamental atteint l'interface séparant les milieux *(1)* et *(m)* avec un angle d'incidence θ^{ω}_{1}. Pour déterminer le champ électrique transmis à travers cette interface, il est nécessaire d'utiliser les coefficients de Fresnel [9]. Les coefficients de Fresnel dépendent des indices optiques des milieux de part et d'autre de l'interface, mais également de la polarisation de l'onde comme l'indique la présence des indices *s* et *p* correspondants aux deux composantes du champ *s* (sagittale, perpendiculaire au plan d'incidence) et p (parallèle à ce plan). Les coefficients de Fresnel entre deux milieux *(1)* et *(2)* sont ainsi définis par les relations suivantes :

$$r_{12}^{s\omega} = \frac{n_1^\omega cos\theta_1^\omega - n_2^\omega cos\theta_2^\omega}{n_1^\omega cos\theta_1^\omega + n_2^\omega cos\theta_2^\omega}$$
$$r_{12}^{p\omega} = \frac{n_2^\omega cos\theta_1^\omega - n_1^\omega cos\theta_2^\omega}{n_2^\omega cos\theta_1^\omega + n_1^\omega cos\theta_2^\omega}$$
$$t_{12}^{s\omega} = \frac{2n_1^\omega cos\theta_1^\omega}{n_1^\omega cos\theta_1^\omega + n_2^\omega cos\theta_2^\omega} \qquad \text{(III-3)}$$
$$t_{12}^{p\omega} = \frac{2n_1^\omega cos\theta_1^\omega}{n_2^\omega cos\theta_1^\omega + n_1^\omega cos\theta_2^\omega}$$

Les angles θ_1^ω et θ_2^ω correspondent respectivement aux angles d'incidence et de réfraction de l'onde fondamentale dans les milieux *(1)* et *(2)*. Pour décrire le passage du milieu *(1)* à *(m)*, nous introduirons θ_m^ω correspondant quant à lui à l'angle de réfraction dans le milieu *(m)*. Pour appliquer ces coefficients de Fresnel, il est donc nécessaire de décomposer les champs électriques dans chaque milieu *(i)* selon ses deux composantes s et p [10] :

$$E_{i+/-}^\omega \hat{e}_{i+/-}^\omega = E_{is}^\omega \hat{s}^\omega + E_{ip}^\omega \hat{p}_{i+/-}^\omega \qquad \text{(III-4)}$$

où

$$\hat{e}_{i+/-}^\omega = \frac{E_{is}^\omega}{E_{i+/-}^\omega} \hat{s}^\omega + \frac{E_{ip}^\omega}{E_{i+/-}^\omega} \hat{p}_{i+/-}^\omega \qquad \text{(III-5)}$$

Les vecteurs $\hat{s}$ et $\hat{p}_{i+/-}$ sont contenus dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation et sont définis par :

$$\hat{p}_{i-}^\omega = \cos\theta_i^\omega \, \hat{x} + \sin\theta_i^\omega \, \hat{z}$$
$$\hat{p}_{i+}^\omega = -\cos\theta_i^\omega \, \hat{x} + \sin\theta_i^\omega \, \hat{z} \qquad \text{(III-6)}$$
$$\hat{s} = -\hat{y}$$

Un angle de polarisation γ est défini comme l'angle entre le champ électrique et sa composante *p* (Figure III-2).

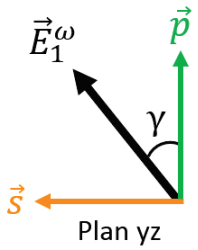


Figure III-2 : Projection du champ électrique dans le repère (s, p).

Dans le cas d'une polarisation rectiligne du champ, nous pouvons définir les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{s}.\hat{e}_{1-}^{\omega} &= \sin\gamma \\ \hat{p}_{1-}^{\omega}.\hat{e}_{1-}^{\omega} &= \cos\gamma \\ \hat{s} &= -\hat{y} \end{aligned} \qquad \text{(III-7)}$$

Nous utiliserons essentiellement cette configuration expérimentale. De façon plus générale, il est possible que les composantes *p* et *s* soient déphasées l'une par rapport à l'autre d'une valeur δ. Cette ellipticité se traduit par un facteur multiplicatif exponentiel. La polarisation du champ électrique incident à la fréquence fondamentale est alors décrite par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{s}.\hat{e}_{1-}^{\omega} &= \sin\gamma \\ \hat{p}_{1-}^{\omega}.\hat{e}_{1-}^{\omega} &= \cos\gamma\, e^{i\delta} \\ \hat{s} &= -\hat{y} \end{aligned} \qquad \text{(III-8)}$$

Comme nous pouvons le voir sur la Figure III-1, le champ arrivant sur la feuille de polarisation peut être décomposé en une partie se propageant suivant les z négatifs, notée ***d*** (pour downward en anglais) et selon z positif, notée ***u*** (pour upward en anglais). Nous verrons plus loin comment exprimer le champ arrivant sur la feuille non linéaire.

2.2. Champ électrique à la fréquence harmonique

Comme pour le champ incident, nous allons détailler ici les propriétés liées à la propagation du champ harmonique vers le détecteur. Nous ne décrirons pas ici les mécanismes qui le créent, nous verrons sa propagation.

Le champ électrique à la fréquence harmonique qui est généré dans le milieu *m* au niveau de la feuille de polarisation en z=0 peut-être collecté en réflexion ou en transmission. L'onde harmonique réfléchie se propage dans le milieu *1* suivant les z croissants (noté ***U***) tandis que l'onde transmise dans le milieu *2* se propage selon les z décroissants (noté ***D***) (Figure III-1). Nous les noterons respectivement E_{1+}^{Ω} et E_{2-}^{Ω} les champs électriques de ces deux ondes. Les paramètres associés au champ harmonique seront notés avec des lettres majuscules.

Comme le champ fondamental, le champ à la fréquence Ω = 2ω se présente sous la forme d'une composante *S* (sagittal, perpendiculaire au plan d'incidence) et d'une composante *P* (parallèle au plan d'incidence). Les champs harmoniques réfléchis et transmis s'écrivent alors de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E_{1+}^{\Omega}\hat{e}_{1+}^{\Omega} &= E_{1s+}^{\Omega}\hat{S} + E_{1p+}^{\Omega}\hat{P}_{1+} \\ E_{2-}^{\Omega}\hat{e}_{2-}^{\Omega} &= E_{2s-}^{\Omega}\hat{S} + E_{2p-}^{\Omega}\hat{P}_{2-} \end{aligned} \qquad \text{(III-9)}$$

Un angle Γ permet de définir la direction de polarisation de l'onde harmonique. Par ailleurs, le paramètre Δ permet de décrire un éventuel déphasage entre *S* et *P*. Il en découle les égalités suivantes :

$$\hat{S}.\hat{e}_{1+}^{\Omega} = sin\Gamma = \hat{S}.\hat{e}_{2-}^{\Omega}$$
$$\hat{P}_{1+}.\hat{e}_{1+}^{\Omega} = \cos\Gamma\, e^{i\Delta} = \hat{P}_{2-}.\hat{e}_{2-}^{\Omega} \quad \text{(III-10)}$$

Tout comme le champ fondamental, il sera possible de déterminer l'amplitude du champ harmonique à l'aide des coefficients de Fresnel. Il est néanmoins nécessaire de réécrire les coefficients de réfraction et de réflexion pour tenir compte de la dispersion des milieux. On définit ainsi les quatre coefficients de Fresnel à la fréquence harmonique par les relations suivantes :

$$R_{12}^{s\Omega} = \frac{n_1^{\Omega} cos\theta_1^{\Omega} - n_2^{\Omega} cos\theta_2^{\Omega}}{n_1^{\Omega} cos\theta_1^{\Omega} + n_2^{\Omega} cos\theta_2^{\Omega}}$$
$$R_{12}^{p\Omega} = \frac{n_2^{\Omega} cos\theta_1^{\Omega} - n_1^{\Omega} cos\theta_2^{\Omega}}{n_2^{\Omega} cos\theta_1^{\Omega} + n_1^{\Omega} cos\theta_2^{\Omega}} \quad \text{(III-11)}$$
$$T_{12}^{s\Omega} = \frac{2n_1^{\Omega} cos\theta_1^{\Omega}}{n_1^{\Omega} cos\theta_1^{\Omega} + n_2^{\Omega} cos\theta_2^{\Omega}}$$
$$T_{12}^{p\Omega} = \frac{2n_1^{\Omega} cos\theta_1^{\Omega}}{n_2^{\Omega} cos\theta_1^{\Omega} + n_1^{\Omega} cos\theta_2^{\Omega}}$$

Comme précédemment vu pour le champ fondamental à la fréquence ω, les angles d'incidence et de réfraction de l'onde harmonique lors du passage entre les milieux *1* et *2* sont notés respectivement θ_1^{Ω} et θ_2^{Ω}. Quant à θ_m^{Ω}, il correspond à l'angle de réfraction de l'onde harmonique à travers le milieu *m*.

Finalement, nous avons vu comment définir le champ fondamental au niveau de la feuille de polarisation et ensuite comment décomposer le champ harmonique créé au niveau de cette feuille en plusieurs contributions. Néanmoins, jusqu'à présent, nous n'avons pas encore abordé la génération de ce champ harmonique au niveau de la feuille de polarisation. L'objectif de la section suivante sera d'aborder cette génération à partir du champ fondamental. Nous nous focaliserons dans un premier temps sur le calcul de l'intensité SHG collectée en réflexion (partie C.) puis nous traiterons la configuration en transmission (partie D.).

C. Calcul de l'intensité SHG collectée en réflexion

Dans cette section, nous allons exposer en détail le calcul de l'intensité SHG collectée en réflexion sur une interface séparant deux milieux centrosymétriques (Figure III-3). Nous avons introduit dans la section précédente l'expression des deux champs à la fréquence harmonique à partir du modèle de la feuille de polarisation. Seul le champ à la fréquence harmonique réfléchi E_{1+}^{Ω} (composante ***U***) sera considéré dans cette partie.

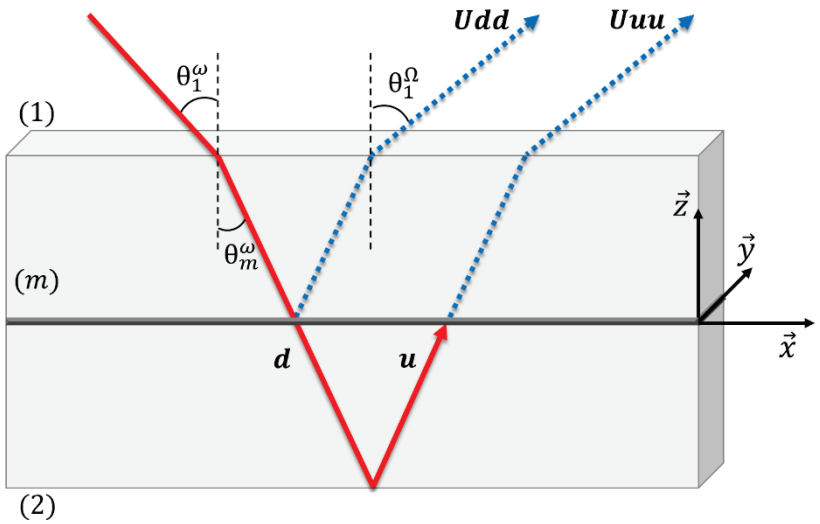


Figure III-3 : Représentation du champ harmonique généré à l'interface entre deux milieux centrosymétriques et collecté en réflexion.

1. Polarisation non linéaire d'un milieu

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la réponse d'un milieu non centrosymétrique excité par un champ électromagnétique intense peut être décrite par le vecteur polarisation $\vec{P}^{(2)}(2\omega)$. Généralement, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, la réponse d'une interface entre deux milieux centrosymétriques pourra donc s'écrire de manière similaire sous la forme :

$$\mathrm{P}_{\mathrm{i}}^{(2)}(2\omega) = \sum_{\mathrm{j,k}} \chi_{\mathrm{ijk}}^{\mathrm{eee}}\, \mathrm{E}_{\mathrm{j}}(\omega)\mathrm{E}_{\mathrm{k}}(\omega)$$

l'indice « e » indiquant que l'interaction lumière-matière se fait sous forme d'interactions entre dipôles électriques.

Néanmoins, dans ce travail, nous nous intéressons à des systèmes moléculaires chiraux. En optique linéaire, l'activité optique peut être expliquée à travers l'interaction de dipôles magnétiques [11,12]. Il paraît donc naturel de tenir compte de ces interactions entre dipôles magnétiques en optique non linéaire. Pour cela, il est nécessaire de réécrire le vecteur polarisation et d'introduire également la magnétisation du milieu de la façon suivante [13] :

$$\mathrm{P}_{\mathrm{i}}^{(2)}(2\omega) = \sum_{\mathrm{j,k}} \chi_{\mathrm{ijk}}^{\mathrm{eee}}\, \mathrm{E}_{\mathrm{j}}(\omega)\mathrm{E}_{\mathrm{k}}(\omega) + \sum_{\mathrm{j,k}} \chi_{\mathrm{ijk}}^{\mathrm{eem}}\, \mathrm{E}_{\mathrm{j}}(\omega)\mathrm{B}_{\mathrm{k}}(\omega) \qquad \text{(III-12)}$$

$$\mathrm{M}_{\mathrm{i}}^{(2)}(2\omega) = \sum_{\mathrm{j,k}} \chi_{\mathrm{ijk}}^{\mathrm{mee}}\, \mathrm{E}_{\mathrm{j}}(\omega)\mathrm{E}_{\mathrm{k}}(\omega) \qquad \text{(III-13)}$$

l'indice « m » fait maintenant référence aux interactions dipolaires magnétiques. Les différentes interactions à l'ordre dipolaire sont représentées sur la Figure III-4. Les tenseurs de susceptibilité χ^{eee} et χ^{eem} sont respectivement associés aux interactions dipolaires électriques et dipolaires

magnétiques dans le vecteur polarisation, tandis que le tenseur de susceptibilité χ^{mee} correspond à la magnétisation [12]. Ainsi, l'indice « eem » correspond à un processus où un photon est généré à la fréquence 2ω par interaction dipolaire électrique et deux photons sont annihilés par respectivement interaction dipolaire électrique et magnétique. Il est intéressant de noter que pour un milieu centrosymétrique, χ^{eem} et χ^{mee} ne sont pas nuls contrairement à χ^{eee}. Cela signifie que la non centrosymétrie n'est plus une condition nécessaire pour recueillir un signal SHG. Néanmoins, ces contributions dipolaires magnétiques sont beaucoup plus faibles que les contributions dipolaires électriques, elles sont donc usuellement négligées.

Dans les équations précédentes, nous nous sommes limités au premier ordre du développement multipolaire. Il aurait été possible de rajouter le terme quadripolaire $\sum_{j,k} \chi_{ijkl}^{eeq} E_j(\omega) \nabla_k E_l(\omega)$ qui est du même ordre de grandeur que l'ordre dipolaire magnétique. Néanmoins, il n'est pas possible de distinguer ces deux termes par l'expérience et il est alors courant dans la littérature d'inclure ces deux contributions dans une seule contribution appelée « dipolaire magnétique » [14–16].

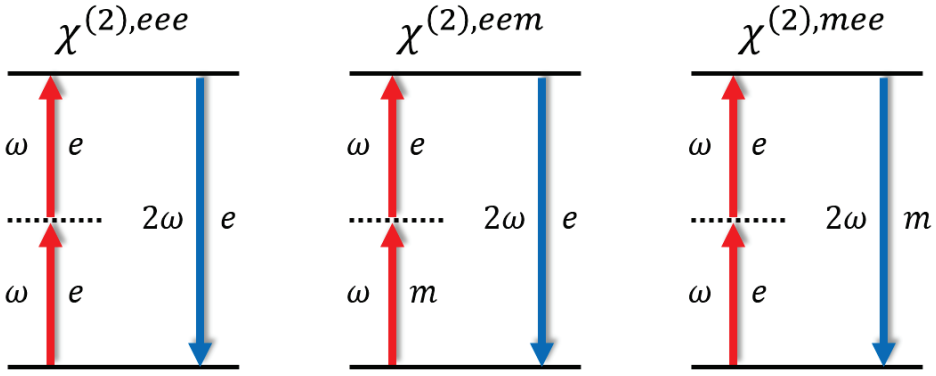


Figure III-4 : Diagrammes pour les tenseurs de susceptibilité χ^{eee}, χ^{eem} et χ^{mee}.

2. Champ à la fréquence harmonique dans l'approximation dipolaire électrique

Dans un premier temps, nous nous plaçons à l'ordre dipolaire électrique. Dans cette approximation, les tenseurs χ^{eem} et χ^{eeq}, respectivement à l'ordre dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique, seront négligés (Figure III-4). Pour déterminer le champ harmonique généré sur la feuille de polarisation, il est nécessaire de déterminer au préalable le champ fondamental dans le milieu *m*.

2.1. Champ fondamental impliqué dans la SHG

Nous définissons $\vec{E}_m^{\omega}$ le champ électrique à la fréquence fondamentale incident sur la feuille de polarisation non linéaire située dans le milieu *m* en z=0. On peut écrire ce champ sous la forme :

$$\vec{E}_m^{\omega}(\vec{r},t) = E_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega}e^{-i(\omega t-\vec{k}_m^{\omega}.\vec{r})} \tag{III-14}$$

Ce champ $\vec{E}_m^{\omega}$ peut être décomposé en deux contributions ***u*** et ***d*** introduit dans la partie B. 2.1. Compte tenu de l'épaisseur très faible de la couche *m*, bien inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident, aucun terme de déphasage n'est introduit entre les deux contributions (***u*** et ***d*** sont en phase). L'expression (III-14) du champ fondamentale dans la couche *m* devient alors :

$$\begin{aligned}\vec{E}_m^{\omega}(\vec{r},t) = &\left[\hat{s}t_{1m}^{s\omega}\hat{s} + \hat{p}_{m-}^{\omega}t_{1m}^{p\omega}\hat{p}_{1-}^{\omega}\right].\hat{e}_{1-}^{\omega}E_{1-}^{\omega}e^{-i(\omega t-k_{||m}^{\omega}\hat{x})}\\ &+\left[\hat{s}r_{m2}^{s\omega}t_{1m}^{s\omega}\hat{s} + \hat{p}_{m+}^{\omega}r_{m2}^{p\omega}t_{1m}^{p\omega}\hat{p}_{1-}^{\omega}\right].\hat{e}_{1-}^{\omega}E_{1-}^{\omega}e^{-i(\omega t-k_{||m}^{\omega}\hat{x})}\end{aligned} \tag{III-15}$$

Le vecteur $\hat{e}_{1-}^{\omega}$ contient les informations nécessaires sur le champ électrique incident. Il est ainsi judicieux d'exprimer le vecteur $\vec{e}_m^{\omega}$ propre au champ fondamental dans le milieu *m* en fonction de $\hat{e}_{1-}^{\omega}$. En identifiant (III-14) et (III-15) nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}\vec{e}_m^{\omega} &= \left[\hat{s}(1+r_{m2}^{s\omega})t_{1m}^{s\omega}\hat{s} + \left(\hat{p}_{m-}^{\omega} + \hat{p}_{m+}^{\omega}r_{m2}^{p\omega}\right)t_{1m}^{p\omega}\hat{p}_{1-}^{\omega}\right].\hat{e}_{1-}^{\omega}\\ E_{\mathrm{m}}^{\omega} &= E_{1-}^{\omega}\end{aligned} \tag{III-16}$$

Grâce à l'absence de déphasage entre les différentes contributions, l'expression du champ à la fréquence fondamentale sur la feuille de polarisation non linéaire se réduit simplement à :

$$\vec{E}_m^{\omega}(\vec{r},t) = E_{1-}^{\omega}\vec{e}_m^{\omega}e^{-i(\omega t-k_{||m}^{\omega}\hat{x})} \tag{III-17}$$

Nous pouvons réexprimer le vecteur $\vec{e}_m^{\omega}$ en combinant l'expression (III-16) et les équations (III-6) :

$$\begin{aligned}\vec{e}_m^{\omega} = &-\left(r_{m2}^{p\omega}-1\right)t_{1m}^{p\omega}\cos\theta_m^{\omega}\cos\gamma\, e^{i\delta}\,\hat{x}\\ &-(r_{m2}^{s\omega}+1)t_{1m}^{s\omega}\sin\gamma\;\hat{y}\\ &+(r_{m2}^{p\omega}+1)t_{1m}^{p\omega}\sin\theta_m^{\omega}\cos\gamma\, e^{i\delta}\,\hat{z}\end{aligned} \tag{III-18}$$

Il est également possible de décomposer la propagation selon les axes du repère $(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$ grâce aux coefficients de Fresnel et à l'angle d'incidence :

$$\begin{aligned}\tilde{e}_x^{\omega} &= t_{1m}^{p\omega}\left(r_{m2}^{p\omega}-1\right)\cos\theta_m^{\omega}\\ \tilde{e}_y^{\omega} &= t_{1m}^{s\omega}(r_{m2}^{s\omega}+1)\\ \tilde{e}_z^{\omega} &= t_{1m}^{p\omega}(r_{m2}^{p\omega}+1)\sin\theta_m^{\omega}\end{aligned} \tag{III-19}$$

d'où

$$\vec{e}_m^{\omega} = -\tilde{e}_x^{\omega}\,cos\gamma\, e^{i\delta}\,\hat{x} - \tilde{e}_y^{\omega}\,sin\gamma\;\hat{y} + \tilde{e}_z^{\omega}\,cos\gamma\, e^{i\delta}\,\hat{z} \tag{III-20}$$

2.2. Champ harmonique réfléchi dans le milieu 1

L'onde harmonique E_{1+}^{Ω} (composante ***U***) générée et collectée en réflexion a été caractérisée à travers les expressions (III-9) et (III-10). Pour traduire le passage de cette onde à travers les différents milieux, nous introduisons un tenseur de propagation permettant de collecter l'onde en réflexion [10] :

$$\begin{aligned}\vec{\vec{H}}_R = {} & \hat{p}_{1+}^{\Omega} T_{m1}^{p\Omega}\left(R_{m2}^{p\Omega}-1\right) cos\theta_m^{\Omega}\hat{x} \\ & + \hat{y} T_{m1}^{s\Omega}\left(R_{m2}^{s\Omega}+1\right)\hat{y} \\ & + \hat{p}_{1+}^{\Omega} T_{m1}^{p\Omega}\left(R_{m2}^{p\Omega}+1\right) sin\theta_m^{\Omega}\hat{z}\end{aligned} \qquad \text{(III-21)}$$

À partir de ce tenseur, nous projetons le champ harmonique dans le repère cartésien $(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$:

$$\begin{aligned}\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\vec{\vec{H}}_R = {} & T_{m1}^{p\Omega}\left(R_{m2}^{p\Omega}-1\right) cos\theta_m^{\Omega}\cos\Gamma\, e^{i\Delta}\hat{x} \\ & - T_{m1}^{s\Omega}\left(R_{m2}^{s\Omega}+1\right) sin\Gamma\hat{y} \\ & + T_{m1}^{p\Omega}\left(R_{m2}^{p\Omega}+1\right) sin\theta_m^{\Omega}\cos\Gamma\, e^{i\Delta}\hat{z}\end{aligned} \qquad \text{(III-22)}$$

De manière similaire au champ fondamental, nous définissons des coefficients traduisant les réflexions et transmissions du champ harmonique. Nous posons :

$$\begin{aligned}\tilde{e}_x^{\Omega} &= T_{m1}^{p\Omega}\left(R_{m2}^{p\Omega}-1\right)\cos\theta_m^{\Omega} \\ \tilde{e}_y^{\Omega} &= T_{m1}^{s\Omega}\left(R_{m2}^{s\Omega}+1\right) \\ \tilde{e}_z^{\Omega} &= T_{m1}^{p\Omega}\left(R_{m2}^{p\Omega}+1\right)\sin\theta_m^{\Omega}\end{aligned} \qquad \text{(III-23)}$$

d'où

$$\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\vec{\vec{H}}_R = \tilde{e}_x^{\Omega}\cos\Gamma\, e^{i\Delta}\hat{x} - \tilde{e}_y^{\Omega} sin\Gamma\hat{y} + \tilde{e}_z^{\Omega}\cos\Gamma\, e^{i\Delta}\hat{z} \qquad \text{(III-24)}$$

2.3. Calcul de l'intensité du champ harmonique réfléchi

La résolution des équations de Maxwell permet d'obtenir l'expression du champ à la fréquence 2ω réfléchi dans le milieu *1*. L'amplitude de ce champ est directement liée au champ fondamental incident [7].

$$E_{1+}^{\Omega} = \frac{1}{2} i\varepsilon_0\mu_0 \frac{\Omega^2}{k_{\perp m}^{\Omega}}\left(\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\vec{\vec{H}}_R.\vec{\vec{\chi}}_s : \hat{e}_m^{\omega}\hat{e}_m^{\omega}\right)|E_{1-}^{\omega}|^2 \qquad \text{(III-25)}$$

Avec $\varepsilon_0$et μ_0 les permittivités respectivement électrique et magnétique du vide ; Ω correspond à la fréquence harmonique, tandis que $k_{\perp m}^{\Omega}$ représente la projection suivant $\hat{z}$ du nombre d'onde harmonique.

Dans cette expression, la quantité $\vec{e}_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega}$ peut être exprimée de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\vec{e}_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega} = {} & \tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_x^{\omega}\cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\,\hat{x}\hat{x} \\ & + \tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_y^{\omega}\sin^2\gamma\,\hat{y}\hat{y} \\ & + \tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\,\hat{z}\hat{z} \\ & - 2\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_y^{\omega}\cos\gamma\sin\gamma\, e^{i\delta}\,\hat{x}\hat{y} \\ & - 2\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos\gamma\sin\gamma\, e^{i\delta}\,\hat{y}\hat{z} \\ & - 2\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\,\hat{x}\hat{z}\end{aligned} \qquad \text{(III-26)}$$

Les coefficients de Fresnel ainsi que l'angle de réfraction θ_m^{ω} sont contenus dans les composantes $\tilde{e}_i^{\omega}$ (i = x, y, z) définies précédemment.

Il en découle l'expression de l'intensité harmonique en réflexion :

$$I_1^{\Omega} = \frac{\omega^2 K}{2\varepsilon_0 c^3}\frac{Re(\sqrt{\varepsilon_1^{\Omega}})}{Re^2(\sqrt{\varepsilon_1^{\omega}})}\frac{\left|\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\vec{\vec{H}}_R.\vec{\vec{\chi}}_s:\hat{e}_m^{\omega}\hat{e}_m^{\omega}\right|^2}{\left|\sqrt{\varepsilon_m^{\Omega}}cos\theta_m^{\Omega}\right|^2}(I_1^{\omega})^2 \qquad \text{(III-27)}$$

Pour aller plus loin dans le calcul, il est maintenant nécessaire d'avoir de plus amples informations sur le tenseur de susceptibilité caractérisant l'interface. Plusieurs cas seront envisagés ici en commençant par le cas d'une interface isotrope et non chirale.

i) Cas d'une interface isotrope achirale

Le premier cas que nous envisageons est le cas d'une interface isotrope et non chirale. Cela correspond à une interface air/liquide comme l'interface air/eau. Nous avons vu au chapitre précédent que dans cette situation, il est possible de réduire le nombre d'éléments du tenseur de susceptibilité. Avant simplification, ce tenseur se compose de 27 éléments complexes. Compte tenu des propriétés intrinsèques du processus SHG et des symétries de l'interface, seules 3 composantes sont non nulles et indépendantes [12] :

$$\begin{aligned}&\chi_{xxz}^{eee} = \chi_{yyz}^{eee} = \chi_{xzx}^{eee} = \chi_{yzy}^{eee} \\ &\chi_{zxx}^{eee} = \chi_{zyy}^{eee} \\ &\chi_{zzz}^{eee}\end{aligned} \qquad \text{(III-28)}$$

En utilisant ces éléments, il est possible de calculer le produit contracté $\vec{\vec{\chi}}_s$: $\hat{e}_m^{\omega}\hat{e}_m^{\omega}$:

$$\begin{aligned}\vec{\vec{\chi}}_s^{\,(2)}:\vec{e}_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega} = {} & -2\chi_{s,xxz}^{eee}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\,\hat{x} \\ & - 2\chi_{s,xxz}^{eee}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos\gamma\sin\gamma\, e^{i\delta}\,\hat{y} \\ & + \left[\chi_{s,zxx}^{eee}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_y^{\omega}\sin^2\gamma\right. \\ & \quad \left. + \left(\chi_{s,zxx}^{eee}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_x^{\omega} + \chi_{s,zzz}^{eee}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\right)\cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\right]\hat{z}\end{aligned} \qquad \text{(III-29)}$$

La combinaison des équations (III-24) et (III-29) donne l'expression suivante :

$$\begin{aligned}\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\vec{\vec{H}}_R.\vec{\vec{\chi}}_s^{(2)}:\vec{e}_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega} &= \cos\Gamma\cos^2\gamma\, e^{i(2\delta+\Delta)}\,(-2\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_x^{\Omega}\chi_{s,xxz}^{eee}\\ &+\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\chi_{s,zxx}^{eee}+\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\chi_{s,zzz}^{eee})\\ &+\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_y^{\Omega}\sin 2\gamma\, sin\Gamma\, e^{i\delta}\chi_{s,xxz}^{eee}\\ &+\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\sin^2\gamma\cos\Gamma\, e^{i\Delta}\chi_{s,zxx}^{eee}\end{aligned} \quad \text{(III-30)}$$

Pour une meilleure visibilité de l'expression, des coefficients a_i purement géométriques sont introduits :

$$\begin{aligned}a_1&=\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_y^{\Omega}\\ a_2&=-2\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_x^{\Omega}\\ a_3&=\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\\ a_4&=\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\\ a_5&=\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\end{aligned} \quad \text{(III-31)}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned}\hat{e}_{1+}^{\Omega}:\vec{\vec{H}}_R\vec{\vec{\chi}}_s^{(2)}\vec{e}_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega} &= \cos\Gamma\cos^2\gamma\, e^{i(2\delta+\Delta)}\,(a_2\chi_{s,xxz}^{eee}+a_3\chi_{s,zxx}^{eee}\\ &+a_4\chi_{s,zzz}^{eee})\\ &+a_1\sin 2\gamma\, sin\Gamma\, e^{i\delta}\chi_{s,xxz}^{eee}\\ &+a_5\sin^2\gamma\cos\Gamma\, e^{i\Delta}\chi_{s,zxx}^{eee}\end{aligned} \quad \text{(III-32)}$$

D'un point de vue expérimental, nous mesurons l'intensité du champ à la fréquence Ω = 2ω en fonction de l'angle de polarisation γ en entrée, ainsi qu'en fonction de l'état de polarisation Γ en sortie :

$$\begin{aligned}I_{\Gamma}^{DE}\propto\Big|\Big[\big(a_2\chi_{s,xxz}^{eee}+a_3\chi_{s,zxx}^{eee}+a_4\chi_{s,zzz}^{eee}\big)\cos^2\gamma\, e^{i(2\delta+\Delta)}\\ +a_5\sin^2\gamma\, e^{i\Delta}\chi_{s,zxx}^{eee}\Big]\cos\Gamma\\ +\Big[a_1\sin 2\gamma\; e^{i\delta}\chi_{s,xxz}^{eee}\Big]\sin\Gamma\Big|^2\end{aligned} \quad \text{(III-33)}$$

Prenons pour exemple une interface air/eau pure qui correspond bien à une surface liquide isotrope de symétrie C_{4v}. Nous considérons une onde polarisée rectilignement ce qui signifie qu'il n'y a pas de déphasage entre les ondes *s* et *p*, d'où δ=0. L'intensité du signal généré à 2ω est mesurée en fonction de l'angle de polarisation d'entrée γ suivant différents états de polarisation Γ en sortie. Dans le cas présent, l'angle Γ est fixé successivement en *P*, *S* et 45°. Nous avons tracé sur la Figure III-5 les points expérimentaux obtenus sur le montage décrit dans le Chapitre II:C. 2.

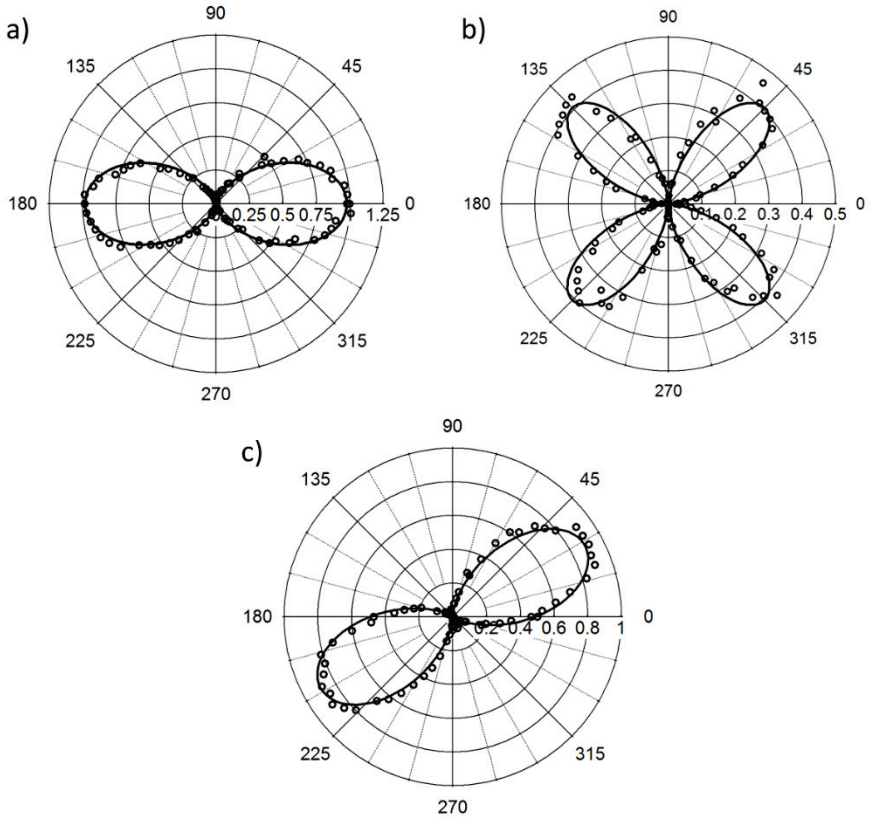


Figure III-5 : Intensité SHG à l'interface air/eau pure en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidence suivant 3 états de polarisation en sortie : a) P, b) S, c) 45°. Les points correspondent aux valeurs expérimentales tandis que les courbes sont des ajustements à partir du modèle vu précédemment.

À partir de l'expression (III-33), nous pouvons extraire les expressions théoriques de l'intensité SHG suivant les trois états de polarisation sélectionnés :

$$
\begin{aligned}
I_P^{DE} &\propto \left|\left(a_2\chi_{s,xxz}^{eee} + a_3\chi_{s,zxx}^{eee} + a_4\chi_{s,zzz}^{eee}\right)\cos^2\gamma + a_5\sin^2\gamma\,\chi_{s,zxx}^{eee}\right|^2 \\
I_S^{DE} &\propto \left|a_1\sin 2\gamma\,\chi_{s,xxz}^{eee}\right|^2 \\
I_{45°}^{DE} &\propto \left|\frac{1}{2}\left[\left(a_2\chi_{s,xxz}^{eee} + a_3\chi_{s,zxx}^{eee} + a_4\chi_{s,zzz}^{eee}\right)\cos^2\gamma\right.\right. \\
&\qquad \left.\left. + a_5\sin^2\gamma\,\chi_{s,zxx}^{eee} + a_1\sin 2\gamma\,\chi_{s,xxz}^{eee}\right]\right|^2
\end{aligned}
\qquad \text{(III-34)}
$$

En ajustant les trois courbes avec ces trois équations, il est possible d'extraire des valeurs relatives des trois composantes non nulles et indépendantes du tenseur de susceptibilité. La procédure consiste à ajuster d'abord la courbe de polarisation *S* pour obtenir la valeur de l'élément $\chi_{s,xxz}^{eee}$. Ensuite, en ajustant la courbe P, il est possible d'obtenir les valeurs des deux autres éléments. La courbe de polarisation 45° permet quant à elle de discriminer des choix de signes possibles entre les éléments. Ainsi, en ajustant les courbes de la Figure III-5, nous obtenons les rapports $\chi_{xxz}^{eee}/\chi_{zzz}^{eee} = 0.37$ et $\chi_{zxx}^{eee}/\chi_{zzz}^{eee} = 0.09$ pour l'interface air/eau qui sont en parfait accord avec des valeurs reportées dans le passé [17–19].

ii) Cas d'une interface air/liquide isotrope chirale

L'interface air/eau pure étant à présent bien définie, nous nous appuyons sur cette surface pour sonder notamment des molécules chirales. La propriété de symétrie intrinsèque à la chiralité est à l'origine d'une brisure de symétrie supplémentaire. En effet, la surface isotrope achirale n'est plus invariante par symétrie suivant un plan vertical. Elle reste cependant de symétrie C∞. L'introduction des éléments $\chi_{xyz}, \chi_{xzy}, \chi_{yxz}, \chi_{yzx}$ du tenseur permet de traduire cette chiralité en approximation dipolaire électrique [12,20]. Ces éléments ne sont pas indépendants et sont liés par la relation suivante :

$$\chi_{xyz}^{eee} = \chi_{xzy}^{eee} = -\chi_{yxz}^{eee} = -\chi_{yzx}^{eee} \tag{III-35}$$

La présence de ces nouveaux éléments du tenseur de susceptibilité fait apparaitre des termes supplémentaires dans le développement de l'expression du champ harmonique. Ces éléments sont introduits dans l'expression (III-29) qui devient alors :

$$\begin{aligned}
\overleftrightarrow{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega} = -2(&\chi_{s,xxz}^{eee}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos^2\gamma\, e^{2i\delta} \\
&+ \chi_{s,xyz}^{eee}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos\gamma\sin\gamma\, e^{i\delta})\hat{x} \\
&- 2(\chi_{s,xxz}^{eee}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos\gamma\sin\gamma\, e^{i\delta} \\
&- \chi_{s,xyz}^{eee}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\cos^2\gamma\, e^{2i\delta})\hat{y} \\
&+ \left[\chi_{s,zxx}^{eee}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_y^{\omega}\sin^2\gamma\right. \\
&\left.+ \left(\chi_{s,zxx}^{eee}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_x^{\omega} + \chi_{s,zzz}^{eee}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\right)\cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\right]\hat{z}
\end{aligned} \tag{III-36}$$

Il en découle :

$$\begin{aligned}
\hat{e}_{1+}^{\Omega} : \vec{H}_R\overleftrightarrow{\chi}_s^{(2)}\vec{e}_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega} = &\cos\Gamma\cos^2\gamma\, e^{i(2\delta+\Delta)}\left(-2\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_x^{\Omega}\chi_{s,xxz}^{eee}\right. \\
&\left.+ \tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\chi_{s,zxx}^{eee} + \tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\chi_{s,zzz}^{eee}\right) \\
&+ \tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_y^{\Omega}\sin 2\gamma\, sin\Gamma\, e^{i\delta}\chi_{s,xxz}^{eee} \\
&+ \tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\Omega}\sin^2\gamma\cos\Gamma\, e^{i\Delta}\chi_{s,zxx}^{eee} \\
&- \tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_x^{\Omega}sin2\gamma\cos\Gamma\; e^{i(\delta+\Delta)}\chi_{s,xyz}^{eee} \\
&- 2\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_y^{\Omega}\cos^2\gamma\, sin\Gamma\, e^{2i\delta}\chi_{s,xyz}^{eee}
\end{aligned} \tag{III-37}$$

Deux nouveaux coefficients a_i sont introduits. Nous posons ainsi :

$$\begin{aligned}
a_6 &= -\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_x^{\Omega} \\
a_7 &= -2\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{e}_y^{\Omega}
\end{aligned} \tag{III-38}$$

D'où :

$$\begin{aligned}\hat{e}_{1+}^{\Omega}:\vec{\vec{H}}_R\vec{\vec{\chi}}_s^{(2)}\vec{e}_m^{\omega}\vec{e}_m^{\omega} = \cos\Gamma\,[&\left(a_2\chi_{s,xxz}^{eee}+a_3\chi_{s,zxx}^{eee}\right.\\&\left.+a_4\chi_{s,zzz}^{eee}\right)\cos^2\gamma\,e^{i(2\delta+\Delta)}\\&+a_5\chi_{s,zxx}^{eee}\sin^2\gamma\,e^{i\Delta}+a_6\chi_{s,xyz}^{eee}sin\,2\gamma\,e^{i(\delta+\Delta)}]\\&+sin\Gamma[a_1\chi_{s,xxz}^{eee}\sin 2\gamma\;e^{i\delta}\\&+a_7\chi_{s,xyz}^{eee}\cos^2\gamma\;e^{2i\delta}]\end{aligned} \qquad \text{(III-39)}$$

L'expression de l'intensité de l'onde harmonique, générée sur une surface isotrope chirale, selon la polarisation, est donnée par :

$$\begin{aligned}I_s^{DE} &\propto \left|a_1\chi_{s,xxz}^{eee}\sin 2\gamma\;e^{i\delta}+a_7\chi_{s,xyz}^{eee}\cos^2\gamma\;e^{2i\delta}\right|^2\\ I_p^{DE} &\propto \left|\begin{matrix}\left(a_2\chi_{s,xxz}^{eee}+a_3\chi_{s,zxx}^{eee}+a_4\chi_{s,zzz}^{eee}\right)\cos^2\gamma\,e^{i(2\delta+\Delta)}\\+a_5\chi_{s,zxx}^{eee}\sin^2\gamma\,e^{i\Delta}\\+a_6\chi_{s,xyz}^{eee}sin\,2\gamma\,e^{i(\delta+\Delta)}\end{matrix}\right|^2\end{aligned} \qquad \text{(III-40)}$$

Nous allons maintenant illustrer l'effet de ces éléments chiraux dans le tenseur de susceptibilité sur l'intensité SHG collectée. Pour illustrer cet effet, nous nous focaliserons sur la courbe de polarisation S. Dans cette modélisation, nous considérons une onde incidente polarisée rectilignement (δ=0) avec un angle de polarisation γ variant de 0° à 360°. En absence de chiralité, l'intensité SHG oscille suivant un sinus carré comme le schématise la courbe (**A**) en noire sur la Figure III-6. Les courbes grises correspondent quant à elles au signal SHG généré sur des surfaces isotropes chirales. Pour tracer les courbes (**B**) et (**C**), les rapports entre l'élément chiral et achiral ont respectivement été fixés à $\chi_{s,xyz}^{eee}/\chi_{s,xxz}^{eee}=0.2$ et $\chi_{s,xyz}^{eee}/\chi_{s,xxz}^{eee}=-0.2$ ce qui correspond typiquement à l'étude de deux énantiomères d'une même molécule.

Il en résulte une dissymétrie du signal SHG en fonction de l'angle de polarisation en entrée, avec une différence d'amplitude entre deux oscillations successives.

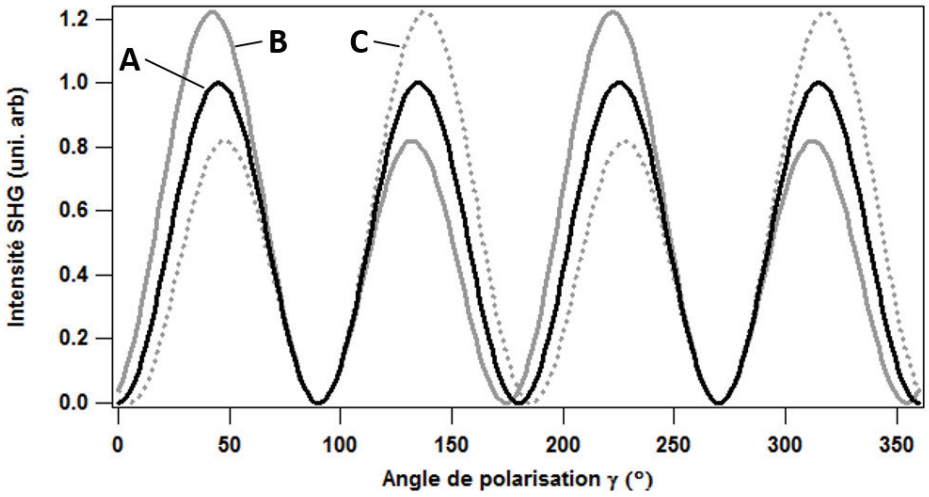


*Figure III-6 : Courbes théoriques de l'intensité SHG réfléchie sur des surfaces air/liquide isotropes en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente pour une polarisation S de l'onde harmonique en sortie. La courbe noire (**A**) correspond à une surface achirale tandis que les courbes en gris (**B**) et (**C**) sont obtenues pour* $\chi_{s,xyz}^{eee}/\chi_{s,xxz}^{eee} = 0.2$ *et* $\chi_{s,xyz}^{eee}/\chi_{s,xxz}^{eee} = -0.2$.

Cette modélisation démontre que la courbe de polarisation *S* est très sensible à la présence d'éléments chiraux dans le tenseur de susceptibilité, mais également du signe de l'élément chiral $\chi_{s,xyz}^{eee}$.

Ainsi, à travers ce modèle, nous avons pu montrer que la génération de second harmonique était sensible à la chiralité du système sondé et qu'il est possible d'obtenir une signature de l'énantiomère [21].

3. Au-delà de l'approximation dipolaire électrique

Dans la partie précédente, nous avons abordé la théorie de la réponse non linéaire générée par une interface en nous limitant à l'approximation dipolaire électrique. Cependant, la chiralité peut également exister par des interactions dipolaires magnétiques. Dans cette partie, nous allons développer la réponse non linéaire sans nous limiter à l'approximation dipolaire électrique, mais en considérant également l'ordre dipolaire magnétique. Ainsi, tous les termes de l'expression (III-12) seront considérés.

Le champ magnétique à la fréquence fondamentale présent dans la tranche non linéaire *m* en z=0 est noté $\vec{B}_m^\omega$. Par analogie avec le champ électrique dans la feuille de polarisation, nous définissons l'expression de $\vec{B}_m^\omega$ par :

$$\vec{B}_m^\omega(\vec{r},t) = B_{1-}^\omega \hat{b}_m^\omega e^{-i(\omega t - k_{\|m}^\omega \hat{x})} \qquad \text{(III-41)}$$

De manière similaire au champ électrique, le champ magnétique incident se décompose suivant deux composantes *p* et *s*, pouvant présenter un déphasage δ. Nous pouvons décrire ce champ incident par l'intermédiaire des expressions suivantes :

$$\hat{s}.\hat{b}_{1-}^{\omega} = \cos\gamma\, e^{i\delta}$$
$$\hat{p}_{1-}^{\omega}.\hat{b}_{1-}^{\omega} = -sin\gamma \qquad \text{(III-42)}$$
$$\hat{s} = -\hat{y}$$

Par analogie avec le champ électrique, nous pouvons définir deux vecteurs associés aux contributions ***d*** et ***u*** (si l'on néglige les réflexions multiples). Ainsi :

$$\boldsymbol{d} \qquad b_{m-}^{\omega} = \left[\hat{s}t_{1m}^{s\omega}\hat{s} + \hat{p}_{m-}^{\omega}t_{1m}^{p\omega}\hat{p}_{1-}^{\omega}\right].\hat{b}_{1-}^{\omega}$$
$$\boldsymbol{u} \qquad b_{m+}^{\omega} = \left[\hat{s}r_{m2}^{s\omega}t_{1m}^{s\omega}\hat{s} + \hat{p}_{m+}^{\omega}r_{m2}^{p\omega}t_{1m}^{p\omega}\hat{p}_{1-}^{\omega}\right].\hat{b}_{1-}^{\omega} \qquad \text{(III-43)}$$

L'hypothèse considérant que l'épaisseur de la couche *m* est inférieure à la longueur d'onde du champ incident nous permet de sommer les deux contributions sans terme de déphasage. En s'appuyant sur les équations (III-41), (III-42) et (III-43), nous obtenons :

$$\begin{aligned}\vec{b}_m^{\omega} = {} & (r_{m2}^{s\omega} - 1)t_{1m}^{s\omega}\cos\theta_m^{\omega}\sin\gamma\,\hat{x} \\ & - \left(r_{m2}^{p\omega} + 1\right)t_{1m}^{p\omega}\cos\gamma\, e^{i\delta}\hat{y} \\ & - (r_{m2}^{s\omega} + 1)t_{1m}^{s\omega}\sin\theta_m^{\omega}\, sin\gamma\,\hat{z}\end{aligned} \qquad \text{(III-44)}$$

Nous définissons des coefficients $\tilde{b}_i^{\omega}$ (i = x, y, z), liés aux coefficients de Fresnel et à l'angle d'incidence comme :

$$\tilde{b}_x^{\omega} = t_{1m}^{s\omega}(r_{m2}^{s\omega} - 1)\cos\theta_m^{\omega}$$
$$\tilde{b}_y^{\omega} = t_{1m}^{p\omega}\left(r_{m2}^{p\omega} + 1\right) \qquad \text{(III-45)}$$
$$\tilde{b}_z^{\omega} = t_{1m}^{s\omega}(r_{m2}^{s\omega} + 1)\sin\theta_m^{\omega}$$

d'où

$$\vec{b}_m^{\omega} = \tilde{b}_x^{\omega}\sin\gamma\,\hat{x} - \tilde{b}_y^{\omega}\cos\gamma\, e^{i\delta}\hat{y} - \tilde{b}_z^{\omega}sin\gamma\,\hat{z} \qquad \text{(III-46)}$$

À présent, nous calculons le produit entre le vecteur lié au champ électrique et celui lié au champ magnétique respectivement défini dans les équations (III-20) et (III-46). Ainsi :

$$\begin{aligned}\vec{e}_m^{\omega}.\vec{b}_m^{\omega} = &-\frac{1}{2}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega}\sin 2\gamma\, e^{i\delta}\hat{x}\hat{x}\\ &+\frac{1}{2}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega}\, sin\, 2\gamma\, e^{i\delta}\hat{y}\hat{y}\\ &-\frac{1}{2}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega}\, sin\, 2\gamma\, e^{i\delta}\,\hat{z}\hat{z}\\ &+\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega}\, cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\,\hat{x}\hat{y}\\ &+\frac{1}{2}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega}\, sin\, 2\gamma\;\, e^{i\delta}\hat{x}\hat{z}\\ &-\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega}\, sin^2\gamma\,\hat{y}\hat{x}\\ &+\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega}\, sin^2\gamma\,\hat{y}\hat{z}\\ &+\frac{1}{2}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega}\sin 2\gamma\, e^{i\delta}\hat{z}\hat{x}\\ &-\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega}\, cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\,\hat{z}\hat{y}\end{aligned} \qquad \text{(III-47)}$$

À l'ordre dipolaire magnétique, la symétrie intrinsèque qui autorisait la permutation des indices j et k du tenseur de susceptibilité n'est plus valide. Ainsi, nous avons $\chi_{ijk}^{eem} \neq \chi_{ikj}^{eem}$. Ceci s'explique par le fait que les deux photons à la fréquence fondamentale sont maintenant discernables compte tenu de leur origine électrique et magnétique. Dans l'approximation dipolaire magnétique, de nouveaux éléments non nuls et indépendants doivent donc être introduits. Ils s'additionnent aux éléments déjà présents à l'ordre dipolaire électrique. Les éléments non nuls pour une surface isotrope chirale (de symétrie C_∞) sont notés dans la Table III-1, pour l'approximation dipolaire électrique χ^{eee} et dipolaire magnétique χ^{eem} [17].

Tenseur de susceptibilité	Éléments achiraux	Éléments chiraux
χ^{eee}	zzz zxx = zyy xxz = xzx = yyz = yzy	xyz = xzy = -yxz = - yzx
χ^{eem}	xyz = -yxz zxy = -zyx xzy = -yzx	zzz zxx = zyy xxz = yyz xzx = yzy
χ^{mee}	xyz = xzy = -yxz = -yzx	zzz zxx = zyy xxz =xzx = yyz = yzy

Table III-1 : Tableau des éléments non nuls du tenseur de susceptibilité pour une surface isotrope chirale, à l'ordre dipolaire électrique χ^{eee}, dipolaire magnétique χ^{eem} ainsi que les éléments χ^{mee} liés à la magnétisation.

Le produit entre l'équation (III-47) et les éléments du tenseur de susceptibilité à l'ordre dipolaire magnétique nous donne l'expression suivante :

$$
\begin{aligned}
&\overleftrightarrow{\chi}_s^{(2)\mathrm{eem}} : \vec{e}_m^{\omega}\vec{b}_m^{\omega} \\
&= \left[\frac{1}{2}\chi_{xxz}^{eem}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} sin2\gamma\, e^{i\delta} + \chi_{xyz}^{eem}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} sin^2\gamma - \chi_{xzy}^{eem}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\right. \\
&\qquad \left. + \frac{1}{2}\chi_{xzx}^{eem}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega} sin2\gamma\, e^{i\delta}\right]\hat{x} \\
&+ \left[-\frac{1}{2}\chi_{xyz}^{eem}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} sin2\gamma\, e^{i\delta} + \chi_{xxz}^{eem}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} sin^2\gamma - \chi_{xzx}^{eem}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\right. \\
&\qquad \left. - \frac{1}{2}\chi_{xzy}^{eem}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega} sin2\gamma\, e^{i\delta}\right]\hat{y} \\
&+ \left[-\frac{1}{2}\chi_{zxx}^{eem}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega} sin2\gamma\, e^{i\delta} - \frac{1}{2}\chi_{zzz}^{eem}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} sin2\gamma\, e^{i\delta}\right. \\
&\qquad + \frac{1}{2}\chi_{zxx}^{eem}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} sin2\gamma\, e^{i\delta} + \chi_{zxy}^{eem}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} cos^2\gamma e^{2i\delta} \\
&\qquad \left. + \chi_{zxy}^{eem}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega} sin^2\gamma\right]\hat{z}
\end{aligned}
\tag{III-48}
$$

Les expressions (III-24) et (III-48) nous conduisent à l'expression du champ harmonique :

$$
\begin{aligned}
&\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\overleftrightarrow{H}_R.\overleftrightarrow{\chi}_s^{(2)\mathrm{eem}} : \vec{e}_m^{\omega}\vec{b}_m^{\omega} \\
&= \cos\Gamma\, e^{i\Delta}\left\{sin2\gamma\, e^{i\delta}\left[\frac{1}{2}\chi_{xxz}^{eem}\tilde{e}_x^{\Omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} + \frac{1}{2}\chi_{xzx}^{eem}\tilde{e}_x^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega}\right.\right. \\
&\qquad \left. - \frac{1}{2}\chi_{zzz}^{eem}\tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} + \frac{1}{2}\chi_{zxx}^{eem}\tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} - \frac{1}{2}\chi_{zxx}^{eem}\tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega}\right] \\
&\qquad + sin^2\gamma\left[\chi_{xyz}^{eem}\tilde{e}_x^{\Omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} + \chi_{zxy}^{eem}\tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega}\right] \\
&\qquad \left. + cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\left[-\chi_{xzy}^{eem}\tilde{e}_x^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} + \chi_{zxy}^{eem}\tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega}\right]\right\} \\
&+ sin\Gamma\left\{sin2\gamma\, e^{i\delta}\left[\frac{1}{2}\chi_{xyz}^{eem}\tilde{e}_y^{\Omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} + \frac{1}{2}\chi_{xzy}^{eem}\tilde{e}_y^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega}\right]\right. \\
&\qquad \left. - sin^2\gamma\,\chi_{xxz}^{eem}\tilde{e}_y^{\Omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} + cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\chi_{xzx}^{eem}\tilde{e}_y^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega}\right\}
\end{aligned}
\tag{III-49}
$$

Nous introduisons 13 nouveaux éléments a_i :

$$
\begin{aligned}
a_8 &= \tilde{e}_x^{\Omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} & a_{15} &= \frac{1}{2}\tilde{e}_y^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega} \\
a_9 &= -\tilde{e}_x^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} & a_{16} &= \tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega} \\
a_{10} &= \frac{1}{2}\tilde{e}_x^{\Omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} & a_{17} &= \tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} \\
a_{11} &= \frac{1}{2}\tilde{e}_x^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega} & a_{18} &= \frac{1}{2}\tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} \\
a_{12} &= -\tilde{e}_y^{\Omega}\tilde{e}_y^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} & a_{19} &= -\frac{1}{2}\tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_x^{\omega} \\
a_{13} &= \tilde{e}_y^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_y^{\omega} & a_{20} &= -\frac{1}{2}\tilde{e}_z^{\Omega}\tilde{e}_z^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega} \\
a_{14} &= \frac{1}{2}\tilde{e}_y^{\Omega}\tilde{e}_x^{\omega}\tilde{b}_z^{\omega}
\end{aligned}
\tag{III-50}
$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}
&\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\vec{\vec{H}}_R.\vec{\vec{\chi}}_s^{(2)\mathrm{eem}}:\vec{e}_m^{\omega}\vec{b}_m^{\omega} \\
&= \cos\Gamma\, e^{i\Delta}\{sin2\gamma\, e^{i\delta}[a_{10}\chi_{xxz}^{eem}+a_{11}\chi_{xzx}^{eem}+a_{20}\chi_{zzz}^{eem} \\
&\qquad +(a_{18}+a_{19})\chi_{zxx}^{eem}]+sin^2\gamma\,[a_8\chi_{xyz}^{eem}+a_{16}\chi_{zxy}^{eem}] \\
&\qquad +cos^2\gamma\, e^{2i\delta}[a_9\chi_{xzy}^{eem}+a_{17}\chi_{zxy}^{eem}]\} \\
&+sin\Gamma\{sin2\gamma\, e^{i\delta}[a_{14}\chi_{xyz}^{eem}+a_{15}\chi_{xzy}^{eem}]+sin^2\gamma\, a_{12}\chi_{xxz}^{eem} \\
&\qquad +cos^2\gamma\, e^{2i\delta}a_{13}\chi_{xzx}^{eem}\}
\end{aligned} \tag{III-51}$$

Finalement, l'intensité SHG liée aux termes d'ordre dipolaire magnétique en choisissant une polarisation *S* ou *P* en sortie est :

$$\begin{aligned}
I_{\mathrm{S}}^{DM} &\propto \left|\begin{matrix}(a_{14}\chi_{xyz}^{eem}+a_{15}\chi_{xzy}^{eem})sin2\gamma\, e^{i\delta} \\ +a_{12}\chi_{xxz}^{eem}sin^2\gamma \\ +a_{13}\chi_{xzx}^{eem}cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\end{matrix}\right|^2 \\
I_{\mathrm{P}}^{DM} &\propto \left|\begin{matrix}[a_{10}\chi_{xxz}^{eem}+a_{11}\chi_{xzx}^{eem}+a_{20}\chi_{zzz}^{eem}+(a_{18}+a_{19})\chi_{zxx}^{eem}]sin2\gamma\, e^{i\delta} \\ +(a_8\chi_{xyz}^{eem}+a_{16}\chi_{zxy}^{eem})sin^2\gamma \\ +(a_9\chi_{xzy}^{eem}+a_{17}\chi_{zxy}^{eem})cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\end{matrix}\right|^2
\end{aligned} \tag{III-52}$$

L'expression du champ harmonique réfléchi est la somme du champ dans l'approximation dipolaire électrique avec celui dans l'approximation dipolaire magnétique. Ainsi :

$$\begin{aligned}
E_{1+}^{\Omega} = \frac{1}{2}i\varepsilon_0\mu_0\frac{\Omega^2}{W_m^{\Omega}}&(\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\vec{\vec{H}}_R.\vec{\vec{\chi}}_s^{eee}:\hat{e}_m^{\omega}\hat{e}_m^{\omega} \\
&+\frac{\sqrt{\varepsilon}}{c}\hat{e}_{1+}^{\Omega}.\vec{\vec{H}}_R.\vec{\vec{\chi}}_s^{eem}:\hat{e}_m^{\omega}\hat{b}_m^{\omega})|E_{1-}^{\omega}|^2
\end{aligned} \tag{III-53}$$

L'intensité SHG totale se compose donc d'une partie dipolaire électrique et d'une partie dipolaire magnétique. Dans le cas d'une interface isotrope chirale, l'intensité SHG mesurée en polarisation *S* s'exprimera par exemple de la façon suivante :

$$I_{\mathrm{S}}^{DE+DM} \propto \left|\begin{matrix}(a_1\chi_{s,xxz}^{eee}+a_{14}\chi_{xyz}^{eem}+a_{15}\chi_{xzy}^{eem})sin2\gamma\, e^{i\delta} \\ +a_{12}\chi_{xxz}^{eem}sin^2\gamma \\ +(a_7\chi_{s,xyz}^{eee}+a_{13}\chi_{xzx}^{eem})cos^2\gamma\, e^{2i\delta}\end{matrix}\right|^2 \tag{III-54}$$

Cette équation montre qu'en choisissant correctement le jeu de polarisation, il est possible de sonder uniquement les effets à l'ordre dipolaire magnétique. En effet, l'expression de l'intensité SHG pour une polarisation *S* en sortie en se limitant à l'approximation dipolaire électrique (III-40) se simplifie quand $\gamma = \frac{\pi}{2}$:

$$I_S^{DE}\left(\gamma=\frac{\pi}{2}\right) = I_{\mathrm{s}}^{DE}(\gamma=\pi) = 0 \tag{III-55}$$

Nous pouvons constater l'absence de signal SHG pour une telle configuration de polarisation (ainsi que pour $\gamma = \pi$). Cependant, lorsque nous allons au-delà de l'approximation dipolaire électrique nous pouvons observer la présence d'un signal harmonique dans la même configuration en polarisation. En effet, nous avons :

$$I_S^{DE+DM}\left(\gamma = \frac{\pi}{2}\right) = |a_{12}\chi_{xxz}^{eem}|^2 \qquad \text{(III-56)}$$

Avec une telle configuration de polarisation, un seul élément du tenseur de susceptibilité est sondé et il s'agit d'un élément chiral présent à l'ordre dipolaire magnétique.

En conclusion, l'intensité du signal SHG collectée en réflexion sur une surface contient la signature de la chiralité du système sondé. De plus, il est possible d'extraire l'origine de la chiralité en sélectionnant une configuration particulière des états de polarisation.

D. Calcul de l'intensité SHG transmise : méthode des franges de Maker

1. Principe et historique

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés au calcul de l'intensité SHG collectée en réflexion. Ce calcul est particulièrement intéressant pour modéliser la réponse SHG d'une interface liquide comme l'interface air/eau. Cependant, dans ce travail, nous avons également étudié la réponse SHG d'un film mince contenant des molécules chirales. La technique la plus adaptée pour ce type d'étude est la méthode des franges de Maker dont le principe, présenté dans le chapitre I, consiste à mesurer l'intensité SHG en transmission, en fonction de l'angle d'incidence. Elle permet à priori de déterminer la valeur absolue des éléments du tenseur de susceptibilité contrairement à l'expérience où l'intensité SHG provenant d'une surface est collectée en réflexion. Cette technique a été très utilisée dans la littérature notamment pour étudier des films minces ou des matériaux transparents non centrosymétriques. Dans ce cas, l'onde harmonique n'est plus uniquement générée à une interface entre deux milieux, mais également dans le volume. Pour de tels milieux, le tenseur de susceptibilité $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ n'est pas nul dans le volume ce qui explique pourquoi la génération de second harmonique n'est plus interdite à l'ordre dipolaire électrique. Dans cette section, nous allons développer le calcul de l'intensité harmonique transmis à travers un milieu non linéaire. De nombreux modèles ont été développés dans la littérature pour décrire la technique de franges de Maker. La première modélisation a été proposée par Jerphagnon et Kurtz [22]. Par la suite, de nombreux travaux se sont intéressés aux cas des échantillons absorbants, biréfringents ou sous la forme de multicouches [23,24]. En particulier, plusieurs auteurs ont proposé une formulation en matrice 4x4 pour analyser les franges de Maker dans le cas de matériaux biaxes biréfringents [25–29].

Dans ce travail, nous avons souhaité repartir du modèle décrit dans la section précédente. Ce modèle avait été utilisé dans le passé pour étudier l'intensité SHG collectée en réflexion d'échantillons à couches multiples [30]. Néanmoins, il est à noter que cette

modélisation simple ne prend pas en compte la biréfringence du milieu ni les effets d'absorption. Pour appliquer ce modèle, nous allons considérer que le milieu non linéaire *m* précédemment décrit a une épaisseur *L* et peut être assimilé à une somme de feuillets non linéaires disposés de manière continue entre z = 0 et z = *L* (Figure III-7). Un champ à la fréquence harmonique peut ainsi être généré le long du trajet optique, sur l'ensemble des z tel que $0 \leq |z| \leq L$.

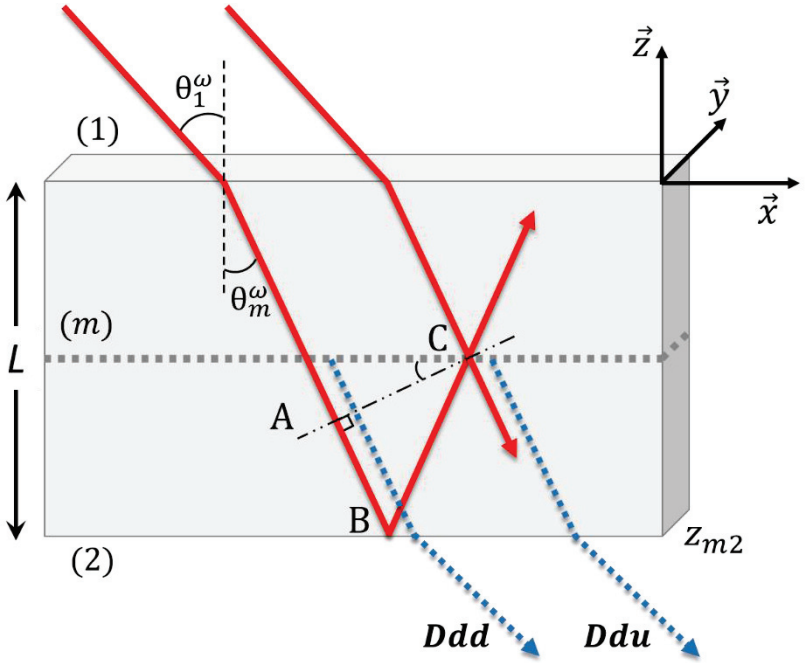


Figure III-7 : Représentation d'un milieu non centrosymétrique d'épaisseur L, constitué d'un ensemble continu de feuilles de polarisation.

Si nous considérons un milieu non centrosymétrique et transparent, les champs à la fréquence fondamentale et harmonique se propagent à travers ce milieu. Cette situation est schématisée sur la Figure III-8, avec θ_1^ω l'angle d'incidence par rapport à la normale, θ^ω et $\theta^{2\omega}$ les angles de réfraction respectivement à la fréquence fondamentale et harmonique. *L* correspond à l'épaisseur du milieu matériel.

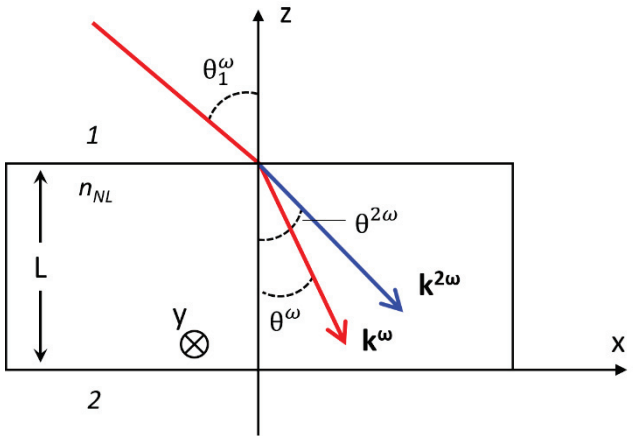


Figure III-8 : Propagation des ondes fondamentale ω et harmonique 2ω dans un matériau transparent.

Par définition, l'onde fondamentale et l'onde harmonique n'oscillent pas à la même fréquence. Or, si nous tenons compte de la dispersion, l'indice optique du milieu, noté n_{NL}, est fonction de la fréquence. Nous obtenons alors les expressions des vecteurs d'onde pour l'onde fondamentale et harmonique :

$$k^{\omega} = \frac{\omega n_{NL}^{\omega}}{c}\cos\theta^{\omega}$$
$$k^{2\omega} = \frac{2\omega n_{NL}^{2\omega}}{c}\cos\theta^{2\omega} \qquad \text{(III-57)}$$

La différence de la vitesse de propagation de ces deux ondes dans le matériau se traduit par un désaccord de phase Δk :

$$\Delta k = 2k^{\omega} - k^{2\omega} = \frac{2\omega}{c}(n_{NL}^{\omega}\cos\theta^{\omega} - n_{NL}^{2\omega}\cos\theta^{2\omega}) \qquad \text{(III-58)}$$

et induit une perte d'intensité du signal transmis.

Il existe des épaisseurs finies de matériau pour lesquelles les deux ondes sont en accord de phase. On parle alors de longueur de cohérence l_c, définie par :

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_0}{4|n_{NL}^{\omega}\cos\theta^{\omega} - n_{NL}^{2\omega}\cos\theta^{2\omega}|} \qquad \text{(III-59)}$$

Dans le cas de matériaux non linéaires, cette longueur de cohérence est micrométrique (typiquement quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres) [31].

En tournant le milieu matériel autour d'un axe perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau incident, correspondant à une variation de l'angle d'incidence θ_1^{ω} de part et d'autre de l'incidence normale à la surface, la longueur du chemin optique varie. Les ondes sont donc successivement en accord de phase puis en désaccord de phase. Ce phénomène se traduit par une oscillation de l'intensité de l'onde harmonique passant par zéro lorsque les ondes sont en opposition de phase puis atteignant un maximum pour un accord de phase parfait. Il en résulte la formation de franges séparées d'une distance correspondant à la longueur de cohérence lorsque l'intensité transmise est mesurée en fonction de l'angle d'incidence. La première observation de ce phénomène non linéaire fut réalisée par Maker [32] sur un cristal de quartz d'où le nom de franges de Maker.

Dans la prochaine section, nous allons développer la théorie liée au phénomène des franges de Maker en considérant uniquement le champ transmis E_{2-}^{Ω} (composante ***D***) à la fréquence harmonique que nous avons introduite dans la partie B. 2.2, en nous limitant à l'approximation dipolaire électrique.

2. Théorie

2.1. Termes de déphasage

Dans la configuration en réflexion, nous considérions qu'il n'existait pas de déphasage entre les différentes contributions des champs à la fréquence fondamentale ***d*** et ***u*** et à la fréquence harmonique ***D*** et ***U*** compte tenu de l'épaisseur infiniment fine du feuillet de polarisation non linéaire. Cette propriété permettait d'exprimer le champ fondamental dans le milieu *m* comme la somme des deux contributions ***d*** et ***u*** (III-16), ces dernières étant associées à deux vecteurs [10] :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{d} \quad & e_{m-}^{\omega} = \left[\hat{s} t_{1m}^{s\omega} \hat{s} + \hat{p}_{m-}^{\omega} t_{1m}^{p\omega} \hat{p}_{1-}^{\omega}\right].\hat{e}_{1-}^{\omega} \\ \boldsymbol{u} \quad & e_{m+}^{\omega} = \left[\hat{s} r_{m2}^{s\omega} t_{1m}^{s\omega} \hat{s} + \hat{p}_{m+}^{\omega} r_{m2}^{p\omega} t_{1m}^{p\omega} \hat{p}_{1-}^{\omega}\right].\hat{e}_{1-}^{\omega} \end{aligned} \tag{III-60}$$

De manière similaire, nous associons aux contributions ***D*** et ***U*** les vecteurs respectivement e_{m-}^{Ω} et e_{m+}^{Ω} :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{D} \quad & e_{m-}^{\Omega} = \left[\hat{S} R_{m2}^{s\Omega} T_{m1}^{s\Omega} \hat{S} + \hat{P}_{m-}^{\Omega} R_{m2}^{p\Omega} T_{m1}^{p\Omega} \hat{P}_{1+}^{\Omega}\right].\hat{e}_{1+}^{\Omega} \\ & \quad = \left[\hat{S} T_{m2}^{s\Omega} \hat{S} + \hat{P}_{m-}^{\Omega} T_{m2}^{p\Omega} \hat{P}_{2-}^{\Omega}\right].\hat{e}_{2-}^{\Omega} \\ \boldsymbol{U} \quad & e_{m+}^{\Omega} = \left[\hat{S} T_{m1}^{s\Omega} \hat{S} + \hat{P}_{m+}^{\Omega} T_{m1}^{p\Omega} \hat{P}_{1+}^{\Omega}\right].\hat{e}_{1+}^{\Omega} \\ & \quad = \left[\hat{S} R_{m1}^{s\Omega} T_{m2}^{s\Omega} \hat{S} + \hat{P}_{m+}^{\Omega} R_{m1}^{p\Omega} T_{m2}^{p\Omega} \hat{P}_{2-}^{\Omega}\right].\hat{e}_{2-}^{\Omega} \end{aligned} \tag{III-61}$$

Or, cette hypothèse de l'absence de déphasage n'est plus valable pour des milieux non centrosymétriques d'épaisseur finie *L*. Il est donc nécessaire d'introduire un terme de phase pour chaque contribution. Pour cela, nous définissons comme référence une phase nulle pour le champ fondamental à l'interface entre le milieu *1* et le milieu non linéaire *m*. Lors de la propagation dans le milieu *m*, suivant les z négatifs, les différentes ondes voient leur phase évoluer. Cette phase est représentée de façon complexe pour chaque contribution. Ainsi, pour $0 \leq |z| \leq L$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{d} \quad & \exp i(-\phi_m^{\omega}|z|) \\ \boldsymbol{u} \quad & \exp i(\phi_m^{\omega}|z|) \\ \boldsymbol{D} \quad & \exp i(\phi_m^{\Omega}|z|) \\ \boldsymbol{U} \quad & \exp i(-\phi_m^{\Omega}|z|) \end{aligned} \tag{III-62}$$

où

$$\phi_m^{\omega} = \frac{2\pi}{\lambda} n_m^{\omega} \cos\theta_m^{\omega} \tag{III-63}$$

$$\phi_m^{\Omega} = \frac{4\pi}{\lambda} n_m^{\Omega} \cos\theta_m^{\Omega}$$

avec λ la longueur d'onde du champ fondamental rigoureusement dans le vide, mais généralement considéré égale à sa longueur d'onde dans l'air.

Les deux contributions ***u*** et ***d*** liées au champ $\vec{E}_m^{\omega}$ et définies dans l'équation (III-60) ne possèdent pas le même chemin optique comme mis en avant sur la Figure III-7. La composante ***u*** est réfléchie à l'interface (*m/2*) avant d'arriver au point C tandis la composante ***d*** se propage directement jusqu'à ce point. Il en résulte une différence de trajet optique notée δ^{ω} tel que :

$$\delta^{\omega} = 2L\cos\theta_m^{\omega} \qquad \text{(III-64)}$$

Par analogie, nous définissons la différence de trajet optique entre les deux contributions à la fréquence harmonique ***U*** et ***D*** par :

$$\delta^{\Omega} = 2L\cos\theta_m^{\Omega} \qquad \text{(III-65)}$$

Le champ fondamental présent dans le milieu non linéaire peut se présenter comme la somme des deux contributions ***u*** et ***d*** en tenant compte de la variation de leur phase. Ainsi :

$$\boldsymbol{du} \qquad \vec{e}_m^{\omega} = \hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\omega} \exp i(-\phi_m^{\omega}|z|) + \hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\omega} \exp i(\phi_m^{\omega}|z|) \qquad \text{(III-66)}$$

L'onde harmonique se propageant dans ce milieu s'exprime quant à elle comme :

$$\boldsymbol{DU} \qquad \vec{e}_m^{\Omega} = \hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\Omega} \exp i(\phi_m^{\Omega}|z|) + \hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\Omega} \exp i(-\phi_m^{\Omega}|z|) \qquad \text{(III-67)}$$

2.2. Champ harmonique transmis

Comme pour l'équation (III-25), la résolution des équations de Maxwell permet d'obtenir l'expression du champ harmonique généré sur un feuillet non linéaire situé en z. Ainsi :

$$E_m^{\Omega} = \frac{1}{2} i\varepsilon_0\mu_0 \frac{\Omega^2}{k_{\perp m}^{\Omega}} (\hat{e}_{\mathrm{m}}^{\Omega} . \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}_m^{\omega}\hat{e}_m^{\omega}) |E_{1-}^{\omega}|^2 \qquad \text{(III-68)}$$

Si nous considérons l'ensemble des contributions ***u***, ***d***, ***U*** et ***D***, l'injection des équations (III-66) et (III-67) dans l'égalité précédente (III-68) nous donne :

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{m}}^{\Omega} = \frac{1}{2} i\varepsilon_0\mu_0 \frac{\Omega^2}{k_{\perp m}^{\Omega}} |E_{1-}^{\omega}|^2 \{ & \hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\Omega} . \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\omega}\hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\omega} \exp[i(\phi_m^{\Omega} - 2\phi_m^{\omega})|z|] \\ & + \hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\Omega} . \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\omega}\hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\omega} \exp[i(\phi_m^{\Omega} + 2\phi_m^{\omega})|z|] \\ & + 2\hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\Omega} . \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\omega}\hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\omega} \exp[i(\phi_m^{\Omega})|z|] \\ & + \hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\Omega} . \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\omega}\hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\omega} \exp[-i(\phi_m^{\Omega} + 2\phi_m^{\omega})|z|] \\ & + \hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\Omega} . \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\omega}\hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\omega} \exp[i(-\phi_m^{\Omega} + 2\phi_m^{\omega})|z|] \\ & + 2\hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\Omega} . \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}_{\mathrm{m}-}^{\omega}\hat{e}_{\mathrm{m}+}^{\omega} \exp[-i(\phi_m^{\Omega})|z|]\} \end{aligned} \qquad \text{(III-69)}$$

L'équation ci-dessus peut être séparée en six parties afin de différencier chaque contribution et de les traiter séparément. Physiquement, le premier terme correspond par exemple à un champ harmonique généré suivant les z négatifs (noté ***D***), à partir de deux champs fondamentaux se propageant également suivant les z négatifs (notés ***d***). Cette contribution est ainsi notée ***Ddd*** et le champ harmonique associé sera noté $\vec{E}^{\Omega}_{Ddd}$. Cette onde s'exprime donc comme :

$$E^{\Omega}_{Ddd} = \frac{1}{2} i\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\Omega^2}{k^{\Omega}_{\perp m}} |E^{\omega}_{1-}|^2 \{\hat{e}^{\Omega}_{\mathrm{m}-} \cdot \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \exp[i(\phi^{\Omega}_m - 2\phi^{\omega}_m)|z|]\} \qquad \text{(III-70)}$$

De manière identique, nous pouvons définir les contributions ***Duu***, ***Ddu***, ***Udd***, ***Uuu*** et ***Udu***. Nous ne détaillons ici les calculs que pour la contribution ***Ddd*** car elle est dominante dans une majorité des cas.

Le milieu *m* étant constitué d'une infinité de feuillets non linéaires positionnés en z tel que $0 \leq |z| \leq L$, il est nécessaire d'intégrer l'expression du champ harmonique (III-69) sur toute l'épaisseur du milieu non linéaire. Nous devons donc calculer :

$$\mathcal{A}^{\Omega}_m = \mathcal{C}_m \int_0^L E^{\Omega}_{\mathrm{m}}\, dz \qquad \text{(III-71)}$$

avec $\mathcal{C}_m = \frac{1}{2} i\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\Omega^2}{k^{\Omega}_{\perp m}} |E^{\omega}_{1-}|^2$ une constante

En combinant les relations (III-69) et (III-71), nous trouvons l'amplitude du champ harmonique généré dans l'ensemble du milieu non linéaire *m* :

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}^{\Omega}_m = \mathcal{C}_m \Bigg\{ & \hat{e}^{\Omega}_{\mathrm{m}-} \cdot \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \frac{\exp[i(\phi^{\Omega}_m - 2\phi^{\omega}_m)L] - 1}{\phi^{\Omega}_m - 2\phi^{\omega}_m} \\
& + \hat{e}^{\Omega}_{\mathrm{m}-} \cdot \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}+} \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}+} \frac{\exp[i(\phi^{\Omega}_m + 2\phi^{\omega}_m)L] - 1}{\phi^{\Omega}_m + 2\phi^{\omega}_m} \\
& + 2\hat{e}^{\Omega}_{\mathrm{m}-} \cdot \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}+} \frac{\exp[i\phi^{\Omega}_m L] - 1}{\phi^{\Omega}_m} \\
& + \hat{e}^{\Omega}_{\mathrm{m}+} \cdot \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \frac{\exp[-i(\phi^{\Omega}_m + 2\phi^{\omega}_m)L] - 1}{-(\phi^{\Omega}_m + 2\phi^{\omega}_m)} \\
& + \hat{e}^{\Omega}_{\mathrm{m}+} \cdot \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}+} \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}+} \frac{\exp[i(-\phi^{\Omega}_m + 2\phi^{\omega}_m)L] - 1}{-\phi^{\Omega}_m + 2\phi^{\omega}_m} \\
& + 2\hat{e}^{\Omega}_{\mathrm{m}+} \cdot \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}+} \frac{\exp[-i\phi^{\Omega}_m L] - 1}{-\phi^{\Omega}_m} \Bigg\}
\end{aligned} \qquad \text{(III-72)}$$

Si nous nous concentrons sur la contribution ***Ddd***, nous obtenons :

$$\mathcal{A}^{\Omega}_{Ddd} = \mathcal{C}_m \left\{ \hat{e}^{\Omega}_{\mathrm{m}-} \cdot \vec{\vec{\chi}} : \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \hat{e}^{\omega}_{\mathrm{m}-} \frac{\exp[i(\phi^{\Omega}_m - 2\phi^{\omega}_m)L] - 1}{\phi^{\Omega}_m - 2\phi^{\omega}_m} \right\} \qquad \text{(III-73)}$$

L'intensité liée à cette contribution est proportionnelle au produit de l'amplitude de ce champ par son composé. On en déduit alors l'expression de l'intensité de la composante ***Ddd*** :

$$I_{Ddd}^{\Omega} = \frac{2\omega^2}{\varepsilon_0 c} \frac{Re(\sqrt{\varepsilon_1^{\Omega}})}{Re^2(\sqrt{\varepsilon_1^{\omega}})} \frac{|\hat{e}_{m-}^{\Omega} \cdot \vec{\chi} : \hat{e}_{m-}^{\omega} \hat{e}_{m-}^{\omega}|^2}{\left|\sqrt{\varepsilon_m^{\Omega}} cos\theta_m^{\Omega}\right|^2} \frac{\sin^2\left[(\phi_m^{\Omega} - 2\phi_m^{\omega}) L/2\right]}{(\phi_m^{\Omega} - 2\phi_m^{\omega})^2} |I_1^{\omega}|^2 \quad \text{(III-74)}$$

Ce développement peut être étendu à l'ensemble des contributions. Il permet de modéliser et d'ajuster les franges de Maker. Cette expression est directement lié aux caractéristiques du milieu sondé, tel que son épaisseur *L*, la valeur absolue du tenseur de susceptibilité $|\vec{\chi}|$. Elle dépend également des indices de réfraction à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique ainsi que l'angle d'incidence sur le matériau via les termes ϕ_m^{Ω} et ϕ_m^{ω}. Nous allons maintenant appliquer ce modèle au cas du cristal de quartz.

2.3. Intensité SHG transmise à travers un quartz

Prenons comme cas d'étude un cristal de quartz, matériau qui présente une symétrie de classe 32 (D_{3d}). Pour un tel milieu, seuls deux éléments du tenseur de susceptibilité sont non nuls et indépendants à l'ordre dipolaire électrique [33] :

$$\begin{aligned} \chi_{xxx}^{eee} &= -\chi_{xyy}^{eee} = -\chi_{yxy}^{eee} = -\chi_{yyx}^{eee} \\ \chi_{xyz}^{eee} &= \chi_{xzy}^{eee} = -\chi_{yxz}^{eee} = -\chi_{yzx}^{eee} \end{aligned} \quad \text{(III-75)}$$

Le premier élément χ_{xxx}^{eee} est une composante achirale tandis que χ_{xyz}^{eee} est une composante chirale. Dans cette section, nous négligeons cet élément χ_{xyz}^{eee} chiral, ceci se justifiant par une valeur très faible (deux ordres de grandeur inférieurs à l'élément achiral [23]).

Le tenseur de susceptibilité est défini dans le référentiel du cristal de quartz $(\hat{x}'', \hat{y}'', \hat{z}'')$, tandis que les champs fondamentaux et harmoniques sont définis dans le référentiel du laboratoire $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$. Il est donc nécessaire de définir une matrice de transformation entre ces deux référentiels. Avant tout, nous définissons le référentiel cristallographique à partir des axes principaux du cristal : $\hat{x}'' \equiv [100]$, $\hat{y}'' \equiv [010]$ et $\hat{z}'' \equiv [100]$. Il est nécessaire de choisir une face du cristal comme surface de l'échantillon, nous nous concentrons donc sur les faces (100), (010) et (001). Ensuite, nous définissons un référentiel intermédiaire $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$, propre à la face cristallographique choisie et pour lequel l'axe $\hat{z}'$ coïncide avec la normale à la surface. Le référentiel du cristal et les référentiels associés aux différentes faces sont représentés dans la Figure III-9.

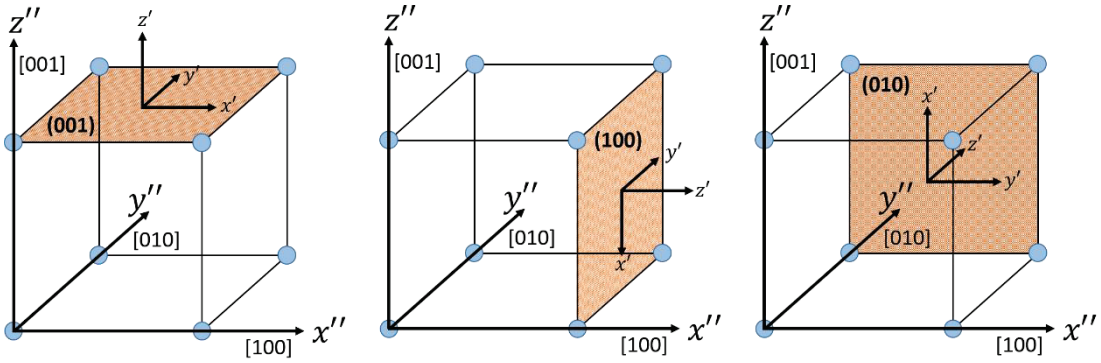


Figure III-9 : Axes principaux d'un cristal et différentes faces avec le référentiel associé.

Une matrice de transformation $\overleftrightarrow{R}_{\mathrm{abc}}$ permettant le passage entre ces deux référentiels est introduite pour les différentes faces [10]. Ainsi :

$$\overleftrightarrow{R}_{100} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{(III-76)}$$

pour la face cristalline (100).

$$\overleftrightarrow{R}_{010} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{(III-77)}$$

pour la face cristalline (010).

$$\overleftrightarrow{R}_{001} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{(III-78)}$$

pour la face cristalline (001).

Il existe plusieurs coupes du quartz, notamment le quartz z-cut et le quartz y-cut auxquels sont respectivement associées les matrices de transformation $\overleftrightarrow{R}_{001}$ et $\overleftrightarrow{R}_{010}$.

Un système peut être isotrope dans l'approximation de l'optique linéaire, alors que les susceptibilités d'ordres supérieurs peuvent être anisotropes compte tenu du rang supérieur du tenseur correspondant. Il convient donc de prendre en compte la possibilité d'effectuer une rotation pour sonder le caractère anisotrope de l'échantillon. Pour ce faire, il faut ajouter une transformation pour passer du référentiel de la surface $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ au référentiel du laboratoire $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ (Figure III-10).

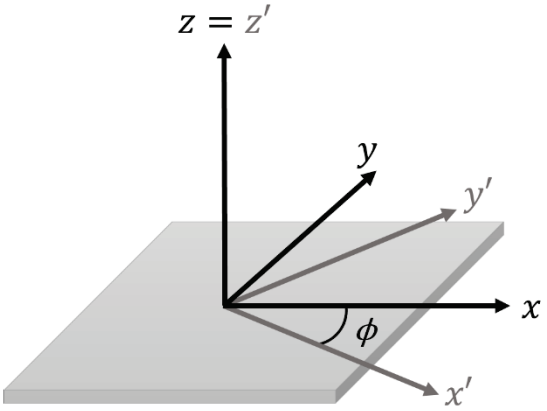


Figure III-10 : Référentiel du laboratoire $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ et référentiel de la surface de l'échantillon $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ avec une rotation autour de la normale à la surface d'un angle ϕ.

Si nous considérons une rotation de l'échantillon d'un angle autour de la normale à la surface $\hat{z}$, alors nous pouvons définir une matrice de transformation $\vec{\vec{R}}_\phi$ comme :

$$\vec{\vec{R}}_\phi = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{(III-79)}$$

Le tenseur de susceptibilité du quartz précédemment décrit dans le référentiel du cristal peut à présent être exprimé dans le référentiel du laboratoire.

$$\vec{\vec{\chi}}_{lab} = \vec{\vec{R}}_{abc}.\vec{\vec{R}}_\phi.\vec{\vec{\chi}} \quad \text{(III-80)}$$

Cette expression peut être simplifiée en considérant le cas particulier d'un quartz « z-cut » : dans ce cas, la matrice correspondante est la matrice unité (III-78). Ainsi :

$$\vec{\vec{\chi}}_{lab} = \vec{\vec{R}}_\phi.\vec{\vec{\chi}} \quad \text{(III-81)}$$

L'injection de cette relation dans l'expression de l'intensité SHG (III-74), nous donne l'expression suivante :

$$I_{Ddd}^{\Omega} = \frac{2\omega^2}{\varepsilon_0 c}\frac{Re(\sqrt{\varepsilon_1^{\Omega}})}{Re^2(\sqrt{\varepsilon_1^{\omega}})}\frac{\left|\hat{e}_{m-}^{\Omega}.\vec{\vec{R}}_\phi.\vec{\vec{\chi}}:\hat{e}_{m-}^{\omega}\hat{e}_{m-}^{\omega}\right|^2}{\left|\sqrt{\varepsilon_m^{\Omega}}cos\theta_m^{\Omega}\right|^2}\frac{\sin^2\left[(\phi_m^{\Omega}-2\phi_m^{\omega})\,L/2\right]}{(\phi_m^{\Omega}-2\phi_m^{\omega})^2}|I_1^{\omega}|^2 \quad \text{(III-82)}$$

La réalisation d'un modèle basé sur ce développement permet de simuler l'intensité SHG sur un quartz z-cut, cristal qui présente une anisotropie de rang 2 par la méthode des franges de Maker. Une illustration de ce modèle est donnée sur la Figure III-11 pour un quartz z-cut d'épaisseur 500 µm pour lequel l'angle caractéristique de l'anisotropie en fixé à ϕ = 30°. L'onde incidente est polarisée en *s* et l'onde harmonique est détectée suivant une polarisation *S* également. Nous constatons que le signal décrit une courbe symétrique par rapport à l'angle

d'incidence θ = 0° avec la présence de franges. Les interfranges sont définies par $(\phi_m^{\Omega} - 2\phi_m^{\omega})\,{}^{L}/_{2}$, elles sont donc directement liées à l'épaisseur *L* du milieu non linéaire ainsi que l'angle d'incidence θ_1^{ω} contenu dans les termes de phase. De plus, dans des milieux dispersifs comme le quartz, l'interfrange est également liée à la longueur d'onde du faisceau incident. Par ailleurs, nous remarquons la présence d'une enveloppe globale qui, dans cet exemple, se traduit par une diminution de l'intensité SHG lorsque nous nous s'écartons de l'incidence normale θ = 0°. Ce contraste est propre au tenseur de susceptibilité du système sondé.

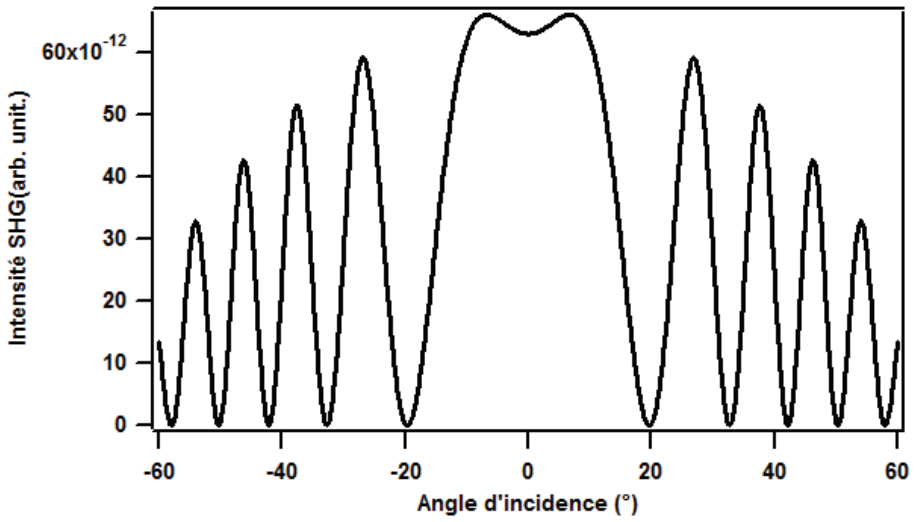


Figure III-11 : Modélisation par la méthode des franges de Maker de l'intensité SHG générée sur un quartz « z-cut » d'épaisseur 0.5 mm.

À travers ce développement, nous avons ainsi pu mettre en avant le phénomène d'accord de phase dans le processus de doublage de fréquence. De plus, ce modèle peut prendre en compte le caractère anisotrope apparaissant pour des ordres élevés de la susceptibilité tout en se limitant à l'approximation dipolaire électrique [34]. Néanmoins, ce modèle très simple ne prend pas en compte les effets de biréfringence ainsi qu'une éventuelle absorption de l'onde fondamentale ou harmonique.

Nous détaillerons dans la partie B. 1 les études expérimentales menées sur le quartz ainsi que l'extension de ces études au cas de milieux centrosymétriques où la génération n'aura lieu qu'aux interfaces. Nous présenterons également les études menées sur des films déposés de molécules chirales.

E. Bibliographie

[1] N. Bloembergen, R. Chang, S. Jha, and C. Lee, Phys. Rev. **174**, 813 (1968).

[2] H. E. Ponath and G. I. Stegeman, editors , in *Mod. Probl. Condens. Matter Sci.*, T. F. Heinz (Elsevier, 1991).

[3] J. E. Sipe, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 481 (1987).

[4] V. Mizrahi and J. E. Sipe, J. Opt. Soc. Am. B **5**, 660 (1988).

[5] T. F. Heinz, in *Nonlinear Surf. Electromagn. Phenom.* (H.-E Ponath and G.I. Stegeman, 1991).

[6] V. M. Agranovich and M. D. Hochstrasser, *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter* (Elsevier Science Ltd, Amsterdam ; New York, 1982).

[7] P. F. Brevet, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 4547 (1996).

[8] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press (1999).

[9] J. D. Jackson, *Electrodynamique Classique. Cours et Exercices D'électromagnétisme - John David Jackson* (Dunod, 2001).

[10] P.-F. Brevet, *Surface Second Harmonic Generation* (Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997).

[11] E. Charney, *The Molecular Basis of Optical Activity: Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism* (Wiley, New York, 1979).

[12] S. Sioncke, T. Verbiest, and A. Persoons, Mater. Sci. Eng. R Rep. **42**, 115 (2003).

[13] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, 1992).

[14] M. Kauranen, T. Verbiest, J. Maki, and A. Persoons, J. Chem. Phys. **101**, 8193 (1994).

[15] M. C. Schanne-Klein, F. Hache, A. Roy, C. Flytzanis, and C. Payrastre, J. Chem. Phys. **108**, 9436 (1998).

[16] F. Hache, H. Mesnil, and M. C. Schanne-Klein, J. Chem. Phys. **115**, 6707 (2001).

[17] G. Martin-Gassin, Etude statique et dynamique par réflectance linéaire et Génération de Second Harmonique de films de molécules et de nanoparticules métalliques à l'interface air / eau., Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.

[18] G. Matar, E. Benichou, M. N. Nasir, Y. E. Harfouch, P.-F. Brevet, and F. Besson, J. Chem. Phys. **139**, 225105 (2013).

[19] W. K. Zhang, D. S. Zheng, Y. Y. Xu, H. T. Bian, Y. Guo, and H. F. Wang, J. Chem. Phys. **123**, 224713 (2005).

[20] J. A. Giordmaine, Phys. Rev. **138**, 1599 (1965).

[21] T. Manaka, H. Fujimaki, H. Ohtake, and M. Iwamoto, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. **257**–**258**, 79 (2005).

[22] J. Jerphagnon and S. E. Kurtz, J. Appl. Phys. **41**, 1667 (1970).

[23] V. Rodriguez, J. Chem. Phys. **128**, 64707 (2008).

[24] W. N. Herman and L. M. Hayden, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 416 (1995).

[25] V. Rodriguez and C. Sourisseau, J. Opt. Soc. Am. B **19**, 2650 (2002).

[26] D. Bethune, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **8**, 367 (1991).

[27] D. Bethune, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **6**, 910 (1989).

[28] M. Braun, F. Bauer, T. Vogtmann, and M. Schwoerer, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **14**, 1699 (1997).

[29] M. Braun, F. Bauer, T. Vogtmann, and M. Schwoerer, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **15**, 2877 (1998).

[30] A. W. Wark, Growth and Characterisation of Anodic Oxide and Sulphide Films on CdxHg1-xTe (CMT) Using in - Situ Ellipsometry and Surface Second Harmonic Generation, Thèse, University of Strathclyde, 1999.

[31] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, 3rd edition (Springer, Berlin ; New York, 1999).

[32] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. **8**, 21 (1962).

[33] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge University Press, 1991).

[34] B. Koopmans, F. Vanderwoude, and G. Sawatzky, Phys. Rev. B **46**, 12780 (1992).

Chapitre IV: Monocouche à l'interface air/eau

A. Introduction

Nous avons développé dans le chapitre précédent le formalisme du processus SHG de surface et nous avons ainsi pu extraire les expressions de l'intensité SHG en fonction de la polarisation de l'onde fondamentale et de l'onde harmonique. Dans ce chapitre, nous allons pouvoir utiliser ce formalisme pour interpréter des mesures expérimentales qui ont été réalisées sur différentes interfaces moléculaires formées à l'interface air/eau. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à des monocouches obtenues à partir de molécules non chirales. Nous avons tout d'abord étudié des monocouches d'acides gras et de phospholipides. Ce type de monocouches, par ailleurs bien connu dans la littérature, nous a permis de réaliser une étude thermodynamique de l'interface et de tester la sensibilité de la mesure d'optique non linéaire. En effet, pour ce type de molécules, nous nous attendons à une réponse SHG très faible de part leur structure. Ensuite, nous reviendrons brièvement sur les études réalisées dans le passé par l'équipe sur des monocouches de molécules achirales à forte réponse non linéaire telles que la molécule de DiA ou de TARC18. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons au cas de monocouches formées à partir de molécules chirales telles que les binaphthols pontés ou les molécules d'hélicène. Malgré leur caractère peu amphiphile, nous verrons qu'il a été possible de fabriquer des films de Langmuir et nous exposerons alors les propriétés non linéaires de ces films.

B. Monocouches de molécules achirales

1. Acide stéarique

L'acide stéarique fait partie de la famille des acides gras. Il s'agit d'un système extrêmement documenté dans la littérature. Ce système de référence est notamment décrit dans le manuel d'utilisation de la cuve de Langmuir que nous utilisons au laboratoire [1]. Ce système nous a donc permis de calibrer dans un premier temps la cuve de Langmuir. L'isotherme de référence a été donnée dans le chapitre 1 (Figure I-18) en déposant 50 µL d'une solution d'acide stéarique de concentration 1 mg/mL dilué dans du chloroforme. Nous avons également réalisé une étude de ces monocouches en fonction du pH de la sous-phase. Sur la Figure IV-1 est représentée la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire pour une monocouche d'acide stéarique formée à la surface de trois sous-phases de pH différents. Nous constatons, dans le cas d'une sous-phase d'eau ultra-pure (pH autour de 6), une isotherme très proche de celle présentée dans le chapitre 1. Nous pouvons observer sur cette figure la présence des trois états thermodynamiques : phase gazeuse, liquide et solide. Néanmoins, un petit décalage au

niveau des aires moléculaires a été observé par rapport aux résultats présentés précédemment. L'origine de cette différence provient de la formation initiale de la monocouche et plus particulièrement de la phase de dépôt. En effet, la détermination de l'aire moléculaire est extrêmement sensible à la moindre variation de la quantité de solution déposée et de sa concentration. De plus un dépôt identique pour toutes les expériences est difficile à réaliser. L'isotherme dépend également de la température de la sous-phase [2] et au cours de cette expérience, les mesures ont été menées à 17 °C afin de pouvoir réaliser en parallèle des mesures optiques. Nous pouvons constater sur cette figure que le changement du pH de la sous-phase influe visiblement sur l'allure générale des courbes d'isotherme. L'isotherme mesurée à pH 2 a été obtenue en ajoutant de l'acide chlorhydrique dans la sous-phase alors que celle obtenue à pH 10 a été obtenue par ajout de soude. Nous constatons néanmoins que les différences d'isothermes sont beaucoup moins marquées entre la sous-phase d'eau pure et la sous-phase à pH 2. Il est toujours possible dans ces deux situations d'observer les trois phases. Un décalage global des isothermes a été observé et la phase liquide semble plus large dans le cas d'une sous-phase acide, comme constaté déjà dans la littérature [3]. Dans le cas d'une sous-phase à pH 10, la transition de phase entre la phase liquide et la phase solide a disparu, ou du moins est difficilement observable. Par ailleurs, la pression de surface commence à augmenter pour des aires moléculaires plus faibles. Ces comportements ont également été reportés dans d'autres travaux [4–6]. Les propriétés thermodynamiques de ces monocouches semblent donc être fortement liées au pH de la sous-phase. Ces différences de comportement sont attribuées dans la littérature à l'état de charge de l'acide stéarique. Le pKa de l'acide stéarique à l'interface aire/eau a été estimé autour de 10 [3,4,7].

Pour les isothermes à pH 2, l'acide stéarique est essentiellement sous sa forme acide non chargée. De même à pH 6-7 (eau pure), la forme neutre est encore largement prédominante ce qui explique l'allure semblable des deux isothermes correspondantes. En revanche à pH 10, valeur proche du pKa de l'acide stéarique, les formes acides et basiques sont en proportion équivalentes. Les molécules chargées sont alors non négligeables et peuvent modifier l'organisation de l'ensemble et pouvant ainsi expliquer une courbe de pression de surface différente.

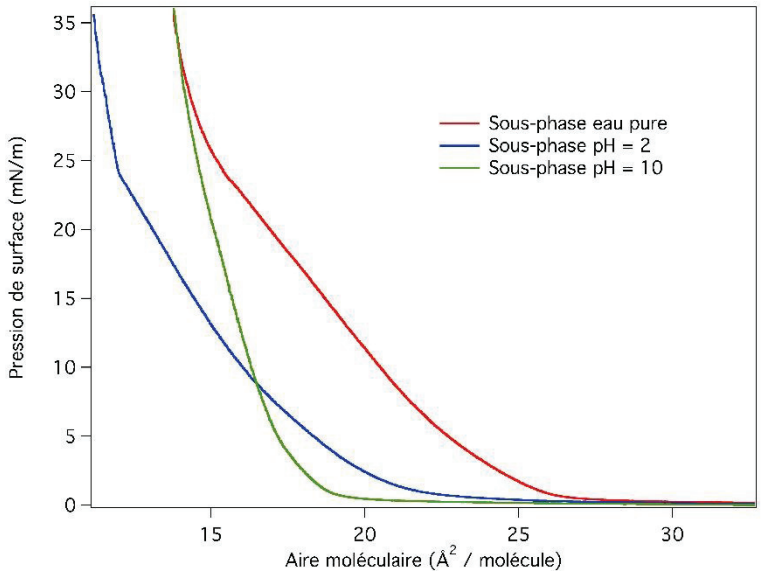


Figure IV-1 : Pression de surface d'une monocouche d'acide stéarique en fonction de l'aire moléculaire pour différents pH de la sous-phase.

Afin de mieux comprendre l'organisation moléculaire à la surface, nous avons combiné la mesure de la pression de surface à des mesures d'optique non linéaire. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur le montage optique en réflexion décrit précédemment. Il existe plusieurs types de mesures SHG. Dans cette section, nous utiliserons la méthode qui consiste à fixer l'état de polarisation du faisceau incident suivant la direction *p* et d'enregistrer l'intensité de l'onde harmonique généré à la surface et polarisée suivant *P*. Nous parlerons de configuration *p-P* dans la suite. Cette mesure est réalisée pendant les cycles de compression/décompression de la monocouche. Les monocouches sont comprimées jusqu'à une pression de surface de 35 mN/m puis décompressées pour revenir à leur état initial. Nous nous plaçons donc loin de la zone de collapse ce qui nous permet de garder une couche moléculaire unique tout au long du cycle.

Considérons dans un premier temps une sous-phase d'eau pure dont les résultats expérimentaux sont reportés dans la Figure IV-2. L'intensité SHG a été normalisée par le signal de l'eau pure. Ainsi, nous pouvons voir qu'à faible pression de surface, l'intensité relevée correspond à celle de l'interface air/eau pure. L'augmentation de la pression de surface s'accompagne d'une augmentation progressive de l'intensité SHG avec l'apparition de fluctuations pouvant atteindre trois fois l'intensité initiale. Ces fluctuations disparaissent dès lors que le film est dans un état solide correspondant au changement de pente dans l'isotherme. La réouverture des barrières, après 280 s conduit à une évolution identique à la phase de compression du signal SHG, ce dernier revenant au niveau du signal de l'eau pure.

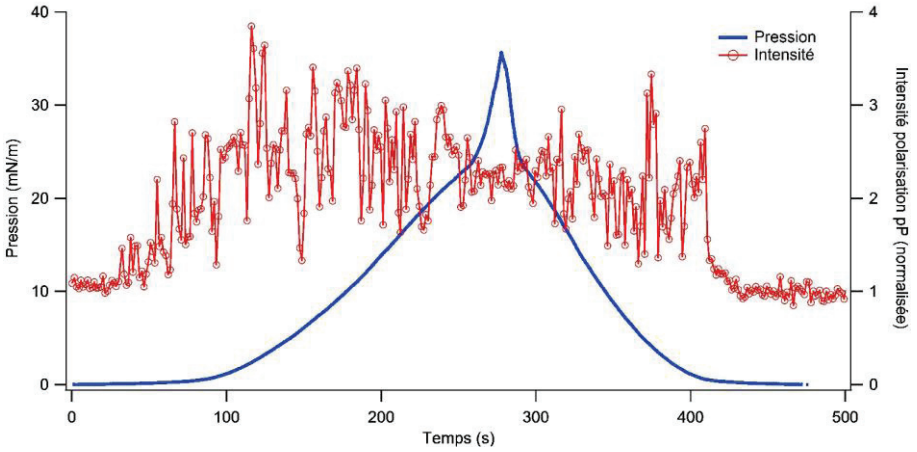


Figure IV-2 : Suivi de l'intensité SHG (courbe rouge) au cours d'un cycle isothermique pour une monocouche d'acide stéarique formée à la surface d'un bain d'eau pure. La courbe bleue correspond à mesure de la pression de surface pendant ce cycle.

L'origine de ce signal SHG, presque trois fois plus important que le signal de l'interface air/eau, n'est pas très claire. En effet, l'acide stéarique n'a pas une structure dite « donneur-accepteur » (ou « push-pull » en anglais) [8]. Par conséquent, cette molécule ne donne pas une forte réponse en optique non linéaire car son hyperpolarisabilité est attendue très faible. Pour cette raison, il est difficile de relier directement le signal harmonique à un signal provenant uniquement des molécules d'acide stéarique. Une explication possible serait d'envisager une modification de l'organisation des molécules à la surface. Ce type d'effet a en effet été observé dans des expériences de somme de fréquence, que ce soit pour des acides gras ou des phospholipides [9].

Pour tenter de mieux comprendre le phénomène mis en jeu, nous avons étudié la réponse SHG en fonction du pH de la sous-phase. Pour une sous-phase acide, nous avons vu précédemment que la courbe d'isotherme était assez peu modifiée dans sa forme par rapport au pH 6 de l'eau, mis à part un décalage vers les aires moléculaires plus faibles (Figure IV-1). Cependant, la mesure de l'intensité SHG présentée sur la Figure IV-3 a) montre un changement de comportement du film au cours de la compression-décompression. Pour la phase gazeuse, le comportement ne change pas, nous avons toujours une intensité correspondant à l'interface air/eau. Toutefois, l'arrivée de fluctuations est beaucoup plus brutale. Elle correspond exactement au passage dans la phase liquide, c'est à dire au moment où la pression de surface commence à augmenter. Ceci est particulièrement visible sur la Figure IV-3 b) où nous avons tracé l'intensité SHG en fonction de l'aire moléculaire. Par ailleurs, les fluctuations sont beaucoup plus importantes que dans le cas d'une sous-phase d'eau pure. Lors du passage dans l'état solide du film, ces fluctuations disparaissent comme dans le cas précédent. Dans cet état, nous relevons une intensité SHG proche de deux fois celle recueillie sur l'interface air/eau pure. Il est intéressant de noter que l'amplitude des fluctuations observées dans la phase liquide diminue progressivement au cours de la compression. Ce phénomène est également observable sur la Figure IV-2 dans le cas d'une sous-phase d'eau pure.

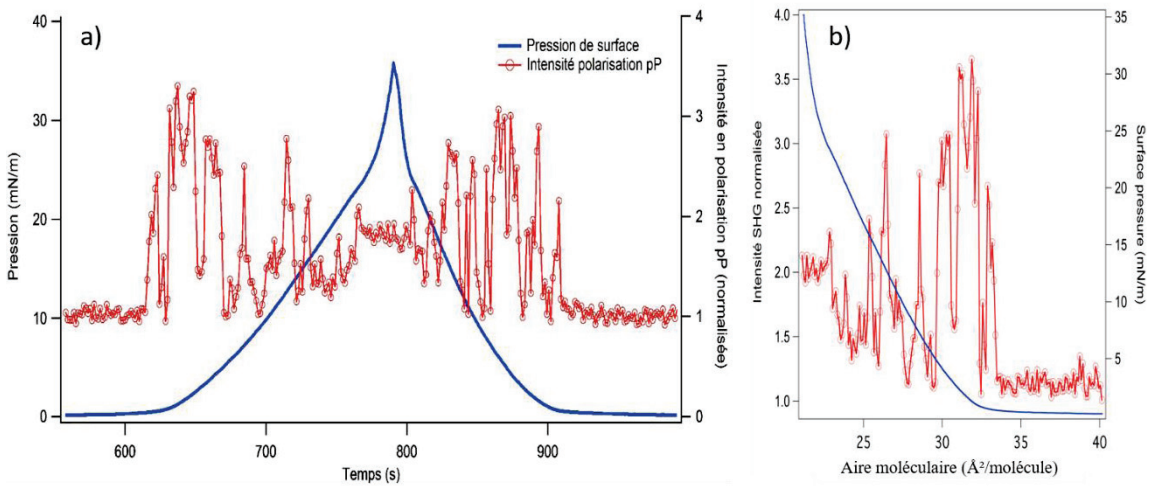


Figure IV-3 : Suivi de l'intensité SHG (courbe rouge) au cours d'un cycle isothermique pour une monocouche d'acide stéarique formée sur une sous-phase de pH 2. Le tracé bleu correspond à mesure de la pression de surface pendant ce cycle, a) au cours du temps, b) en fonction de l'aire moléculaire.

En revanche, l'évolution de l'intensité SHG au cours de la compression et décompression d'une monocouche formée sur une sous-phase à pH 10 est radicalement différente des deux précédentes. Le seul point commun est l'enregistrement d'un niveau d'intensité équivalent à celui de l'eau pour un film placé dans son état gazeux. Néanmoins, au cours du cycle isothermique aucune fluctuation n'apparaît et à aucun moment l'intensité n'augmente. Au contraire, nous observons même une légère diminution du signal avec un niveau inférieur à 1 lorsque la monocouche est comprimée.

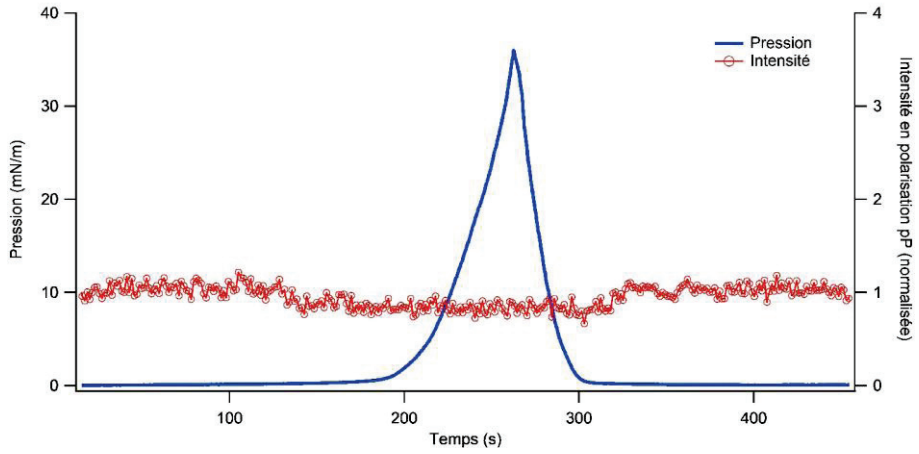


Figure IV-4 : Suivi de l'intensité SHG (courbe rouge) au cours d'un cycle isothermique pour une monocouche d'acide stéarique formée sur une sous-phase de pH 10. Le tracé bleu correspond à mesure de la pression de surface pendant ce cycle.

Malheureusement, ces mesures de l'intensité SHG en fonction du pH ne nous permettent pas de conclure quant à l'origine du signal SHG observé. L'hypothèse avancée par Chen *et coll.* pour interpréter l'augmentation du signal SFG était pourtant très séduisante [9]. En effet ces auteurs ont pu montrer qu'un acide gras chargé pouvait amplifier d'un facteur 10 environ l'amplitude du signal SFG. Cependant, dans notre situation, il semblerait que nous

observions la situation inverse : lorsque l'acide stéarique est chargé (pH élevé), l'intensité SHG est plus faible. Dans le cas d'une sous-phase acide, l'acide stéarique est majoritairement dans un état neutre et les fluctuations sont très intenses. Ce qui est en revanche très clair dans ces mesures, c'est l'observation d'une très forte inhomogénéité de la phase liquide d'un film d'acide stéarique à l'interface air/eau. Ces inhomogénéités peuvent être contrôlées par le pH de la sous-phase. Ces observations sont en accord avec celles observées sur des films de Langmuir-Blodgett d'acide stéarique [3].

Enfin, il est intéressant de noter que dans le cas d'une sous-phase très basique, l'intensité SHG passe en dessous de celle collectée dans le cas de l'interface air/eau pure. Ceci pourrait également être interprété par un changement de signe du tenseur de susceptibilité et donc potentiellement d'un changement d'orientation. Mais étant donné le niveau des signaux mis en jeu, il est quand même assez difficile de conclure. Pour cette raison, nous nous sommes ensuite intéressés au phospholipides car dans ce cas, les effets d'orientation de la couche d'eau proche de l'interface sont beaucoup plus marqués, notamment parce que ces molécules sont beaucoup plus polaires [9].

2. Phospholipides

Pour aller plus loin dans l'étude des monocouches moléculaires formées à l'interface air/eau, nous avons mené des recherches sur des monocouches formées à partir de phospholipides. Ces systèmes sont particulièrement intéressants car il s'agit de systèmes modèles en biophysique, permettant de reproduire des modèles membranaires. Nos études se sont ainsi portées sur trois phospholipides différents : 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC) et 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phospho-rac-(1-glycérol) (DPPG). Nous avons également étudié une molécule de la famille des stérols, le cholestérol (Chol). La structure de ces trois molécules est donnée dans la Figure IV-5. Comme nous pouvons le constater, ces systèmes ne possèdent pas de structure type push-pull et nous ne nous attendons donc pas à collecter des intensités SHG importantes.

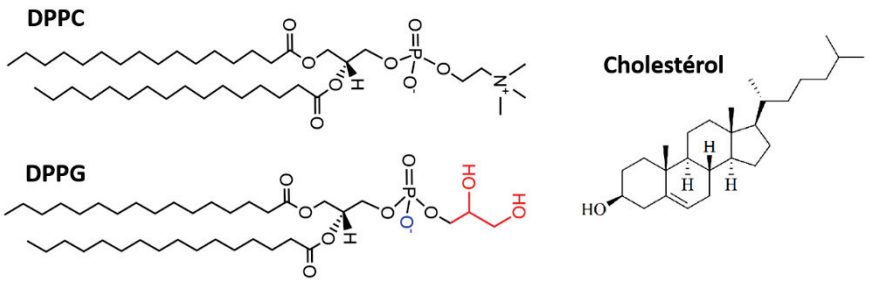


Figure IV-5 : Schéma des molécules de DPPC, DPPG et de cholestérol.

Pour réaliser un dépôt de ces molécules sur l'interface air/eau de la cuve de Langmuir, toutes ces molécules ont été dispersées préalablement dans un mélange hexane-éthanol (9/1 vol/vol) à une concentration de 0.545 mM. Dans le cas du cholestérol, nous ne l'avons pas utilisé pur, mais en mélange avec le DPPC. Ainsi une solution de DPPC/Chol (70/30 mol/mol) a été

utilisée dans cette étude, toujours à une concentration de 0.545 mM. Dans la section suivante, nous allons tout d'abord décrire les propriétés thermodynamiques des monocouches de phospholipides avant de nous intéresser aux mesures SHG.

2.1. Isotherme d'une monocouche de lipides à l'interface air/eau

Les isothermes ont été obtenues après le dépôt des lipides sur la cuve et d'une compression à une vitesse de 5 cm^2/min. L'isotherme de pression d'une monocouche de DPPC est tracée dans la Figure IV-6. Pour ce système, il est possible d'observer une transition de phase à température ambiante [2,10], entre un état liquide expansé (LE) et un état liquide condensé (LC). Cette transition de phase se traduit sur l'isotherme par la présence d'un plateau dans la courbe de pression de surface. Ce plateau est observé autour de 5 mN/m à température ambiante.

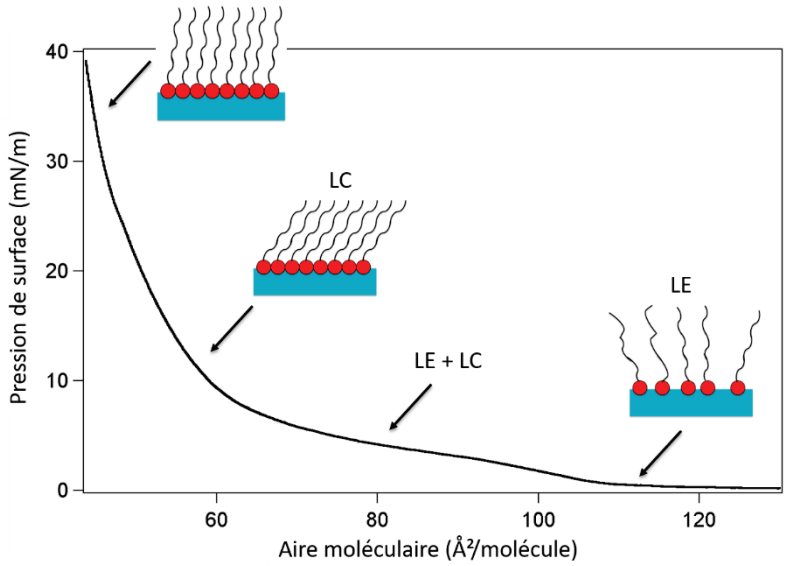


Figure IV-6 : Pression de surface d'une monocouche de DPPC pour une température de 19 °C avec la schématisation de différentes phases thermodynamiques.

La température de la sous-phase joue un rôle important dans cette transition de phase. Sur la Figure IV-7 sont reportées des mesures expérimentales d'isothermes sur une monocouche de DPPC pour différentes températures de l'eau dans la sous-phase. Pour des températures faibles, typiquement 13 °C, il est difficile d'observer cette transition LE-LC. Dans ces conditions, la monocouche se comporte comme un liquide expansé jusqu'à environ 80 Å²/molécule puis passe dans un état LC dès que la pression de surface commence à augmenter et reste dans cet état jusqu'à 40 mN/m. Pour une température de 17 °C, cette transition commence à être observable et devient de plus en plus claire à mesure que la température augmente. En effet, à partir de 21 °C, nous observons clairement l'état LE pour des pressions de surface inférieures à 95 Å²/molécule. Lorsque le film est plus comprimé, nous retrouvons la transition de phase puis l'état LC. Bien que ces différentes phases soient présentes à 21 °C, 23 °C et 26 °C, nous observons des différences lorsque les états LE et LC coexistent. Pour une température de 21 °C, cette

transition existe pour des aires moléculaires comprises entre 85 et 60 Å²/molécule, tandis qu'à 26 °C elle n'apparaît qu'à partir de 70 Å²/molécule. Plus la température de la sous-phase est élevée, plus la plage d'aire moléculaire pour laquelle les deux phases coexistent se réduit en accord avec la littérature [11].

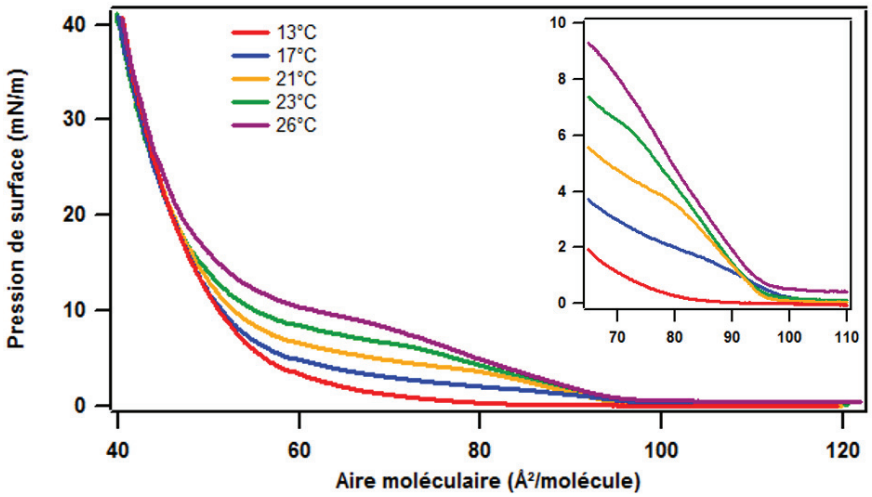


Figure IV-7 : Pression de surface d'une monocouche de DPPC en fonction de l'aire moléculaire pour différentes températures de la sous-phase.

Pour une monocouche de DPPG, un comportement similaire peut-être observé. Comme reporté dans la littérature, la transition LE-LC est observée à température ambiante pour des pressions de surface autour de 3 mN/m [12]. En revanche, à 17 °C (qui correspond à la température choisie pour réaliser les mesures SHG) cette transition est difficilement observable. Ainsi, pour cette température, un film de DPPG à une pression de quelques mN/m sera dans un état LC. Enfin, pour l'isotherme d'une monocouche DPPC/Chol, aucune transition de phase n'a été observée comme cela a été reporté dans le travail de Matar et coll. [12].

Nous allons donc maintenant rechercher une signature optique de ces transitions de phase. Nous allons dans un premier temps nous intéresser au cas du DPPC que nous avons étudié plus en détail au cours de ce travail.

2.2. Signature de la transition de phase d'une monocouche de DPPC dans le signal SHG

Tout comme pour les monocouches d'acide stéarique, nous avons combiné les mesures de pression de surface et d'optique non linéaire. Dans un premier temps, nous avons enregistré l'intensité SHG pour une configuration de polarisation en *p-P* pendant la compression d'une monocouche de DPPC (Figure IV-8). Cette intensité SHG a été normalisée par rapport au signal de l'interface air/eau pure. Lorsque la monocouche est dans une phase LE, l'intensité relevée correspond au niveau d'intensité de la surface d'eau pure. L'hyperpolarisabilité de la molécule de DPPC étant faible, nous pouvions en effet nous attendre à obtenir un signal très faible. Dans les conditions d'un film très peu comprimé, nous ne collectons donc que le signal provenant de

l'interface air/eau pure. Sous la contrainte des barrières, le film passe dans une phase où LE et LC coexistent. Bien que ce changement ne soit pas très marqué dans la courbe de pression de surface, la mesure d'optique non linéaire est beaucoup plus sensible. En effet, l'intensité SHG est multipliée par deux dès que lors que la coexistence entre LE et LC apparaît dans le film. Cette intensité reste stable pendant une grande partie de la transition LE-LC puis diminue légèrement à la fin de cette transition pour se stabiliser à une valeur de 1.8. Cette diminution est stoppée après le passage dans l'état LE (à 65 Å²/molécule). La suite de la compression entraine une augmentation de la pression de surface, cependant l'intensité SHG est maintenue constante et fluctue peu au-delà de 10 mN/m.

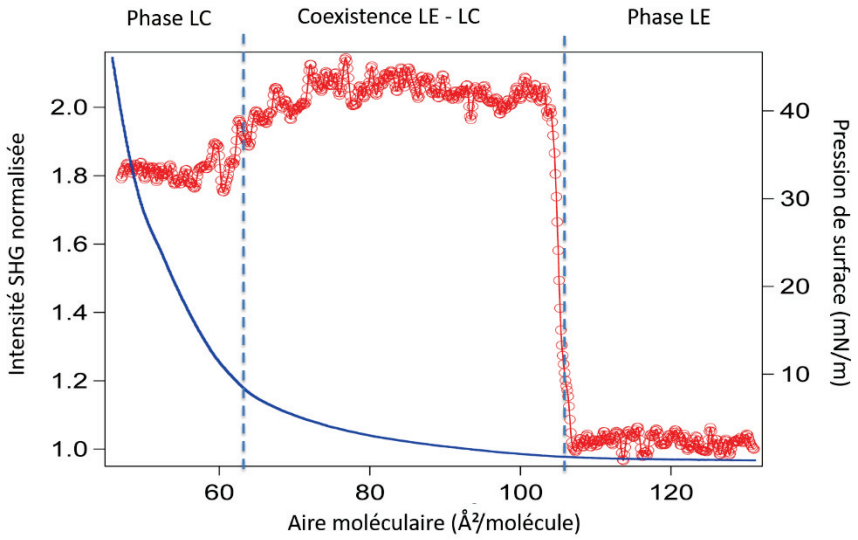


Figure IV-8 : Suivi de l'intensité SHG (courbe rouge) au cours d'un cycle isothermique pour une monocouche de DPPC. La courbe bleue correspond à la mesure de la pression de surface pendant une compression.

Cette mesure met en évidence la grande sensibilité de l'intensité SHG vis-à-vis du changement d'état thermodynamique des films de Langmuir et par conséquent de l'organisation moléculaire à la surface. Cependant, l'interprétation de l'origine de ce signal reste très délicate. Ce qui est remarquable ici, c'est l'absence de fluctuations d'intensité contrairement à ce qui a pu être observé dans le cas de l'acide stéarique. Afin de pouvoir vérifier que ce signal SHG est bien sensible à la transition de phase, nous avons mené ensuite une étude en fonction de la température, un paramètre thermodynamique important dans l'étude d'un changement de phase.

Comme nous l'avons en effet observé sur la Figure IV-7, la température de la sous-phase modifie la courbe d'isotherme de pression. Nous avons donc suivi la réponse SHG au cours de la compression de ces films à différentes températures (Figure IV-9). Les courbes obtenues pour des températures de 17 °C et 23 °C confirment la présence d'un saut d'intensité au moment de la transition de phase. Dans cette phase de coexistence, les intensités sont comme précédemment maintenues et quasiment constantes puis diminuent lorsque la pression de surface dépasse 10 mN/m, pression à partir de laquelle le film se comporte comme un liquide condensé. Malgré un comportement relativement proche de ces deux monocouches (à 17 °C et

23 °C), il existe un décalage au niveau du saut d'intensité : il intervient pour une aire moléculaire plus faible à 23 °C par rapport au film à 17 °C.

Nous avons vu précédemment (Figure IV-7) que la thermodynamique de la monocouche formée sur une sous-phase à 13 °C différait des autres systèmes. Malgré cette différence, nous constatons une variation brutale de l'intensité SHG autour de 88 Å²/molécule. La mesure d'optique non linéaire met en avant un passage instantané entre la phase LE et la phase LC bien que la pression de surface soit inférieure à 1 mN/m.

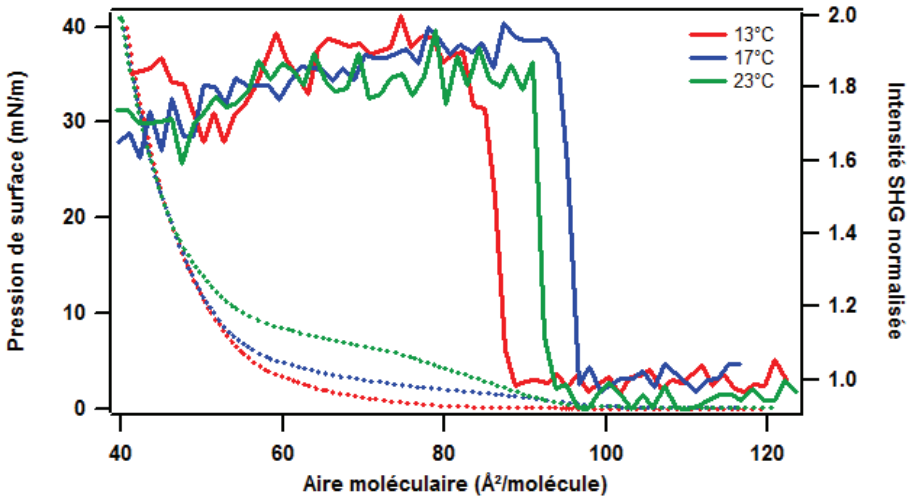


Figure IV-9 : Suivi de l'intensité SHG (trait plein) au cours d'un cycle de compression pour une monocouche de DPPC (trait pointillé) pour trois températures de sous phase : 13 °C (en rouge), 17 °C (en bleu) et 23 °C (en vert).

Afin de recueillir de plus amples informations sur l'organisation moléculaire de ces monocouches, nous avons réalisé des mesures résolues en polarisation. Nous nous concentrerons dans la section suivante sur une monocouche de DPPC et nous étudierons l'effet du cholestérol sur cette monocouche.

2.3. Courbes de polarisation sur des monocouches DPPC et DPPC/Chol

Nous avons réalisé des mesures résolues en polarisation sur les monocouches de lipides. Cette technique, décrite dans le chapitre 2, consiste à mesurer l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident γ entre 0° et 360°. L'angle de polarisation du champ harmonique est quant à lui fixé. Dans cette étude nous avons mesuré les courbes de polarisation avec une polarisation *P* et *S* en sortie.

Ces mesures ont été menées sur des monocouches dont l'état thermodynamique était fixé. Pour chaque monocouche, deux mesures ont été enregistrées : une mesure à une pression de surface de 5 mN/m et une mesure à 30 mN/m. Les deux mesures réalisées sur une monocouche de DPPC pur sont données respectivement sur la Figure IV-10 (A) et la Figure IV-10 (A')).

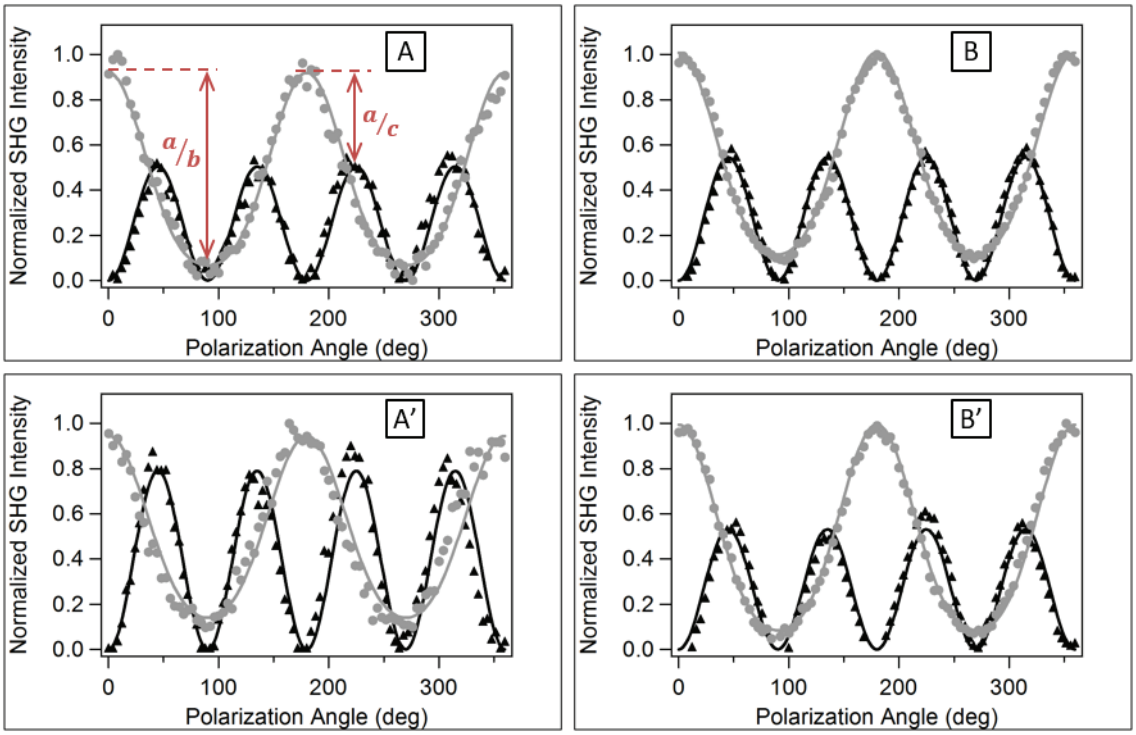


Figure IV-10 : Intensité normalisée du signal SHG polarisée en P (cercle gris) et en S (triangle noir) en fonction de l'angle de polarisation mesuré sur une monocouche de DPPC comprimée à 5 mN/m (A) et 30 mN/m (A') et sur une monocouche de DPPC/Cholestérol à 5 mN/m (B) et 30 mN/m (B'). Les courbes correspondent aux ajustements.

Sur ces Figures, la courbe d'intensité en *P* présente deux lobes tandis que nous observons quatre lobes pour la courbe polarisée en *S*. Ces courbes sont très proches de celles obtenues dans le cas d'une interface air/eau pure. Cela correspond au cas d'une surface isotrope et achirale. En nous appuyant sur le modèle développé dans le chapitre précédent, nous pouvons écrire l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation γ de la manière suivante :

$$I_P^{DE} \propto |a\cos^2\gamma + \mathrm{b}\sin^2\gamma|^2$$
$$I_S^{DE} \propto |c\sin 2\gamma|^2 \qquad \text{(IV-1)}$$

Les paramètres *a*, *b* et *c* dépendent de la configuration géométrique, de l'indice optique de l'air et de l'eau à 810 nm et 405 nm (respectivement longueur d'onde du faisceau fondamental et harmonique) ainsi que des trois éléments du tenseur de susceptibilité non nuls et indépendants pour une interface liquide : $\chi_{s,xxz}^{eee}$, $\chi_{s,zxx}^{eee}$ et $\chi_{s,zzz}^{eee}$. Ces conditions expérimentales nous permettent de considérer que les valeurs de ces éléments sont purement réelles, car nous sommes hors résonance. Des mesures sur l'interface air/eau pure ont été réalisées au préalable à partir desquelles nous avons extrait les valeurs relatives des rapports a/b et a/c (respectivement 4.3 et 1.6) (Table IV-1). Ces données sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [13].

	air/eau	DPPC à 5 mN/m	DPPC à 30 mN/m	DPPC+Chol à 5 mN/m	DPPC+Chol à 30 mN/m
a/b	4.3 ± 0.7	3.7 ± 0.3	2.6 ± 0.2	2.9 ± 0.2	3.4 ± 0.3
a/c	1.6 ± 0.6	1.4 ± 0.3	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.4 ± 0.3

Table IV-1 : Valeurs des rapports a/b et a/c obtenues à partir de l'ajustement des courbes d'intensité SHG résolu en polarisation avec l'expression (IV-1).

Les résultats obtenus sur l'interface formée d'une monocouche de DPPC sont relativement proches de l'interface air/eau pure. La présence des phospholipides à la surface ne modifie donc que légèrement la réponse SHG. Cependant quelques différences sont perceptibles. En effet, si nous regardons l'intensité maximale pour la courbe *S* et *P* (Figure IV-10), nous constatons une différence entre le film placé dans sa phase LE et celui dans la phase LC. Cette différence se traduit par une variation assez faible dans le rapport *a/c* et plus importante pour *a/b* (Table IV-1), ces rapports étant plus faibles pour la monocouche de DPPC condensée. Cependant, la variation paraît plus évidente, notamment pour le rapport *a/c*, si nous nous focalisons sur les courbes de la Figure IV-10 (A)-(A'). Il est donc possible de distinguer ces deux états thermodynamiques à partir des mesures de polarisation. Dans le cas d'une monocouche DPPC/Chol, nous avons vu précédemment qu'il n'existait pas de transition de phase. L'étude de l'intensité SHG résolue en polarisation dans les mêmes conditions de pression (5 mN/m et 30 mN/m) confirme ce résultat (Figure IV-10 (B)-(B')). En effet, le rapport entre l'intensité maximale sur la courbe *P* et sur la *S* semble identique pour les deux pressions de surface. Nous retrouvons cette propriété à travers l'ajustement des courbes de polarisation (Table IV-1). Cette étude confirme que la présence de cholestérol change l'organisation moléculaire à l'interface et bloque la transition de phase durant laquelle les deux phases coexistent, comme observé dans des courbes de pression de surface rapportées précédemment [12].

2.4. Monocouches de DPPG

Les courbes de polarisation obtenues sur des monocouches de DPPG sont présentées sur la Figure IV-11. Comme précédemment, ces courbes ont été obtenues pour deux pressions de surface : 5 et 30 mN/m.

Nous pouvons constater sur cette Figure que la compression du film entraine une augmentation globale de l'intensité SHG. En revanche, le rapport entre les courbes *P* et *S* (*a/c*) ne semble pas être modifié par la compression. Contrairement à la monocouche de DPPC, la monocouche de DPPG est déjà dans une phase condensée même pour une pression de 5 mN/m. Ceci explique le fait que les deux courbes de polarisation soient très proches et assez similaires à celle qui avait été obtenue pour la monocouche de DPPC à 30 mN/m.

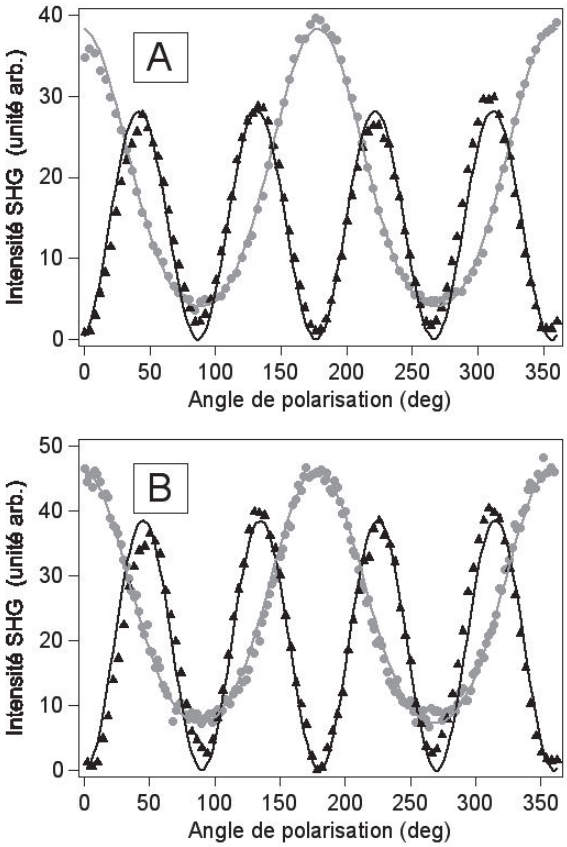


Figure IV-11 : Intensité normalisée du signal SHG polarisée en P (cercle gris) et en S (triangle noir) en fonction de l'angle de polarisation mesuré sur une monocouche de DPPG comprimée à (A) 5 mN/m et (B) 30 mN/m. Les courbes correspondent aux ajustements.

Nous avons ainsi pu montrer à travers l'étude de ces phospholipides qu'il était possible d'obtenir une signature optique d'une transition de phase, même si les molécules utilisées ici n'étaient pas adaptées à l'obtention de forts signaux non linéaires. Nous allons maintenant revenir très brièvement aux cas de molécules de type push-pull pour lesquelles il est possible d'obtenir de très importantes intensités SHG.

3. Molécules non chirales à forte réponse SHG

Dans le passé, l'équipe s'est intéressée à la réponse SHG de films moléculaires composés de molécules à forte hyperpolarisabilité. Ainsi, les propriétés optiques non linéaires d'un film de DiA ont été obtenues à l'interface air/eau en fonction de la compression [14]. Le DiA (ou iodure de 4-(4-dihexadecylaminostyryl)-N-methylpyridinium) est un composé moléculaire amphiphile non chiral usuellement utilisé comme sonde fluorescente membranaire (voir Figure ci-dessous).

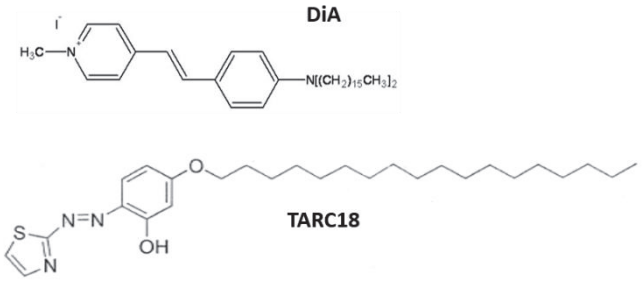


Figure IV-12 : Molécules achirales de DiA et de TARC18.

À partir de ces films, il a été possible d'obtenir des courbes résolues en polarisation. La Figure IV-13 présente les courbes de polarisation *S* enregistrées pour deux états de compression du film de DiA.

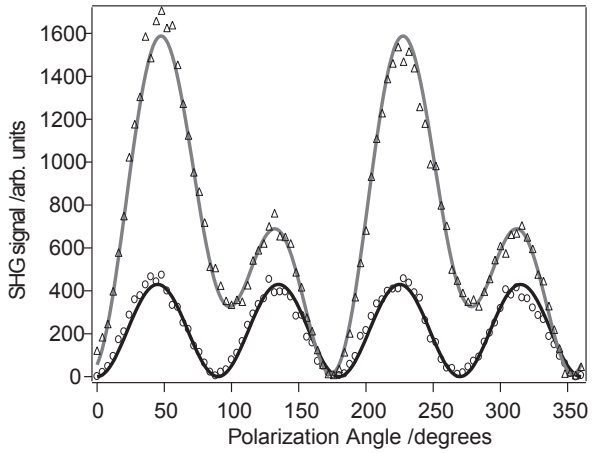


Figure IV-13 : Intensités SHG polarisées S en fonction de la polarisation du laser d'excitation enregistrées pour deux états de compression du film moléculaire (ronds : 0.2 nmol/cm², triangles : 0.9 nmol/cm²). Les traits pleins correspondent à des ajustements numériques des points expérimentaux [14].

L'analyse détaillée des résultats a montré que la déformation de l'allure générale de la courbe était due à la présence d'agrégats moléculaires chiraux à l'interface, chiralité provenant d'un couplage des champs électrique et magnétique à la fréquence fondamentale.

Ces travaux ont été poursuivis par l'étude de films de Langmuir constitués de molécules TARC18 [15]. La structure de cette molécule est donnée sur la Figure IV-12. Cette molécule a été synthétisée par le groupe du prof. M. Liu de l'ICCAS de Pékin (Chine). Ainsi, en suivant l'évolution de l'intensité SHG pour trois états de polarisation du faisceau laser fondamental ($\gamma = \pi/4$, $\pi/2$ et $3\pi/4$) et une polarisation *S* en sortie, il est possible de suivre l'apparition de la chiralité dans le film. En effet, une intensité SHG non nulle pour $\gamma = \pi/2$ est synonyme d'une chiralité d'origine dipolaire magnétique.

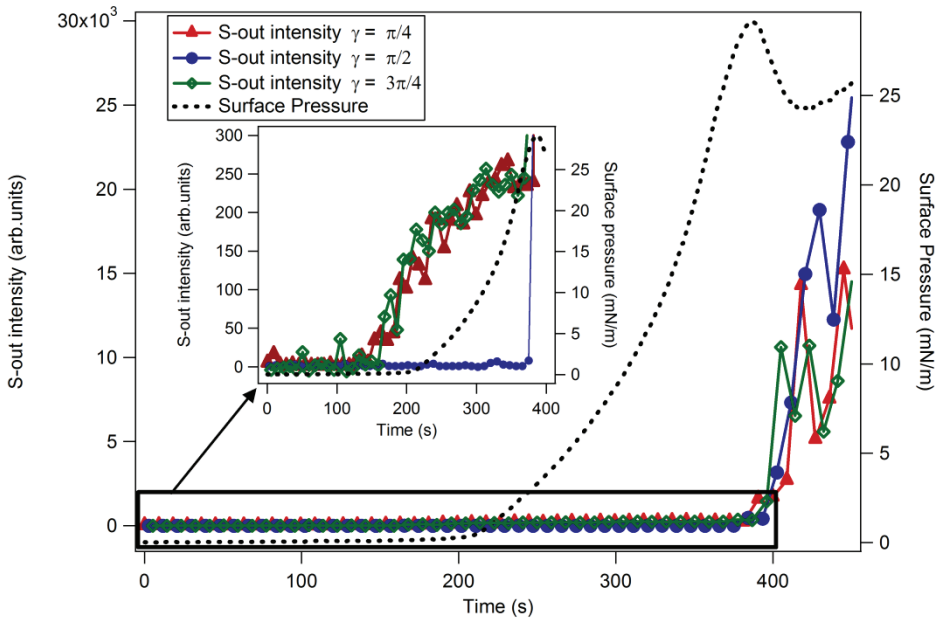


Figure IV-14 : Évolution des intensités SHG polarisées S pour trois états de polarisation du laser d'excitation ($\pi/4$, $\pi/2$ et $3\pi/4$). Les traits pointillés correspondent à la mesure de pression de surface. Insert : zoom sur l'intensité SHG à faible pression de surface [15].

Ces travaux menés sur des molécules non chirales, mais à forte réponse non linéaire ont ainsi permis de démontrer la sensibilité du montage expérimental vis-à-vis de la chiralité. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude de films de Langmuir constitués de molécules chirales. Dans la prochaine section, nous développerons cette étude.

C. Monocouches formées de molécules chirales

1. Formation réversible d'agrégats chiraux dans des monocouches de binaphthol 1 à l'interface air/eau.

1.1. Étude de l'isotherme de pression de surface

Des films de Langmuir ont été réalisés à partir de chacun des énantiomères de la molécule **1** présentée au chapitre 1. Les molécules ont été préalablement dispersées dans une solution de chloroforme à une concentration de 10^{-3} mol.L^{-1}. Après avoir déposé 700 µL de cette solution à l'aide d'une micro seringue sur l'interface air/eau et un temps d'attente de 5 minutes permettant l'évaporation du solvant, l'isotherme est obtenue par compression de la monocouche. Cette compression est réalisée à une vitesse de 5 cm²/min et limitée à une pression de surface maximale de 10 mN/m. Le choix de cette limite supérieure permet de travailler dans un régime thermodynamique loin de la pression de collapse [16,17]. Sur la Figure IV-15 sont représentées les isothermes de pression de surface pour les deux énantiomères. La

forme des deux isothermes diffère légèrement suivant l'énantiomère, avec l'isotherme de l'énantiomère **1**(-) décalé vers la gauche correspondant à des aires plus petites.

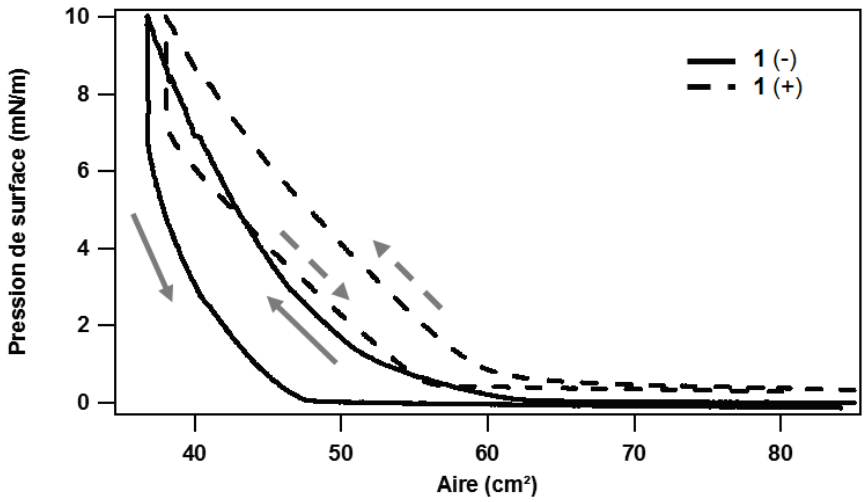


*Figure IV-15 : Isothermes pour une monocouche de molécule **1** à l'interface air/eau pour une température de 17 °C. La courbe en trait plein correspond à l'énantiomère **1**(-), celle en pointillé à l'énantiomère **1**(+).*

Sur la Figure IV-16 sont représentés plusieurs cycles de compression-décompression successifs pour une monocouche formée de molécules **1**(-) en fonction cette fois-ci de l'aire moléculaire. Nous pouvons constater que cette aire moléculaire est très faible et ne semble clairement pas réaliste. Ce phénomène peut être lié à la structure de la molécule chirale **1**. En effet, elle ne possède pas un pouvoir amphiphile très important. Par conséquent, une partie non négligeable de molécule **1** ne reste sans doute pas à la surface et tombe dans la sous-phase sous forme de monomères ou d'agrégats. Compte tenu de la perte de molécules à la surface, l'aire moléculaire extraite (Chapitre I:D. 2.1) n'est donc pas correcte et sous-estimée par rapport à celle obtenue pour des molécules possédant un réel caractère amphiphile comme l'acide de binaphthyl [18]. Cependant, la reproductibilité des isothermes démontre que le système se comporte bien comme une monocouche hydrophobe pour des pressions de surface comprises entre 0 mN/m et 10 mN/m. Hormis lors de la première compression, les cycles suivants restent sensiblement identiques avec un changement de pente autour de 1.1 $Å^2.molécule^{-1}$ correspondant au passage de l'état thermodynamique gazeux à l'état liquide. Ce changement se produit pour une aire moléculaire plus grande lors de la première compression. Cette différence est liée à l'organisation des molécules lors de leur dépôt à l'interface liquide. Cette évolution est identique, quel que soit l'énantiomère formant la monocouche de Langmuir : ces mesures ne permettant pas de sonder la chiralité [19].

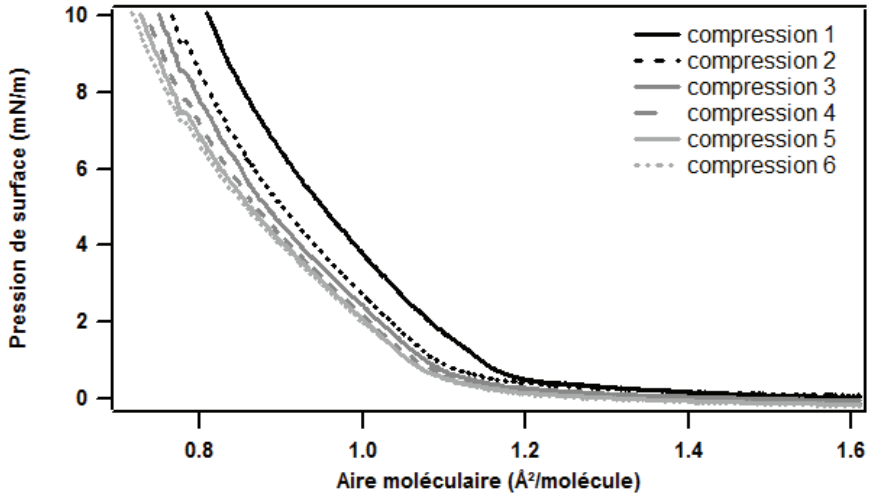


*Figure IV-16 : Pression de surface en fonction de l'aire moléculaire à 17°C pour des compressions successives d'une monocouche de molécule **1**(-) à l'interface air/eau.*

1.2. Formation d'agrégats chiraux sous contrainte

La mesure de la pression de surface a été combinée à des mesures de l'intensité SHG afin de mettre en avant les propriétés de chiralité de ces monocouches moléculaires. Il existe plusieurs méthodes pour réaliser une telle étude. L'une d'entre elles consiste à mesurer le signal SHG résolu en polarisation, et plus particulièrement d'acquérir le signal polarisé suivant *S* en sortie, pour des pressions de surface fixées. Le choix de cette configuration en polarisation est lié à une plus grande sensibilité à la chiralité dans le signal en *S* que celui polarisé suivant *P* en sortie [20]. En effet, si nous revenons aux expressions de l'intensité SHG définies dans le chapitre 3, nous avions dans l'approximation dipolaire électrique les expressions suivantes :

$$I_S^{DE} \propto \left| a_1 \chi_{s,xxz}^{eee} \sin 2\gamma \; e^{i\delta} + a_7 \chi_{s,xyz}^{eee} \cos^2\gamma \; e^{2i\delta} \right|^2$$

$$I_P^{DE} \propto \left| \begin{array}{c} \left(a_2 \chi_{s,xxz}^{eee} + a_3 \chi_{s,zxx}^{eee} + a_4 \chi_{s,zzz}^{eee}\right) \cos^2\gamma \, e^{i(2\delta+\Delta)} \\ + a_5 \chi_{s,zxx}^{eee} \sin^2\gamma \, e^{i\Delta} \\ + a_6 \chi_{s,xyz}^{eee} sin\, 2\gamma \, e^{i(\delta+\Delta)} \end{array} \right|^2 \qquad \text{(IV-2)}$$

Pour une polarisation *S*, l'expression de l'intensité d'un système isotrope achiral dépend d'un élément unique $\chi_{s,xxz}^{eee}$ auquel s'ajoute l'élément chiral $\chi_{s,xyz}^{eee}$ lorsque l'interface isotrope présente une propriété de chiralité. Par conséquent, une chiralité est attendue à l'ordre dipolaire électrique pour la monocouche et ceci pourrait être directement observé sur la figure de polarisation par des lobes dissymétriques. Ce nombre d'éléments étant plus important pour une polarisation *P*, il est donc plus difficile d'avoir une signature forte du terme chiral.

Dans un premier temps, nous avons fixé les monocouches de **1**(+) et de **1**(-) dans un état thermodynamique gazeux afin d'accéder à la chiralité intrinsèque des molécules. En effet, dans ces conditions, le film moléculaire est peu dense et donc les molécules ne sont pas en interaction. Pour ce faire, nous nous plaçons à une pression de surface inférieure à 1 mN/m.

L'intensité SHG polarisé en *S* en fonction de l'angle de polarisation d'entrée est tracée sur la Figure IV-17 pour l'énantiomère **1**(-). Sur cette Figure, l'intensité SHG est normalisée par l'intensité collectée sur l'interface air/eau pure.

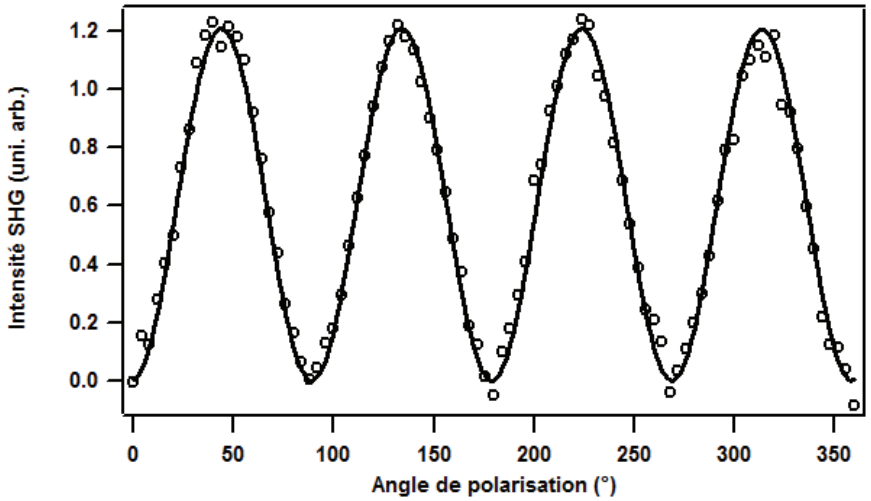


*Figure IV-17 : Intensité du signal SHG polarisé en S en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour une monocouche de **1**(+) à π = 0.2 mN/m. Les points représentent les résultats expérimentaux et la courbe correspond à un ajustement. L'ensemble est normalisé par l'intensité de l'interface air/eau.*

L'intensité relevée est légèrement supérieure à celle de l'interface air/eau pure. Nous sommes donc bien sensibles à la présence de molécules sur l'interface. Bien que nous parvenons à mesurer un signal propre à la monocouche, nous constatons que les quatre lobes de la courbe de polarisation sont identiques, nous n'accédons donc pas à la signature de la chiralité de cette molécule. L'ajustement de la courbe fait ressortir que l'élément chiral $\chi_{S,xyz}^{eee}$ est nul malgré la symétrie des molécules. Pourtant, pour ces molécules de la famille des binaphthols, il a été montré que les effets non linéaires étaient dominés par des transitions dipolaires électriques [21]. C'est typiquement le cas des molécules qui sont arrangées par deux entités (les binols) identiques et arrangées spatialement dans une configuration sans symétrie miroir [22]. Deux raisons pourraient expliquer nos difficultés pour mesurer cette chiralité intrinsèque.

La première est liée au fait de travailler dans la phase gazeuse de la monocouche. Dans cette condition, le nombre de molécules présentes sous le spot laser est faible (quelques dizaines de milliers de molécules). L'intensité SHG étant proportionnelle au carré du nombre de molécules le signal recueilli reste faible, d'autant plus que les molécules n'étant pas spécialement conçue pour l'optique non linéaire, leur efficacité vis-à-vis du processus non linéaire reste modeste. Par ailleurs, dans cet état très dilué, l'intensité SHG fluctue assez largement étant donné la diffusion de ces molécules sur l'interface, rendant difficile l'observation d'un effet fin sur la courbe de polarisation.

La seconde raison est directement liée à la propriété de chiralité du système. En effet, bien que cette molécule possède un caractère chiral important, son dichroïsme circulaire est

présent entre 200nm et 270 nm et quasiment nul autour de 400 nm (Figure IV-18), c'est-à-dire la longueur d'onde du processus SHG.

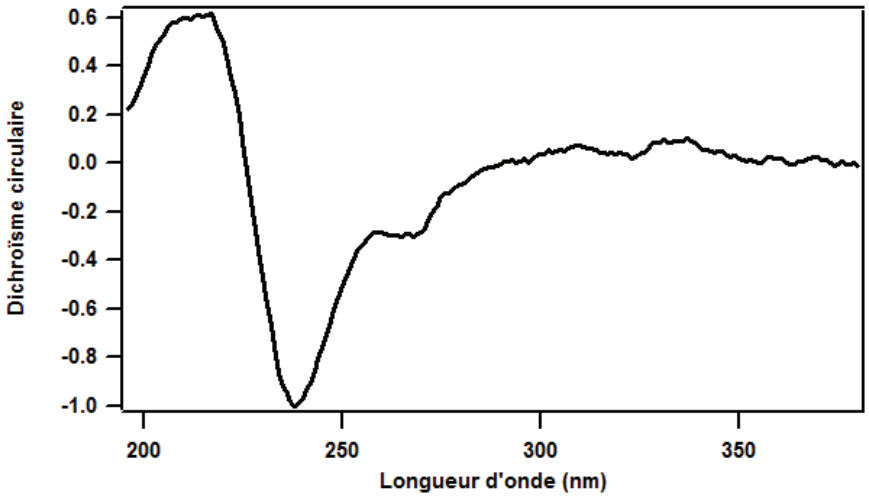


*Figure IV-18 : Dichroïsme circulaire de l'énantiomère **1**(+).*

Pour conclure sur cette recherche de la chiralité intrinsèque des molécules (**1**), la difficulté réside donc dans la détection d'une faible variation d'intensité sur un signal faible et fluctuant. Il pourrait donc être intéressant de changer la longueur d'onde du faisceau incident ou encore de réaliser des mesures de somme de fréquence pour amplifier ces effets.

Nous avons ensuite comprimé légèrement les monocouches afin notamment d'augmenter la densité de molécules sous le spot laser et ainsi augmenter l'intensité du champ harmonique. Sur la Figure IV-19 est représentée l'intensité SHG polarisé suivant *S* pour une monocouche de **1**(+) avec une pression de surface de 1 mN/m. La forme de la courbe diffère fortement de celle obtenue pour une pression de surface inférieure. En effet, les quatre lobes laissent place à deux lobes. De plus, en se focalisant sur les angles de polarisation de l'onde fondamentale γ=0°, γ=90°, γ=180° et γ=270°, nous constatons que les intensités relevées ne sont pas nulles contrairement au cas précédent. Tout ceci confirme que l'approximation dipolaire électrique n'est à présent plus acceptable, l'expression de l'intensité SHG donnée par l'équation (IV-2) ne permettant plus d'interpréter les résultats. Il est donc nécessaire d'aller au-delà de l'approximation dipolaire électrique. L'ordre supérieur de la polarisation non linéaire fait intervenir des termes dipolaires magnétiques ainsi que la magnétisation. Dans ce travail, nous avons négligé les éléments χ^{mee} liés à la magnétisation. Cette hypothèse a été adoptée pour toutes les molécules étudiées dans ce travail de thèse. En effet, la présence de résonances autour de 400 nm dans les spectres UV-Vis de ces molécules permet de favoriser des transitions dipolaires électriques lors de l'émission de l'onde harmonique. Ces résonances sont néanmoins plus éloignées dans l'UV dans le cas des molécules dérivées de binaphthol et il serait ainsi intéressant d'étudier plus en détail ce processus de magnétisation. Ainsi, en ne considérant que les tenseurs de susceptibilité χ_s^{eee} et χ_s^{eem}, 11 éléments non nuls et indépendants, et éventuellement sous forme complexe sont à retenir [14,23]. L'expression de l'intensité SHG prenant compte ces éléments a été développée dans l'équation (III-54).

Un ajustement des données expérimentales est réalisé à partir de cette expression et tracé en trait plein sur la Figure IV-19 confirmant la nécessité d'introduire les termes d'ordre dipolaire électrique ainsi que dipolaire magnétique. Or, comme nous l'avons signalé plus haut, la chiralité liée à la géométrie des molécules dérivées de binaphthyl ponté 1 est attendue à l'ordre dipolaire électrique [21]. Par conséquent, seule l'organisation sous forme d'agrégats des molécules à l'interface liquide peut expliquer la nécessité d'introduire des termes dipolaires magnétiques. Nous observons donc ici une chiralité supramoléculaire. En outre, les résultats expérimentaux font apparaître deux lobes d'amplitudes différentes, résultats qui ne sont pas en accord avec la courbe d'ajustement extraite de l'équation sus-citée ainsi que des résultats obtenus sur d'autres systèmes [20]. L'origine de cette différence peut provenir d'une légère défocalisation du système optique à cause de l'évaporation de la sous-phase, ainsi que de la dynamique des domaines moléculaires dans le point focal du laser engendrant une fluctuation d'intensité [24].

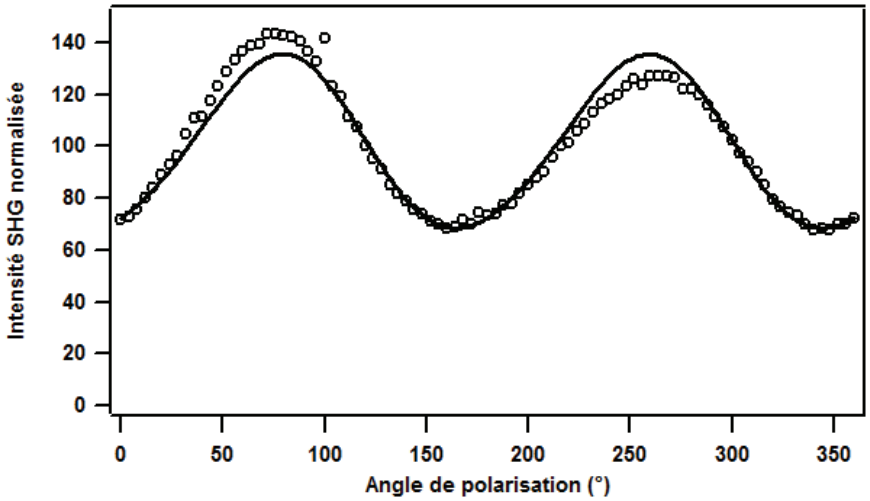


*Figure IV-19 : Intensité SHG polarisée en S en fonction de l'angle de polarisation en entrée pour une monocouche de **1**(+) formée à l'interface air/eau avec une pression de surface de 1 mN/m. Les points représentent les résultats expérimentaux et la courbe correspond à un ajustement. L'ensemble est normalisé par l'intensité de l'interface air/eau.*

Si nous analysons le signal pour l'angle de polarisation en entrée γ=0°, nous pouvons constater que l'intensité est liée à deux éléments du tenseur : $\chi_{s,xyz}^{eee}$ et χ_{xzx}^{eem} les autres n'étant pas sondés dans une telle configuration. Bien que ces deux éléments soient caractéristiques d'une chiralité, il n'est pas possible de déterminer son origine puisque $\chi_{s,xyz}^{eee}$ traduit une chiralité à l'ordre dipolaire électrique, donc de même origine que la chiralité intrinsèque, tandis que χ_{xzx}^{eem} traduit plus clairement la présence d'une chiralité supramoléculaire. Un choix plus judicieux permet d'isoler un terme unique. En effet pour un état de polarisation γ=90°, un seul élément est sondé : χ_{xxz}^{eem} élément chiral d'ordre dipolaire magnétique. La mesure d'une intensité non nulle, dans cette configuration, prouve que les agrégats formés à l'interface liquide présentent un caractère chiral d'origine dipolaire magnétique.

En conclusion, sous la contrainte des barrières, les molécules chirales **1**(+) de la monocouche s'assemblent sous la forme d'agrégats chiraux. Ces domaines, absents lors du

dépôt initial des molécules, apparaissent rapidement après l'augmentation de la pression de surface, lorsque l'état thermodynamique de la monocouche passe de l'état gazeux à l'état liquide (liquide condensé ou expansé). L'apparition de ces structures se manifeste violemment sur les études de génération de second harmonique résolues en polarisation, contrairement aux mesures de pression de surface uniquement. L'interprétation du signal SHG permet de déterminer l'origine dipolaire magnétique de cette chiralité supramoléculaire. Toutefois, la chiralité intrinsèque, d'origine dipolaire électrique, doit également jouer un rôle, mais sa contribution ne peut pas être évaluée dans les données actuelles par manque de sensibilité. Des résultats similaires ont été obtenus pour le second énantiomère **1**(-).

1.3. Réversibilité du processus d'agrégation chirale

Afin d'obtenir de nouvelles informations sur les propriétés de la monocouche, nous avons procédé à de nouvelles mesures, cette fois en cours de compression. Comme expliqué précédemment, l'expérience consiste à réaliser des cycles successifs de fermeture et d'ouverture des barrières tout en suivant en parallèle l'évolution du signal harmonique pour différentes configurations de polarisation en entrée et en sortie.

Un film d'énantiomère **1**(+) est tout d'abord réalisé à l'interface air/eau pure puis comprimé très lentement (2 cm²/min) à partir de sa pression de surface initiale à 0 mN/m jusqu'à 10 mN/m avant de revenir à 0 mN/m. Suite aux études décrites dans le paragraphe précédent, la configuration de polarisation choisie est *90°-S*, cela permet de sonder directement l'élément χ_{xxz}^{eem} , composante chirale et d'ordre dipolaire magnétique du tenseur de susceptibilité. Sur la Figure IV-20 est reportée la racine carrée de l'intensité SHG, qui est proportionnelle au module de l'élément χ_{xxz}^{eem}, en fonction du temps. Trois cycles de compression-décompression sont représentés sur cette Figure. La pression de surface a été également mesurée lors de ces trois cycles et les isothermes obtenues sont très similaires.

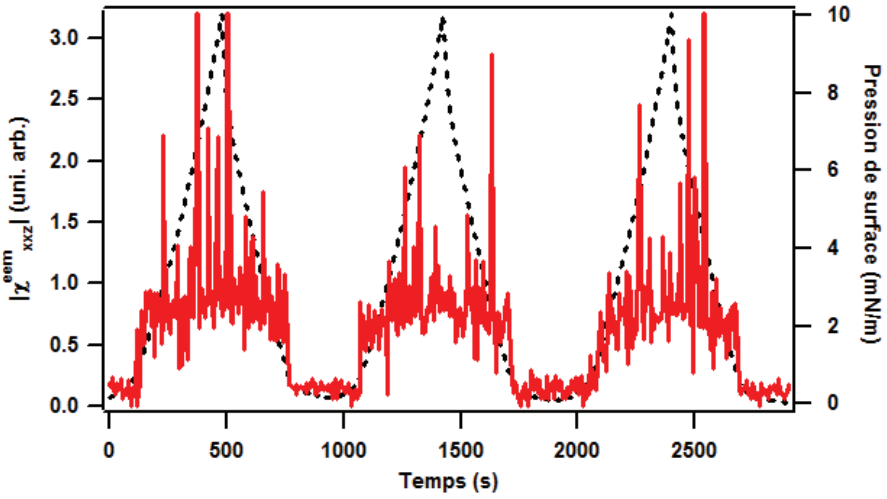


*Figure IV-20 : Suivi du module de l'élément χ_{xxz}^{eem} (courbe rouge) au cours de cycles isothermiques pour une monocouche d'énantiomère **1**(+). Le tracé en pointillé noir correspond à mesure de la pression de surface pendant ces cycles.*

L'évolution de l'élément du tenseur de susceptibilité pendant un cycle de compression/décompression met en avant différents régimes. Lorsque la compression du film débute, le module du tenseur est nul ce qui est en accord avec une surface isotrope chirale dans l'approximation dipolaire électrique. Ce régime existe pour des pressions de surface très faibles, inférieures à 0.8 mN/m, correspondant à la phase thermodynamique gazeuse. Dans de telles conditions, l'intensité SHG ne diffère que légèrement de celle de l'interface air/eau pure.

Un second régime apparaît lorsque nous continuons la compression du film de Langmuir. Dès lors, le module de χ_{xxz}^{eem} croît de manière significative indiquant la formation de domaines chiraux. Ce régime est maintenu dans la suite du cycle de compression et pendant une grande partie de la phase d'ouverture des barrières. Lorsque les barrières sont suffisamment ouvertes pour que la pression de surface mesurée soit inférieure à 0.8 mN/m, pression correspondant à la transition entre l'état thermodynamique liquide/gaz, le module de χ_{xxz}^{eem} revient à une valeur nulle comme initialement. Ce résultat met en avant le caractère réversible du processus de formation de domaines chiraux. Cette réversibilité est confirmée par la similarité des isothermes enregistrées successivement au cours de ces trois cycles. Ces mesures nous permettent ainsi de montrer que l'énergie d'agrégation est relativement faible : la force latérale imposée à la monocouche lors de sa compression est à l'origine de la formation d'agrégats chiraux, cependant lorsque les barrières s'ouvrent, l'énergie thermique redisperse rapidement ces domaines. Cette agrégation moléculaire sous la forme de domaines chiraux induite par la compression latérale des barrières se produit de manière identique pour le second énantiomère comme nous pouvons le constater sur la Figure IV-21. Néanmoins, il n'est pas possible par cette expérience d'obtenir le signe ni l'évolution du signe de l'élément χ_{xxz}^{eem} ; il aurait été nécessaire de mesurer les courbes de polarisation comme l'équipe avait pu montrer dans le passé [20].

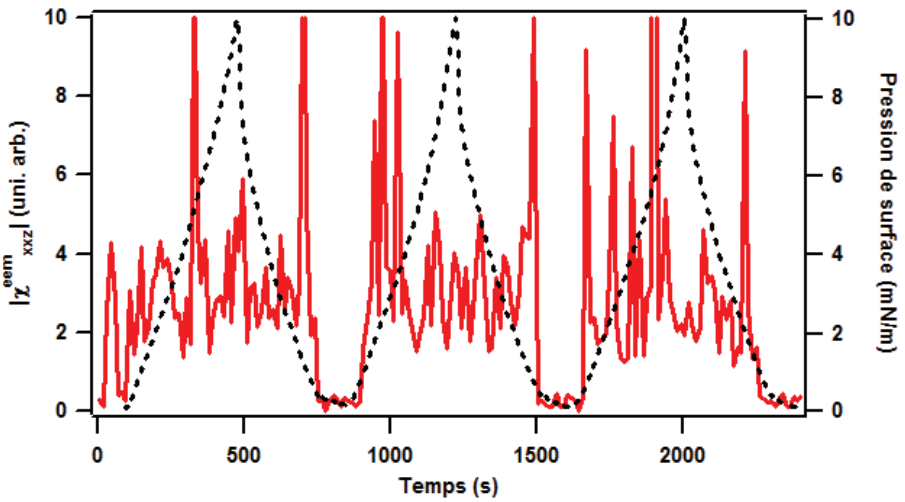


*Figure IV-21 : Suivi du module de l'élément χ_{xxz}^{eem} (courbe rouge) au cours de cycles isothermiques pour une monocouche d'énantiomère **1**(-). Le tracé en pointillé noir correspond à mesure de la pression de surface pendant ces cycles.*

2. Monocouche moléculaire formée du dérivé ponté de binaphthol 2

2.1. Thermodynamique du film de Langmuir

Une étude de la seconde molécule, dérivée de binaphthol ponté, **2** a également été menée à partir de la formation de films de Langmuir. Les conditions expérimentales trouvées pour former des monocouches de façon reproductible sont sensiblement identiques à celles utilisées pour les monocouches formées de molécules **1**. La mesure de l'isotherme de pression de surface représentée sur la Figure IV-22 montre un comportement thermodynamique très proche de la molécule **1**. Cependant, il faut noter que bien que nous ayons comprimé plus fortement la monocouche que pour la molécule **1**, nous restons dans un régime loin du collapse. En effet, nous avons réalisé des mesures expérimentales montrant qu'il était possible d'atteindre des pressions de surface supérieures à 50 mN/m sans parvenir à la phase de collapse. De plus, des travaux sur des dérivés de binaphthyl de tailles supérieures à nos molécules confirment cette observation [25].

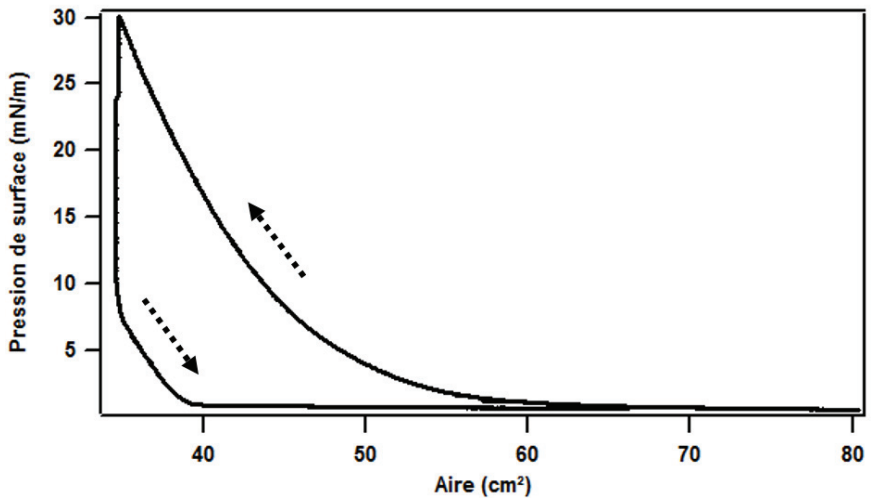


*Figure IV-22 : Isothermes pour une monocouche de molécule **2**(-) à l'interface air/eau pour une température de 17 °C.*

Il existe une forte hystérésis entre la pression de surface mesurée pendant la compression et celle mesurée lors de la décompression.

Ce phénomène laisse penser que les molécules s'agrègent lors de la fermeture des barrières et lorsque les barrières s'ouvrent les domaines se dispersent rapidement, donnant lieu à une chute brutale de la pression de surface. Nous pouvons également penser que les domaines restent collés dans une partie de la cuve, au départ de la réouverture, ne permettant pas de détecter leur présence au niveau de papier de Wilhelmy.

2.2. Chiralité à l'interface air/eau pure

Afin de vérifier s'il existe une agrégation des molécules **2** lors de la compression de la monocouche, nous avons réalisé une mesure SHG résolue en polarisation. Pour une monocouche diluée, nous ne sommes pas parvenus à sonder la chiralité propre à la molécule. Cela n'est pas surprenant compte tenu de la forte ressemblance géométrique de ces deux dérivés de binaphthol ponté. Ces deux systèmes possèdent donc des caractéristiques optiques très proches avec un signal non linéaire très faible et un dichroïsme circulaire quasiment nul à la longueur d'onde harmonique. Par conséquent, l'obtention de la chiralité intrinsèque s'avère aussi compliquée pour la molécule **2** que pour la molécule **1**.

La Figure IV-23 regroupe les résultats expérimentaux de l'intensité SHG polarisée en *S* obtenus pour une monocouche d'énantiomère **2**(-) comprimée à 2 mN/m. À cette pression de surface, nous nous attendons à observer des molécules en faible interaction et donc à courbe qui décrit quatre lobes d'intensités différentes. Or, les résultats expérimentaux montrent clairement un signal très différent de nos prévisions. Néanmoins ces résultats sont très proches de ceux obtenus pour les monocouches formées de la molécule **1**. L'ajustement des données confirme bien l'hypothèse d'une agrégation moléculaire et à l'apparition de termes à l'ordre dipolaire magnétique. De plus, la présence d'un signal non nul pour un angle de polarisation en entrée γ=90° met en avant la propriété chirale de ces agrégats.

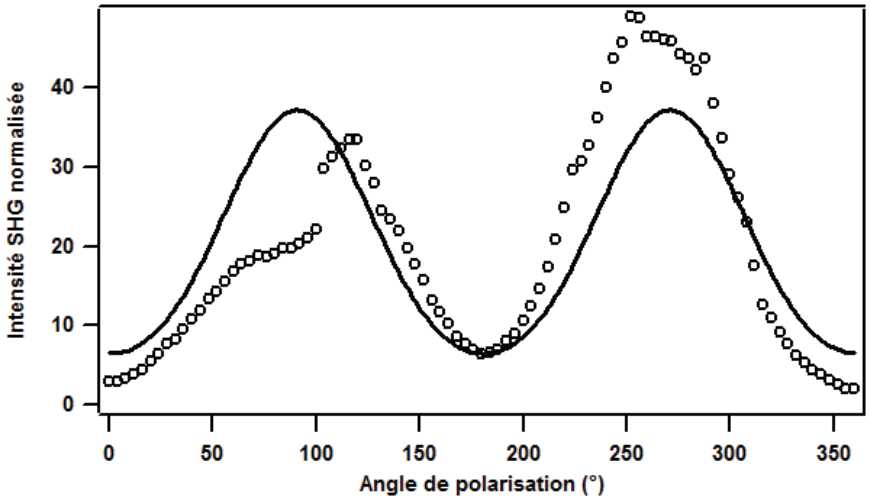


*Figure IV-23 : Intensité SHG polarisée en S en fonction de l'angle de polarisation en entrée pour une monocouche de **2**(-) formée à l'interface air/eau avec une pression de surface de 2 mN/m. Les points représentent les résultats expérimentaux et la courbe correspond à un ajustement. L'ensemble est normalisé par l'intensité de l'interface air/eau.*

Nous constatons cependant que l'ajustement des résultats expérimentaux n'est pas satisfaisant. Les données expérimentales laissent supposer que l'intensité SHG peut être différente pour une polarisation incidente γ comprise entre 0° et 180° et celle entre 180° et 360°. Or, théoriquement les signaux doivent être identiques dans ces deux gammes d'angles, comme le montre l'ajustement extrait de l'expression de l'intensité SHG dans l'approximation dipolaire magnétique. Cette propriété est liée au fait que la lame demi-onde permettant de faire

tourner cet angle de polarisation est symétrique par rotation de 180°. La dissymétrie observée expérimentalement n'est donc pas liée à la polarisation, mais probablement à des fluctuations d'intensité provenant de l'interface et liées à de la diffusion d'agrégats sous le spot laser. Pour mettre en évidence le rôle de ces fluctuations, nous avons étudié la dynamique du signal.

2.3. Dynamique des agrégats chiraux à l'interface air/eau pure

Bien que l'étude du signal SHG résolu en polarisation permette d'identifier la formation d'agrégats chiraux dans le film de Langmuir constitué de molécules **2**(-), il demeure néanmoins certaines interrogations concernant la dynamique du film. Pour tenter d'y répondre, nous avons suivi le signal SHG pour un état de polarisation bien défini pendant un cycle de compression-décompression. Nous avons suivi la même procédure que dans la partie 1.3 sur une monocouche d'énantiomère **2**(-). L'évolution du module de l'élément χ_{xxz}^{eem} en fonction de la pression de surface est reportée sur la Figure IV-24. Il ressort de cette étude la présence de deux régimes principaux, comme dans le film de molécule **1**.

En effet, à faible pression de surface (inférieure à 0.8 mN/m), l'élément sondé est nul ce qui traduit l'absence d'agrégats chiraux à l'interface au départ de la compression. Cette valeur croît de manière importante lorsque nous poursuivons la compression et est maintenue à une valeur élevée durant une bonne partie du cycle. Lors de la décompression, la valeur de signal élevée est maintenue jusqu'à ce que les barrières soient de nouveau suffisamment ouvertes (autour de 2 mN/m) et que les agrégats se dispersent.

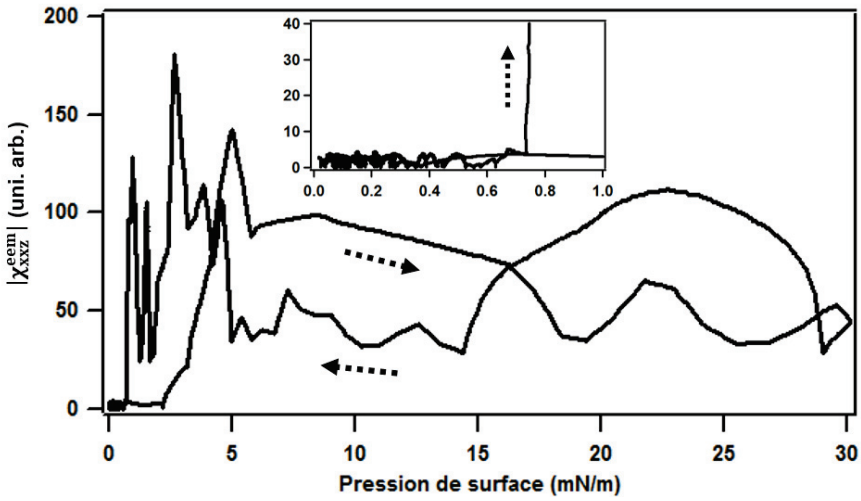


*Figure IV-24 : Évolution de la valeur de la racine carrée de l'élément χ_{xxz}^{eem} en fonction de la pression de surface pour une monocouche de **2**(-) formée à l'interface air/eau pure. L'encadré correspond à un zoom sur la courbe pour des pressions de surface très faible ; entre 0 mN/m et 1 mN/m.*

Bien que nous ayons mis en avant la présence de deux régimes distincts reposant sur la présence ou non de chiralité supramoléculaire dans le cycle de compression/décompression, il est intéressant de noter que la phase pour laquelle les agrégats sont présents n'évolue pas de manière homogène. Comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-25, le signal SHG fluctue

fortement lorsque la pression de surface est comprise entre 0.8 mN/m et 5 mN/m. Cette variation d'amplitude correspond à une grande inhomogénéité de l'interface.

La compression de la monocouche et donc l'augmentation de la densité de molécules sous le spot laser peut laisser penser, de prime abord, à une augmentation significative de l'intensité SHG ($I_{SHG} \propto N^2$), or nous observons une diminution de l'intensité moyenne en passant dans la phase solide. Plusieurs explications peuvent être envisagées. La première hypothèse serait une réorientation des molécules à la surface [26,27] et donc une modification des valeurs des éléments du tenseur de susceptibilité. Nous pouvons également supposer que l'excès énantiomérique dans les domaines se rapproche de 50 % et donc d'agrégats racémiques. L'étude du signal SHG résolu en polarisation (en *S*, *P* et 45°) en maintenant le film dans un état de compression relativement élevé (autour de 20 mN/m) permettrait d'obtenir des informations supplémentaires. Cependant, dans ces conditions thermodynamiques, les domaines sont en mouvement à l'interface et le temps d'acquisition nécessaire pour faire une étude complète du signal SHG résolu en polarisation est long ce qui ne permet pas de nous assurer que nous sondons un unique domaine. Par conséquent, il n'a pas été possible d'obtenir de plus amples informations sur l'organisation des molécules **2** formant la monocouche à l'interface air/eau pure. Le transfert de ce film sur un substrat solide et une étude microscopique pourrait être une solution [28,29]. C'est pourquoi nous avons ainsi réalisé des films solides par la technique de Langmuir-Blodgett. Nous présenterons leur étude par optique non linéaire dans le chapitre 5.

Récemment, une nouvelle méthode de « corrélation de spectroscopie non linéaire » a été proposée par l'équipe pour sonder la dynamique moléculaire à l'interface air/liquide de façon quantitative [24]. L'étude des fluctuations de l'intensité SHG, provenant d'une monocouche formée d'une molécule amphiphile différente de nos systèmes, a montré que la diffusion ainsi que la convection jouent un rôle dans les fluctuations. Lorsque le film de Langmuir est plus comprimé, nous constatons que les fluctuations sont plus faibles et plus lentes. Une telle dynamique peut s'expliquer par la formation d'agrégats plus gros avec une diffusion à la surface plus lente.

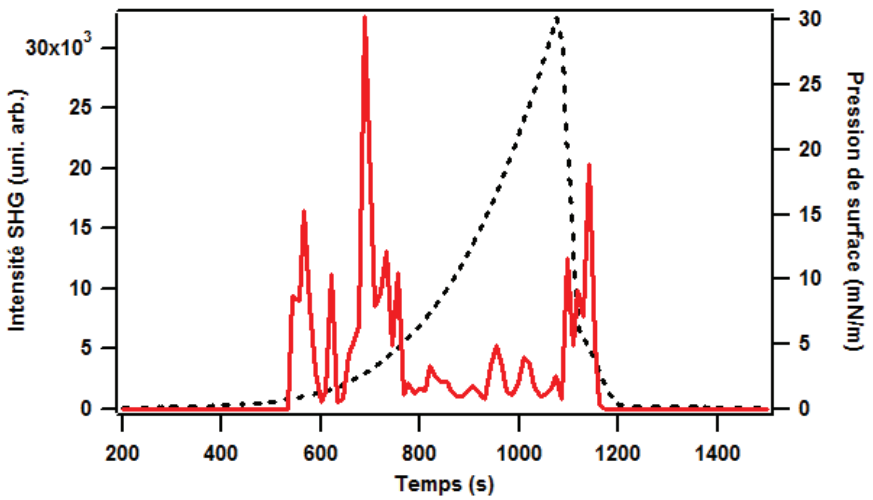


*Figure IV-25 : Suivi de l'intensité SHG (courbe rouge) au cours d'un cycle isothermique (en pointillé noir) pour une monocouche d'énantiomère **2**(-).*

3. Monocouches d'hélicène

Nos recherches se sont ensuite orientées vers des monocouches formées à partir de molécules d'hélicène. Nous avons réalisé trois solutions contenant l'énantiomère (+), l'énantiomère (-) et un mélange racémique dissous dans du chloroforme, toutes les solutions ayant une concentration de 10^{-3} mol.L^{-1}. Ces solutions nous ont permis de réaliser des films de Langmuir à l'interface air/eau.

3.1. Instabilité des monocouches d'hélicène à la surface de l'eau

Les compressions ont été réalisées à une vitesse très lente de 2 cm²/min en maintenant la température de la sous phase à 17 °C. Des compressions successives jusqu'à 20 mN/m d'une même monocouche formée du mélange racémique sont tracées sur la Figure IV-26. Sur cette figure, nous avons représenté la pression de surface en fonction de l'aire entre les barrières de la cuve. À ce stade, nous n'avons pas essayé d'estimer l'aire moléculaire. Sur cette courbe, nous observons clairement une différence entre la forme de la première compression et les suivantes. Lors de la première compression, la pression de surface augmente progressivement quand la surface de la cuve diminue et ceci sur toute la gamme d'aires sondée. La courbe de pression est ensuite plus abrupte pour les trois autres compressions pour lesquelles deux brisures de pente apparaissent pour une pression de surface autour de 1 et 10 mN/m. Nous pouvons discuter ces observations : initialement les molécules sont dispersées de manière aléatoire à la surface et la première compression force les molécules à s'organiser entre elles. Par conséquent, il est assez courant dans un film de Langmuir d'observer un premier cycle de compression différent des suivants, l'organisation des molécules à la surface de l'eau étant différente juste après le dépôt des molécules sur l'interface. Cependant, dans le cas des hélicènes, cette différence est très importante, beaucoup plus marquée que dans le cas des binaphthols (voir Figure 1-12). En outre, il apparaît clairement qu'au fil des compressions il est nécessaire de réduire de plus en plus l'aire

disponible à la surface de la cuve pour atteindre une pression de surface de 20 mN/m, avec une aire de 45 cm² pour le premier cycle contre seulement 37 cm² pour le quatrième. Cet effet est probablement dû au fait que cette molécule a un faible caractère amphiphile et qu'une partie des molécules se disperse donc dans le volume. Le nombre de molécules en surface se réduisant donc au cours des cycles. Néanmoins, la forme des courbes reste reproductible ce qui nous a permis de réaliser par la suite des mesures SHG reproductibles.

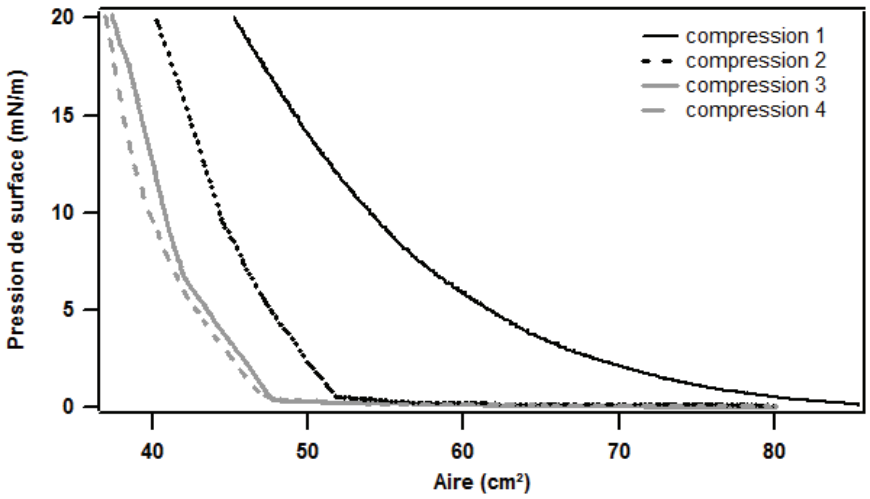


Figure IV-26 : Pression de surface en fonction de l'aire disponible à la surface de la cuve de Langmuir mesurée à une température de la sous-phase de 17 °C pour une monocouche d'hélicène racémique à l'interface air/eau.

Ainsi, cette première étude nous a montré qu'il était possible d'obtenir des monocouches composées d'un mélange racémique d'hélicènes à l'interface air/eau même si l'histoire des films a un rôle non négligeable. Nous nous sommes ensuite intéressés aux monocouches composés d'un seul type d'énantiomère. Comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-27, la courbe de pression de surface d'un film d'hélicène (+) en fonction de l'aire disponible à la surface est très clairement différente de celle obtenue dans le cas du mélange racémique et ceci malgré des conditions expérimentales de dépôt identiques. Nous observons sur cette figure la présence d'un plateau dans la courbe de pression de surface. La pression de surface reste constante entre 80 cm² et 50 cm² puis augmente rapidement pour les aires plus petites. Ce type de comportement pourrait être associé à une transition de phase d'une phase liquide expansée vers une phase liquide-condensé. Dans le cas du mélange racémique, cette transition est beaucoup moins visible. Elle pourrait néanmoins expliquer la rupture de pente qui avait été observée sur la Figure I-22. Cette étude des courbes de pression de surface met donc en avant une différence d'interactions entre des molécules de même symétrie et un mélange racémique de molécules. Nous nous sommes ensuite intéressés au cas de l'énantiomère (-). Malheureusement, nous ne sommes jamais parvenus à former une monocouche. En effet, après dépôt de ces molécules sur l'interface, la fermeture des barrières n'a jamais été accompagnée d'une augmentation de la pression de surface. Même si le caractère peu amphiphile de cette molécule est un réel problème pour réaliser des monocouches à l'interface air/eau, la différence de comportement entre les deux énantiomères ainsi que le mélange racémique reste

surprenante. Plusieurs hypothèses sont à envisager. Une première serait une différence de pureté entre les composés (+), (-) et racémique. Les mesures après la synthèse montrent que le taux d'impureté est faible, il n'excède pas 1 % dans le cas des poudres. Cependant certaines solutions ont été réalisées à partir des cibles utilisées pour former des films solides par PLD ce qui pourrait expliquer une différence de pureté et ainsi la difficulté à réaliser des monocouches.

La différence de caractère hydrophobe des molécules est tout de même surprenante. Une piste d'interprétation serait la protonation de ces molécules. La présence d'azote dans le composé nous conduit à considérer la possibilité d'avoir un système protoné. Le phénomène peut se produire lors de la mise en solution du composé, car le chloroforme est légèrement acide ou encore lors du dépôt des molécules à la surface de l'eau ultra pure qui possède un pH de 6. La présence potentielle de charges positives serait à l'origine de la solvatation dans l'eau des molécules. Néanmoins, le comportement des différents composés ne devrait pas différer. Cependant la protonation peut également se produire lors de la synthèse. Des mesures réalisées par L. Guy confirment que certaines synthèses peuvent donner lieu à des espèces protonées, indépendamment de la chiralité. Cette dernière hypothèse constitue l'explication la plus probable concernant le comportement différent des molécules à la surface de l'eau.

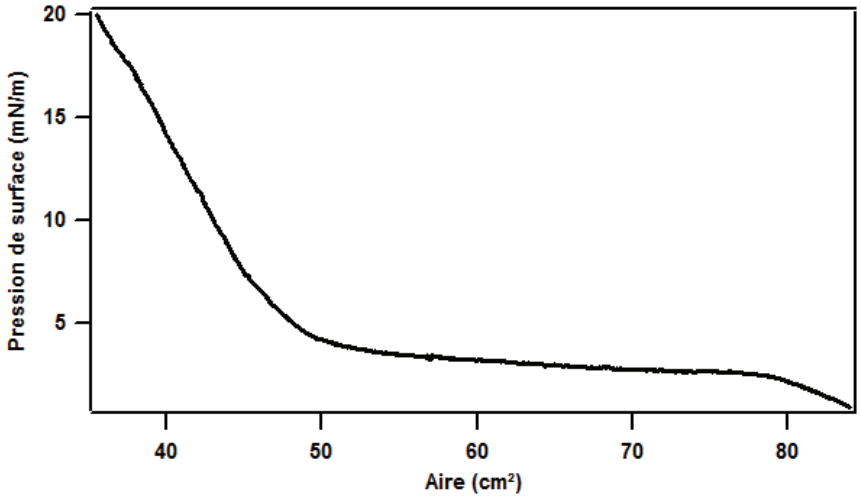


Figure IV-27 : Pression de surface en fonction de l'aire disponible à la surface de la cuve de Langmuir à 17°C pour une monocouche d'hélicène (+).

Ainsi, malgré les difficultés que nous avons pu rencontrer lors de la formation des monocouches de Langmuir à partir des molécules d'hélicène, nous avons pu obtenir néanmoins des isothermes reproductibles. Nous avons donc pu réaliser des mesures d'optique non linéaire sur ces monocouches.

3.2. Organisation moléculaire à la surface de l'eau

L'intensité SHG relevée après un dépôt d'hélicène racémique, affichée sur la Figure IV-28, confirme la présence du composé à la surface. En effet, nous mesurons une intensité environ 1.5 fois supérieure à celle de l'interface air/eau pure. Lors du premier cycle, cette valeur augmente progressivement jusqu'à ce que la pression de surface atteigne environ

18 mN/m puis croît très fortement jusqu'à ce que le film soit comprimé à une pression de surface de 20 mN/m. L'évolution de l'intensité pendant la décompression du film met en évidence deux phases distinctes. Dans un premier temps, le signal diminue lentement jusqu'à revenir à l'intensité initiale puis chute jusqu'à la valeur obtenue sur l'interface air/eau pure. La variation d'intensité pour le second cycle confirme une organisation différente des molécules par rapport à l'état initial. L'intensité SHG augmente très brutalement, bien avant l'augmentation de la pression de surface. Pour avoir plus d'information sur cette orientation, il serait intéressant de réaliser des mesures non linéaires résolues en polarisation dans les deux régimes différents, cependant le manque de contrôle sur nos monocouches ne nous a pas permis de réaliser cette étude plus en détail. Enfin, nous pouvons constater sur cette Figure l'absence de fluctuations d'intensité SHG contrairement à ce qui a été observé sur les dérivés de binaphthol. Ceci nous permet d'envisager une interface plutôt homogène ou du moins constituée de domaines de grande taille.

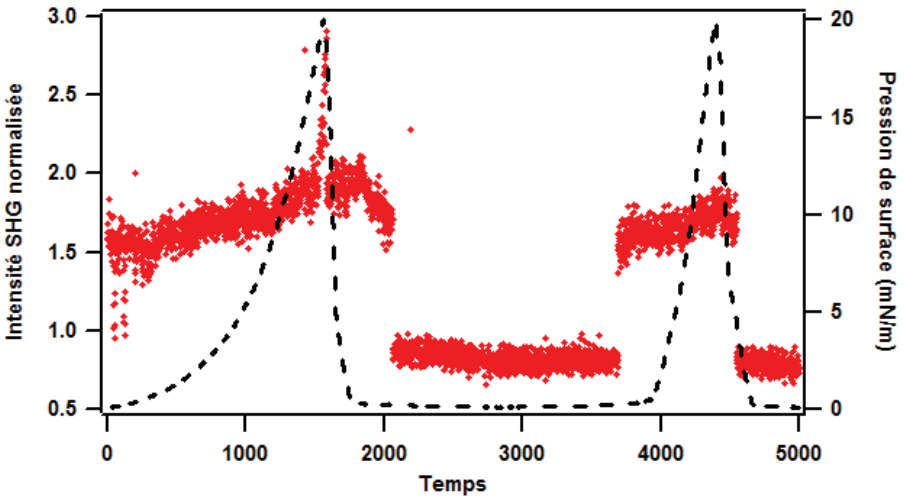


Figure IV-28 : Suivi de l'intensité SHG (en point rouge) pendant des isothermes de pression (en pointillé noir) pour un dépôt d'un mélange racémique d'hélicènes. Le signal est normalisé par l'intensité SHG mesurée sur une interface air/eau pure.

Afin de suivre la symétrie de l'interface, nous avons réalisé plusieurs mesures de l'intensité polarisée *S* en fixant l'angle de polarisation du faisceau incident suivant plusieurs positions : 0°, 45°, 90° et 135°. Pour les configurations 0° et 90°, nous n'avons pas mesuré de signal harmonique, quel que soit l'état de compression de la monocouche. Grâce à l'équation (III-54) du chapitre 3, l'absence de signal pour les angles 0 et 90° nous permet de considérer uniquement l'approximation dipolaire électrique.

À présent nous nous concentrons sur les configurations en polarisation de 45° et 135°. Pour cela, nous avons mesuré la différence d'intensité entre ces deux configurations. Cette mesure permet en effet de sonder la chiralité de l'interface. Dans le cas d'une surface isotrope achirale, les deux intensités sont égales et la différence entre les deux signaux est donc nulle. Si la différence de signaux n'est pas nulle, cela signifie que l'interface est chirale, un changement de signe indiquant un énantiomère différent. Cette différence d'intensité entre les deux configurations en polarisation a été mesurée au cours de cycles de compression et

décompression d'une monocouche de mélange racémique, les résultats sont représentés sur la Figure IV-29. Dans les phases où le film est peu comprimé ($\pi < 5$ mN/m) la valeur est nulle, nous pouvons ainsi confirmer que la surface est isotrope achirale ce qui est en accord avec le système moléculaire sondé. À plus forte compression, la différence évolue et fluctue entre des valeurs positives et négatives. Plusieurs interprétations sont possibles.

Une première interprétation serait une formation de structures supramoléculaires chirales. Ces agrégats se formeraient sous la contrainte latérale des barrières de la cuve, comme cela a déjà été démontré dans le cas de molécules de binaphthyls (partie C. 1.2) ou pour des molécules non chirales (partie B. 3). Cependant, les mesures pour les angles de polarisation 0° et 90° ont permis de rejeter la possibilité d'avoir des interactions dipolaires magnétiques dans le processus de doublage de fréquence. Par conséquent, l'absence de contribution magnétique dans la réponse SHG nous invite à chercher une autre origine pour expliquer cette différence d'intensité. Une explication possible pourrait être la présence de domaines énantiomériques à l'interface. Il a été notamment montré dans la littérature qu'il était possible d'observer une ségrégation chirale dans des films de Langmuir obtenus à partir de mélange racémique [30].

Nous pouvons ainsi penser que la fermeture des barrières de la cuve de Langmuir engendre la formation d'agrégats racémiques. De plus les interactions intermoléculaires à l'origine de l'agrégation sous relativement faibles puisque lors de la réouverture des barrières, les agrégats se dispersent.

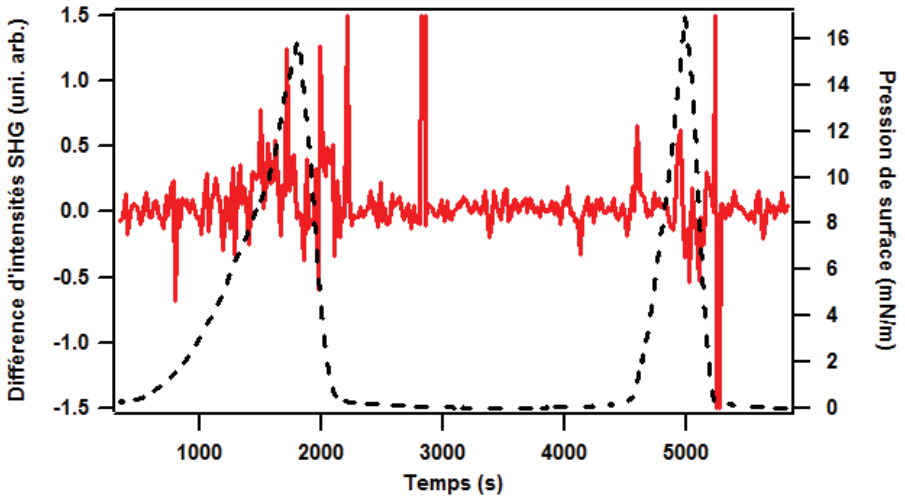


Figure IV-29 : Différence entre l'intensité SHG mesurée pour un angle de polarisation incident de 45° et celle à 135° pour une polarisation S en sortie (courbe rouge) pendant des cycles d'isotherme de pression (courbe en pointillé noir).

Une étude similaire a été menée sur des monocouches constituées d'hélicène (+). Elle a également montré l'absence de chiralité supramoléculaire induite par la compression du film.

3.3. Orientation des molécules dans un film dilué

Les molécules d'hélicène étant peu hydrophobes, il est probable que la fermeture des barrières accélère la chute du composé dans la sous-phase. De plus, il est impossible de maintenir une pression de surface élevée suffisamment longtemps pour pouvoir réaliser une étude complète de l'organisation des molécules. Cependant lorsque nous maintenons les barrières ouvertes, le film semble stable au vu de la pression de surface. Nous avons donc réalisé une étude du signal SHG résolu en polarisation sur les trois films dans un état thermodynamique gazeux afin de caractériser l'orientation des molécules à l'interface en fonction de l'énantiomère utilisé. L'étude de la symétrie du système fait ressortir la présence de quatre éléments non nuls et indépendants du tenseur de susceptibilité ; χ_{xxz}^{eee}, χ_{zxx}^{eee}, χ_{zzz}^{eee} et χ_{xyz}^{eee} pour une surface isotrope chirale dans l'approximation dipolaire électrique. Le seul élément traduisant la chiralité est χ_{xyz}^{eee}. Sur la Figure IV-30 sont reportés les résultats expérimentaux obtenus pour un film d'hélicène (-), d'hélicène (+) et du mélange racémique. La première constatation sur l'ensemble des courbes est l'absence d'alternance entre deux lobes successifs sur la courbe de polarisation *S*, caractéristique de la chiralité via χ_{xyz}^{eee}. Ce résultat était attendu pour le mélange racémique puisqu'il ne présente aucune chiralité. Ces observations sont assez surprenantes pour les films d'énantiomères purs parce que contrairement aux molécules dérivées de binaphthol ponté, le dichroïsme circulaire des hélicènes est plus important autour de la longueur d'onde harmonique de 405 nm. De plus, l'intensité harmonique générée par ce composé est relativement importante (30 fois supérieure à celle de l'interface air/eau pure), nous devrions donc pouvoir détecter l'élément chiral χ_{xyz}^{eee} présent à l'ordre dipolaire électrique. La possibilité d'avoir une racémisation des molécules est très peu probable, la barrière de racémisation étant très élevée et la longueur d'onde du faisceau laser étant loin de la bande d'absorption des molécules. Le faible nombre de molécules se maintenant à la surface de l'eau peut expliquer le manque de sensibilité pour sonder le caractère chiral du système. Nous négligerons donc le terme χ_{xyz}^{eee} pour la suite de l'étude.

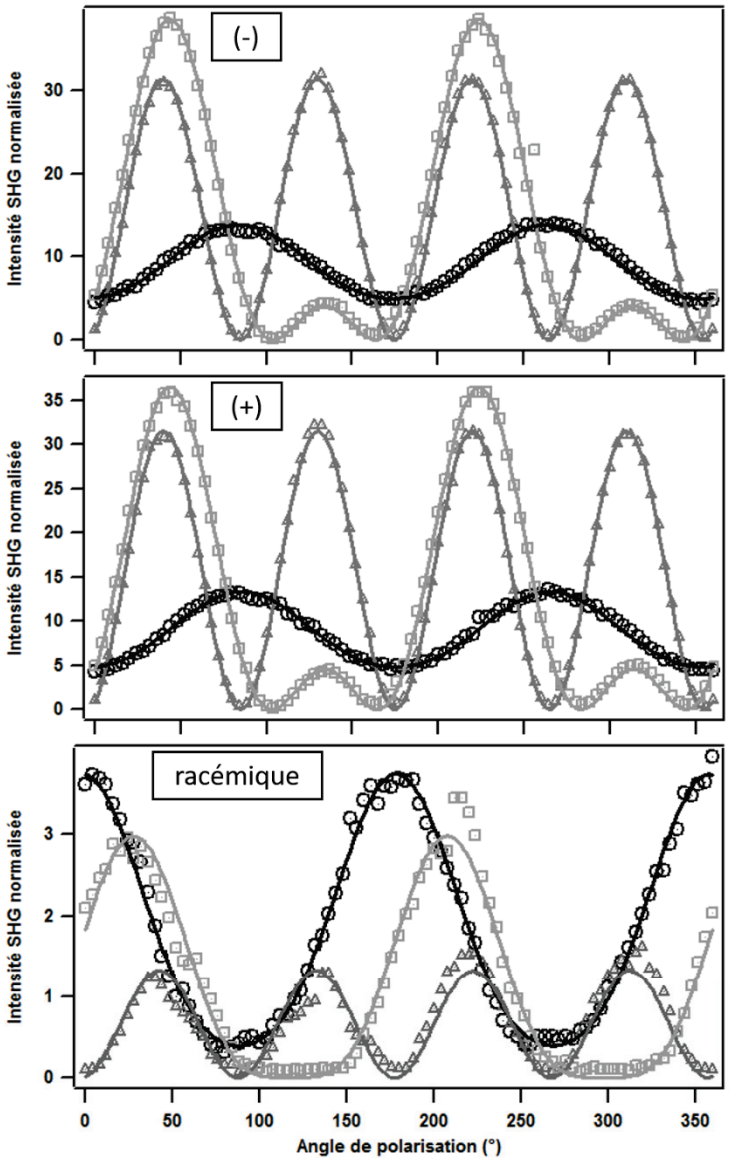


Figure IV-30 : Intensités SHG normalisées en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour une polarisation en sortie suivant S (triangle gris foncé), P (cercles noirs) et 45° (carré gris clair), obtenues pour une monocouche diluée formée de l'énantiomère (+), l'énantiomère (-) et du mélange racémique.

Afin d'accéder à l'orientation moléculaire à l'interface, nous analysons les données expérimentales à partir des expressions théoriques de l'intensité SHG dans l'approximation dipolaire électrique en fonction de l'angle de polarisation incident γ (III-54).

En utilisant ces équations, il a été possible d'extraire les valeurs relatives des éléments du tenseur de susceptibilité à partir de l'ajustement des trois courbes de polarisation. Ces valeurs sont reportées dans la Table IV-2 pour l'énantiomère (+), le (-) et le mélange racémique.

	$\chi_{xxz}^{eee}/\chi_{zzz}^{eee}$	$\chi_{zxx}^{eee}/\chi_{zzz}^{eee}$
(+)	1.12	0.67
(-)	1.13	0.68
racémique	0.61	0.30

Table IV-2 : Valeur des rapports entre différents éléments du tenseur de susceptibilité extrait grâce à l'ajustement des courbes de polarisation.

Les rapports obtenus pour les deux énantiomères sont quasiment identiques alors qu'ils diffèrent pour le mélange racémique. Nous pouvons observer cette propriété directement sur les courbes de polarisation (Figure IV-30). En effet, alors que l'intensité SHG polarisé en *P* est inférieure aux autres configurations pour les énantiomères, ce signal domine dans le cas du film formé à partir du mélange racémique. Dans ce dernier cas, la valeur de l'élément χ_{zzz}^{eee} est dominante par rapport aux deux autres éléments. Cette propriété traduit le fait que la non-linéarité du système résulte principalement de la brisure de symétrie suivant un axe perpendiculaire à l'interface. Pour les films composés d'énantiomères purs, cet élément ne domine plus largement, il est même légèrement inférieur à χ_{xxz}^{eee}. Cet élément χ_{xxz}^{eee} est contenu dans le plan de la monocouche, sa valeur élevée traduit ainsi la présence d'une forte non-linéarité dans ce plan. Cette étude montre le comportement différent d'un mélange racémique de molécules déposées à la surface de l'eau par rapport à des dépôts d'énantiomères seuls. De plus, elle met en évidence une orientation différente des molécules à la surface de l'eau. Une étude plus poussée permettrait d'accéder à l'orientation précise des molécules par rapport à la normale à la surface [14,27,31]. Cependant, pour réaliser ce type d'étude, il est nécessaire de déterminer les éléments dominants de l'hyperpolarisabilité de cette molécule. Nous avons pour cela développé un nouveau montage optique basé sur le processus de diffusion hyper Rayleigh, étude que nous présenterons dans le chapitre 6. Des calculs théoriques seraient également nécessaires pour obtenir les éléments microscopiques de ces molécules chirales.

D. Conclusion

De nombreux travaux relatent des études de monocouches composées d'acide stéarique et formées à l'interface air/liquide. Ils mettent notamment en avant la forte dépendance de la sous-phase dans l'organisation moléculaire à la surface. Nous avons montré dans ce chapitre que la mesure de l'intensité SHG était très sensible aux changements de phases thermodynamiques lors de la compression des monocouches. Les études en fonction du pH de la sous-phase, menées pour tenter de comprendre l'origine du signal SHG, n'ont pas permis de conclure à ce sujet, nos observations étant inverses à des travaux reportés dans la littérature. Cependant, nous avons mis en évidence la forte inhomogénéité de la phase liquide de la monocouche, inhomogénéité pouvant être contrôlée par le pH de la sous-phase. Les études

menées sur des monocouches composées de lipides ont confirmé la grande sensibilité de l'intensité SHG vis-à-vis du changement d'état thermodynamique.

Bien que les dérivés de binaphthol ponté (**1** et **2**) ne présentent pas un réel caractère amphiphile, la reproductibilité des isothermes de pression de surface démontre que ces deux systèmes moléculaires se comportent bien comme une monocouche hydrophobe. Concernant les études d'optique non linéaire menées sur ces films, elles ont montré des comportements similaires pour les deux composés dérivés de binaphthol. Sous la contrainte des barrières, les molécules s'assemblent pour former des agrégats chiraux dont l'origine est de l'ordre dipolaire magnétique. Néanmoins, cette organisation est réversible. Nous ne sommes toutefois pas parvenus à sonder la chiralité intrinsèque d'origine dipolaire électrique par manque de sensibilité. Il serait intéressant de réaliser des mesures de « corrélation de spectroscopie non linéaire » pour aller plus loin dans l'étude de l'organisation moléculaire à l'interface air/liquide.

Comme nous l'avons vu tout au long de l'étude des monocouches formées d'hélicène, l'absence de caractère hydrophobe des molécules ainsi que la possibilité d'avoir une protonation des composés rendent le contrôle des monocouches à la surface très compliqué. Par conséquent l'interprétation est très complexe. Différentes voies sont donc envisagées. Une première serait de rendre les composés insolubles dans l'eau en ajoutant une queue hydrophobe qui permettrait d'avoir des films de Langmuir plus stables. Concernant la protonation possible du système, il serait intéressant de vérifier *a posteriori* si la réaction a eu lieu ou non après avoir formée une monocouche. De plus, une étude avec une variation du pH de la sous-phase permettrait probablement d'obtenir des informations complémentaires concernant les interactions entre les molécules et la phase liquide.

E. Bibliographie

[1] NIMA Technology, *Langmuir-Blodgett Troughs* (2001).

[2] D. Vollhardt and V. Fainerman, Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp. **176**, 117 (2001).

[3] A. M. Brzozowska, M. H. G. Duits, and F. Mugele, Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp. **407**, 38 (2012).

[4] S. Kundu and D. Langevin, Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp. **325**, 81 (2008).

[5] Y. L. Lee, Y. C. Yang, and Y. J. Shen, J. Phys. Chem. B **109**, 4662 (2005).

[6] T. Enderle, A. Meixner, and I. Zschokkegranacher, J. Chem. Phys. **101**, 4365 (1994).

[7] J. R. Kanicky and D. O. Shah, J. Colloid Interface Sci. **256**, 201 (2002).

[8] J. Oudar and J. Zyss, Phys. Rev. A **26**, 2016 (1982).

[9] X. Chen, W. Hua, Z. Huang, and H. C. Allen, J. Am. Chem. Soc. **132**, 11336 (2010).

[10] S. Roke, J. Schins, M. Muller, and M. Bonn, Phys. Rev. Lett. **90**, 128101 (2003).

[11] O. Albrecht, H. Gruler, and E. Sackmann, J. Phys. **39**, 301 (1978).

[12] G. Matar and F. Besson, Biochim. Biophys. Acta-Biomembr. **1808**, 2534 (2011).

[13] A. Luca, P. Hebert, P. Brevet, and H. Girault, J. Chem. Soc.-Faraday Trans. **91**, 1763 (1995).

[14] G. Martin-Gassin, Etude statique et dynamique par réflectance linéaire et Génération de Second Harmonique de films de molécules et de nanoparticules métalliques à l'interface air / eau., Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.

[15] E. Benichou, A. Derouet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, N. Lascoux, M. Liu, and P.-F. Brevet, Opt. Mater. Express **1**, 17 (2011).

[16] E. Hatta, Langmuir **20**, 4059 (2004).

[17] C. Mcfate, D. Ward, and J. Olmsted, Langmuir **9**, 1036 (1993).

[18] S.-L. Xu, S.-Z. Kang, J. Lu, Y.-H. Liu, C. Wang, L.-J. Wan, and C.-L. Bai, Surf. Sci. **527**, L171 (2003).

[19] A. Bruyere, E. Benichou, L. Guy, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, and P.-F. Brevet, Opt. Mater. Express **4**, 2516 (2014).

[20] G. Martin-Gassin, E. Benichou, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, C. Jonin, and P. F. Brevet, J. Phys. Chem. C **112**, 12958 (2008).

[21] J. D. Byers and J. M. Hicks, Chem. Phys. Lett. **231**, 216 (1994).

[22] F. Hache, H. Mesnil, and M. C. Schanne-Klein, J. Chem. Phys. **115**, 6707 (2001).

[23] S. Sioncke, T. Verbiest, and A. Persoons, Mater. Sci. Eng. R Rep. **42**, 115 (2003).

[24] P.-M. Gassin, G. Martin-Gassin, E. Benichou, and P.-F. Brevet, J. Phys. Chem. C **118**, 1135 (2014).

[25] A. Gong, Y. Liu, M. Liu, and F. Xi, Thin Solid Films **406**, 228 (2002).

[26] E. C. Y. Yan and K. B. Eisenthal, J. Phys. Chem. B **104**, 6686 (2000).

[27] G. J. Simpson, S. G. Westerbuhr, and K. L. Rowlen, Anal. Chem. **72**, 887 (2000).

[28] D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, and D. Vuillaume, Anal. Chim. Acta **568**, 84 (2006).

[29] E. Meyer, L. Howald, R. Overney, H. Heinzelmann, J. Frommer, H. Guntherodt, T. Wagner, H. Schier, and S. Roth, Nature **349**, 398 (1991).

[30] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, and F. Rondelez, Phys. Rev. Lett. **75**, 457 (1995).

[31] S. G. Grubb, M. W. Kim, T. Rasing, and Y. R. Shen, Langmuir **4**, 452 (1988).

Chapitre V: Films solides minces

L'objectif de ce chapitre est d'étudier des films moléculaires solides formés à partir de systèmes moléculaires chiraux : le dérivé de binaphthol ponté **1** et l'hélicène. Les films de binaphthol **1** ont été réalisés à partir de la méthode de transfert de Langmuir-Blodgett. Bien que des films aient également été formés par la méthode de dépôt par laser pulsé (PLD), leur stabilité au cours du temps n'était pas suffisante pour mener des études par optique non linéaire. Concernant les molécules d'hélicène, la dégradation potentielle au cours du temps est plus lente permettant ainsi de mesurer des signaux SHG. Cependant les difficultés rencontrées lors de la formation de monocouches moléculaires à l'interface air/eau pure ne nous ont pas permis de les transférer sur substrat solide par Langmuir-Blodgett, seuls les films par PLD seront traités. Nous débuterons ce chapitre par l'analyse des résultats obtenus à partir du montage optique en réflexion. Nous développerons ensuite les résultats obtenus sur le dispositif des franges de Maker. Dans cette dernière partie, nous introduirons dans un premier temps une étude sur un cristal de quartz qui constitue un matériau de référence en optique non linéaire. Dans un second temps, nous présenterons les résultats obtenus sur des films fins d'hélicène.

A. Étude de l'intensité SHG collectée en réflexion sur des films moléculaires sur substrats solides

1. Étude des substrats

Les films moléculaires chiraux étudiés dans ce chapitre ont été réalisés sur deux substrats différents : une lame de Suprasil et une lamelle de microscopie classique en BK7. Il est donc nécessaire de commencer cette section par l'étude de ces substrats nus qui constitueront nos références pour les films moléculaires minces. Nous avons donc mesuré le signal SHG provenant de l'interface air/substrat à partir du montage expérimental de SHG de surface présenté dans les chapitres précédents. Dans cette configuration nous remplaçons l'interface air/liquide par l'échantillon solide, voir Figure V-1.

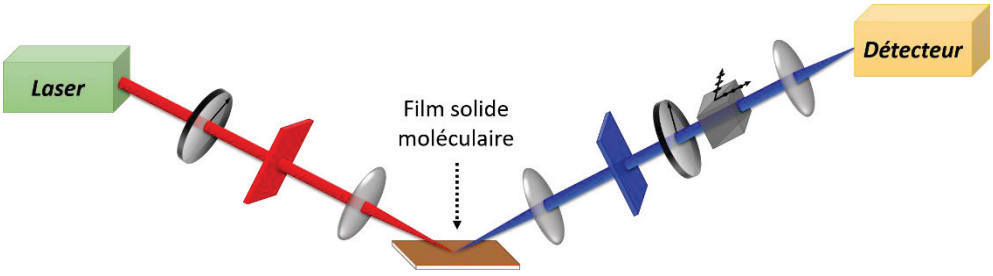


Figure V-1 : Montage expérimental en incidence oblique pour des mesures sur des films solides.

Sur ces substrats nus, nous avons réalisé une mesure de l'intensité harmonique résolue en polarisation. La non-linéarité de ces systèmes étant faible, nous avons fixé la puissance moyenne du faisceau incident à 500 mW. La longueur d'onde du laser étant fixée à 810 nm, la collection du signal SHG se fait à 405 nm.

Prenons pour exemple l'étude du Suprasil. Ce substrat étant transparent sur une large bande spectrale, notamment dans l'UV et le proche infrarouge, cette opération est possible sans risque de dégradation du substrat ni de réabsorption de l'onde harmonique à 405 nm. Les courbes de polarisation *S*,*P* et 45° sont reportées sur la Figure V-2.

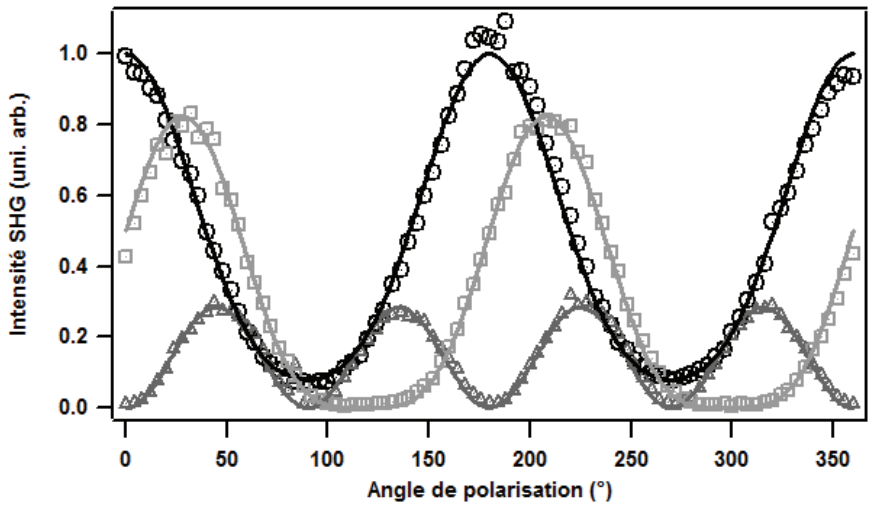


Figure V-2 : Intensités SHG normalisées en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour une polarisation en sortie suivant S (triangles gris foncé), P (cercles noirs) et 45° (carrés gris clair), obtenues à la surface du Suprasil. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements des résultats expérimentaux par l'équation (III-33).

Le Suprasil étant un verre centrosymétrique, le signal harmonique provient donc uniquement de l'interface entre l'air et le verre qui est considérée comme une surface isotrope achirale de type C_{4v}. L'expression théorique de l'intensité SHG est donc identique à celle de l'interface air/liquide, avec seulement trois éléments non nuls et indépendants pour le tenseur de susceptibilité à l'ordre dipolaire électrique (voir chapitre 3).

L'ajustement des données expérimentales permet donc d'extraire les valeurs relatives des trois composantes du tenseur, reportées dans la Table V-1. Il ressort de ces rapports, une domination de l'élément χ_{zzz}^{eee}, comme pour l'interface air/eau. La brisure de symétrie s'opère donc suivant la direction normale à l'échantillon. Jusqu'à présent, nous avons considéré uniquement l'interface supérieure air/Suprasil. Cependant il existe également une interface entre la partie inférieure du Suprasil et le porte-échantillon. Dans ce montage expérimental, la longueur de Rayleigh du faisceau incident est de plusieurs millimètres alors que le substrat mesure 1 mm. Un signal harmonique peut donc être généré sur cette interface. Néanmoins, étant donné l'angle d'incidence important du faisceau fondamental (70° par rapport à la normale au substrat) et la distance par rapport au détecteur, il est possible de négliger cette contribution. En effet, l'onde harmonique générée par la seconde interface est décalée par rapport à la première génération à cause des réfractions et ne parvient donc pas jusqu'au détecteur.

Une étude similaire a été réalisée sur le second type de substrat (verre BK7) faisant apparaître des éléments du tenseur très proches (Table V-1).

	$\chi_{xxz}^{eee}/\chi_{zzz}^{eee}$	$\chi_{zxx}^{eee}/\chi_{zzz}^{eee}$
Suprasil	0.40	0.21
Lamelle BK7	0.41	0.21

Table V-1 : Valeurs des rapports entre différents éléments du tenseur de susceptibilité extraites grâce à l'ajustement des courbes de polarisation pour l'interface air/Suprasil et air/BK7

Ces mesures sur les substrats nus nous ont permis de calibrer nos mesures. Les réponses obtenues sont faibles puisqu'il a fallu augmenter l'intensité du laser confirmant ainsi la nature centrosymétrique de ces échantillons. De plus, la faible intensité collectée nous permettra de négliger cette contribution pour l'étude des films moléculaires.

2. Génération de second harmonique sur des films de binaphthol 1 formés par Langmuir-Blodgett

2.1. Transfert des monocouches de l'interface liquide vers un substrat solide

Les études menées sur les monocouches de molécules **1** à l'interface air/eau ont montré la présence de fortes fluctuations du signal non linéaire liées à la diffusion des molécules à la surface de la sous-phase. Dans le but de supprimer ces variations temporelles, nous avons transféré ces films sur un substrat solide par la méthode de Langmuir-Blodgett. Nous avons utilisé comme substrat une lamelle en verre en BK7 que nous avons préalablement rendue hydrophile. Nous avons pour cela mis le substrat dans une solution composée de pastilles de soude, d'éthanol et d'eau, l'ensemble étant placé quelques minutes dans un bain à ultra-sons chauffé à 40 °C. Le substrat a ensuite été rincé puis positionné dans la sous-phase de la cuve de Langmuir, avant tout dépôt de molécules. Afin de retranscrire au mieux le système moléculaire à la surface de l'eau, nous avons transféré une unique couche moléculaire. Nous avons réalisé trois monocouches à l'interface air/eau formées de molécules **1**(-), **1**(+) et du mélange racémique. Pour reconstituer au mieux l'organisation à l'interface liquide, nous avons choisi une pression de transfert de 20 mN/m. Dans ces conditions, la rigidité du film est suffisante pour pouvoir transférer la monocouche sans risquer de modifier sa structure. Malgré une vitesse de transfert très lente et bien que les conditions expérimentales aient été les mêmes pour les trois films, le transfert du film racémique s'est avéré très difficile contrairement aux films énantiomériques. Cette différence traduit l'instabilité de la monocouche racémique à l'interface liquide.

2.2. Maintien de la chiralité supramoléculaire lors du transfert

Compte tenu de la fragilité des monocouches solides, nous avons baissé la puissance moyenne du faisceau incident jusqu'à 50 mW. À cette puissance, le signal harmonique généré sur le substrat nu est quasiment nul et nous le négligerons donc dans la suite de l'étude. L'intensité mesurée sur le film de Langmuir-Blodgett constitué du mélange racémique ne diffère pas de celle du substrat ce qui confirme les difficultés rencontrées lors du transfert. Les échantillons obtenus avec le mélange racémique sont donc inexploitables.

Nous avons alors sondé la structure des films de Langmuir-Blodgett composés de l'énantiomère **1**(-) et **1**(+) par la méthode SHG résolue en polarisation. Sur la Figure V-3 sont représentées les données expérimentales obtenues sur deux zones différentes d'un film de Langmuir-Blodgett du composé **1**(+). Nous avons ajusté les données à partir des expressions théoriques de l'intensité harmonique données dans le chapitre 3 dans l'approximation dipolaire magnétique. Le choix d'aller au-delà de l'approximation DE a été guidé par les résultats obtenus sur les films de Langmuir à l'interface air/eau et présentés dans le chapitre précédant.

Pour les deux zones sondées, les ajustements sont satisfaisants et montrent que l'agrégation induite par la compression du film à la surface de l'eau est maintenue lors du transfert sur substrat solide. De plus, valeur différente de zéro du signal polarisé en *S* et pour un angle de polarisation incident de 90° prouve que la structure chirale des domaines est elle aussi maintenue.

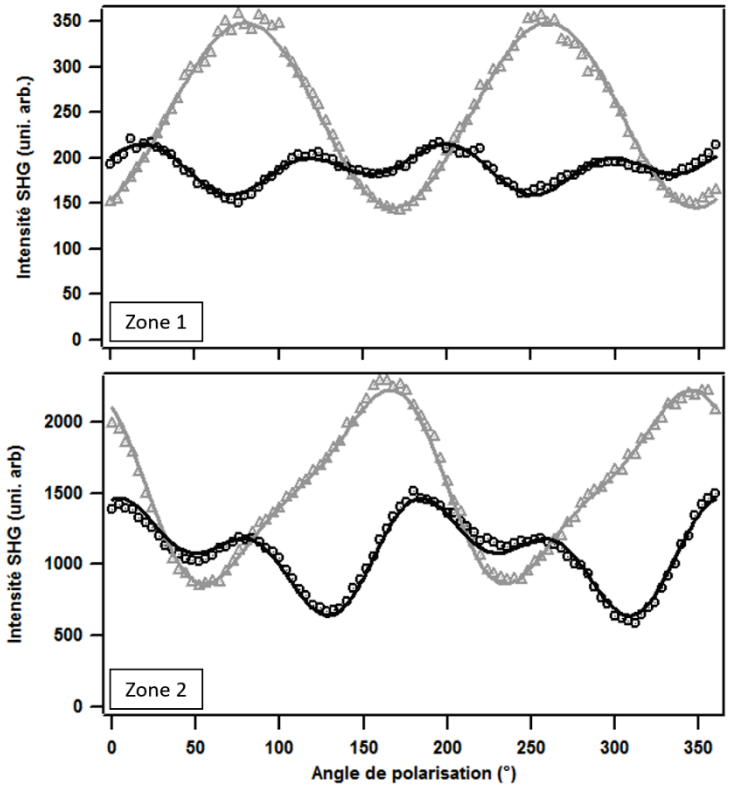


*Figure V-3 : Intensités SHG résolue en polarisation avec une polarisation en sortie suivant S (triangles gris) et P (cercles noirs), obtenues pour la molécule **1**(+) pour deux zones différentes du film. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements des résultats expérimentaux par les équations (III-54).*

Bien que la chiralité supramoléculaire semble avoir été maintenue sur l'ensemble du film, nous observons néanmoins des variations du signal non linéaire en fonction des zones. Une cartographie complète serait intéressante, toutefois cette structure a systématiquement été observée dans les différentes zones analysées. Une nette différence est observée au niveau de l'intensité avec un signal global environ 5 à 6 fois supérieur dans la zone 2 par rapport à la zone 1. Toutefois, nous ne pouvons attribuer cet écart uniquement à une densité moléculaire différente dans les agrégats puisque l'intensité est liée au nombre de molécules et au tenseur de susceptibilité :

$$I_{SHG} \propto N^2 \left|\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}\right|^2 \qquad \text{(V-1)}$$

La condition qui permettrait de relier directement la densité avec l'intensité, de manière quadratique, serait d'avoir une orientation et une organisation des molécules parfaitement identiques. Or cette condition impose des rapports invariants entre les éléments du tenseur d'ordre 2 qui se traduirait par une forme identique du signal SHG résolu en polarisation pour chaque zone. Ceci n'est clairement pas le cas comme le montrent les deux courbes d'intensité SHG polarisées en *S* qui sont quasiment en opposition de phase sur la Figure précédente. Par ailleurs, la courbe *S* enregistrée sur la zone 2 est fortement déformée. Nous pouvons notamment constater la présence d'un épaulement autour de 90°. Ces observations montrent

ainsi que la structure des agrégats varie sur l'ensemble du film transféré. Des résultats similaires ont été obtenus sur les films de **1**(-).

En conclusion, cette étude a mis en évidence la possibilité de transférer sur substrat solide des monocouches de molécules **1**(-) et **1**(+) tout en conservant la chiralité supramoléculaire présente à l'interface liquide. Le contrôle des monocouches reste cependant assez compliqué avec une structuration moléculaire très inhomogène sur l'ensemble du film. Ces inhomogénéités étaient très probablement déjà présentes sur l'interface air/eau et sont certainement dues au caractère faiblement amphiphile de ces molécules. Une cartographie par microscopie non linéaire couplée à une caractérisation de l'épaisseur du dépôt permettrait dans le future d'obtenir plus d'informations. Notre stratégie a consisté à obtenir des films moléculaires mieux contrôlés ; nos recherches se sont orientées vers des films minces solides réalisés par la méthode de PLD, non réalisable pour les binaphthols. Nous changeons donc pour des molécules d'hélicène.

3. SHG de surface de films minces d'hélicène

3.1. Propriétés optiques linéaires des films

Les films d'hélicène ont été déposés par PLD sur des substrats de Suprasil. Les films d'énantiomère (+), (-) ainsi que le mélange racémique ont été obtenus à partir d'une cible composée de poudre comprimée de l'énantiomère approprié ou du mélange racémique en fonction de la propriété chirale souhaitée. L'épaisseur des films étudiés est comprise entre 30 et 500 nm. L'épaisseur a été obtenue par spectroscopie UV-Vis ou par spectroscopie M-Line [1,2]. Pour les films les plus épais, cette technique permet également d'accéder à l'indice optique. Les films minces ainsi que l'ensemble des mesures linaires (indices optiques, absorbance, dichroïsme circulaire) ont été réalisés par l'équipe Matériaux et Nanostructures Photoniques de l'Institut Lumière Matière dans le cadre d'une collaboration. Les mesures de l'indice optique en mode TE et TM sont données dans la Figure V-4.

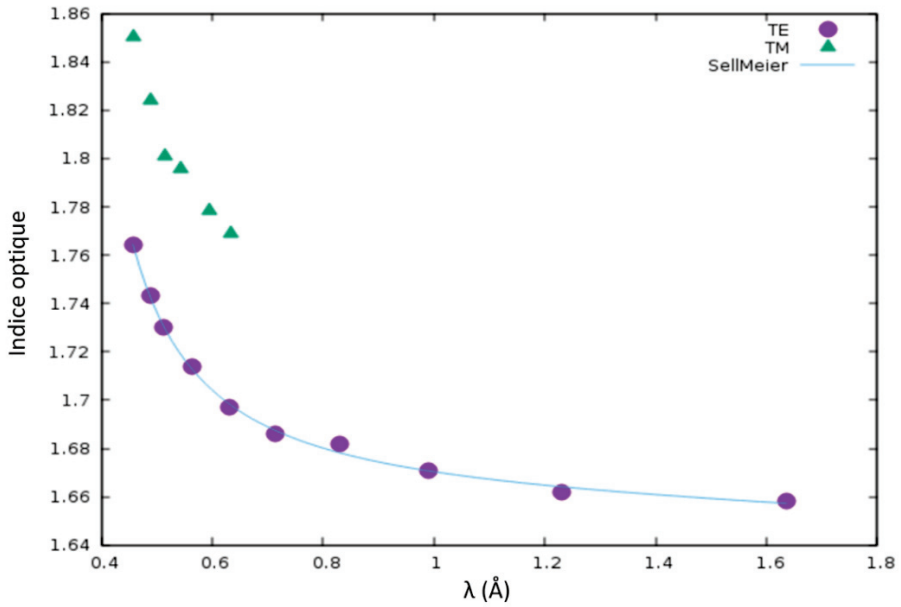


Figure V-4 : Indices optiques d'un film mince pour le mode TE (points violets) et TM (triangles verts) obtenus par mesures M-line. La courbe en trait plein correspond à un ajustement des mesures du mode TE par la loi de Sellmeier.

La courbe de l'indice optique pour le mode TE a été ajustée à partir de la loi de Sellmeier donnée ci-dessous :

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{b_1}{\lambda^2 - c_1}\lambda^2 + \frac{b_2}{\lambda^2 - c_2}\lambda^2 + \frac{b_3}{\lambda^2 - c_3}\lambda^2} \qquad \text{(V-2)}$$

avec λ la longueur d'onde en micromètre, b_i et c_i (i = 1… 3) les coefficients de Sellmeier propre au matériau.

Les valeurs des coefficients obtenues à partir de l'ajustement sont reportées dans la Table V-2.

Coefficients	Valeurs
b_1	1.388820
b_2	0.366234
b_3	-0.284061
c_1	0.002380 µm²
c_2	0.101295 µm²
c_3	-28.822900 µm²

Table V-2 : Valeurs des coefficients b_i et c_i pour un film d'hélicène.

Enfin, des mesures de dichroïsme circulaire ont été réalisées sur les films minces. Ces mesures sur un film d'épaisseur 90 nm sont illustrées sur la Figure ci-dessous. Sur le spectre de

dichroïsme circulaire, nous observons bien le changement de signe entre le film d'hélicène (+) et celui d'hélicène (-). De plus les mesures d'absorbance et de dichroïsme circulaire pour des hélicènes (+), en solution ou en film solide, sont similaires. Ceci a donc permis de vérifier que la chiralité était conservée lors du dépôt par PLD.

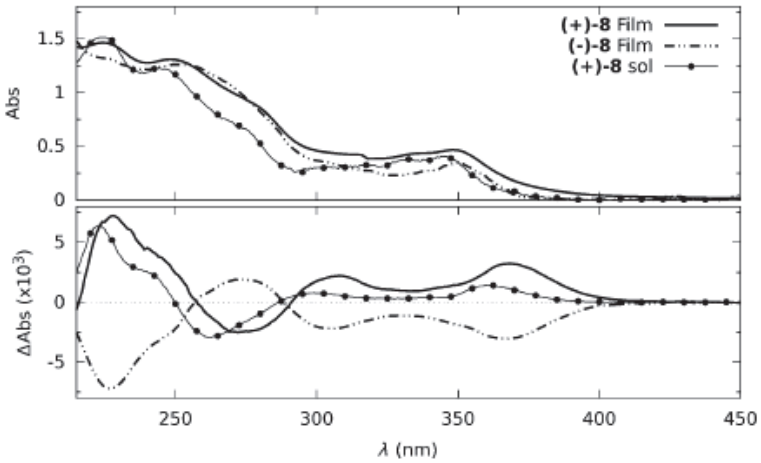


Figure V-5 : Spectre UV/Visible (figure du haut) et spectre CD (figure du bas) pour les molécules d'hélicène dispersées en solution (acétonitrile) et dans un film de 90 nm d'épaisseur [3].

3.2. Compétition entre chiralité et structuration

Nous avons réalisé une étude du signal SHG résolu en polarisation de ces films à partir du montage expérimental SHG de surface. Dans cette section, nous focaliserons la discussion sur des films d'épaisseur de 250 nm. Afin d'éviter toute dégradation des films, la puissance moyenne du laser est limitée à 50 mW et le faisceau n'est que légèrement focalisé sur l'échantillon. L'ensemble des résultats expérimentaux est reporté sur la Figure V-6.

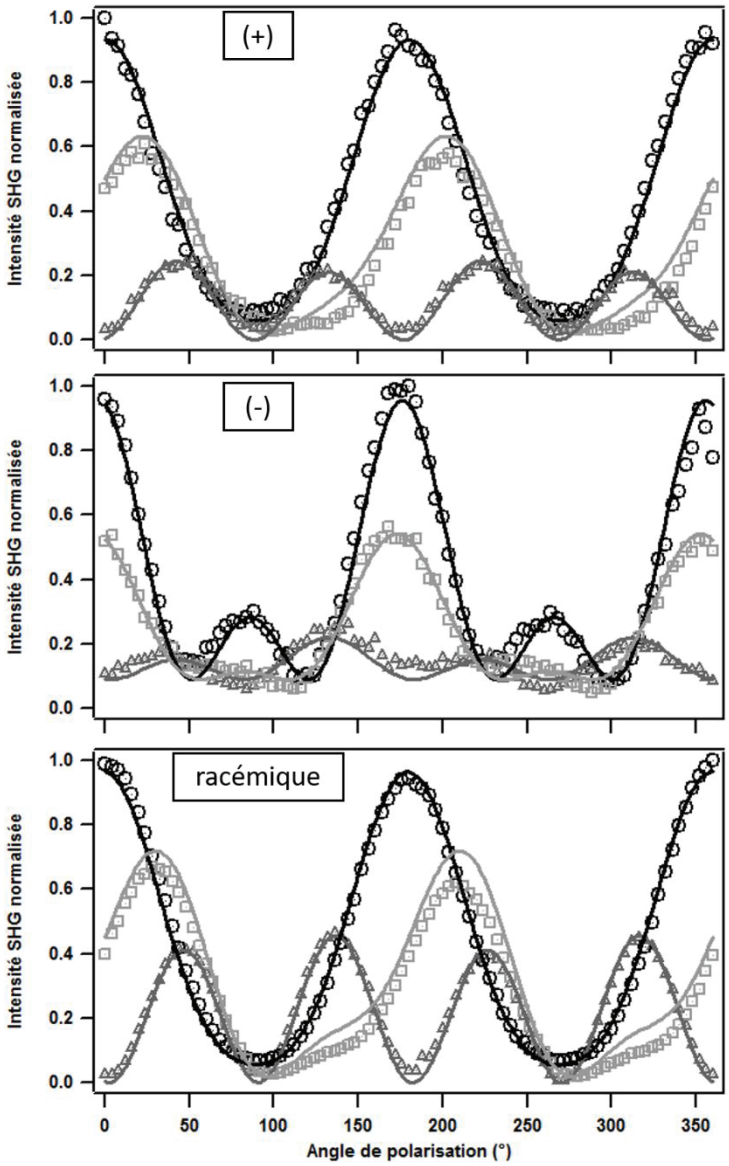


Figure V-6 : Intensités SHG normalisées en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour une polarisation en sortie suivant S (triangles gris foncé), P (cercles noirs) et 45° (carrés gris clair), obtenues pour l'énantiomère (+), l'énantiomère (-) et le mélange racémique. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements des résultats expérimentaux par l'équation (III-40).

Afin d'analyser les données expérimentales, nous nous appuyons sur l'expression théorique démontrée au chapitre 3 (III-40) de l'intensité SHG dans l'approximation DE en fonction de l'angle de polarisation incident. L'ajustement des courbes de polarisation permet ainsi d'extraire les quatre éléments non nuls et indépendants du tenseur de susceptibilité : χ_{xxz}^{eee}, χ_{zxx}^{eee}, χ_{zzz}^{eee} et χ_{xyz}^{eee}. Nous rappelons que les trois premiers sont associés à une surface isotrope achirale tandis que l'élément χ_{xyz}^{eee} correspond à un élément chiral. Les mesures SHG ont été réalisées hors résonnances puisque les transitions électroniques sont présentes pour des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde harmonique de 405 nm (Figure V-5). Pour cette raison, les éléments du tenseur de susceptibilité seront considérés réels dans cette procédure d'extraction. Les valeurs relatives des éléments du tenseur de susceptibilité sont

reportées dans la Table V-3. Ces valeurs permettent d'obtenir des informations structurales des films solides.

	$\chi^{eee}_{xxz}/\chi^{eee}_{zzz}$	$\chi^{eee}_{zxx}/\chi^{eee}_{zzz}$	$\chi^{eee}_{xyz}/\chi^{eee}_{zzz}$
(+)	0.54	0.25	0.02
(-)	0.38	-0.35	-0.03
racémique	0.62	0.2	-0.02

Table V-3 : Valeur de rapports entre différents éléments du tenseur de susceptibilité extrait grâce à l'ajustement des courbes de polarisation.

Cette étude fait ressortir que l'élément χ^{eee}_{zzz} domine pour les trois films moléculaires. Cette domination traduit le fait que la non-linéarité du système est principalement perpendiculaire à l'interface air/film. En effet, le film étant isotrope et si nous négligeons la chiralité dans une première approximation, la brisure de centrosymétrie, à l'origine de la génération de second harmonique, se produit le long de la normale à la surface, direction suivant laquelle le système passe de l'air au film moléculaire en passant par une interface.

Les valeurs des deux autres éléments achiraux, χ^{eee}_{xxz} et χ^{eee}_{zxx}, contenant des contributions dans le plan de l'interface, sont plus faibles et, il est à noter, ont des valeurs différentes. Cette brisure de la symétrie de Kleinman peut avoir plusieurs origines. La première correspondrait à des contributions de volume dans la réponse (terme de gradient) [4]. Cette différence peut également être directement liée à la structure tridimensionnelle de la molécule d'hélicène. En effet, pour de telles molécules, le nombre d'éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire ne se réduit pas à un ou deux éléments, contrairement aux molécules linéaires comme le DiA [5]. Par conséquent, le passage de l'hyperpolarisabilité moléculaire, composante microscopique, à la susceptibilité macroscopique $\chi^{(2)}$ n'est pas simple. Néanmoins, nous constatons que l'amplitude du rapport $\chi^{eee}_{zxx}/\chi^{eee}_{zzz}$ est plus importante pour le film d'énantiomère (-) que pour l'énantiomère (+) et le mélange racémique. Il en ressort une plus forte nonlinéarité dans le plan pour le film d'hélicène (-). Ce ratio diffère par ailleurs par son signe. Cette caractéristique met en avant une organisation moléculaire radicalement différente dans le film d'énantiomère (-) par rapport aux deux autres films. Pour cet énantiomère, la courbe de polarisation *S* est d'ailleurs fortement perturbée par cette organisation alors que les deux autres courbes *P* et 45 sont beaucoup plus régulières avec des formes assez similaires à celles observées pour les autres films.

Au-delà de cette organisation moléculaire, les courbes de polarisation *S* de chaque énantiomère présentent une alternance différente entre deux lobes successifs par opposition au cas d'une surface parfaitement isotrope achirale pour lequel la courbe présente quatre lobes d'intensité identique. Pour l'énantiomère (+), le premier et le troisième lobe sont plus intenses que le second et le quatrième. La situation inverse est observée pour l'énantiomère (-). Cet effet est directement lié à la présence de l'élément chiral χ^{eee}_{xyz} dans l'expression de l'intensité SHG

polarisé suivant *S* (III-40) dans le chapitre 3. Comme attendu, il y a un changement de signe pour cet élément entre les deux énantiomères (Table V-3). Cette différence est donc la signature du dichroïsme linéaire dans l'intensité SHG, activité d'optique non linéaire présente uniquement pour des systèmes chiraux [6,7]. Il est cependant plus surprenant d'observer une contribution non nulle de l'élément chiral χ_{xyz}^{eee} pour le film racémique. Ceci indique donc une structure plus complexe qu'une simple distribution aléatoire des deux énantiomères à l'échelle moléculaire. Cela démontre par ailleurs la haute sensibilité de la technique SHG. En effet, cette chiralité n'était pas visible dans les spectres CD. Une explication possible de ce signal est la présence sous le spot laser de domaines avec une chiralité spécifique et donc, pour la surface sondée, un excès local en énantiomère (-).

Nous avions indiqué dans le chapitre 2 que l'ajustement de la courbe d'intensité avec un état de polarisation en sortie de 45° permettait généralement de résoudre l'indétermination du signe entre les éléments du tenseur de susceptibilité. Cependant, dans le cadre de cette étude, il a été nécessaire d'introduire une phase entre le champ harmonique polarisé suivant *P* et celui polarisé suivant *S* afin d'ajuster correctement cette courbe. L'introduction de ce paramètre traduit une perte de la polarisation linéaire et donc une polarisation elliptique du signal harmonique provenant des films solides d'hélicène. Cette ellipticité n'avait pas été observée pour le substrat nu (Figure V-2) ni lors des différentes études portant sur des monocouches chirales formées à l'interface air/liquide [8,9]. Il est possible que ce phénomène provienne de la proximité de la résonance électronique dans le spectre UV-Vis pour la longueur d'onde harmonique de 405 nm (Figure V-5). Dans ces conditions, l'approximation initiale selon laquelle les éléments du tenseur de susceptibilité sont purement réels ne peut être strictement maintenue. Cette ellipticité peut également être expliquée par de la biréfringence linéaire comme le suggèrent les mesures d'indices optiques des films (Figure V-4).

Dans le but de pouvoir relier notre analyse de la chiralité à la structuration locale observée dans les courbes de polarisation, nous avons réalisé de la microscopie optique. De l'imagerie en lumière blanche a été réalisée. Ces images ont été réalisées par S. Guy de l'équipe Matériaux et Nanostructures Photoniques (Figure V-7), sur des films étudiés dans la Figure V-6 juste après les mesures d'optique non linéaire. Ces films n'ont donc pas eu le temps de se dégrader entre ces deux caractérisations. Ces mesures de microscopie, qui restent néanmoins très peu résolues, ont permis de mettre en évidence de fortes inhomogénéités dans les films. Nous pouvons observer sur les images de larges domaines de l'ordre d'une dizaine de microns. Cependant, l'aspect des trois films est très différent. Le film composé d'hélicène (+) semble beaucoup moins sensible à la cristallisation par opposition au film composé du mélange racémique. En effet, la cristallisation s'est répandue sur l'ensemble du film racémique laissant supposer qu'il est hautement métastable. De nombreux domaines sont également visibles pour le film composé d'hélicène (-).

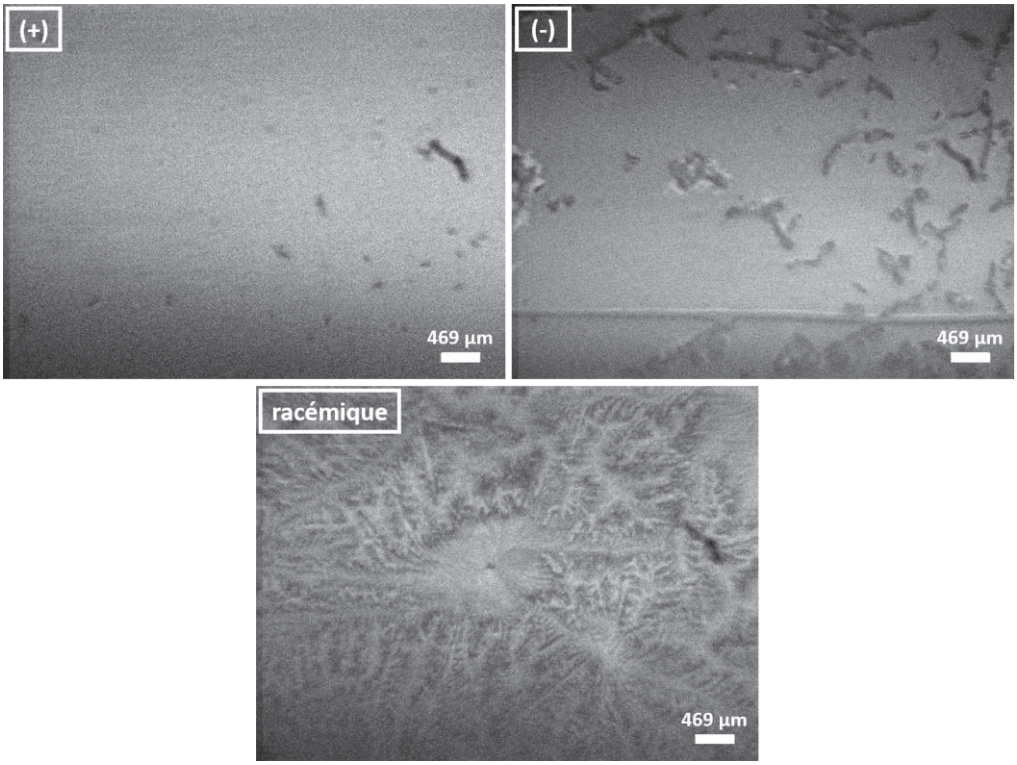


Figure V-7 : Microscopie de films d'hélicène (+), (-) et racémique.

Cependant les mesures actuelles ne permettent pas de déterminer la nature exacte de ces domaines, des mesures de microscopie non linéaire permettraient certainement d'obtenir de nouvelles informations. Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de l'intensité SHG en fonction de l'épaisseur du film.

3.3. Réponse SHG en fonction de l'épaisseur du film

L'étude précédente a notamment mis en avant une plus grande stabilité dans le temps du film mince formé à partir de l'énantiomère (+). Nous avons donc concentré nos recherches sur cet énantiomère et avons réalisé une étude de l'influence de l'épaisseur du film moléculaire. Pour ce faire, nous disposions de films d'épaisseur comprise entre 30 nm et 250 nm, tous formés par la technique de PLD et dont le dichroïsme circulaire avait été mesuré préalablement afin de vérifier que l'activité optique était préservée pour l'ensemble des échantillons. Des mesures SHG résolues en polarisation ont ainsi été réalisées sur l'ensemble de ces films. Les courbes d'intensité SHG en polarisation *P* et *S* obtenues sur des films d'épaisseur 60 nm et 180 nm sont reportées sur la Figure V-8. Comme nous pouvons le constater, les mesures confirment la présence d'une chiralité dans l'approximation DE. En effet, le signal polarisé en *S* décrit quatre lobes avec une alternance entre un pic d'intensité élevée avec un pic moins intense, pour toutes les épaisseurs. Les courbes ont pu être parfaitement ajustées en utilisant le modèle décrit précédemment.

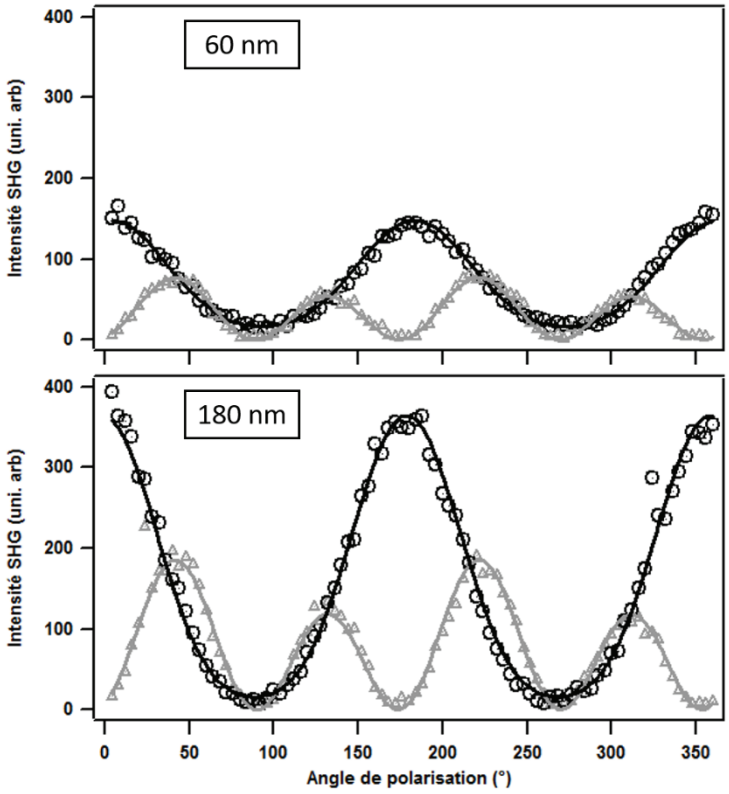


Figure V-8 : Intensités SHG en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour une pour une polarisation en sortie suivant S (triangles gris) et P (cercles noirs) obtenues pour des films d'hélicène (+) d'épaisseur 60 nm et 180 nm. Les courbes en trait plein correspondent à l'ajustement des données expérimentales par l'expression (III-40).

Pour aller plus loin dans notre analyse, nous nous sommes concentrés sur les configurations en polarisation que nous avons sélectionnées dans le chapitre précédent : *p-P*, *s-P*, *45°-S* et *135°-S*. Pour chacune de ces configurations, différents éléments du tenseur sont sondés. Le détail est donné dans la Table V-4.

	Éléments sondés
p-P	$\chi_{xxz}^{eee}, \chi_{zxx}^{eee}, \chi_{zzz}^{eee}$
s-P	χ_{zxx}^{eee}
45°-S	$\chi_{xxz}^{eee}, \chi_{xyz}^{eee}$
135°-S	$\chi_{xxz}^{eee}, -\chi_{xyz}^{eee}$

Table V-4 : Table des éléments du tenseur de susceptibilité (dans l'approximation DE) sondés suivant le choix de l'état de polarisation de l'onde incidente ainsi que l'onde harmonique.

L'ensemble des intensités relevées en fonction de l'épaisseur du film d'hélicène (+), pour les différents états de polarisation, est représenté dans la Figure V-9. Les valeurs ont été normalisées par l'intensité du substrat nu en polarisation p-P. De manière générale, l'intensité SHG augmente progressivement avec l'épaisseur du film, à l'exception d'un point pour le film de 100 nm sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

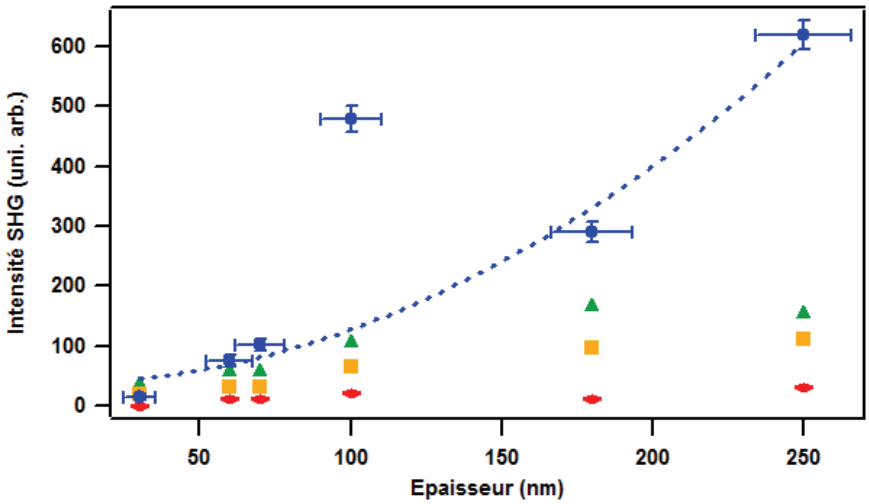


Figure V-9 : Intensité SHG en fonction de l'épaisseur de film d'hélicène (+) pour différentes configurations de polarisation : p-P (points bleus), s-P (losanges rouges), 45°-S (triangles verts) et 135°-S (carrés jaunes). La courbe en pointillé correspond à un ajustement par une puissance carrée des données expérimentales obtenues en p-P.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la contribution dominante dans la réponse à savoir l'intensité p-P (Figure V-9). L'intensité semble augmenter de manière quadratique avec l'épaisseur du film pour des épaisseurs allant de 30 nm à 250 nm. L'ajustement par une fonction puissance de 2 des données expérimentales confirme cette tendance. De plus cette évolution a été mise en avant dans le passé pour des films solides composés de dérivés d'helicènebisquinone [10]. Ces résultats laissent supposer que ces films sont non centrosymétriques et par conséquent qu'une génération en volume du signal SHG pourrait se produire.

Notons que l'ajustement a été réalisé en excluant la valeur enregistrée pour le film de 100 nm. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer cette forte divergence de ce point. De manière générale, les incertitudes de mesure sont nombreuses. Elles peuvent notamment venir de fluctuations de l'intensité du faisceau incident. Ce paramètre est d'autant plus important que l'intensité SHG dépend quadratiquement de l'intensité incidente. De plus, les films formés par PLD sont relativement fins, la mesure de l'épaisseur s'avère donc complexe et cette incertitude est d'autant plus grande que l'épaisseur est faible. Pour un film de 100 nm, il paraît peu probable que cette imprécision sur l'épaisseur explique un tel écart. Au-delà des incertitudes de mesures, nous pouvons envisager une structure différente par rapport aux autres films ayant pour origine une dégradation ou une cristallisation. Cependant, aucune déformation des courbes résolues en polarisation n'a été observée pour ce film. D'autres mesures sur un film de tel épaisseur permettraient de s'assurer de la réalité ou non d'un tel point.

D'après nos mesures, la contribution dominante de la réponse SHG est donc la composante *p-P* soit une contribution perpendiculaire au plan de l'interface. Cette hypothèse est renforcée par des mesures de diffusion de rayons X aux grands angles réalisés par A. Bensalah-Ledoux et S. Guy qui ont permis de montrer, pour des films épais, la formation d'édifices orientés perpendiculairement à la surface dans les films moléculaires formés par PLD.

Même si l'intensité p-P est la contribution dominante, nous nous sommes également intéressés à la variation avec l'épaisseur de l'intensité SHG les configurations s-P et 45-S. Les rapports d'intensité s-P/p-P et 45-S/p-P sont représentés sur la Figure V-10 en fonction de l'épaisseur du film. Ces rapports sont identiques, aux incertitudes près, et par conséquent l'organisation moléculaire des films fins d'hélicène (+) est similaire, quelle que soit l'épaisseur du film. La technique SHG permet ainsi de montrer que la présence de ces édifices perpendiculaires à l'interface même pour des épaisseurs de l'ordre de 30 nm, ce qui n'est pas vérifiable par la technique de diffusion X.

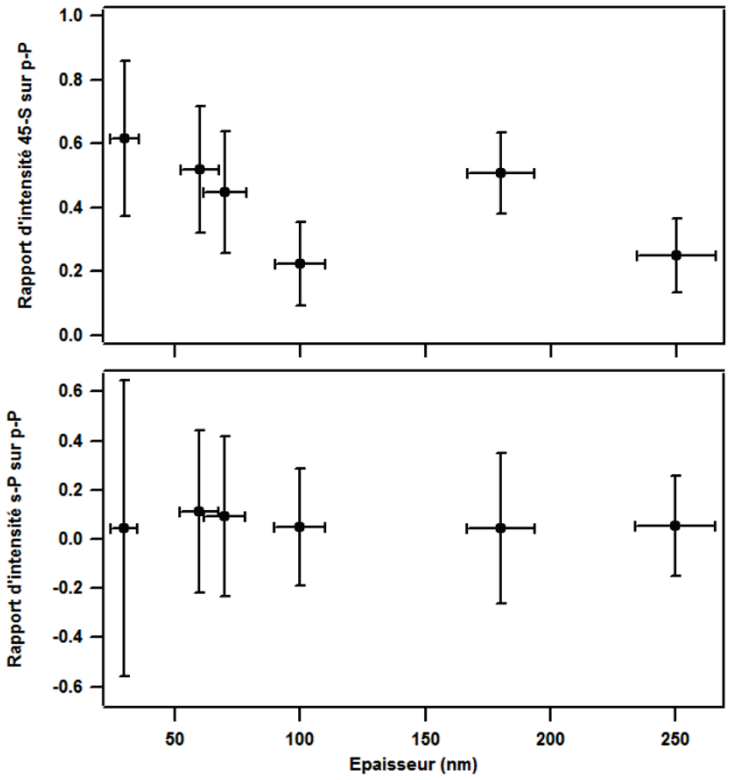


Figure V-10 : Rapport d'intensité 45°-S/p-P (en haut) et s-P/p-P (en bas) en fonction de l'épaisseur du film d'hélicène (+).

La propriété de chiralité est également très similaire, quelle que soit l'épaisseur du film. Ceci est mis en évidence sur la Figure V-11 dans laquelle le rapport d'intensité entre la configuration 45°-*S* et 135°-*S* est représentée en fonction de l'épaisseur du film d'hélicène (+). Nous remarquons que ce rapport reste constant autour d'une valeur de 1.45 quelle que soit l'épaisseur du film moléculaire. À travers ce rapport, nous sondons directement l'élément chiral χ_{xyz}^{eee} ce qui signifie que la propriété de chiralité n'augmente pas avec l'épaisseur. Par conséquent, nous pouvons dire que la chiralité du film réalisé par PLD provient de la symétrie intrinsèque de la molécule chirale d'hélicène et non pas d'une organisation supramoléculaire chirale. Au-delà de cette invariance, nous accédons à la signature de la chiralité puisque la mesure sur l'énantiomère (-) donnerait un rapport inférieur à 1 compte tenu de l'alternance opposée entre les deux lobes successifs dans la courbe d'intensité en *S*.

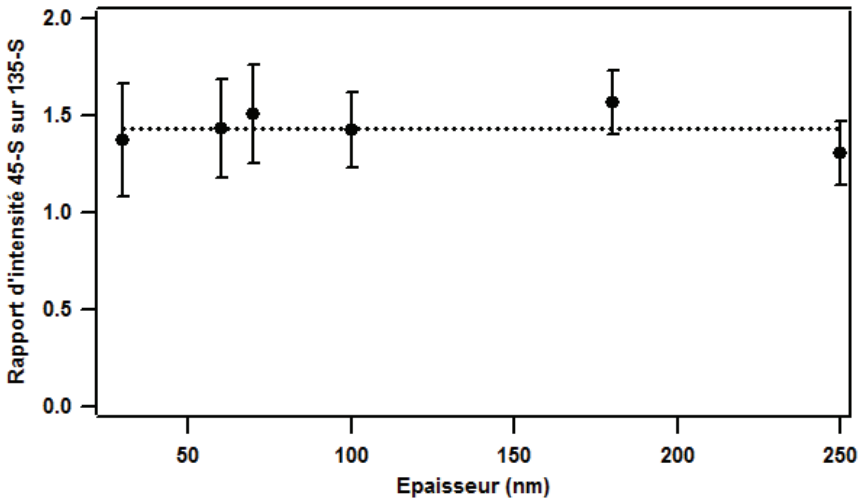


Figure V-11 : Rapport d'intensité entre la configuration de polarisation en entrée de 45° et 135° pour une polarisation S en sortie. La droite en pointillé correspond à un ajustement linéaire.

L'étude de ces films à partir du montage SHG de surface donne ainsi accès à des valeurs relatives des éléments du tenseur de susceptibilité. Pour obtenir une valeur absolue de ces éléments, il est nécessaire d'avoir un matériau de référence. Le cristal de quartz pourrait constituer notre milieu de référence avec des valeurs connues pour les composantes du tenseur d'ordre 2 [11]. Cependant, l'expérience SHG de surface permettant la détermination absolue des éléments de tenseur est délicate à mettre en œuvre (expérience interférométrique). Nous avons choisi d'utiliser une technique plus communément utilisée dans la littérature, à savoir la méthode des franges de Maker ou SHG en transmission (Chapitre III:D. 2). La section suivante décrit les résultats obtenus avec ce montage expérimental qui a été développé au cours de cette thèse.

B. Mesure des franges de Maker

Dans cette section nous allons utiliser une autre nomenclature pour les directions de polarisation. Nous parlerons en effet de polarisation H pour décrire une oscillation du champ dans un plan parallèle à la table optique et V pour une oscillation perpendiculaire à ce plan. Ces deux configurations correspondent respectivement à la notation *p* et *s* utilisées précédemment.

La première étape de cette étude a été de calibrer l'expérience à partir d'un système de référence. Pour cela, nous avons utilisé un cristal de quartz qui constitue un système particulièrement bien documenté dans la littérature. Nous développerons ensuite l'étude du Suprasil (substrat pur) avant d'analyser les résultats obtenus pour des films d'hélicènes formés par la méthode de PLD sur ce substrat.

1. Franges de Maker pour cristal de quartz

1.1. Propriétés et structures du cristal de quartz

La première mise en évidence du doublage de fréquence a été observée sur un quartz-α SiO_2 [12]. Ce cristal est devenu par la suite un des matériaux de référence notamment en optique non linéaire [13] et est souvent utilisé pour déterminer les valeurs absolues des éléments du tenseur de susceptibilité. Cependant, nous pouvons tout de même noter que ces valeurs sont très variables dans la littérature [14,15]. Ce cristal fait partie des matériaux dits non linéaires comme le niobate de lithium ($LiNbO_3$), le titanyl phosphate de potassium ($KTiOPO_4$) ou le KTP... Ces milieux se caractérisent par une forte susceptibilité non linéaire d_{ij}[16], composante du tenseur de susceptibilité proportionnelle aux éléments de ce dernier, avec $d_{ij} = \frac{1}{2}\chi^{(2)}_{ijk}$. Le quartz ne possède pas la plus forte susceptibilité $d_{11}^{quartz} = 0.335\ pm/V$ à 1064 nm, alors que le KTP a une la valeur supérieure à 1.4 pm/V (en dehors des éléments nuls). Cependant, le quartz possède un seuil de dommage optique supérieur à de nombreux milieux non linéaires. Il s'élève à 1.2 GW/cm² tandis que le KTP se détériore au-delà de 0.7 GW/cm² [11,17]. Nous avons donc choisi le quartz comme système de référence.

1.2. Mesure d'anisotropie non linéaire

Le quartz utilisé est de type SiO_2, il appartient à la classe de symétrie 32 [18]. Il s'agit d'un milieu biréfringent uniaxe possédant donc deux indices optiques, nommés indice ordinaire et extraordinaire, indices qui se confondent au niveau de l'axe optique. L'axe suivant lequel le cristal est taillé a une grande importance. En effet, si le quartz est coupé perpendiculairement à son axe optique (nommé quartz z-cut), il ne présente aucune biréfringence lorsque l'incidence du faisceau est perpendiculaire à sa surface et donc suivant l'axe optique. Cette propriété n'est pas maintenue par toutes autres coupes du cristal (notamment la coupe nommée y-cut).

La première étape de ce travail a été de caractériser l'anisotropie non linéaire du matériau. Pour cela, le principe de l'expérience consiste à faire tourner la maille du cristal autour du vecteur d'onde du faisceau incident (d'un angle ϕ) et de collecter l'intensité SHG transmise (Figure V-12). Pour cette expérience, il n'est pas nécessaire de focaliser le faisceau laser car l'intensité SHG collectée est très importante.

[16] Notation contractée des éléments du tenseur de susceptibilité [16]

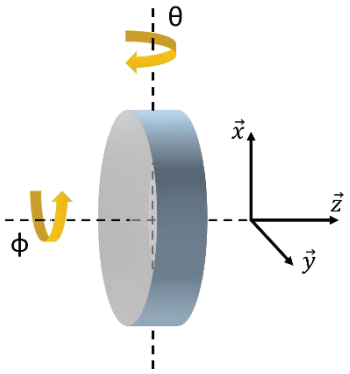


Figure V-12 : Schéma des angles d'incidence θ et de rotation ϕ dans le montage en transmission.

Le faisceau laser arrive sur le quartz avec une incidence normale selon z (θ = 0°) et est polarisé rectilignement, tandis que l'onde harmonique est collectée suivant deux états de polarisation : H et V. Les mesures ont été réalisées sur un quartz z-cut et sur un y-cut (Figure V-13).

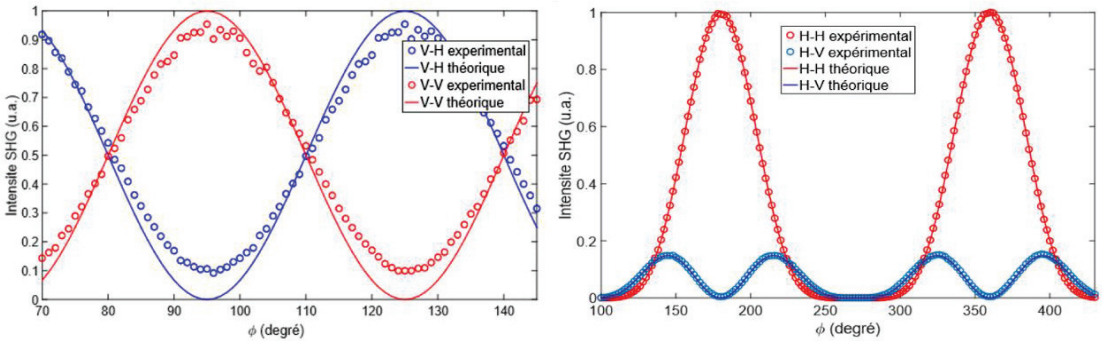


Figure V-13 : Anisotropie d'une lame de quartz z-cut (à gauche) et y-cut (à droite), d'épaisseur 500 µm.

Nous pouvons observer une modulation de l'intensité SHG pour les deux coupes traduisant ainsi la présence d'une anisotropie non linéaire que le quartz soit biréfringent ou non en optique linéaire. La période pour le quartz z-cut est de $\frac{\pi}{3}$ contre π pour la coupe y-cut. Il en ressort une invariance du tenseur de susceptibilité d'ordre 2 pour rotation respectivement de $\frac{\pi}{3}$ et π.

Un ajustement des données expérimentales a été réalisé à partir du modèle théorique développé dans le chapitre « Modélisation de la réponse SHG ». Il confirme bien cette anisotropie. Toutefois, le modèle ne permet pas d'expliquer la présence d'une intensité non nulle sur les minimums d'intensité pour les mesures sur le quartz z-cut.

Cette étude est essentielle pour déterminer les axes propres du quartz. De plus, elle nous permet de régler de manière très fine la position des polariseurs utilisés pour contrôler l'état de polarisation du faisceau fondamental et harmonique. En effet, une déviation inférieure au dixième de degré entraine une dissymétrie du signal d'anisotropie que ne peut expliquer la théorie. L'obtention d'une courbe symétrie permet alors de définir très finement l'axe des lames demi-onde.

1.3. Franges de Maker sur un quartz z-cut

Comme nous l'avons montré ci-dessus, le cristal de quartz présente une anisotropie non linéaire. Les mesures préalablement réalisées permettent ainsi de fixer l'orientation de la maille du cristal suivant une position bien définie ϕ. Dans cette section nous utilisons le montage expérimental en transmission présenté dans le chapitre « Introduction à l'optique non linéaire » afin d'étudier un quartz z-cut de 0.5 mm et de 5 mm. Le montage optique est légèrement modifié puisque nous retirons les lentilles utilisées pour focaliser le faisceau sur l'échantillon et pour collecter le signal harmonique ainsi que la lame compensatrice. Le cristal de quartz étant un milieu non linéaire, le signal harmonique généré est suffisamment intense pour ne pas avoir besoin d'augmenter la fluence laser. L'alignement des lentilles étant extrêmement délicat, leur retrait permet ainsi de minimiser les biais expérimentaux. Rappelons que le principe expérimental consiste à faire varier l'angle d'incidence θ du faisceau fondamental sur l'échantillon (Figure V-12) et de collecter par transmission l'onde générée à travers ce milieu.

Nous avons tout d'abord mené une étude sur un quartz z-cut de 0.5 mm en mesurant l'intensité SHG obtenue pour différentes configurations de polarisation des faisceaux fondamental et harmonique. Dans un premier temps, nous avons sélectionné l'état de polarisation en h-H. L'intensité obtenue en fonction de l'angle d'incidence est tracée sur la Figure V-14. L'intensité oscille et décrit une forme symétrique par rapport à l'angle d'incidence normale (θ=0°). La période de ces oscillations est fortement liée à l'épaisseur du milieu non linéaire comme nous pouvons le voir à travers l'expression de l'intensité SHG définie dans le chapitre 3 :

$$I_{SHG} \propto \left|\vec{\vec{\chi}}^{(2)}\right|^2 \frac{\sin^2\left[(\phi_m^{\Omega} - 2\phi_m^{\omega})\, L/2\right]}{(\phi_m^{\Omega} - 2\phi_m^{\omega})^2} |I_1^{\omega}|^2 \qquad \text{(V-3)}$$

avec L l'épaisseur du milieu non linéaire, I_1^{ω} l'intensité du faisceau incident, ϕ_m^{ω} et ϕ_m^{Ω} les termes de phase respectivement à la fréquence fondamentale et harmonique.

Nous avons réalisé un ajustement des données expérimentales à partir de cette expression (Figure V-14). Cet ajustement reproduit relativement bien la forme générale des franges de Maker. Cette analyse donne notamment accès à l'indice optique du milieu avec un nombre important de chiffres significatifs. Cependant, les valeurs ne sont pas exploitables dans notre cas, puisque notre modèle n'est pas en parfait accord avec les données expérimentales. En effet, bien que notre modèle traduise relativement bien la périodicité du signal, nous constatons que les minimums sont mal retranscrits. Alors que notre modèle met en avant une intensité nulle pour des angles d'incidence de $\pm$10°, $\pm$26° et $\pm$36°, nous observons la présence d'un signal harmonique bien supérieur au niveau de bruit. Nous reviendrons ultérieurement sur point. Notons cependant que l'ajustement est réalisé pour une longueur d'onde fixe tandis qu'expérimentalement ce paramètre est laissé libre permettant d'enregistrer l'intensité maximale sur une largeur spectrale de 20 nm (Chapitre II:C. 1).

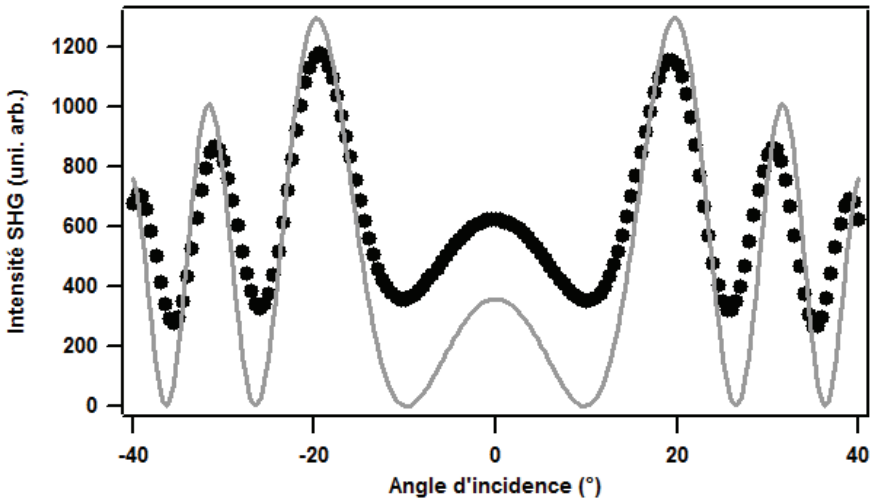


Figure V-14 : Mesure des franges de Maker sur un quartz z-cut de 0.5 mm, pour une configuration de polarisation h-H. Les points noirs correspondent aux valeurs expérimentales et la courbe grise un ajustement.

1.4. Chiralité du quartz

Dans la plupart des études menées sur le cristal de quartz, un seul élément du tenseur de susceptibilité est considéré non nul et indépendant, à savoir le terme $d_{11} = \chi_{xxx}^{eee}$. Néanmoins, ce matériau ayant une symétrie de classe 32 (D_{3d}), un second élément est présent (dans l'approximation dipolaire électrique). Il s'agit de l'élément χ_{xyz}^{eee}. Cet élément a une valeur est très inférieure (de deux ordres de grandeur) par rapport à celle du premier cité ce qui explique qu'il soit généralement négligé dans la littérature. Néanmoins, cet élément s'avère être intéressant puisqu'il traduit le caractère chiral du cristal. C'est pourquoi nous avons tenté d'observer la contribution de cet élément en fixant notamment la configuration de polarisation à 45-H.

Afin de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables à l'obtention du signal chiral, nous avons mené une étude au préalable en considérant différentes configurations de polarisation ainsi que différentes orientations de la maille.

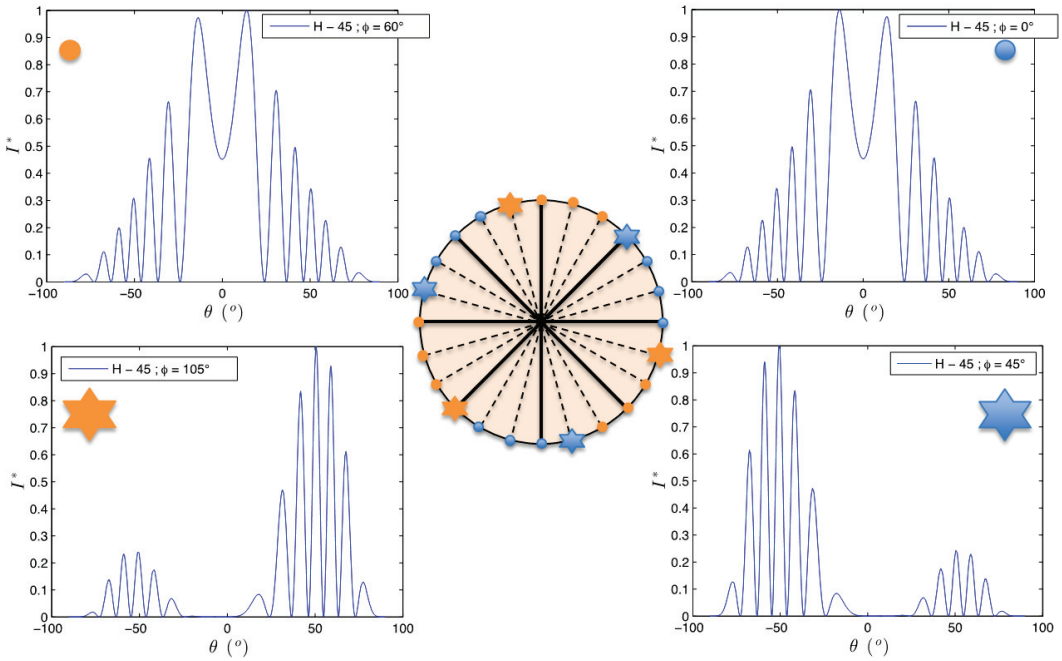


Figure V-15 : Modélisation des différents signaux traduisant la symétrie chirale d'un cristal de quartz de 5 mm

Nous avons simulé l'expérience des franges de Maker pour différents angles ϕ de la maille cristalline (représenté par le cercle central de la Figure V-15) en polarisation h-45. Il apparaît pour les angles ϕ identifiés par une étoile que la chiralité a une signature très forte sur le motif des franges. Nous avons résumé dans la Figure V-15 le signal SHG attendu pour différentes orientations du quartz. Nous pouvons observer la signature de la chiralité pour les positions repérées par un point avec une dissymétrie dans le signal, cependant la différence est très faible et donc difficile à sonder. Pour les quelques positions repérées par une étoile, l'élément chiral est exacerbé ce qui se traduit par une dissymétrie plus importante. L'utilisation de deux couleurs correspond aux deux énantiomères du cristal de quartz. Nous pouvons remarquer que ces angles particuliers correspondent au croisement des courbes d'anisotropie (Figure V-13). À ce moment-là, la contribution du terme χ_{xyz}^{eee} devient du même ordre de grandeur que celui en χ_{xxx}^{eee} permettant de mettre en évidence la chiralité plus facilement.

Pour parvenir à sonder le caractère chiral du quartz, cette étude préliminaire nous a donc permis de choisir les conditions expérimentales suivant lesquelles nous serions le plus sensible à l'élément χ_{xyz}^{eee}. Ainsi, nous avons orienté un quartz z-cut suivant ϕ = 105° et fixé l'état de polarisation en h-45. Les résultats expérimentaux obtenus sur un quartz de 0.5 mm sont affichés dans la Figure V-16. Nous retrouvons les oscillations caractéristiques du processus de doublage de fréquence en volume. De plus, nous pouvons observer une dissymétrie dans le signal. Comme nous l'avons vu précédemment, ce signal correspond à la signature de la chiralité.

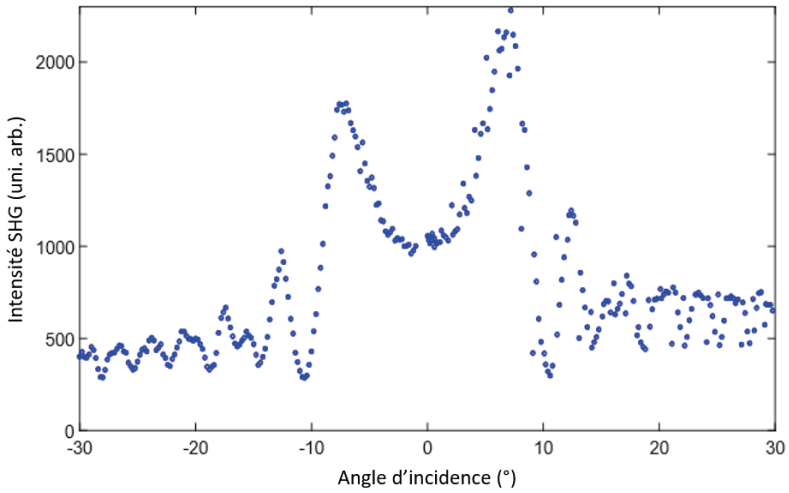


Figure V-16 : Mesure des franges de Maker sur un quartz z-cut de 5 mm, pour une configuration de polarisation h-45.

Bien que la valeur de l'élément traduisant le caractère chiral du quartz soit très faible, nous avons montré qu'en réalisant un choix judicieux de l'état de polarisation et de l'orientation du cristal, il est possible d'accéder à sa signature chirale. Cependant, ici encore nous remarquons un écart entre l'expérience et la théorie : la chiralité est beaucoup moins marquée qu'attendu. Cela peut s'expliquer notamment par la très grande sensibilité en orientation ϕ et en polarisation : en changeant la maille cristalline de 1° seulement, les franges deviennent beaucoup moins dissymétriques. L'alignement imparfait de l'ensemble du montage optique peut également entrer en jeu. De plus, notre modèle ne tient pas compte de la biréfringence, or pour une incidence différente de la normale, il est nécessaire de considérer cette propriété optique même pour un quartz z-cut.

1.5. Modulation en longueur d'onde du faisceau harmonique

Nous revenons à présent sur les différences observées entre la modélisation et les valeurs expérimentales obtenues sur un cristal de quartz en anisotropie et sur les franges de Maker (Figure V-13 et Figure V-14). Afin de mesurer l'intensité du signal SHG, nous avons enregistré pour chaque angle d'incidence θ le spectre obtenu sur la caméra CCD. Les mesures présentées jusqu'ici ont été réalisées par un prétraitement sur notre programme Labview qui permettait d'extraire uniquement le maximum d'intensité du spectre après suppression du bruit (Figure II-2).

Cependant, pour le quartz, ces acquisitions ont mis en avant la présence d'une modulation de l'intensité en fonction de la longueur d'onde comme nous pouvons le constater sur la Figure V-17. Nous observons que cette modulation dépend fortement de l'épaisseur du quartz étudié. En effet, la fréquence des oscillations est environ 6 fois supérieure pour le quartz de 5 mm par rapport à celui de 0.5 mm. Le faisceau incident ayant un profil gaussien, cette modulation n'est donc pas l'image du faisceau laser à la fréquence harmonique. Toutefois, ce phénomène est directement lié aux propriétés du laser et plus précisément à la durée des

impulsions qu'il délivre. En effet, avec des impulsions de l'ordre de 70 fs nous ne sommes pas en présence d'une source monochromatique. Or le quartz est un milieu dispersif et par conséquent l'indice optique vu par les champs fondamental et harmonique n'est pas unique. Comme nous pouvons le voir dans l'expression (V-3) l'intensité SHG provenant d'un milieu non centrosymétrique repose notamment sur des termes de phase :

$$\phi_m^{\omega} = \frac{2\pi}{\lambda} n_m^{\omega}$$
$$\phi_m^{\Omega} = \frac{4\pi}{\lambda} n_m^{\Omega} \qquad \text{(V-4)}$$

Compte tenu de la dispersion, il subsiste forcément une longueur d'onde pour laquelle il existe un accord de phase et donc la possibilité d'avoir une intensité non nulle, quelle que soit l'orientation du milieu non linéaire. Très peu de travaux relatent ce phénomène car généralement, les mesures de franges de Maker sont réalisées avec une source laser nanoseconde ou picoseconde. Pour ces sources laser, la largeur spectrale est fine. Cependant une publication récente présente ces modulations en longueur d'onde dans le processus non linéaire de troisième ordre [19].

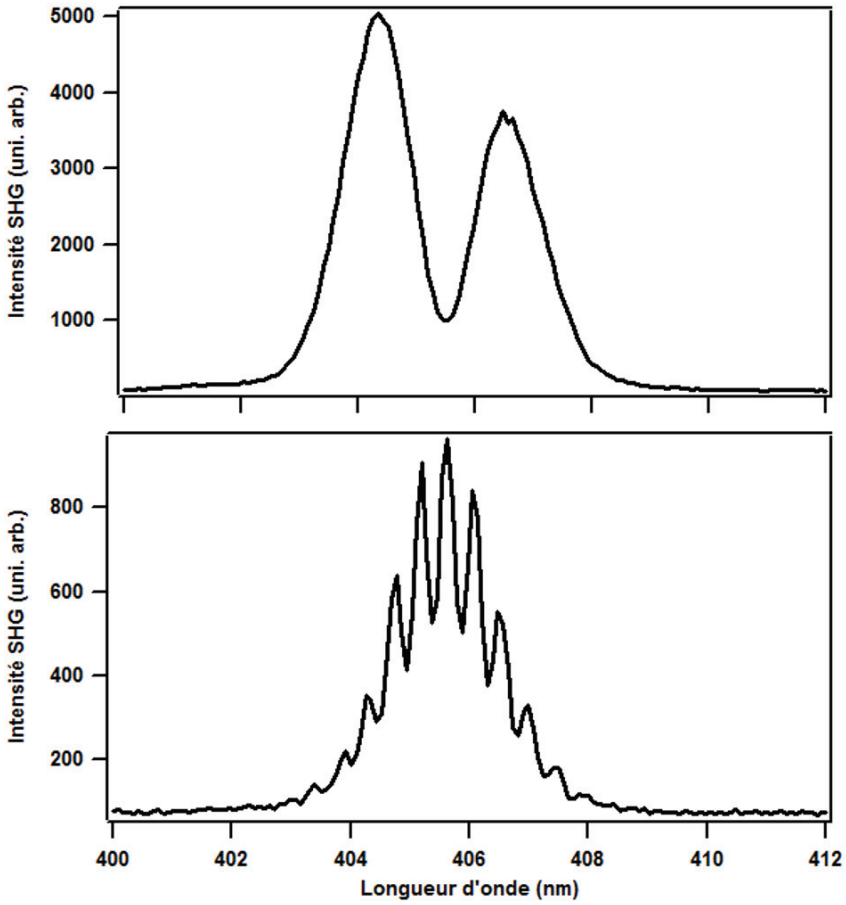


Figure V-17 : Spectre pour un échantillon de quartz z-cut de 0.5 mm (en haut) et de 5 mm (en bas).

Nous avons donc pris en compte la largeur spectrale de notre faisceau incident pour modéliser le signal harmonique généré dans un milieu non centrosymétrique. Nous nous sommes ensuite appuyés sur ce nouveau modèle pour générer des cartographies d'intensité SHG en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence du laser femtoseconde sur le milieu non linéaire (Figure V-18). Sur ce graphique, l'absence de signal correspond aux zones bleues foncées tandis que le rouge est associé à un maximum d'intensité. À travers cette cartographie, il apparaître clairement que l'intensité SHG dépend de l'angle d'incidence (correspondant au phénomène des franges de Maker) ainsi que de la longueur d'onde.

À partir de cette cartographie, nous avons réalisé une coupe pour une longueur d'onde de 405 nm permettant d'obtenir une courbe avec les franges de Maker. Sur la Figure V-18, la courbe en bleu correspond à l'intensité pour une longueur d'onde (λ 405 nm) : nous observons dans ce cas que le signal passe à plusieurs reprises par une valeur nulle. La courbe tracée en rouge correspond quant à elle à l'intensité maximale pour chaque angle θ : elle correspond au prétraitement mis en place dans notre programme Labview. Dans ce cas, les minima n'atteignent plus zéro comme nous l'avons observé expérimentalement (Figure V-14). Cette étude confirme donc l'importance de bien définir la méthode d'enregistrement de l'intensité SHG pour de telles mesures.

Nous avons ensuite réalisé une coupe dans notre cartographie pour un angle d'incidence θ = 20° (Figure V-18). Cette courbe met en évidence la modulation spectrale du champ harmonique qui a pour origine le caractère femtoseconde du laser. Ces modulations sont convoluées avec une enveloppe gaussienne et ont pour minima une valeur nulle ne traduisant pas les courbes expérimentales (Figure V-17). Notre modèle nécessite d'être développé dans le futur pour se rapprocher au mieux des conditions expérimentales. En effet, pour le moment, nous tenons compte de la largeur spectrale du faisceau incident en calculant l'intensité SHG pour chaque longueur d'onde et de façon indépendante. Or, il serait plus adapté de prendre l'intensité résultant du processus de somme de fréquence pouvant se produire sur l'ensemble de la largeur spectrale.

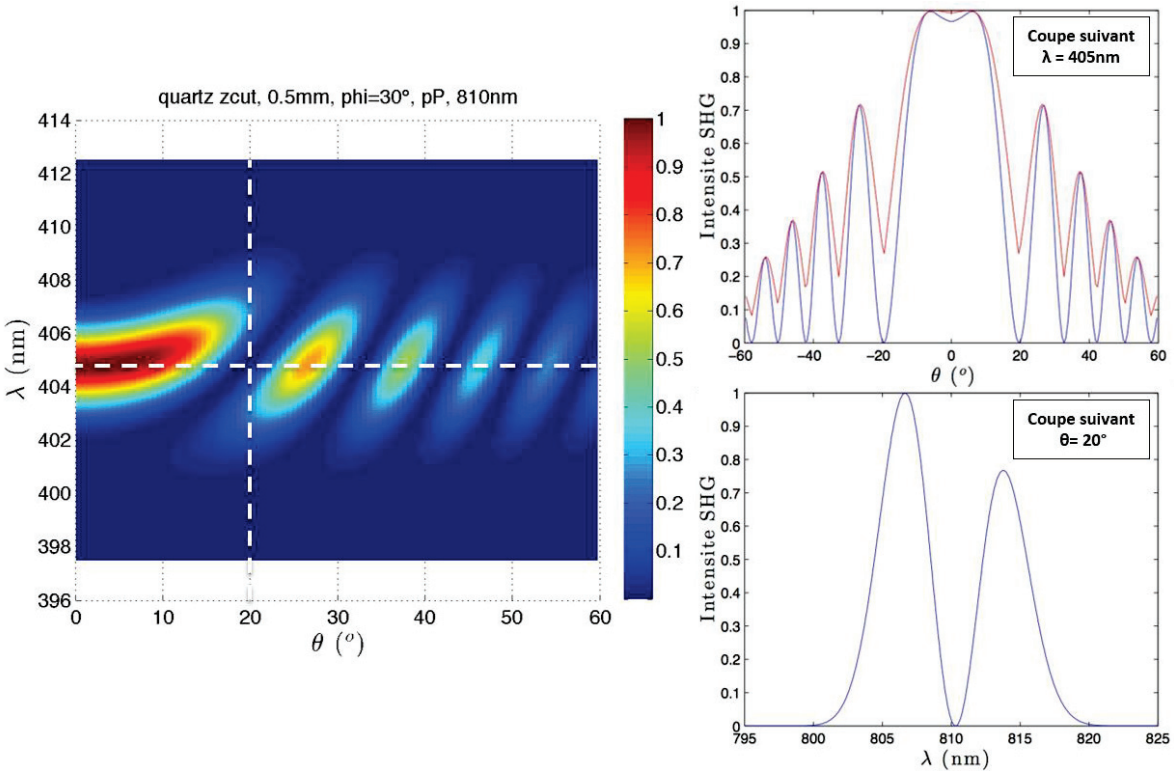


Figure V-18 : Modélisation de l'intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence θ et de la longueur d'onde λ. Signal SHG généré à travers un quartz d'épaisseur 0.5 mm orienté suivant ϕ=30° pour un faisceau incident à 810 nm (à gauche). A droite : coupe suivant λ = 405 nm (en haut) et suivant θ = 20° (en bas).

Nous avons également modélisé une cartographie pour un quartz de 5 mm (Figure V-19). Nous confirmons ainsi que la fréquence des franges est liée à l'épaisseur du milieu non linéaire : plus l'épaisseur est importante, plus les oscillations sont rapides. De plus, la modulation de l'intensité met également en avant l'influence de l'épaisseur du milieu dans la modulation de l'intensité en fonction de la longueur d'onde, comme nous l'avons observé expérimentalement (Figure V-17).

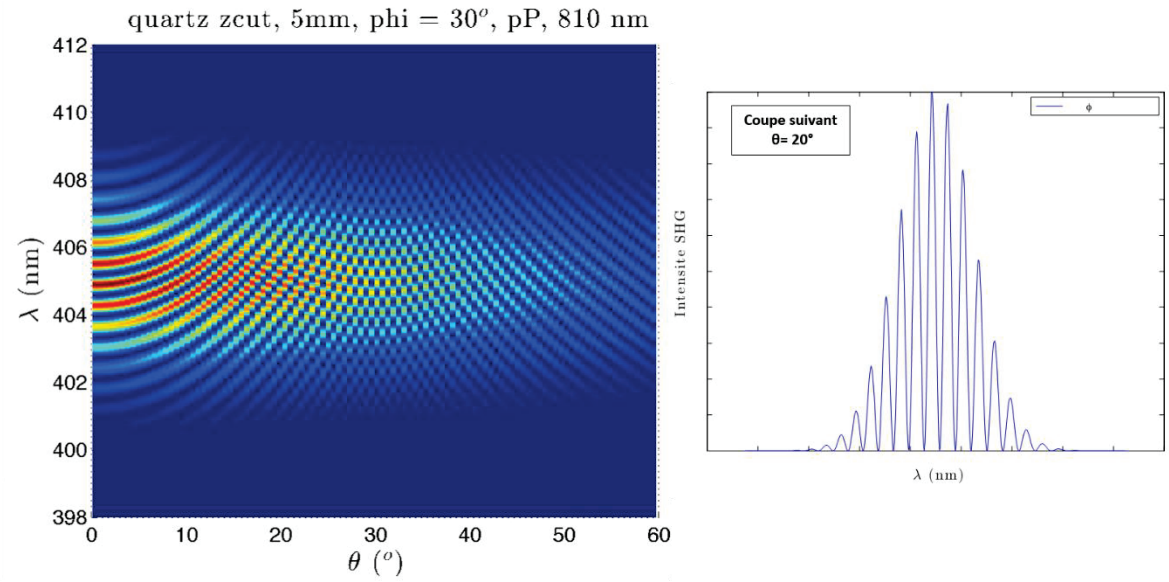


Figure V-19 : Modélisation de l'intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence θ et de la longueur d'onde λ. Signal SHG généré à travers un quartz d'épaisseur 5 mm orienté suivant ϕ=30° pour un faisceau incident à 810 nm (à gauche) avec une coupe pour θ = 20° (à droite).

Bien que notre modèle théorique soit encore en cours de développement, nous arrivons à nous rapprocher de l'intensité SHG obtenue dans nos conditions expérimentales. Des travaux futurs seront menés pour intégrer dans le modèle la biréfringence linéaire complètement négligée ici ainsi que la dépendance plus rigoureuse en longueur d'onde. Nous allons maintenant nous intéresser aux signaux SHG obtenus à partir du substrat de Suprasil, un milieu centrosymétrique.

2. Réponse non linéaire sur une lame de Suprasil

Les films fins d'hélicène étant formés par PLD sur un substrat de Suprasil, nous avons étudié au préalable la réponse SHG de ce substrat nu. En effet, nous avons vu au début de ce chapitre qu'il était possible d'observer une réponse SHG, malgré la centrosymétrie de ce matériau. Nous allons donc étudier cette réponse avec le dispositif de franges de Maker. Par ailleurs, le milieu étant cette fois isotrope, nous ne tiendrons plus compte de son orientation ϕ.

2.1. Modèle des franges de Maker pour un milieu centrosymétrique

Au-delà de la propriété isotrope du matériau, sa symétrie diffère grandement du cristal de quartz puisqu'il s'agit d'un milieu centrosymétrique. Le signal SHG ne provient donc pas du volume, mais uniquement des deux interfaces avec l'air (de type C_{4v}) où la centrosymétrie est brisée. Néanmoins, la méthode des franges de Maker peut être utilisée car il existe toujours une différence de propagation des ondes fondamentale et harmonique à l'intérieur du matériau liée à son caractère dispersif. Il convient cependant d'adapter le modèle théorique des franges de Maker développé dans le chapitre 3 en ne considérant plus une infinité de feuillets non linéaires, mais uniquement deux feuillets correspondant aux deux interfaces du substrat (Figure V-20).

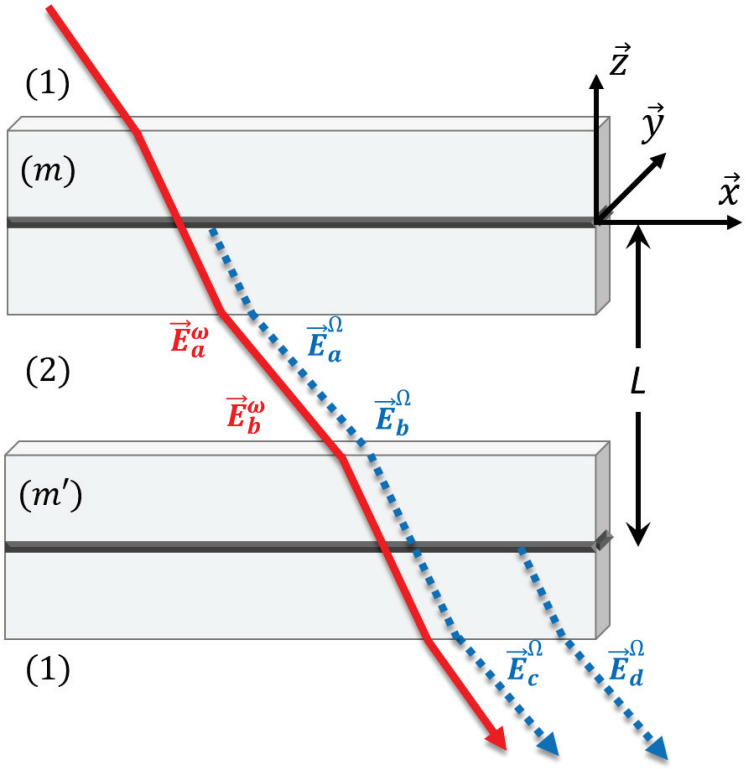


Figure V-20 : Schéma de la propagation des ondes fondamentale et harmonique dans un milieu centrosymétrique.

En arrivant à la première interface, une partie du champ incident crée un champ harmonique $\vec{E}_a^{\Omega}$. Ce champ $\vec{E}_a^{\Omega}$ et le champ fondamental simplement transmis à travers l'interface se propagent jusqu'à la seconde interface. Cette propagation induit un retard de phase tel que :

$$\vec{E}_b^{\omega} = \vec{E}_a^{\omega} e^{i\frac{2\pi L n_2^{\omega}}{\lambda \cos\theta_2^{\omega}}}$$
$$\vec{E}_b^{\Omega} = \vec{E}_a^{\Omega} e^{i\frac{4\pi L n_2^{\Omega}}{\lambda \cos\theta_2^{\Omega}}} \qquad \text{(V-5)}$$

avec L l'épaisseur du milieu, n_2^{ω} et n_2^{Ω} les indices optiques, respectivement à la fréquence fondamentale et harmonique.

Le signal à la fréquence fondamentale $\vec{E}_b^{\omega}$ arrivant sur la seconde feuille de polarisation génère un champ harmonique $\vec{E}_d^{\Omega}$. Le champ $\vec{E}_b^{\Omega}$, quant à lui ne fait, que se transmettre via la deuxième interface. Nous noterons ce champ transmis $\vec{E}_c^{\Omega}$. Le signal transmis $\vec{E}_T^{\Omega}$ correspond donc à la somme de ces deux champs.

Le principe du calcul est le même que celui réalisé pour une génération en volume, nous ne le détaillerons pas ici. En revanche, pour comprendre l'allure générale des courbes, nous calculons ici l'intensité dans une configuration de polarisation v-H telle que l'expression soit assez simple. Nous rappelons qu'il y a trois éléments non nuls et indépendants (χ_{zzz}^{eee}, χ_{xxz}^{eee} et χ_{zxx}^{eee}) pour une

interface air/Suprasil. Dans ces conditions le champ harmonique transmis dépend d'un seul élément χ_{zxx}^{eee} :

$$\vec{E}_T^{\Omega} = \vec{E}_c^{\Omega} + \vec{E}_d^{\Omega} \propto \omega^2 \chi_{zxx}^{eee} \left[a_t^{\omega} \left(e^{i\frac{2\pi L n_2^{\omega}}{\lambda \cos\theta_2^{\omega}}} \right)^2 + a_t^{\Omega} \left(e^{i\frac{4\pi L n_2^{\Omega}}{\lambda \cos\theta_2^{\Omega}}} \right)^2 \right] E_1^{\omega} . \vec{H} \qquad \text{(V-6)}$$

avec a_t^{ω} et a_t^{Ω} des coefficients géométriques dépendant des coefficients de Fresnel en transmission pour une polarisation H en détection, tels que :

$$\begin{aligned} a_t^{\omega} &= t_{(m)\to(2)}^{\omega,H} . t_{(2)\to(m)}^{\omega,H} \\ a_t^{\Omega} &= t_{(m)\to(2)}^{\Omega,H} . t_{(2)\to(m)}^{\Omega,H} \end{aligned} \qquad \text{(V-7)}$$

De manière similaire au développement effectué dans le chapitre 3, nous obtenons alors l'expression suivante pour l'intensité :

$$I_H^{\Omega} \propto (\chi_{zxx}^{eee})^2 \left\{ (a_t^{\omega})^4 + \left(a_t^{\Omega}\right)^2 + (a_t^{\omega})^2 a_t^{\Omega} \cos\left[\frac{4\pi L}{\lambda} \left(\frac{n_2^{\omega}}{\cos\theta_2^{\omega}} - \frac{n_2^{\Omega}}{\cos\theta_2^{\Omega}} \right) \right] \right\} (I_1^{\omega})^2 \qquad \text{(V-8)}$$

De manière générale, pour un milieu centrosymétrique l'intensité SHG collectée est modulée suivant le terme $\cos\left[\frac{4\pi L}{\lambda}\left(\frac{n_2^{\omega}}{\cos\theta_2^{\omega}} - \frac{n_2^{\Omega}}{\cos\theta_2^{\Omega}}\right)\right]$ en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon, quelque soit la polarisation de l'onde fondamentale et de l'onde harmonique. Cette modulation donne lieu aux franges de Maker de façon similaire au terme sinc² du cas volumique. Ici encore, les préfacteurs donnent une variation lente de l'intensité avec θ, nous appellerons cela « contraste » de la courbe.

2.2. Mesure SHG par la méthode des franges de Maker sur du Suprasil

Nous avons vu au début de ce chapitre que l'intensité SHG générée par la surface du Suprasil était faible. Fort heureusement ce matériau est transparent à 405 nm et 810 nm (longueurs d'onde des champs fondamental et harmonique) ce qui nous permet d'utiliser une puissance laser importante (500 mW) sans risquer de détériorer le système. Cependant, lorsque nous ne focalisons pas le faisceau incident sur la lame, nous ne collectons aucun signal SHG : nous avons donc mis en place des lentilles autour de l'échantillon. Leur positionnement doit être réalisé de manière très précise et l'ensemble du montage doit être parfaitement aligné, pour éviter une dissymétrie dans la courbe des franges de Maker de part et d'autre de l'angle d'incidence normal. Cependant, il reste difficile de compenser le déplacement du faisceau, notamment aux grands angles, et donc d'éliminer toute dissymétrie dans le motif des franges car le détecteur composé du spectromètre et de la caméra CCD est éloigné de la lame. Pour la suite, nous ne présenterons donc le signal que pour les angles d'incidence négatifs. Nous

vérifions tout de même qu'il n'y ait pas de dissymétrie intrinsèque à l'échantillon en retournant la lame.

Sur la Figure V-21 est représenté le signal sur une lame de Suprasil d'épaisseur 1 mm obtenu pour une configuration en polarisation h-H. Nous observons des oscillations de période d'environ 4°, modulées par une enveloppe globale. Cette dernière a pour origine les coefficients de Fresnel en transmission et les éléments du tenseur de susceptibilité tandis que les oscillations correspondent aux franges de Maker et ne dépendent uniquement de l'épaisseur. Nous constatons également que l'intensité est nulle pour une incidence normale indépendamment de l'état de polarisation, contrairement à ce qui était obtenu dans le cas des échantillons générant en volume.

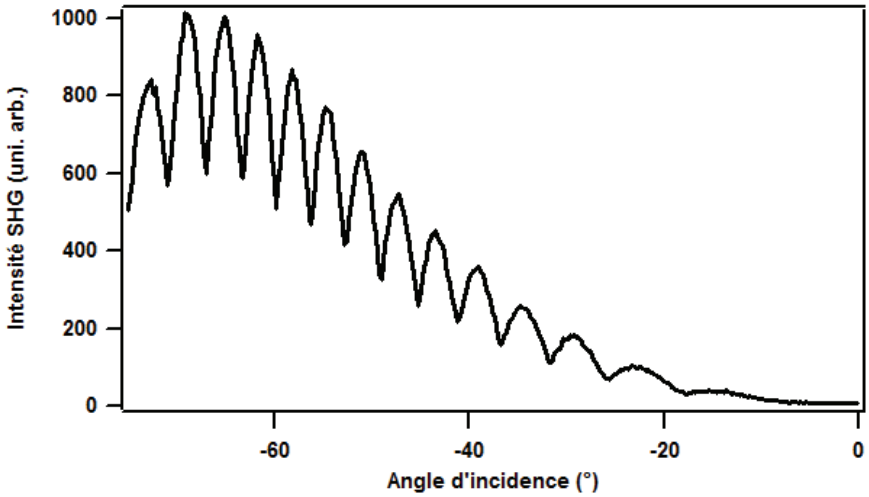


Figure V-21 : Mesure des franges de Maker sur une lame de Suprasil de 1 mm pour une configuration de polarisation h-H.

Nous avons également réalisé des mesures pour différentes configurations de polarisation sur ce même échantillon (Figure V-22). Nous retrouvons l'évolution décrite précédemment sur l'ensemble des jeux de polarisations. Nous constatons aussi que les minima redescendent plus que ceux sur la Figure V-21. Ceci est lié à la modulation en longueur d'onde du faisceau harmonique et donc au mode de détection : sur la Figure V-22 nous avons fixé la longueur d'onde de détection alors que nous enregistrons le maximum dans le premier cas. Le zoom réalisé pour un angle θ compris entre -29° et -41° met en avant la présence d'oscillations rapides. Ces modulations correspondent à des oscillations de Fabry-Pérot avec une période inférieure au centième de degré. Nous sommes dans des conditions de sous-échantillonage ce qui est cohérent avec l'allure de la courbe. Dans la suite de cette étude, nous lisserons les courbes pour supprimer cet effet.

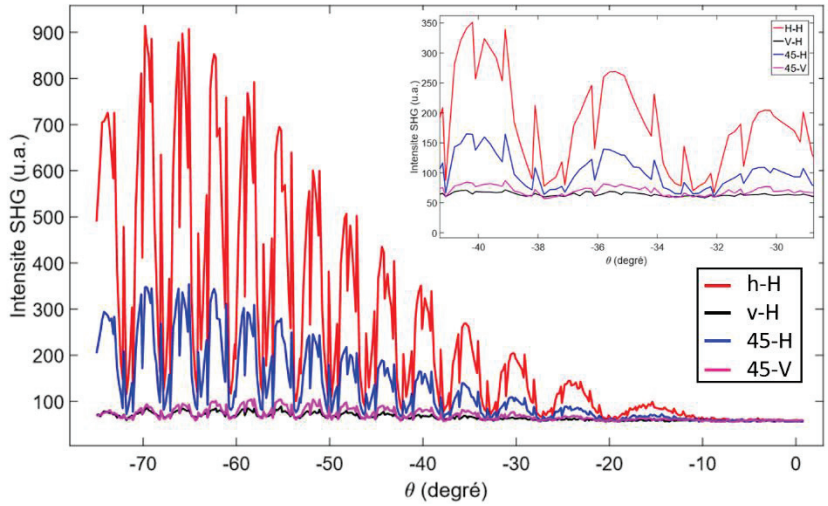


Figure V-22 : Mesures des franges de Maker sur une lame de Suprasil de 1 mm pour quatre configurations de polarisation. La longueur d'onde est fixée à 404 nm.

Nous nous sommes appuyés sur cette étude notamment pour comparer notre modèle théorique avec nos résultats expérimentaux. Pour cela nous avons tout d'abord relevé la position angulaire de chaque modulation de la Figure V-21 et nous les avons numéroté de 1 à 14. Nous avons alors tracé la position angulaire de ces modulations obtenues expérimentalement (appelé ordre du maximum relatif) et comparé ces positions à celles obtenues à partir du modèle pour du Suprasil de 1 mm et 1.1 mm (Figure V-23). Cette étude met en avant la concordance entre l'expérience et la théorie. De plus nous pouvons voir que l'analyse est relativement fine puisqu'une variation de 0.1 mm de l'épaisseur dans le modèle entraine une déviation de la courbe par rapport aux données. La position de ces franges nous permet donc de mesurer très précisément l'épaisseur l'échantillon.

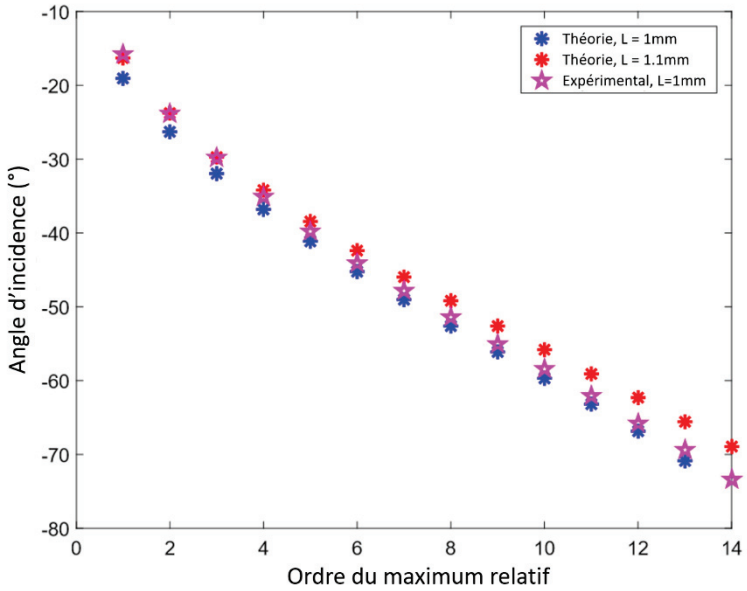


Figure V-23 : Position des maxima pour chaque frange à partir des données expérimentales et pour deux modélisations considérant respectivement L = 1 mm et L = 1.1 mm.

Comme le montre l'expression (V-8), l'intensité SHG est modulée par les termes dépendant des coefficients de Fresnel ainsi que les éléments non nuls et indépendants du tenseur de susceptibilité. En fonction de la configuration en polarisation différents éléments du tenseur sont sondés. C'est pourquoi nous avons réalisé des mesures de l'intensité SHG transmise pour plusieurs états de polarisation. Nous avons tracé sur la Figure V-24 l'intensité des maxima expérimentaux et théoriques. Nous retrouvons ce contraste sur l'ensemble des courbes avec une dérive entre la théorie et l'expérience pour des grands angles d'incidence. Pour une incidence rasante, il est difficile de s'assurer de l'origine du signal puisque nous sommes à la limite fixée par notre support.

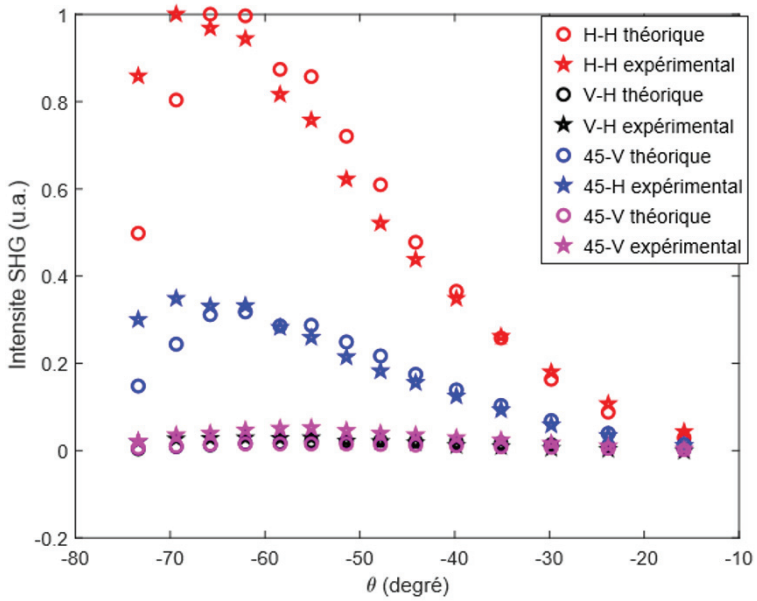


Figure V-24 : Position des maxima pour chaque frange à partir des données expérimentales et théoriques pour différents états de polarisation.

Le contraste de la courbe expérimentale pour différentes polarisations a été ajustée par le modèle théorique avec χ_{xxz}^{eee} χ_{zxx}^{eee} et χ_{zzz}^{eee} ajustables. Il a alors été possible d'extraire les valeurs relatives des éléments du tenseur de susceptibilité (Table V-5). Ces valeurs ont été comparées à celles obtenues au début de ce chapitre à partir du montage SHG de surface. Ces valeurs confirment la domination de l'élément χ_{zzz}^{eee} et donc que l'origine du signal provient de la brisure de symétrie liée à l'interface. Cependant, nous constatons que les deux méthodes ne donnent pas les mêmes valeurs. Ce travail est toujours en cours, tant expérimentalement que pour la modélisation. En effet, il faudrait prendre en compte la forme gaussienne du faisceau incident ainsi que d'éventuelles modulations du spectre pour pouvoir conclure. Cependant nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle la symétrie de Kleinman soit brisée [4] et que nous y soyons plus ou moins sensible suivant le montage optique utilisé.

	$\chi_{xxz}^{eee}/\chi_{zzz}^{eee}$	$\chi_{zxx}^{eee}/\chi_{zzz}^{eee}$
Franges de Maker	0.10	0.15
SHG de surface	0.40	0.21

Table V-5 : Valeurs des rapports entre les différents éléments du tenseur de susceptibilité extraites à partir de la méthode des franges de Maker et de l'expérience SHG de surface pour l'interface air/Suprasil.

À travers l'étude du Suprasil, nous avons ainsi pu étudier la réponse SHG obtenue pour un milieu centrosymétrique par la méthode des franges de Maker. Ce système étant le substrat sur lequel ont été déposés les films d'hélicènes par PLD, nous pourrons nous appuyer sur cette étude pour avoir une référence. Nous allons maintenant nous intéresser à la mesure sur des films minces moléculaires.

3. Films solides moléculaires

3.1. Amélioration du montage expérimental

Contrairement aux mesures sur le substrat nu, nous devons diminuer la puissance du faisceau incident pour ne pas dégrader les films moléculaires fins. Des études préliminaires nous ont permis de déterminer à partir de quelle puissance nous dégradons notre système. Ainsi, nous fixons pour l'ensemble de l'étude la puissance moyenne du faisceau laser à 150 mW.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le positionnement des lentilles ainsi que l'alignement de l'ensemble du montage est très important. Dans le cas de l'étude du substrat, nous pouvions tolérer le fait de ne pas sonder exactement la même zone lors de rotation de la platine car l'échantillon est identique en tout point. Pour la mesure sur un film moléculaire fin, il est primordial de sonder la même zone sur la totalité de l'expérience. Bien que toutes les précautions soient prises lors de la formation du film par PLD, ce dernier ne possède pas une épaisseur constante (A. 3.3), ce qui pourrait introduire des variations de signal car les franges de Maker sont fortement liées à l'épaisseur du milieu sondé. De plus, comme nous avons pu le voir précédemment (Figure V-7) la surface du film peut présenter des inhomogénéités. Ainsi, nous devons positionner nos échantillons de telle sorte à ce que l'axe de rotation de la platine soit contenu dans le film moléculaire. Pour que le positionnement soit précis et reproductible, une pièce mécanique a été réalisée par Gilles Simon (Figure V-25) permettant de positionner l'échantillon sur l'axe de rotation de la platine. De plus, le support doit être suffisamment fin pour accéder à des grands angles d'incidence.

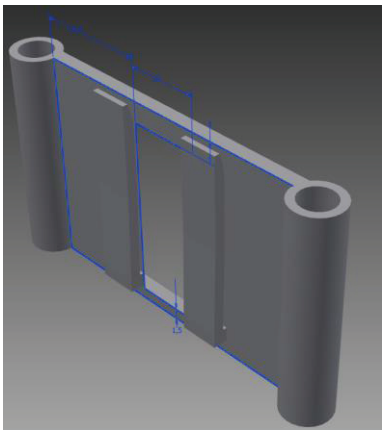


Figure V-25 : Schéma du porte-échantillon.

3.2. Franges de Maker d'un film d'hélicène

Dans cette section, nous avons étudié la réponse en transmission des trois films d'hélicène qui ont été étudiés précédemment par le montage SHG de surface (partie A. 3).

La première étape de ce travail a été de réaliser dans les mêmes conditions expérimentales des mesures sur le substrat nu et sur un film moléculaire. Les résultats obtenus pour un film constitué d'un mélange racémique pour une configuration de polarisation h-H sont tracés en noir alors que la courbe grise correspond au Suprasil sur la Figure V-26. Le premier constat est une nette différence d'intensité entre les deux systèmes, le signal provenant du film moléculaire étant un ordre de grandeur supérieur au Suprasil. Nous négligeons par la suite le signal lié au substrat. Bien que l'intensité maximale soit très différente entre les deux systèmes, nous remarquons que leur forme en fonction de l'angle d'incidence est très proche, et ceci, quel que soit l'état de polarisation choisi (résultats non présentés ici).

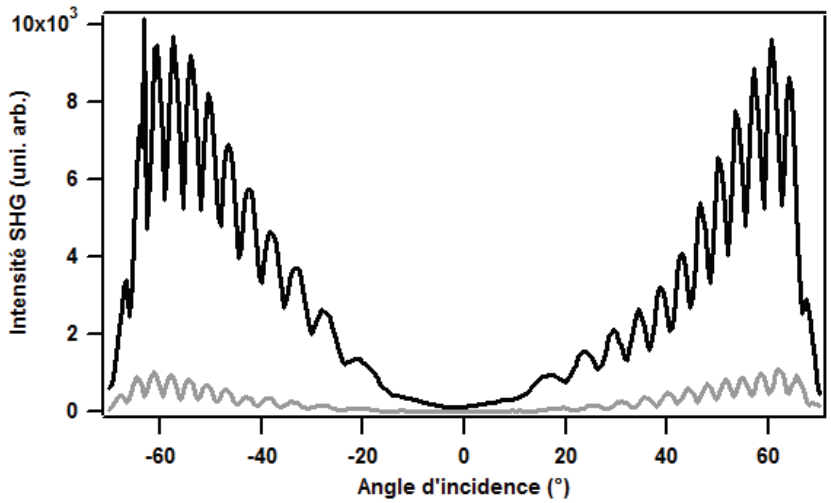


Figure V-26 : Franges de Maker pour une configuration de polarisation h-H obtenue sur un film d'hélicène racémique (courbe noire) et sur un substrat nu (courbe grise).

Afin d'interpréter ces résultats, nous avons modélisé l'intensité SHG obtenue pour un film d'hélicène de 250 nm pour lequel la génération de volume domine (Figure V-27 (en haut)).

Pour cela, nous avons utilisé les indices optiques qui avaient été extraits précédemment (partie A. 3.2) ainsi que les éléments du tenseur de susceptibilité du film.

La courbe obtenue ne permet pas d'expliquer l'absence de signal pour une incidence normale du faisceau fondamental. La modélisation s'appuyant sur un système centrosymétrique, avec une génération en surface (Figure V-27 (en bas)) permet quant à elle de retranscrire cette absence de signal. Cette hypothèse est d'autant plus probable si nous nous focalisons sur l'enveloppe globale du signal correspondant aux coefficients géométriques du système sondé. En effet, le modèle de génération en volume donne un maximum pour un angle $\theta = 0°$ puis une diminution de part et d'autre de l'incidence normale. Le second modèle présente quant à lui une évolution différente, avec un maximum atteint autour d'un angle d'incidence $\theta = \pm 60$ comme nous l'observons expérimentalement (Figure V-26). Toutefois, ce second modèle fait apparaître une seule oscillation étant donnée la finesse du film moléculaire alors que le signal collecté oscille rapidement. Les oscillations de Fabry Pérot ne permettent pas d'expliquer ce phénomène : ces oscillations étant beaucoup trop rapides par rapport aux données expérimentales. Nous constatons que les oscillations obtenues sur le substrat nu correspondent à celles du film solide, avec une périodicité équivalente. Ces modulations pourraient correspondre à un signal provenant d'un système multicouches (film moléculaire + substrat), des recherches sont en cours pour le vérifier.

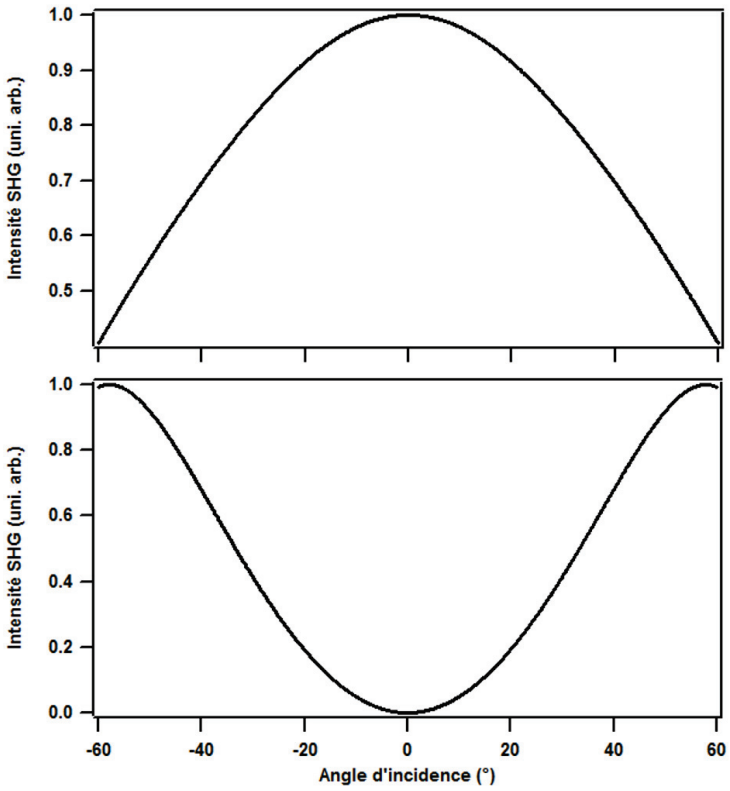


Figure V-27 : Modélisation du signal obtenu dans un film d'hélicène de 250 nm par la méthode des franges de Maker pour une contribution de volume (en haut) et de surface (en bas), pour une polarisation h-H.

Bien que cette analyse mette en avant l'origine surfacique du signal SHG, l'hypothèse d'avoir un milieu centrosymétrique ne peut pas être considérée. En effet, l'étude réalisée à partir du montage en réflexion a mis en avant une dépendance quadratique de l'intensité SHG en fonction de l'épaisseur (Figure V-9). L'hypothèse d'un milieu centrosymétrique ne permettrait pas de vérifier cette dépendance. Néanmoins l'analyse du signal SHG obtenu l'analyse grâce à la méthode des franges de Maker met en évidence une domination des contributions de surface par rapport au volume.

3.3. Mise en évidence de la chiralité dans les franges de Maker

Nous nous intéressons dans cette section à la symétrie chirale de nos films. Nous fixons pour ce faire l'état de polarisation du montage suivant deux états : 45-V et 135-V, positions pour lesquelles il est possible d'accéder à l'élément chiral χ_{xyz}^{eee} présent pour une interface isotrope chirale (B. 1.4). Les résultats obtenus pour les films d'hélicène (+), (-) et racémique sont présentés dans la Figure V-28. L'analyse des courbes obtenues pour les deux énantiomères montre, dans le cas de l'énantiomère (+) que l'intensité SHG en 45-V est supérieure à celle en 135-V, ce comportement est inversé pour le second énantiomère. Cette différence correspond au caractère chiral puisque dans ces configurations de polarisation nous sondons χ_{xyz}^{eee} qui change de signe d'un énantiomère à l'autre. Des résultats similaires ont été publiés récemment sur des films chiraux de bacteriorhodopsin [20].

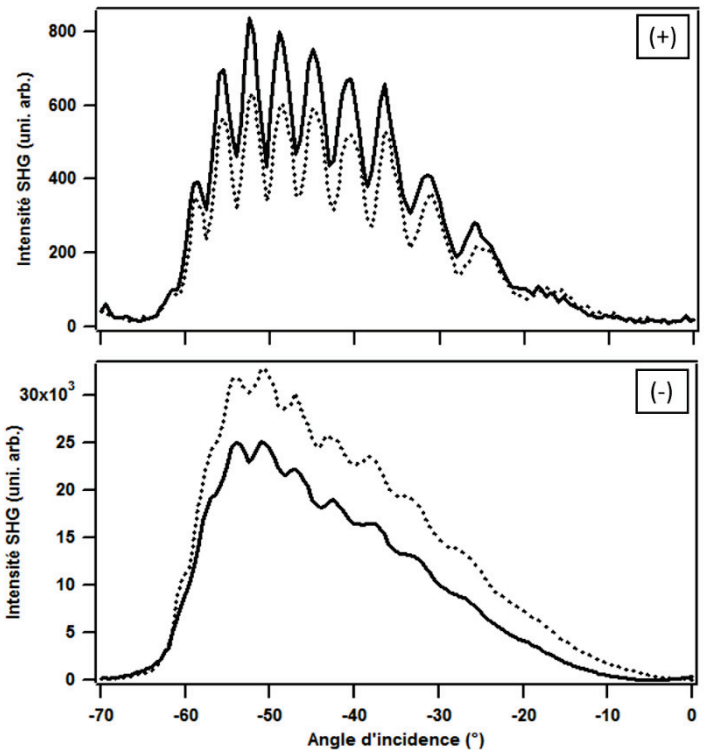


Figure V-28 : Franges de Maker pour une configuration de polarisation 45-V (trait plein) et 135-V (trait pointillé) obtenues sur des films formés d'hélicène (+) et d'hélicène (-).

En nous appuyant sur les valeurs des éléments obtenues lors de l'étude de ces films sur le montage de SHG de surface (Table V-3), nous avons modélisé les franges de Maker dans l'hypothèse d'une génération SHG aux interfaces (Figure V-29). Nous parvenons à nous approcher du signal expérimental avec la signature de l'énantiomère. Cependant, notre modèle nécessite d'être amélioré pour pouvoir expliquer les oscillations rapides en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser. Toutefois, cette étude confirme les résultats obtenus lors de la précédente étude.

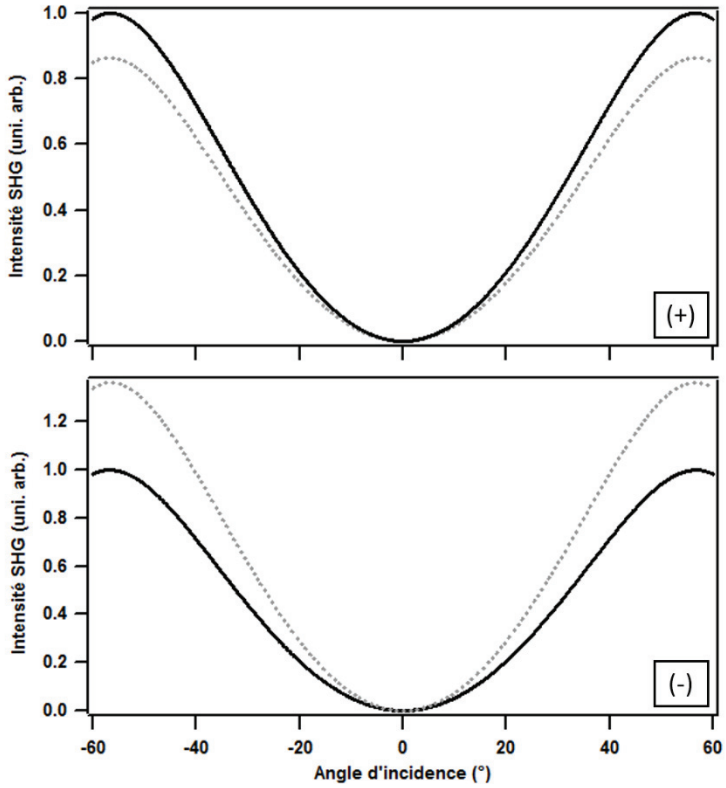


Figure V-29 : Modélisation des franges de Maker pour un état de polarisation 45-V (en noir) et 135-V (en pointillé gris) réalisée à partir des éléments extraits du signal SHG en réflexion (Table V-3).

Les mesures sur le film fin constitué du mélange racémique d'hélicène montrent un comportement différent de celui attendu (Figure V-30). En présence d'un mélange racémique parfaitement homogène, aucune différence ne doit apparaître entre l'intensité obtenue en 45-V et celle en 135-V. Or expérimentalement nous observons une différence non négligeable traduisant la présence d'une chiralité. Pour des angles d'incidence importants (entre -70° et -57°), l'intensité en 45-V est inférieure à celle en 135-V, signature est propre à l'hélicène (-). Ce signal laisse donc envisager la présence d'un excès d'hélicène (-) dans cette zone du film. Cette différence entre les deux signaux est inversée pour une incidence inférieure à -45° correspondant ainsi à un excès en énantiomère (+). Entre ces deux plages, nous n'observons pas une domination évidente pour l'une des configurations mettant ainsi en avant la présence de chaque énantiomère dans des proportions similaires. Par conséquent, le film réalisé à partir d'un mélange racémique n'est pas parfaitement homogène. Il apparaît la présence de domaine avec un excédent d'un des énantiomères.

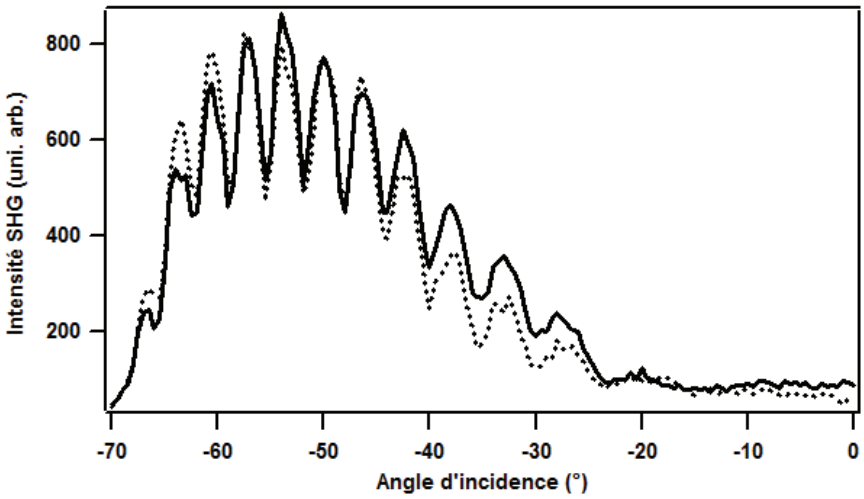


Figure V-30 : Franges de Maker pour une configuration de polarisation 45-V (trait plein) et 135-V (trait pointillé) obtenues sur un film formé du mélange racémique d'hélicène.

Malgré une étude préliminaire menée sur un cristal de quartz, milieu de référence en optique non linéaire, nous ne pouvons pas, pour le moment, extraire la valeur absolue des éléments du tenseur de susceptibilité dans le cas des films fins d'hélicène. Il serait nécessaire pour cela de réaliser des mesures complémentaires ainsi que de développer le modèle expérimental.

C. Conclusion

À travers ce travail, nous avons mis en avant que la chiralité supramoléculaire, observée dans les monocouches de binaphthol **1** formées à l'interface air/eau (chapitre 4), est conservée par transfert Langmuir-Blodgett sur un substrat solide. Le contrôle des monocouches reste cependant assez compliqué avec une structuration moléculaire très inhomogène sur l'ensemble du film.

Nous avons ensuite réalisé des études sur des films solides d'hélicène formés par PLD à partir du montage optique en réflexion. Ces recherches ont permis d'accéder à la signature intrinsèque chirale des molécules. Les résultats ont mis en avant l'origine dipolaire électrique de la chiralité dans ces films solides ainsi que la conservation de ce caractère chiral, quelle que soit l'épaisseur du film. De plus, les mesures menées sur le film racémique montrent que sa structure est plus complexe qu'une simple distribution aléatoire des deux énantiomères à l'échelle moléculaire. En outre, la présence d'une structure perpendiculaire à la surface du film a été révélée même pour des épaisseurs très faibles (30 nm). L'étude du signal SHG nous avons confirmé l'évolution quadratique de l'intensité SHG en fonction de l'épaisseur du film, c'est pourquoi nos recherches se sont ensuite portées sur le montage optique en transmission.

Pour les études menées dans la seconde partie de ce chapitre nous nous sommes appuyés sur la méthode de franges de Maker. Après avoir présenté notre système de référence : le quartz, nous avons réalisé de nombreuses mesures. Certaines d'entre elles ont montré la

propriété anisotrope du cristal. Nous sommes en suite parvenu à sonder le caractère chiral du quartz. Nous avons pour cela mis au point un modèle théorique permettant notamment de définir les configurations expérimentales les plus adéquates pour accéder à cette chiralité. L'étude des franges de Maker a mis en avant l'existence la présence d'un phénomène supplémentaire : une modulation en longueur d'onde du spectre harmonique ayant pour origine une durée très courte (femtoseconde) de notre laser.

Il a ensuite été nécessaire d'améliorer le montage optique pour pouvoir sonder des films moléculaires minces. Les études menées sur les films d'hélicène combinées à la mise en place d'un modèle simple mettent en avant une contribution principalement surfacique dans le processus SHG. Au-delà de l'origine du signal harmonique, nous avons mis en évidence la signature de la chiralité dans les franges de Maker. L'étude du film racémique confirme l'inhomogénéité du système avec la présence de domaines avec un excédent d'un des énantiomères.

Des travaux complémentaires restent nécessaires pour pouvoir extraire les valeurs absolues des éléments du tenseur de susceptibilité. De plus, il serait intéressant de mettre en place des mesures de microscopie non linéaire pour étudier la structuration sur l'ensemble du film.

D. Bibliographie

[1] S. Madill, A. Tang, S. Pontbriand-Drolet, and C. Dumoulin, Neurourol. Urodyn. **30**, 1613 (2011).

[2] S. Guy, A. Stoita-Crisan, A. Bensalah-Ledoux, T. Vautey, and L. Guy, Opt. Mater. **34**, 347 (2011).

[3] A. Bensalah-Ledoux, D. Pitrat, T. Reynaldo, M. Srebro-Hooper, B. Moore, J. Autschbach, J. Crassous, S. Guy, and L. Guy, Chem.- Eur. J. **22**, 3333 (2016).

[4] W. K. Zhang, D. S. Zheng, Y. Y. Xu, H. T. Bian, Y. Guo, and H. F. Wang, J. Chem. Phys. **123**, 224713 (2005).

[5] J. Duboisset, Génération de second harmonique de biomolécules: des acides aminés aux protéines, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2009.

[6] M. C. Schanne-Klein, F. Hache, A. Roy, C. Flytzanis, and C. Payrastre, J. Chem. Phys. **108**, 9436 (1998).

[7] J. J. Maki, T. Verbiest, M. Kauranen, S. VanElshocht, and A. Persoons, J. Chem. Phys. **105**, 767 (1996).

[8] A. Bruyere, E. Benichou, L. Guy, A. Bensalah-Ledoux, S. Guy, and P.-F. Brevet, Opt. Mater. Express **4**, 2516 (2014).

[9] G. Martin-Gassin, E. Benichou, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, C. Jonin, and P. F. Brevet, J. Phys. Chem. C **112**, 12958 (2008).

[10] T. Verbiest, S. V. Elshocht, A. Persoons, C. Nuckolls, K. E. Phillips, and T. J. Katz, Langmuir **17**, 4685 (2001).

[11] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, 3rd edition (Springer, Berlin ; New York, 1999).

[12] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).

[13] J. Jerphagnon and S. E. Kurtz, J. Appl. Phys. **41**, 1667 (1970).

[14] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, and U. Meier, Phys. Rev. B **61**, 10688 (2000).

[15] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, and R. Ito, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2268 (1997).

[16] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, 1992).

[17] B. Boulanger, M. Fejer, R. Blachman, and P. Bordui, Appl. Phys. Lett. **65**, 2401 (1994).

[18] Y.-R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons (New York, 1984).

[19] I. A. Heisler, L. Misoguti, S. C. Zílio, E. V. Rodriguez, and C. B. de Araújo, Appl. Phys. Lett. **92**, 91109 (2008).

[20] M. C. Larciprete, A. Belardini, C. Sibilia, M. –. Saab, G. Váró, and C. Gergely, Appl. Phys. Lett. **96**, 221108 (2010).

Chapitre VI: Réponse non linéaire de molécules chirales en solution

A. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réponse de second harmonique de solution contenant des molécules chirales. La génération de second harmonique présente deux processus distinguables : le processus cohérent et le processus incohérent. Le processus de SHG cohérent est communément appelé SHG tandis que celui incohérent a pour appellation usuelle la diffusion hyper Rayleigh ou HRS (acronyme anglais « Hyper Rayleigh Scattering »). Dans le premier cas, il existe une relation de phase bien définie entre les différentes sources non linéaires ponctuelles constituant la source macroscopique. Cette cohérence conduit alors à des interférences constructives suivant au moins une direction (généralement en transmission et en réflexion par rapport au milieu non linéaire). C'est ce processus qui a jusqu'à présent été utilisé dans ce manuscrit. Comme nous avons pu le voir, l'intensité du processus SHG cohérent dépend de manière quadratique par rapport au nombre de sources non linéaires. Il en résulte des intensités relativement fortes lorsque la quantité de sources élémentaires est élevée. Dans le cas du processus HRS, les ondes harmoniques générées à partir des sources ponctuelles non linéaires possèdent des phases aléatoires. L'absence de relation de phase entraine notamment la perte de directionnalité du champ harmonique, la diffusion hyper Rayleigh étant un processus de diffusion non linéaire. L'intensité HRS totale correspond à la somme incohérente des intensités SHG diffusées par chacune des sources non linéaires. Proportionnelle au nombre de sources ponctuelles, cette intensité est faible.

Au-delà de la différence d'efficacité entre les deux processus, les règles de section diffèrent très fortement. En effet, comme nous avons pu les voir jusqu'à présent, les règles de symétries sont strictes pour le processus SHG ce qui a pour conséquence son interdiction (dans l'approximation dipolaire électrique) dans tout milieu centrosymétrique tel que les liquides, les gaz ou encore certains milieux solides cristallins avec par exemple une symétrie cubique centrée. Alors que le processus SHG est autorisé à l'interface entre deux milieux (compte tenu de la discontinuité), l'origine du processus de diffusion hyper Rayleigh est liée aux corrélations à courte portée des sources ponctuelles qui brisent alors cette centrosymétrie dans un milieu liquide par exemple.

Dans ce chapitre très exploratoire, nous avons étudié la réponse HRS des composés chiraux d'hélicène dispersés dans des solvants organiques. Pour commencer, nous reviendrons brièvement sur le principe de la diffusion hyper Rayleigh avant d'analyser les résultats expérimentaux obtenus à partir du montage optique habituellement utilisé dans l'équipe. Nous verrons qu'il est alors possible d'obtenir les hyperpolarisabilités des molécules. Nous

terminerons ce chapitre en exposant les développements menés très récemment sur le montage optique et nous développerons les perspectives envisagées.

B. Principe de la mesure de diffusion hyper Rayleigh

1. Montage expérimental

La source utilisée pour réaliser les expériences de diffusion hyper Rayleigh est un oscillateur femtoseconde Titane-Saphir (Chameleon Ultra I, Coherent) délivrant des impulsions de 180 fs avec une cadence de 76 MHz. Il s'agit d'un laser accordable pour lequel nous fixerons sa longueur d'onde à 800 nm. À la sortie de la cavité sont placés une lame demi-onde ainsi qu'un cube polariseur permettant de contrôler la puissance. L'état de polarisation du faisceau incident est ensuite contrôlé par une lame demi-onde (et éventuellement une lame quart d'onde). De manière à automatiser le contrôle de l'état de polarisation, la lame est placée sur une platine de rotation motorisée. Le faisceau traverse un filtre passe-bas afin d'éliminer un signal harmonique potentiellement généré en amont du système à sonder, ceci nous assurant l'origine du signal collecté. Le faisceau laser est ensuite focalisé à l'aide d'un objectif de microscope x 10, d'ouverture numérique NA=0.25 (LMH-10X-1064, Thorlabs), à l'intérieure d'une cellule contenant la solution à étudier. Les parois de cette cellule, composées de quartz fondu, possèdent un excellent coefficient de transmission autour de 400 nm correspondant à la fréquence harmonique. Le signal harmonique généré en solution est diffusé dans l'ensemble de l'espace. La détection de ce signal est réalisée suivant la direction perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau fondamental. Nous parlerons de détection à 90°. Le bras de détection est composé d'une lentille de focale 50 mm collectant le signal SHG diffusé suivant une direction bien précise. Un filtre passe-haut placé après la lentille permet de rejeter l'onde fondamentale pouvant interagir avec le système d'analyse en polarisation positionné derrière. Cet analyseur est composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur permettant de sélectionner l'état de polarisation du faisceau harmonique. L'acquisition du signal est réalisée à l'aide d'un tube photomultiplicateur placé en sortie d'un spectromètre (iHR320, Jobin-Yvon). L'ensemble du dispositif est schématisé sur la Figure VI-1.

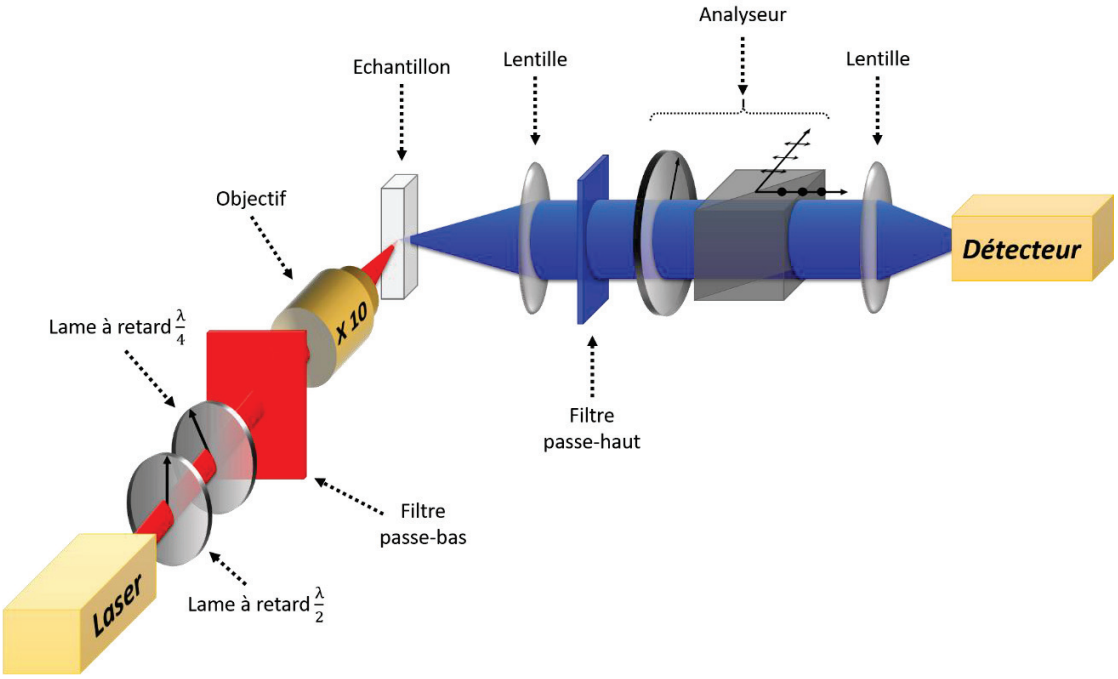


Figure VI-1 : Schéma du montage HRS pour une détection à 90° par rapport à la direction du faisceau incident.

2. Spectre d'absorption UV-Visible

Les molécules étudiées par la mesure HRS sont au préalable mises en solutions. Il est nécessaire de les caractériser par spectroscopie d'absorption afin de pouvoir réaliser des corrections dans l'analyse du signal HRS autour des fréquences fondamentale et harmonique. Pour cela, nous utilisons un système commercial (SD 2000, Ocean Optics) composé d'une lampe blanche au Deutérium-Tungstène et Halogène (DT-MINI, Ocean optics) couvrant une largeur spectrale entre 250 nm et 800 nm. Un système de fibre (CUV-UV, Ocean optics) permet d'amener le faisceau jusqu'à la cellule contenant la solution et de collecter la lumière transmise et analysée par un spectromètre à barrette CCD (USB2000, Ocean optics). Le spectre d'absorption A_ω du composé s'obtient suite à trois mesures d'intensité :

- L'intensité I_0 transmise par le solvant pur
- L'intensité I_{bruit} lorsque la lampe est éteinte
- L'intensité I lorsque la cellule contient la molécule solvatée

Le spectre d'absorption est obtenu grâce à la relation suivante :

$$A_\omega = \log\left(\frac{I - I_{bruit}}{I_0 - I_{bruit}}\right) \quad \text{(VI-1)}$$

La relation de Beer-Lambert permet d'extraire le coefficient d'extinction molaire de la solution :

$$A_\omega = \sigma_\omega CL \quad \text{(VI-2)}$$

σ_ω représente la section efficace d'extinction de la solution à la fréquence ω, C est la concentration en mol/L et L est la longueur du chemin optique dans la solution. L'intensité HRS peut ainsi être corrigée de l'absorption aux fréquences fondamentale et harmonique.

3. Spectres HRS

Pour extraire l'intensité HRS, il est nécessaire d'analyser le signal pour déterminer son origine. Pour cela, nous enregistrons un spectre dont la plage de longueur d'onde est centrée autour de 400 nm correspondant à la longueur du champ harmonique diffusé. Dans une expérience où seule l'intensité HRS est à extraire, la polarisation du champ fondamental est fixée rectilignement et verticale tandis que l'analyseur est retiré afin qu'il n'y ait pas de sélection en polarisation du champ harmonique. Nous verrons un peu plus loin qu'il sera possible de faire varier cette polarisation pour obtenir des courbes de polarisation. La mesure du spectre permet d'observer les différents processus mis en jeu avec plus particulièrement le phénomène de doublage de fréquence, mais également des processus de photoluminescence. La Figure VI-2 présente la mesure d'un spectre de la lumière diffusée à travers une solution contenant des molécules d'hélicène dispersées dans du chloroforme à une concentration de 500 nmol.mL^{-1}. Il ressort de ce spectre la présence d'une gaussienne correspondant au signal HRS ainsi qu'un fond spectral non nul de large bande. Cette contribution est associée à un processus de fluorescence multiphotonique.

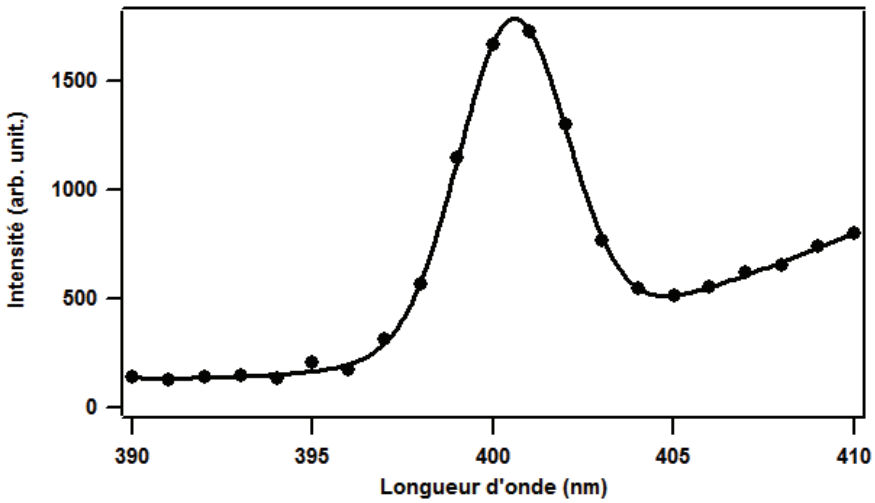


Figure VI-2 : Spectre HRS d'une molécule d'hélicène (c = 500 nmol.mL^{-1}). Les points correspondent aux résultats expérimentaux pour un temps d'acquisition de 30 s et la courbe en trait plein représente un ajustement par une fonction polynomiale additionnée à une gaussienne.

Les différentes contributions correspondent à des processus incohérents, ils sont donc indépendants. Ainsi il est possible de soustraire l'intensité liée aux phénomènes photoluminescents pour extraire uniquement l'intensité HRS. Pour extraire l'intensité HRS, nous réalisons un ajustement à partir d'une fonction polynomiale additionnée d'une gaussienne :

$$I(\lambda) = (a + b\lambda + c\lambda^2) + I_{HRS} e^{-\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\sigma}\right)^2} \quad \text{(VI-3)}$$

avec I_{HRS} l'intensité du signal HRS, λ_0 la longueur d'onde harmonique, σ la largeur spectrale et *a*, *b*, *c* les coefficients du polynôme d'ordre 2.

L'ajustement permet ainsi de sortir les différents paramètres propres au signal HRS :

Paramètres d'ajustement	Valeurs
a	2.81 x 10^5
b	-1436.5
c	1.84
I_{HRS}	50 coups/s
λ_0	400.5 nm
σ	2.1 nm

Table VI-1 : Valeurs obtenues pour l'ajustement du spectre HRS d'une molécule d'hélicène.

L'intensité HRS d'environ 50 coups/s est supérieure à celle obtenue sur le chloroforme pur. De ce fait, il est ainsi possible d'extraire l'hyperpolarisabilité de la molécule d'hélicène. Cette étude sera présentée plus tard dans ce chapitre.

4. Mesure du signal résolue en polarisation

L'extraction de l'intensité HRS du signal détecté étant à présent bien déterminée, nous pouvons réaliser des mesures HRS résolues en polarisation. Cette étude permet d'accéder à des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité et ainsi d'obtenir des informations structurales des molécules sondées.

Pour ce type d'acquisition, l'analyseur placé en amont du système de détection est fixé suivant un état de polarisation particulier pouvant être vertical, horizontal ou suivant une direction intermédiaire de 45°. L'acquisition du signal harmonique généré dans la solution est alors réalisée en fonction de l'état de polarisation du faisceau incident. Une première mesure est faite à la longueur d'onde λ_0 obtenue suite à l'étude du spectre (Figure VI-3 a)). Lorsque le spectre enregistré au préalable met en avant la présence de fluorescence comme sur la Figure VI-2, il est nécessaire de vérifier si le processus est polarisé ou non, avant de pouvoir soustraire ce signal. Pour ce faire, nous mesurons l'intensité résolue en polarisation pour une longueur d'onde de détection en dehors du profil gaussien, typiquement à 405 nm (Figure VI-3 b)). Dans ce cas, le signal provient uniquement de la fluorescence contrairement à 400 nm où une partie correspond à ce processus et une seconde correspond à doublage de fréquence.

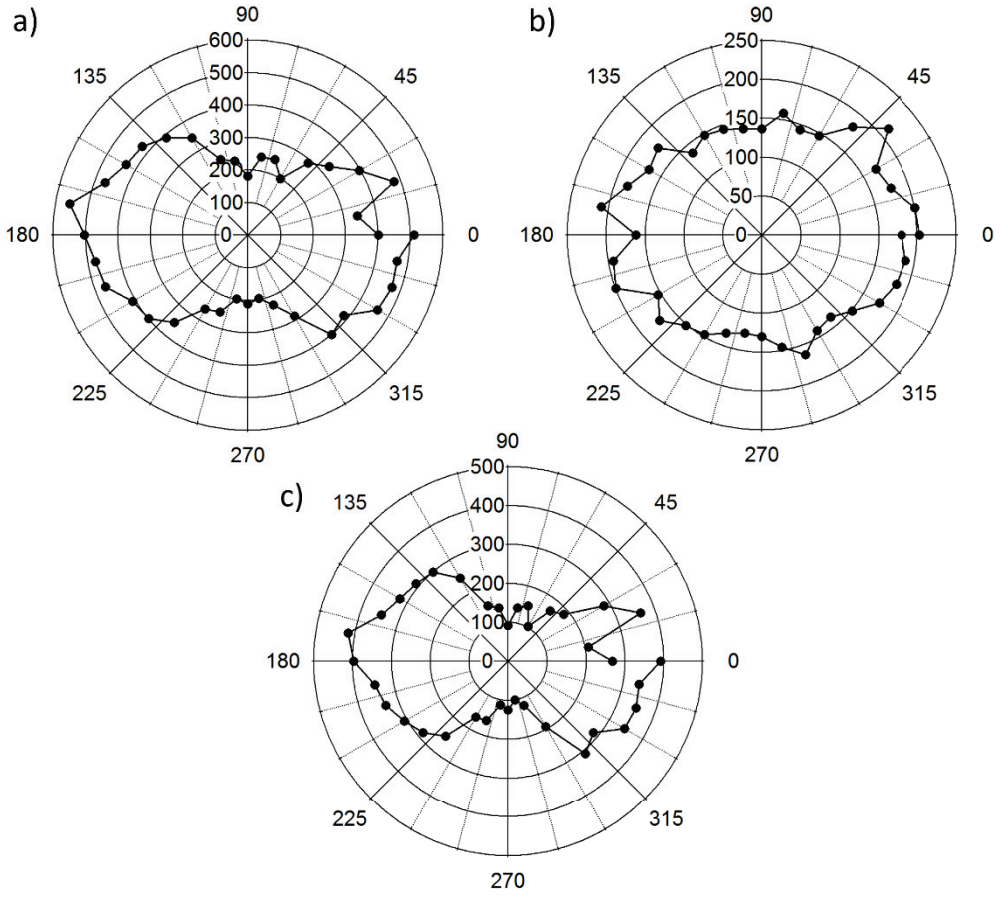


Figure VI-3 : Graphiques polaires de l'intensité HRS de molécules d'hélicène relevée à 90° en fonction de l'angle de polarisation du faisceau fondamental. a) mesure réalisée à 400 nm, b) mesure réalisée à 405 nm et c) intensité corrigée.

Nous observons une oscillation du signal ce qui signifie que la fluorescence est polarisée. Afin d'extraire l'intensité HRS de l'intensité totale relevée à 400 nm, nous soustrayons l'intensité à 405 nm multiplié par le rapport de pente entre les deux longueurs d'onde à l'aide de l'ajustement du spectre HRS. Ainsi, nous extrayons l'intensité du signal HRS (Figure VI-3 c)). Cette procédure est réalisée pour l'ensemble des mesures résolues en polarisation, mais elle n'est pas nécessaire lorsque le spectre ne présente pas de fond ou s'il n'est pas polarisé.

C. Diffusion hyper Rayleigh collectée à 90°

Nous appelons diffusion hyper Rayleigh « classique » l'expérience pour laquelle la direction du faisceau incident et celle de la collection décrivent un angle droit (Figure VI-6). Le développement de ce montage optique ainsi que le développement des calculs théoriques ont été réalisés dans le passé par plusieurs doctorants de l'équipe [1–3]. Nous allons voir qu'il est possible d'extraire avec ce montage l'hyperpolarisabilité des molécules.

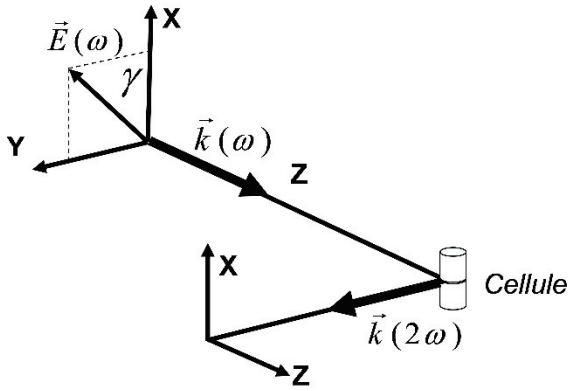


Figure VI-4 : Schéma simplifié du montage HRS pour une détection à 90°.

1. Détermination de l'hyperpolarisabilité des molécules

1.1. Éléments de théorie

Le champ électrique incident $\vec{E}_\omega$ représenté sur la Figure précédente peut s'écrire sous la forme d'une onde plane monochromatique oscillant à la fréquence fondamentale ω :

$$\vec{E}(\vec{r},\omega) = E_\omega\left(\hat{X}\cos\gamma + \hat{Y}\sin\gamma\, e^{i\delta}\right)e^{i(\vec{k}r-\omega t)} \qquad \text{(VI-4)}$$

avec γ l'angle de polarisation, δ la phase relative entre les composantes X et Y du champ incident et ω sa fréquence. Dans le cas de la diffusion hyper Rayleigh « classique », l'état de polarisation est maintenu rectiligne d'où δ = 0.

Le champ fondamental se propage donc suivant l'axe OZ dans le repère du laboratoire avec une polarisation rectiligne contenue dans le plan XOY et la collection est faite suivant l'axe OY. À l'échelle microscopique, cette onde induit dans le milieu sondé un dipôle non linéaire, constitué matériellement par une molécule, dont l'expression développée jusqu'au terme de second ordre est donnée par :

$$\vec{p}(\vec{r}) = \vec{\mu}_0 + \alpha\vec{E} + \vec{\vec{\beta}}:\vec{E}\vec{E} + \cdots \qquad \text{(VI-5)}$$

avec μ_0 le moment permanent du milieu, α la polarisabilité linéaire et β l'hyperpolarisabilité quadratique. Nous nous intéressons particulièrement au dipôle induit à la fréquence harmonique. Nous pouvons déduire des relations (VI-4) et (VI-5) l'expression de la polarisation à la fréquence harmonique :

$$\vec{p}(\vec{r},2\omega) = E_\omega^2\vec{\vec{\beta}}_L\left[\hat{X}\hat{X}\cos^2\gamma + \left(\hat{X}\hat{Y}+\hat{Y}\hat{X}\right)\sin\gamma\cos\gamma + \hat{Y}\hat{Y}\sin^2\gamma\right]e^{2i(\vec{k}r-\omega t)} \qquad \text{(VI-6)}$$

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

Le champ électromagnétique détecté à la fréquence 2ω est le champ émis par le dipôle $\vec{p}(\vec{r}, 2\omega)$, champ dont l'expression est définie comme [4] :

$$\vec{E}\left(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{2\omega n^{2\omega}}{c}\right)^2 \frac{e^{iK|r-r\prime|}}{|r-r'|}\left(\hat{n} \times \vec{p}(\vec{r}, 2\omega)\right) \times \hat{n} \tag{VI-7}$$

avec $\hat{n}$ la direction d'observation du champ harmonique et $K = 2\omega n^{2\omega}/c$ la norme du vecteur d'onde à la fréquence harmonique.

Nous pouvons réécrire le double produit vectoriel sous la forme :

$$\left(\hat{n} \times \vec{p}(\vec{r}, 2\omega)\right) \times \hat{n} = P' E_\omega^2 e^{2i(kr-\omega t)} \tag{VI-8}$$

Nous nous plaçons dans le cas particulier où la détection est placée à 90°, d'où $\hat{n} = \hat{Y}$. Nous pouvons alors déterminer le moment dipolaire induit comme :

$$P' = \begin{pmatrix} P'_X \\ P'_Y \\ P'_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{L,XXX}\cos^2\gamma + 2\beta_{L,XXY}\sin\gamma\cos\gamma + \beta_{L,XYY}\sin^2\gamma \\ 0 \\ \beta_{L,ZXX}\cos^2\gamma + 2\beta_{L,ZXY}\sin\gamma\cos\gamma + \beta_{L,ZYY}\sin^2\gamma \end{pmatrix} \tag{VI-9}$$

À partir des expressions (VI-7) et (VI-8) ainsi qu'en tenant compte de la relation suivant laquelle $2\omega n^{2\omega}/c = 4\omega n^{2\omega}/\lambda$, nous obtenons une nouvelle expression du champ harmonique suivant la direction OY :

$$\vec{E}\left(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega\right) = \frac{E_\omega^2}{4\pi\varepsilon_0} P' \left(\frac{4\omega n^{2\omega}}{\lambda}\right)^2 \frac{e^{iK|r|}}{|r|} e^{i(2k-K)r} e^{-i\omega t} \tag{VI-10}$$

Cette relation a été obtenue à partir de l'approximation de champ lointain ainsi qu'en s'appuyant sur le développement limité : $e^{i(2k-K)r} \approx 1 + i(2k-K)r + \cdots$.

En considérant l'hypothèse d'une onde fondamentale monochromatique, nous pouvons écrire l'intensité à la fréquence harmonique issue du dipôle non linéaire de la façon suivante :

$$I\left(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega\right) = 2\varepsilon_0 c n^{2\omega} \vec{E}\left(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega\right) \overrightarrow{E^*}\left(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega\right) \tag{VI-11}$$

Les systèmes étudiés dans ce chapitre forment une suspension liquide très diluée composée de *N* objets indépendant, nous permettant ainsi d'appliquer le principe d'ergodicité. Ce principe établit une équivalence entre la moyenne sur toutes les orientations possibles prises par une seule molécule au cours du temps et la moyenne des orientations de l'ensemble des molécules à un instant t. Il n'est en général applicable qu'aux milieux centrosymétriques dans lesquels un très grand nombre de dipôles élémentaires participent au processus. Par conséquent, l'intensité HRS résulte de somme incohérente des champs harmoniques émis par chacune des sources élémentaires. Nous exprimons alors l'expression de l'intensité HRS par :

$$I_{HRS} = 2\varepsilon_0 c n^{2\omega} \langle \vec{E}\left(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega\right) \overrightarrow{E^*}\left(\vec{r}, \overrightarrow{r'}, 2\omega\right) \rangle \quad \text{(VI-12)}$$

Le signe ⟨ ⟩ représente la moyenne sur toutes les orientations prises par un dipôle élémentaire.

Nous pouvons alors exprimer l'intensité HRS en fonction de l'intensité fondamentale :

$$\begin{aligned} I_{HRS} &= \frac{1}{2\varepsilon_0 c n^{2\omega}} N \left(\frac{E_\omega^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{4\omega n^{2\omega}}{\lambda} \right)^2 \right)^2 \frac{1}{r^2} \langle \beta_L^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2\varepsilon_0 c n^{2\omega}} k^4 \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{r^2} N \langle \beta_L^2 \rangle I_\omega^2 \end{aligned} \quad \text{(VI-13)}$$

notons que nous avons fait l'approximation suivant laquelle $n^{2\omega} \sim n^{\omega}$.

Nous pouvons encore obtenir l'expression suivant :

$$I_{HRS} = GN \langle \beta_L^2 \rangle I_\omega^2 \quad \text{(VI-14)}$$

avec $G = \frac{1}{2\varepsilon_0 c n^{2\omega}} k^4 \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{r^2}$

1.2. Mesures expérimentales

Dans cette section nous avons mesuré l'hyperpolarisabilité β du mélange racémique d'hélicène. Pour réaliser une telle mesure, il est nécessaire de mettre le composé en solution. Afin de garder une cohérence avec les études précédentes et notamment avec la formation de monocouches à l'interface air/eau pure, nous avons utilisé le chloroforme comme solvant et réalisé différentes solutions avec des concentrations comprises entre 10 nmol.mL^{-1} et 500 nmol.mL^{-1}.

Le principe expérimental consiste à enregistrer la lumière diffusée à 90° pour différentes concentrations en molécules ainsi que sur le solvant pur, ici le chloroforme. Pratiquement, cela revient à mesurer pour chaque solution un spectre HRS comme présenté précédemment sur la Figure VI-1 et d'en extraire le maximum de signal HRS. Le signal étant généralement faible, nous avons supprimé la sélection en polarisation en sortie en retirant l'analyseur. Par ailleurs, la polarisation du faisceau incident a été fixée selon la direction verticale (soit la direction X dans le repère cartésien du laboratoire). Dans ces conditions, l'hyperpolarisabilité extraite est la quantité $\langle \beta^2 \rangle = \langle \beta_{XXX}^2 \rangle + \langle \beta_{ZXX}^2 \rangle$ qui est le module de l'hyperpolarisabilité quadratique de la molécule moyenné sur toutes les orientations dans le référentiel du laboratoire.

Les spectres HRS obtenus pour les différentes solutions sont présentés sur la Figure VI-5. Ils ne correspondent pas aux données brutes puisque des mesures d'absorption UV-Visible réalisées au préalable nous ont permis de corriger le signal par rapport à une potentielle réabsorption de l'onde harmonique ou de l'onde fondamentale dans la solution. Nous remarquons que, quelle que soit la concentration en hélicène, l'intensité enregistrée autour de 400 nm est supérieure au signal du chloroforme. Ces spectres mettent en avant la présence d'un

fond dont l'origine est associée à un processus de fluorescence multiphotonique pour le composé.

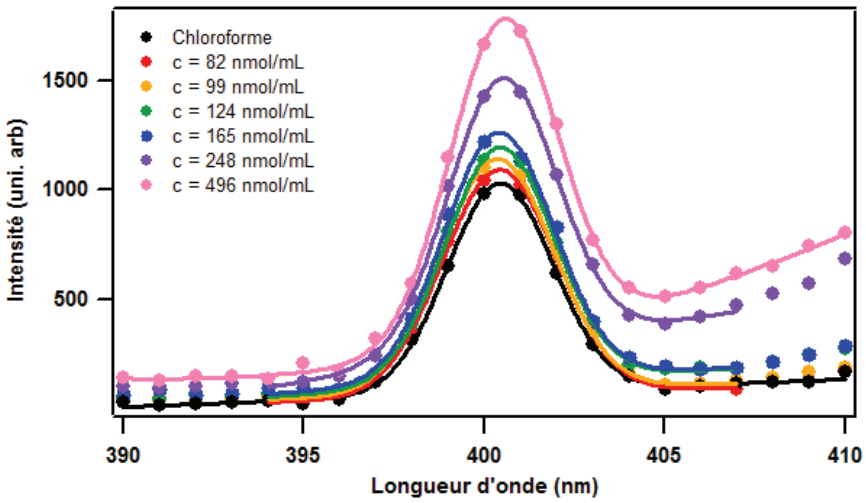


Figure VI-5 : Spectre HRS sur du chloroforme pur et sur différentes concentrations de molécule d'hélicène solvatées dans du chloroforme (mélange racémique). Les cercles correspondent aux données expérimentales et les traits aux ajustements.

Afin d'extraire l'intensité uniquement liée au processus de diffusion hyper Rayleigh, nous ajustons chaque jeu de données correspondant aux différentes concentrations à partir de l'expression (VI-3). L'ensemble des intensités obtenues est repris dans la Figure VI-6 en fonction de la concentration. Les valeurs normalisées par l'intensité HRS du chloroforme décrivent alors une droite dont nous pouvons extraire le coefficient de la pente à partir d'un ajustement linéaire. Cette évolution est en accord avec la relation (VI-14) définissant une relation de proportionnalité entre le nombre de sources ponctuelles (liée ici à la concentration en hélicène) et l'intensité HRS.

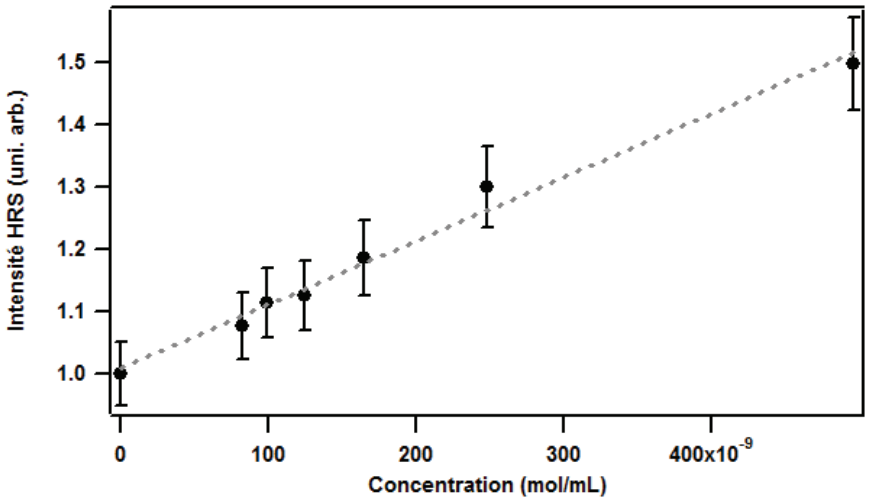


Figure VI-6 : Intensité HRS en fonction de la concentration en molécule d'hélicène racémique. La courbe (pointillés gris) correspond à un ajustement linéaire.

Pour obtenir la valeur de l'hyperpolarisabilité des molécules d'hélicène, il est nécessaire d'avoir une référence. Nous avons ainsi recours à la méthode de la référence interne [5] qui consiste à utiliser le solvant comme référence connue.

$$\frac{I_{HRS}^{composé}}{I_{HRS}^{solvant}} = \frac{\langle N_s\beta_s^2 + N_c\beta_c^2\rangle}{\langle N_s\beta_s^2\rangle} = 1 + b.N_c\langle\beta_c^2\rangle \quad \text{(VI-15)}$$

avec $b = \frac{1}{\langle N_s\beta_s^2\rangle}$ et les indices *s* et *c* correspondant respectivement au solvant et au composé.

La littérature relève plusieurs valeurs, néanmoins proches, pour l'hyperpolarisabilité du chloroforme [3,6]. Nous considérerons ici une valeur $\beta_s = 2.39 \times 10^{-31} esu$.

La pente obtenue à partir de l'ajustement est alors directement reliée à l'hyperpolarisabilité du composé. Ainsi :

$$\langle\beta_c^2\rangle = pente.\langle N_s\beta_s^2\rangle \quad \text{(VI-16)}$$

Nous déduisons de l'ensemble de ces paramètres une valeur de l'hyperpolarisabilité de l'hélicène $\beta_c = (1.40 \pm 0.03) \times 10^{-29} esu$.

Cette valeur est en accord avec d'autres valeurs reportées dans la littérature sur des molécules de structures proches et appartenant à la famille de hélicènes [7]. Par exemple, une hyperpolarisabilité a été déterminée à 5×10^{-29} esu pour la molécule de [6]-hélicène [8]. De plus, cette hyperpolarisabilité traduit bien le fait qu'il ne s'agit pas spécialement d'une molécule non linéaire. En effet, l'hyperpolarisabilité de cet hélicène est nettement plus faible que celle de molécules non linéaires (de type « push-pull ») comme le DiA pour lequel l'hyperpolarisabilité s'élève à $(1760 \pm 50) \times 10^{-30}$ esu [2].

Nous allons maintenant voir qu'il est possible d'obtenir des informations supplémentaires en réalisant des mesures résolues en polarisation.

2. Diffusion hyper Rayleigh résolue en polarisation

2.1. Éléments de théorie

La diffusion hyper Rayleigh résolue en polarisation permet d'accéder à certains éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité et ainsi d'obtenir des informations structurales sur le composé étudié [9,10]. Il est possible, à partir des équations (VI-10) et (VI-12), de décrire l'intensité HRS en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incidence γ suivant deux états de polarisation du champ harmonique collecté à 90° : la composante verticale (*V*) et horizontale (*H*). Ainsi, dans le cas d'une polarisation linéaire (δ = 0) nous obtenons les relations suivantes :

$$I_{HRS}^{V} = GNI_{\omega}^{2}\big(\langle\beta_{L,XXX}\beta_{L,XXX}^{*}\rangle\cos^{4}\gamma + \langle 4\beta_{L,XXY}\beta_{L,XXY}^{*} + 2\beta_{L,XXX}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle\cos^{2}\gamma\sin^{2}\gamma + \langle\beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle\sin^{4}\gamma\big) \quad \text{(VI-17)}$$

$$I_{HRS}^{H} = GNI_{\omega}^{2}\big(\langle\beta_{L,ZXX}\beta_{L,ZXX}^{*}\rangle\cos^{4}\gamma + \langle 4\beta_{L,ZXY}\beta_{L,ZXY}^{*} + 2\beta_{L,ZXX}\beta_{L,ZYY}^{*}\rangle\cos^{2}\gamma\sin^{2}\gamma + \langle\beta_{L,ZYY}\beta_{L,ZYY}^{*}\rangle\sin^{4}\gamma\big) \quad \text{(VI-18)}$$

Nous pouvons réécrire ces expressions sous une forme plus générale :

$$I_{HRS}^{\Gamma} = a^{\Gamma}\cos^{4}\gamma + b^{\Gamma}\cos^{2}\gamma\sin^{2}\gamma + c^{\Gamma}\sin^{4}\gamma \quad \text{(VI-19)}$$

où Γ correspond à l'angle de polarisation du champ harmonique collecté ; Γ = 0° pour une onde harmonique polarisée verticalement (selon l'axe OX) et Γ = 90° pour une onde harmonique polarisée horizontalement (selon l'axe OZ). Les différents coefficients sont alors obtenus par identification avec les équations (VI-17) et (VI-18) :

$$\begin{aligned} a^{V} &= GNI_{\omega}^{2}\langle\beta_{L,XXX}\beta_{L,XXX}^{*}\rangle \\ b^{V} &= GNI_{\omega}^{2}\langle 4\beta_{L,XXY}\beta_{L,XXY}^{*} + 2\beta_{L,XXX}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle \\ c^{V} &= GNI_{\omega}^{2}\langle\beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle \\ a^{H} &= GNI_{\omega}^{2}\langle\beta_{L,ZXX}\beta_{L,ZXX}^{*}\rangle \\ b^{H} &= GNI_{\omega}^{2}\langle 4\beta_{L,ZXY}\beta_{L,ZXY}^{*} + 2\beta_{L,ZXX}\beta_{L,ZYY}^{*}\rangle \\ c^{H} &= GNI_{\omega}^{2}\langle\beta_{L,ZYY}\beta_{L,ZYY}^{*}\rangle \end{aligned} \quad \text{(VI-20)}$$

Un facteur de dépolarisation *D* est communément utilisé et défini comme [11] :

$$D = \frac{c^{V}}{a^{V}} = \frac{\langle\beta_{L,XYY}\beta_{L,XYY}^{*}\rangle}{\langle\beta_{L,XXX}\beta_{L,XXX}^{*}\rangle} \quad \text{(VI-21)}$$

Ce facteur est un paramètre ne dépendant que des valeurs du tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel du laboratoire. Il permet d'obtenir des informations structurales du composé sondé, en particulier sa symétrie à l'échelle microscopique lorsque celui-ci possède peu d'éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité non nuls. C'est notamment le cas pour les molécules planes de symétrie C_{2v} qui possèdent seulement deux éléments non nuls, indépendant et hors résonnance [12,13]. Pour de telles molécules, le rapport *D* peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0.2 et 0.67 en fonction du rapport entre ces deux éléments [11]. Lorsque *D* vaut 0.2, le rapport des éléments microscopiques est en faveur d'un seul élément prépondérant, la conformation du composé est dans ce cas dipolaire. Le second extremum correspond quant à lui à une conformation octupolaire du composé [2]. Notons cependant qu'il peut exister une confusion concernant le terme « dipolaire ». Dans le cas présenté ci-dessus, le terme est lié à la présence d'un fort moment dipolaire comme dans les molécules de type « push-pull ». La

molécule possède alors une structure 1-D caractérisée par un rapport D = 0.2. À contrario, lorsque la nature purement dipolaire des molécules correspond à l'absence de contribution octupolaire dans la réponse HRS, le rapport de dépolarisation peut alors atteindre la valeur de 0.11 [14].

2.2. Mesure du coefficient de dépolarisation

Pour obtenir cette information structurale, nous réalisons des mesures HRS résolues en polarisation sur trois systèmes : l'hélicène (+), (-) et le mélange racémique. Nous obtenons pour ces trois systèmes les courbes présentées dans la Figure VI-7. De manière générale, l'intensité HRS polarisée suivant V décrit un dipôle orienté suivant la verticale, tandis la polarisation H se rapproche de la forme d'un cercle avec une intensité plus faible. Concernant la polarisation à 45°, elle constitue un état intermédiaire entre les deux premières polarisations.

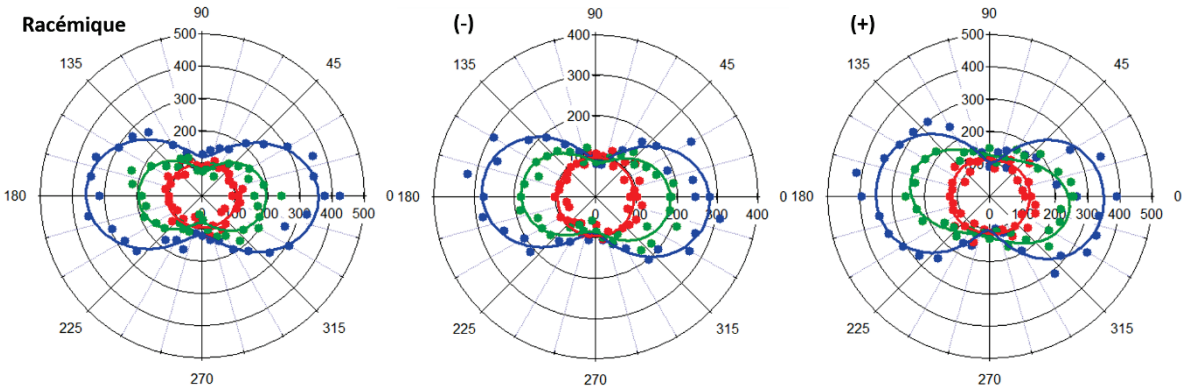


Figure VI-7 : Graphique polaire de l'intensité HRS polarisée en V (en bleu), en H (en rouge) et à 45° (en vert) en fonction de l'angle de polarisation du champ incident pour un mélange racémique d'hélicène, l'énantiomère (-) et (+).

Nous ajustons ensuite les données expérimentales à partir de l'expression générale (VI-19) pour obtenir les coefficients de dépolarisation pour chacun des composés (Table VI-2). Nous constatons que ces coefficients ne sont pas exactement identiques, néanmoins très proches autour de 0.3. Cette différence est fortement liée à la faible intensité HRS enregistrée. Dans le cas d'une molécule plane, le coefficient *D* est borné entre 0.2 et 0.67 [11]. Lorsque *D* vaut 0.2, le système sondé a une configuration dipolaire tandis l'extremum opposé correspond à une configuration octupolaire [11]. Cependant, à ce stade de nos études, nous ne pouvons pas donner de plus amples interprétations sur la valeur obtenue pour la molécule d'hélicène car elle ne peut pas être contenue dans un plan. Pour aller plus loin, il est nécessaire d'avoir une vision microscopique du composé. La prochaine section décrit le passage du référentiel laboratoire au référentiel moléculaire.

	Racémique	**(+)**	**(-)**
D	0.34	0.30	0.32

Table VI-2 : Coefficient de dépolarisation D pour un mélange racémique d'hélicène, l'énantiomère (+) et (-).

3. Passage au référentiel du laboratoire au référentiel microscopique

Les valeurs des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel du laboratoire dépendent des valeurs des éléments du tenseur intrinsèque au composé étudié. Nous avons jusqu'à présent travaillé dans le référentiel du laboratoire avec β_L. Ainsi, nous devons réaliser un changement de référentiel en tenant compte de l'ensemble des orientations possibles du composé. Pour cela, nous utilisons les trois angles d'Euler et fixons la convention en z-x-z, le but étant de déterminer la matrice de transposition $T(\theta, \varphi, \psi)$ (Figure VI-8).

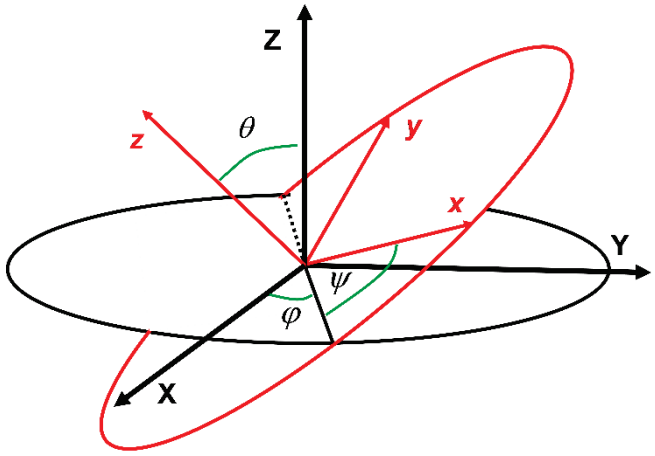


Figure VI-8 : Angles d'Euler dans la convention z-x-z. Le référentiel macroscopique (du laboratoire) est représenté en noir et en rouge pour le référentiel microscopique.

Nous définissons les trois matrices de rotation :

$$R_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & cos\theta & -sin\theta \\ 0 & sin\theta & cos\theta \end{pmatrix}$$

$$R_y(\varphi) = \begin{pmatrix} cos\varphi & 0 & sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -sin\varphi & 0 & cos\varphi \end{pmatrix} \qquad \text{(VI-22)}$$

$$R_z(\psi) = \begin{pmatrix} cos\psi & -sin\psi & 0 \\ sin\psi & cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Nous pouvons alors en déduire la matrice de transformation :

$$T(\theta,\varphi,\psi) = R_z(\theta)R_x(\varphi)R_z(\psi)$$
$$= \begin{pmatrix} cos\theta\ cos\psi - sin\theta\ cos\varphi\ sin\psi & -cos\theta\ sin\psi - sin\theta\ cos\varphi\ cos\psi & sin\theta\ sin\varphi \\ sin\theta\ cos\psi + cos\theta\ cos\varphi\ sin\psi & cos\theta\ cos\varphi\ cos\psi - sin\theta\ sin\psi & -cos\theta\ sin\varphi \\ sin\varphi\ sin\psi & sin\varphi\ sin\psi & cos\varphi \end{pmatrix} \quad \text{(VI-23)}$$

Le passage des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité du référentiel microscopique vers les éléments dans le référentiel macroscopique est réalisé suivant la transformation suivante :

$$\beta_{L,IJK} = \sum_{ijk} T_I^i(\theta,\varphi,\psi)T_J^j(\theta,\varphi,\psi)T_K^k(\theta,\varphi,\psi)\beta_{mic,ijk} \quad \text{(VI-24)}$$

avec β_{mic} le tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel microscopique.

Il est ainsi possible de réécrire l'ensemble de coefficients (VI-20) dans le référentiel de la molécule. De plus, nous pouvons exprimer le coefficient de dépolarisation *D* en fonction des différentes composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité dans le référentiel microscopique. Néanmoins, pour aller plus loin, il est nécessaire d'avoir de plus amples informations sur les éléments non nuls du tenseur d'hyperpolarisabilité des molécules d'hélicènes.

D. Conclusions et perspectives

Nous avons présenté dans ce dernier chapitre les mesures de diffusion HRS sur les molécules d'hélicène dispersées en solution. Pour réaliser les mesures d'hyperpolarisabilité, nous avons utilisé le montage HRS qui a été développé dans le passé dans l'équipe. Nous avons ainsi pu obtenir la valeur de l'hyperpolarisabilité des molécules d'hélicènes. Les mesures de coefficients de dépolarisation ont été également réalisées et nous avons déterminé des coefficients identiques pour le mélange racémique et pour les deux énantiomères. Ainsi aucune signature de la chiralité n'a pu être mise en évidence dans ces expériences. Cependant, les résultats obtenus sont pour l'instant très préliminaires et il serait nécessaire de confronter ces mesures à des calculs d'hyperpolarisabilité, nous permettant ainsi d'aller plus loin dans l'analyse des coefficients de dépolarisation et de leur interprétation microscopique.

Par ailleurs, le dispositif expérimental jusqu'à présent utilisé ne permet pas d'extraire l'ensemble des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité. Pour avoir une chance de relever certaines dégénérescences, nous avons développé un nouveau montage optique afin d'augmenter le nombre de degrés de liberté pour ainsi accéder à de nouveaux éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité. Les deux prochaines sections présentent ce développement expérimental et les toutes premières mesures qui ont été réalisées.

1. Développement du montage optique

Il est commun en optique linéaire d'utiliser une onde incidente polarisée circulairement pour sonder la chiralité de composés. Nous nous sommes donc appuyés sur ce principe et avons

modifié notre montage optique afin d'obtenir différents états de polarisation pour le champ incident. Ainsi, nous avons mis en place une lame quart d'onde juste après la lame demi-onde permettant ainsi d'obtenir une onde fondamentale polarisée elliptiquement de manière générale (Figure VI-1). Placée dans une platine motorisée, la rotation de la lame quart d'onde permet successivement une onde oscillant suivant une ellipse, un cercle et une droite.

En parallèle de la modification de l'état de polarisation, le montage a aussi été développé pour pouvoir collecter le signal harmonique généré suivant différentes directions. Ainsi deux chemins optiques supplémentaires ont été mis en place. Un premier permet de collecter le signal diffusé suivant la direction de propagation du faisceau incident. Nous parlons dans ce cas de bras de détection à 180°. Cette configuration de détection avait déjà été mise en place par le passé dans l'équipe par Julien Duboisset [1]. Le second chemin optique permet quant à lui de collecter le signal HRS suivant une direction intermédiaire de 135° [15]. Dans cette configuration, nous remplaçons la cellule rectangulaire contenant jusqu'à présent le système à sonder par une cellule triangulaire.

Nous reprenons le modèle théorique développé dans le cas particulier d'une détection à 90°, pour une polarisation incidente rectiligne et considérons à présent un cas plus général pour lequel la détection de l'onde harmonique est réalisée dans le plan horizontal contenant la direction de propagation du faisceau laser (YOZ). L'expression (VI-9) du moment dipolaire induit devient alors :

$$P' = \begin{pmatrix} P'_X \\ P'_Y \\ P'_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{L,XXX}\cos^2\gamma + 2\beta_{L,XXY}\sin\gamma\cos\gamma\, e^{i\delta} + \beta_{L,XYY}\sin^2\gamma\, e^{2i\delta} \\ \beta_{L,YXX}\cos^2\gamma + 2\beta_{L,YXY}\sin\gamma\cos\gamma\, e^{i\delta} + \beta_{L,YYY}\sin^2\gamma\, e^{2i\delta} \\ \beta_{L,ZXX}\cos^2\gamma + 2\beta_{L,ZXY}\sin\gamma\cos\gamma\, e^{i\delta} + \beta_{L,ZYY}\sin^2\gamma\, e^{2i\delta} \end{pmatrix} \quad \text{(VI-25)}$$

L'ensemble du calcul est mené de telle sorte à obtenir l'expression de l'intensité HRS sous la forme définie dans l'équation (VI-19). Quelle que soit la direction de détection, l'intensité HRS polarisée verticalement correspond à la projection sur l'axe OX, ainsi :

$$\begin{aligned} a^V &= a^X = GNI_\omega^2\langle\beta_{L,XXX}\beta^*_{L,XXX}\rangle \\ b^V &= b^X = GNI_\omega^2\langle 4\beta_{L,XXY}\beta^*_{L,XXY} + 2\beta_{L,XXX}\beta^*_{L,XYY}\rangle \\ c^V &= c^X = GNI_\omega^2\langle\beta_{L,XYY}\beta^*_{L,XYY}\rangle \end{aligned} \quad \text{(VI-26)}$$

Concernant l'intensité polarisée selon H, son expression dépend de l'angle α de détection et correspond à l'intensité selon OY et selon OZ. En fixant l'angle de détection suivant trois positions (α = 90°, 180° et 135°) nous obtenons les expressions des coefficients suivantes :

$$\begin{aligned} a^{90,H} &= GNI_\omega^2\langle\beta_{ZXX}\beta^*_{ZXX}\rangle \\ b^{90,H} &= GNI_\omega^2\langle 4\beta_{ZXY}\beta^*_{ZXY} + 2\beta_{ZXX}\beta^*_{ZYY}\cos 2\delta\rangle \\ c^{90,H} &= GNI_\omega^2\langle\beta_{ZYY}\beta^*_{ZYY}\rangle \end{aligned} \quad \text{(VI-27)}$$

$$
\begin{aligned}
a^{180,H} &= GNI_{\omega}^{2}\langle\beta_{YXX}\beta_{YXX}^{*}\rangle \\
b^{180,H} &= GNI_{\omega}^{2}\langle 4\beta_{YXY}\beta_{YXY}^{*} + 2\beta_{YXX}\beta_{YYY}^{*}\cos 2\delta\rangle \\
c^{180,H} &= GNI_{\omega}^{2}\langle\beta_{YYY}\beta_{YYY}^{*}\rangle
\end{aligned}
\tag{VI-28}
$$

$$
\begin{aligned}
a^{135,H} &= \frac{\sqrt{2}}{2}GNI_{\omega}^{2}\left(\frac{1}{2}\langle\beta_{ZXX}\beta_{ZXX}^{*}\rangle + \frac{1}{2}\langle\beta_{YXX}\beta_{YXX}^{*}\rangle + \langle\beta_{ZXX}\beta_{YXX}^{*}\rangle\right) \\
b^{135,H} &= \frac{\sqrt{2}}{2}GNI_{\omega}^{2}(\langle 2\beta_{ZXY}\beta_{ZXY}^{*} + \beta_{ZYY}\beta_{ZXX}^{*}\cos 2\delta\rangle \\
&\quad + \langle 2\beta_{YXY}\beta_{YXY}^{*} + \beta_{YXX}\beta_{YYY}^{*}\cos 2\delta\rangle \\
&\quad + \langle 4\beta_{ZXY}\beta_{YXY}^{*} + (\beta_{ZXX}\beta_{YYY}^{*} + \beta_{ZYY}\beta_{YXX}^{*})\cos 2\delta\rangle) \\
c^{135,H} &= \frac{\sqrt{2}}{2}GNI_{\omega}^{2}\left(\frac{1}{2}\langle\beta_{ZYY}\beta_{ZYY}^{*}\rangle + \frac{1}{2}\langle\beta_{YYY}\beta_{YYY}^{*}\rangle + \langle\beta_{ZYY}\beta_{YYY}^{*}\rangle\right)
\end{aligned}
\tag{VI-29}
$$

Nous pouvons réécrire ces coefficients *a*, *b* et *c* selon les axes du référentiel et en fonction de l'angle de détection α :

$$
\begin{aligned}
a^{Y} &= GNI_{\omega}^{2}(\langle\beta_{ZXX}\beta_{ZXX}^{*}\rangle\cos^{2}\alpha\sin^{2}\alpha + \langle\beta_{YXX}\beta_{YXX}^{*}\rangle\cos^{4}\alpha \\
&\quad + \langle 2\beta_{ZXX}\beta_{YXX}^{*}\rangle\cos^{3}\alpha\sin\alpha) \\
b^{Y} &= GNI_{\omega}^{2}(\langle 4\beta_{ZXY}\beta_{ZXY}^{*} + 2\beta_{ZYY}\beta_{ZXX}^{*}\cos 2\delta\rangle\cos^{2}\alpha\sin^{2}\alpha \\
&\quad + \langle 4\beta_{YXY}\beta_{YXY}^{*} + 2\beta_{YXX}\beta_{YYY}^{*}\cos 2\delta\rangle\cos^{4}\alpha \\
&\quad + \langle 8\beta_{ZXY}\beta_{YXY}^{*} + 2(\beta_{ZXX}\beta_{YYY}^{*} + \beta_{ZYY}\beta_{YXX}^{*})\cos 2\delta\rangle\cos^{3}\alpha\sin\alpha) \\
c^{Y} &= GNI_{\omega}^{2}(\langle\beta_{ZYY}\beta_{ZYY}^{*}\rangle\cos^{2}\alpha\sin^{2}\alpha + \langle\beta_{YYY}\beta_{YYY}^{*}\rangle\cos^{4}\alpha \\
&\quad + \langle 2\beta_{ZYY}\beta_{YYY}^{*}\rangle\cos^{3}\alpha\sin\alpha)
\end{aligned}
\tag{VI-30}
$$

et

$$
\begin{aligned}
a^{Z} &= GNI_{\omega}^{2}(\langle\beta_{ZXX}\beta_{ZXX}^{*}\rangle\sin^{4}\alpha + \langle\beta_{YXX}\beta_{YXX}^{*}\rangle\cos^{2}\alpha\sin^{2}\alpha \\
&\quad + \langle 2\beta_{ZXX}\beta_{YXX}^{*}\rangle\sin^{3}\alpha\cos\alpha) \\
b^{Z} &= GNI_{\omega}^{2}(\langle 4\beta_{ZXY}\beta_{ZXY}^{*} + 2\beta_{ZXX}\beta_{ZYY}^{*}\cos 2\delta\rangle\sin^{4}\alpha \\
&\quad + \langle 4\beta_{YXY}\beta_{YXY}^{*} + 2\beta_{YXX}\beta_{YYY}^{*}\cos 2\delta\rangle\cos^{2}\alpha\sin^{2}\alpha \\
&\quad + \langle 8\beta_{ZXY}\beta_{YXY}^{*} + 2(\beta_{ZXX}\beta_{YYY}^{*} + \beta_{ZYY}\beta_{YXX}^{*})\cos 2\delta\rangle\sin^{3}\alpha) \\
c^{Z} &= GNI_{\omega}^{2}(\langle\beta_{ZYY}\beta_{ZYY}^{*}\rangle\sin^{4}\alpha + \langle\beta_{YYY}\beta_{YYY}^{*}\rangle\cos^{2}\alpha\sin^{2}\alpha \\
&\quad + \langle 2\beta_{ZYY}\beta_{YYY}^{*}\rangle\sin^{3}\alpha\cos\alpha)
\end{aligned}
\tag{VI-31}
$$

Nous nous sommes donc appuyés sur ces relations pour réaliser un modèle théorique. Expérimentalement, nous tournons la lame quart d'onde faisant ainsi varier le déphasage δ entre les deux composantes du champ fondamental incident. Nous avons alors utilisé le formalisme de Jones pour traduire cette variation.

2. Résultats préliminaires

Afin de récolter un maximum d'informations, nous avons enregistré pour différentes configurations expérimentales le signal harmonique généré dans quatre solutions : le chloroforme (solvant), le mélange racémique d'hélicène et les deux énantiomères. Les mesures ont ainsi été réalisées sur chacun des bras (90°, 180°, et 135°) en sélectionnant l'état de polarisation du champ harmonique suivant H, V et 45°. Toutes ces expériences ont été menées pour deux types de polarisation du faisceau incident : rectiligne (par rotation de la lame demi-onde) et elliptique (par rotation de la lame quart d'onde). Comme nous pouvons le constater, une quantité très importante de données ont été obtenues, c'est pourquoi nous ne présentons qu'une partie d'entre elles (Figure VI-9 et Figure VI-10).

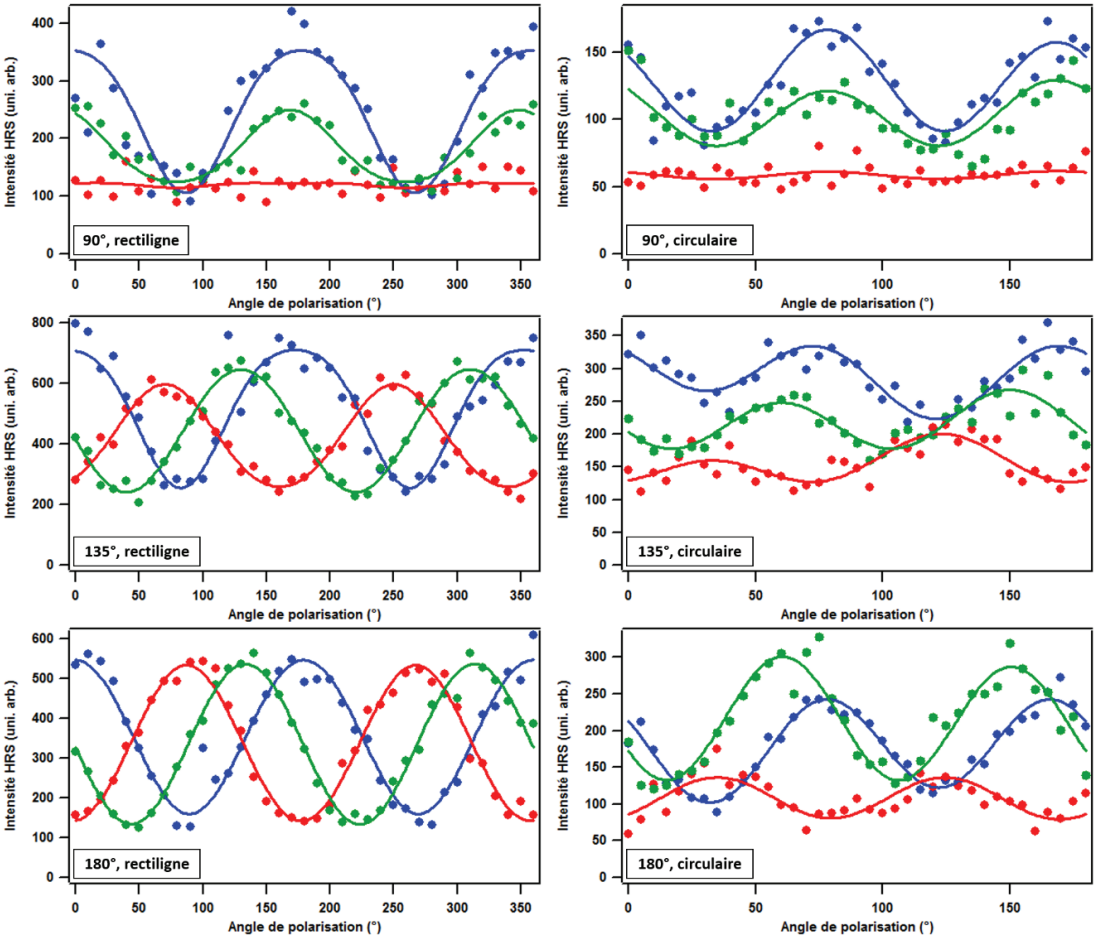


Figure VI-9 : Intensité HRS polarisé en V (en bleu), en H (en rouge) et à 45° (en vert) sur de l'hélicène (+) dans du chloroforme, en fonction de l'angle de rotation de la lame demi-onde (courbes à droite) et de la lame quart d'onde (courbes à gauche).

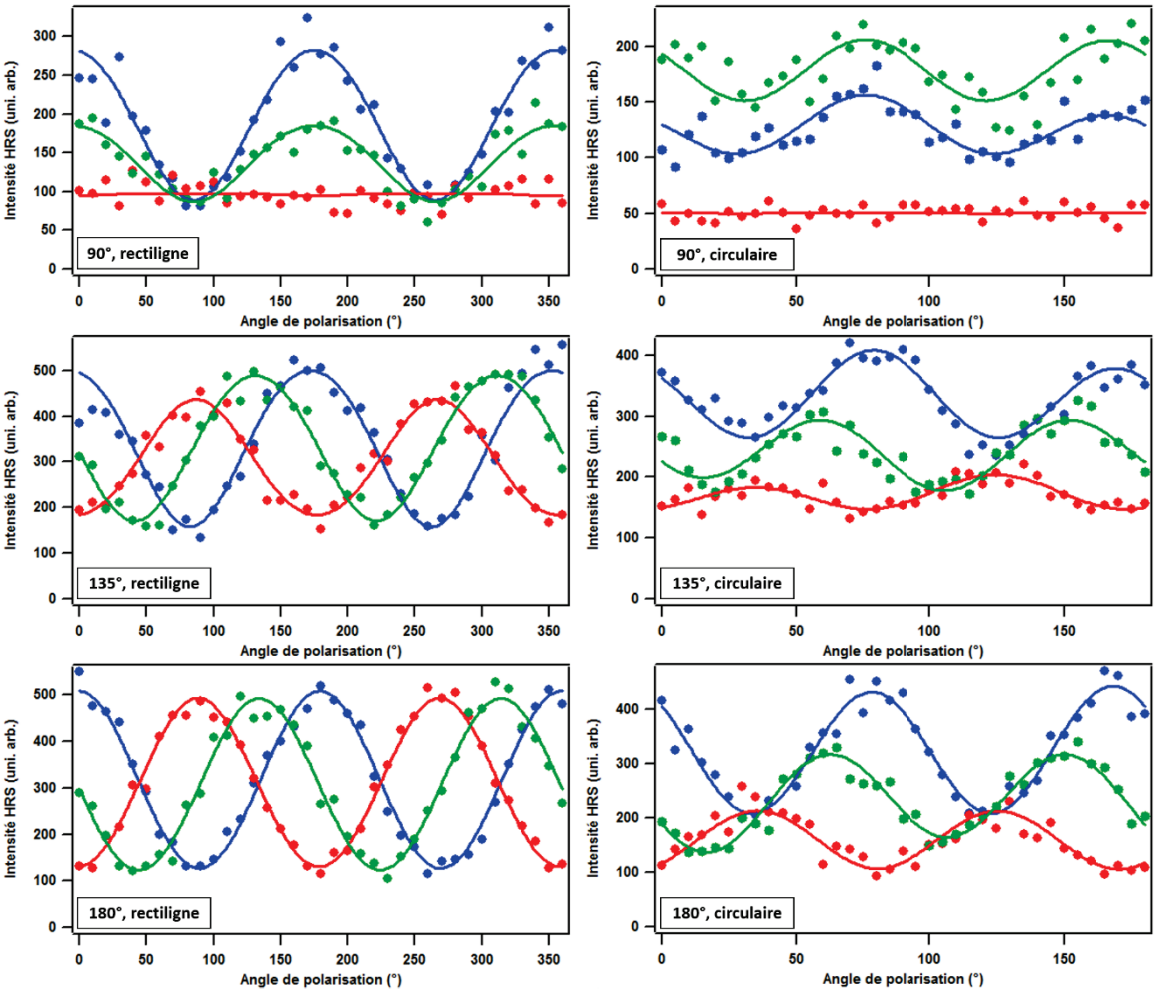


Figure VI-10 : Intensité HRS polarisé en V (en bleu), en H (en rouge) et à 45° (en vert) sur de l'hélicène (-) dans du chloroforme, en fonction de l'angle de rotation de la lame demi-onde (courbes à droite) et de la lame quart d'onde (courbes à gauche).

Bien que ces résultats soient encore très préliminaires, nous pouvons dès à présent constater quelques différences dans les signaux obtenus pour les deux énantiomères et donc une signature de la chiralité dans la réponse. Une première différence est observée pour la configuration de polarisation circulaire pour une détection à 90°. Nous observons en effet une inversion dans les courbes de polarisation en H et 45°. Le constat est identique pour le bras à 180°. Le signal diffère également lorsque nous sélectionnons une polarisation V en sortie et plus particulièrement pour le bras à 90° et 135°. Nous constatons que pour une polarisation incidente rectiligne les lobes sont plus larges pour l'énantiomère (+). L'ensemble de ces différences se traduit par une variation des valeurs des coefficients *a*, *b*, *c*. Une analyse fine sera donc réalisée très prochainement. La connaissance des éléments non nuls du tenseur d'hyperpolarisabilité des molécules d'hélicène sera très précieuse.

E. Bibliographie

[1] J. Duboisset, Génération de second harmonique de biomolécules: des acides aminés aux protéines, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2009.

[2] G. Revillod, Diffusion hyper Rayleigh des assemblages moléculaires, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.

[3] A. Maurice, Diffusion de Second Harmonique En Milieu Liquide: Approche Comparée Des Réponses de Volume et de Surface, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2016.

[4] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (New York ; London : John Wiley, 1962).

[5] K. Clays and A. Persoons, Phys. Rev. Lett. **66**, 2980 (1991).

[6] J. Campo, F. Desmet, W. Wenseleers, and E. Goovaerts, Opt. Express **17**, 4587 (2009).

[7] K. Clays, K. Wostyn, A. Persoons, M. B. Stefano, S. Maiorana, A. Papagni, C. A. Daul, and V. Weber, Chem. Phys. Lett. **372**, 438 (2003).

[8] E. Botek, M. Spassova, B. Champagne, I. Asselberghs, A. Persoons, and K. Clays, Chem. Phys. Lett. **412**, 274 (2005).

[9] J. Oudar and J. Zyss, Phys. Rev. A **26**, 2016 (1982).

[10] J. Oudar, J. Chem. Phys. **67**, 446 (1977).

[11] S. Brasselet and J. Zyss, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **15**, 257 (1998).

[12] J. Zyss, T. Van, C. Dhenaut, and I. Ledoux, Chem. Phys. **177**, 281 (1993).

[13] D. A. Kleinman, Phys. Rev. **126**, 1977 (1962).

[14] F. Castet, E. Bogdan, A. Plaquet, L. Ducasse, B. Champagne, and V. Rodriguez, J. Chem. Phys. **136**, 24506 (2012).

[15] V. Ostroverkhov, R. G. Petschek, K. D. Singer, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, S. X. Wang, and L. C. Chien, J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys. **17**, 1531 (2000).

Conclusion et perspectives

L'étude présentée au cours de ce travail de thèse sur des films moléculaires chiraux a été réalisée en deux étapes principales : l'étude de monocouches à l'interface air/eau et l'étude de films chiraux minces déposés sur substrats solides.

Au cours de ces trois années, un temps important a été consacré à l'expérimentation. La réalisation de monocouches moléculaires à l'interface air/eau s'est révélée être une étape difficile étant donné le faible caractère amphiphile des composés moléculaires chiraux étudiés. Néanmoins, les résultats ont montré qu'il était tout de même possible de réaliser une monocouche sur cette interface liquide. Cette étape était importante pour pouvoir contrôler l'état de compression des films de Langmuir.

L'étude de la chiralité a ainsi débuté par des mesures optiques non linéaires sur des films formés à la surface de l'eau. L'analyse menée sur des systèmes composés de dérivés de binaphthol (1 et 2) a montré la formation d'agrégats chiraux sous la contrainte des barrières de la cuve de Langmuir. Toutefois cette agrégation n'est pas définitive, puisque les domaines chiraux disparaissent lors de la décompression du film. La combinaison des résultats expérimentaux avec le développement d'un modèle adapté aux interfaces chirales a permis de déterminer l'origine dipolaire magnétique de ces agrégats chiraux. Les mesures d'optique ont montré une importante inhomogénéité de ces films. Il serait donc intéressant de réaliser des mesures de « corrélation de spectroscopie non linéaire » pour aller plus loin dans l'étude de l'organisation moléculaire à l'interface air/liquide.

L'étude de monocouches à l'interface s'est ensuite portée sur des molécules dérivées de l'hélicène présentant un caractère chiral plus important que les dérivés de binaphthol. La réalisation de monocouches à partir de ce composé s'est avérée beaucoup plus complexe. La possibilité d'avoir une protonation des molécules pourrait être une explication des difficultés rencontrées. Des mesures complémentaires permettraient de vérifier a posteriori la présence ou non de cette réaction. Ce manque de contrôle de la monocouche ne nous a pas permis d'obtenir des informations sur la chiralité. Néanmoins les mesures SHG résolu en polarisation ont mis en évidence une orientation moléculaire différente entre le mélange racémique et les deux énantiomères purs. De nombreuses solutions sont envisageables pour permettre l'étude de tels composés. Nous pouvons naturellement penser à une étude en fonction du pH de la sous-phase pour mieux comprendre les interactions entre les molécules chirales et l'eau. Une seconde possibilité serait de mieux contrôler le film de Langmuir en rendant ces composés hydrophobes. Cette nécessité de greffage de longues chaines alkyls et des discussions ont été amorcées avec notre collaboratrice chimiste. Devant les difficultés rencontrées pour ces études aux interfaces liquides, nous nous sommes ensuite orientés vers l'étude des films déposés sur substrats solides, soit par transfert Langmuir-Blodgett soit par la technique PLD.

Dans la continuité des études menées sur les monocouches à l'interface air/eau, nous avons tout d'abord réalisé des mesures d'optique non linéaire à partir du montage en réflexion sur des films transférés de la cuve de Langmuir par la méthode de Langmuir-Blodgett. Les résultats obtenus pour les films de binaphthol 1 ont mis en avant la conservation de la chiralité supramoléculaire lors du transfert ainsi que l'inhomogénéité du système.

L'étude des hélicènes en film solide s'est ensuite portée sur des systèmes réalisés par la méthode de PLD. Les mesures de l'intensité SHG collectée en réflexion ont mis en évidence une chiralité des films d'ordre dipolaire électrique et indépendante de l'épaisseur. De plus, nous avons révélé la présence d'une structure perpendiculaire à la surface du film y compris pour des films très fins dès une épaisseur de 30 nm.

L'évolution quadratique de l'intensité SHG collectée en réflexion en fonction de l'épaisseur du film nous a mené à considérer une réponse en volume liée à une organisation non centrosymétrique du film. Pour aller plus loin dans cette étude, nous avons alors développé un nouveau montage optique dans le groupe. Le développement d'un montage en transmission (méthode dite des franges de Maker) a été réalisé au cours de cette thèse. Une première étude permettant la calibration de l'expérience a consisté à réaliser l'étude de cristaux de quartz. Nous avons notamment réussi à sonder le caractère chiral de ce système malgré la faible valeur de l'élément chiral correspondant. À travers cette étude, nous avons également mis en évidence la présence d'une modulation dans le spectre SHG ayant pour origine la durée courte (échelle de la centaine de femtosecondes) de notre laser. En parallèle, le développement d'un modèle théorique permettant de modéliser une génération harmonique dans un milieu non centrosymétrique a été initié et devrait permettre d'extraire très rapidement des données quantitatives des éléments du tenseur de susceptibilité.

Nos recherches se sont ensuite portées sur les films minces d'hélicène, d'épaisseur de 250 nm. L'analyse des résultats obtenus pour différents états de polarisation met en évidence une origine surfacique du signal SHG et non pas volumique comme pour le quartz. Ce résultat est surprenant compte tenu de la brisure de centrosymétrie liée à la chiralité et ne semble pas en accord avec les observations faites sur le montage SHG en réflexion. Toutefois, la mise en place d'un modèle simple semble pour l'instant confirmer ces résultats mais ces travaux doivent être poursuivis dans les prochains mois. Au-delà de l'origine surfacique du signal, nous avons pu accéder au caractère chiral des molécules hélicènes. L'interprétation du signal chiral met en évidence une ségrégation en domaines avec un excédent d'un des énantiomères dans les films racémiques.

Bien qu'une grande partie de ce travail ait porté sur des études à l'échelle microscopique, des études préliminaires ont été menées à l'échelle moléculaire. Pour cela un travail de développement expérimental a été mené sur un montage de diffusion HRS classique. Des premiers résultats expérimentaux ont été obtenus pour des molécules d'hélicène et ont été accompagnés de la mise en place d'un premier modèle théorique.

L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit constitue un encouragement à la poursuite des études sur la brisure de symétrie liée chiralité. Les résultats préliminaires obtenus en diffusion hyper Rayleigh sur des molécules chirales constitueraient une nouvelle approche dans l'étude de la chiralité à l'échelle moléculaire. Cependant la connaissance des éléments non nuls du tenseur d'hyperpolarisabilité des molécules d'hélicène sera très précieuse pour poursuivre l'analyse. Une seconde perspective des plus naturelles serait de combiner les mesures optiques non linéaires à de l'imagerie non linéaire. Cette méthode permettrait d'analyser la structure et l'organisation moléculaire à la surface. D'autre part, des études SHG de type pompe/sonde ou SHG à deux bras seraient une solution pour lever certaines dégénérescences et également de distinguer les contributions surfaciques des contributions non locales en volume.