



Université de Strasbourg

Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg

# Spectroscopie ultra-rapide de l'activité optique de molécules chirales

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 4 novembre 2011 pour obtenir le

titre de

**Docteur en Sciences de l'Université de Strasbourg**

**Mention : Physique**

par

Laureen MANGOT

**Jury :**

|                    |   |
|--------------------|---|
| Rapporteur         | Pierre-François BREVET, Professeur, <i>Université Claude Bernard Lyon</i>   |
| Rapporteur         | Vincent RODRIGUEZ, Professeur, <i>Université Bordeaux I</i>                 |
| Examineur          | Stefan HAACKE, Professeur, <i>Université de Strasbourg</i>                  |
| Membre invité      | Alain FORT, Directeur de recherche émérite, <i>Université de Strasbourg</i> |
| Directeur de thèse | Honorat Kokou DORKENOO, Professeur, <i>Université de Strasbourg</i>         |



# Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg au sein du Département d'Optique ultra-rapide et Nanophotonique, sous la direction du professeur Honorat Dorkenoo à qui j'exprime ma gratitude pour m'avoir permis de réaliser cette thèse.

Je remercie Alain Fort de m'avoir accueilli au sein de ce département et pour la relecture de mon manuscrit.

Merci, également à Pierre-François Brevet, Vincent Rodriguez, Stefan Haacke et Alain Fort de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Je tiens à remercier l'équipe qui m'a aidée de près ou de loin sur ce projet. Je remercie Grégory Taupier pour sa présence, sa rigueur et son aide sur les expériences. Un grand merci à Michelangelo Roméo pour la précieuse aide au développement des programmes informatiques, mais aussi pour sa pédagogie sur les expériences et sa bonne humeur. J'adresse également mes remerciements à Alex Boeglin avec qui j'ai pu discuter de l'aspect théorique de mes expériences. Je ne saurai assez remercier Olivier Crégut, véritable "guide" scientifique, qui a su me transmettre ses connaissances et sa passion pour l'optique, mais aussi m'aider dans les difficultés de la thèse. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers le service électronique et en particulier Jean-Pierre Vola. Merci à Alberto Barsella pour ses conseils et son amitié et également à Loïc Mager. Je remercie mes prédécesseurs Emel Sungur et Stéphane Klein pour leur sympathie.

Je remercie Mathieu Gallart pour son amitié et sa convivialité.

Merci à tous les doctorants que j'ai côtoyé tout au long du doctorat, en particulier Thibaut Berdot, Yannick Hirschberger, Deung-Jang Choi, Guido Intronati, Nicolas

Lehoux, Nicolas Stenger et Morgan Trassin pour leur soutien et leur amitié. Je remercie les doctorants du DON, particulièrement Jean Besbas, Thomas Gelot, Marcelina et Piotr Klajner, Sacha Maillot, Helene Vonesch, Bertrand Yuma et Amani Zagdoud. Merci aux permanents que j'ai également côtoyé, plus particulièrement Virginie Stortz, Xavier Ledoux, Dominique Quince.

Un immense merci à mon amie Aline pour son réconfort dans les difficultés et pour les bons moments partagés ensemble.

Un merci tout particulier à Fred pour ses encouragements, son appui et l'indéfectible patience dont il a fait preuve dans la dernière ligne droite.

Un grand merci à mes parents qui m'ont donné le goût pour les études et m'ont permis de développer ma curiosité. Je n'oublie pas ma soeur Floriane, ma famille proche qui m'a toujours épaulée et enfin Elastic pour sa chaleureuse présence.

*"When all are one and one is all, To be a rock and not to roll."*

Jimmy Page et Robert Plant [1].

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction</b>   | <b>11</b> |
| <b>1 Les notions générales : l'activité optique et la chiralité</b>                                       | <b>15</b> |
| 1.1 Histoire de l'activité optique . . . . .  | 16        |
| 1.1.1 Découverte expérimentale de l'activité optique . . . . .  | 16        |
| 1.1.2 Découverte de l'origine géométrique et moléculaire de l'activité<br>optique, la chiralité . . . . . | 19        |
| 1.2 État de l'art : Les expériences d'activité optique résolues en temps . . . .                          | 21        |
| 1.2.1 Jusqu'à la microseconde . . . . .   | 21        |
| 1.2.2 Jusqu'à la femtoseconde . . . . .   | 21        |
| 1.2.3 L'expérience ultra rapide d'activité optique résolue temporelle-<br>ment et spectralement . . . . . | 23        |
| 1.2.4 Les applications des expériences d'activité optique résolues en temps                               | 24        |
| 1.3 Théories macroscopiques de l'activité optique linéaire . . . . .                                      | 25        |
| 1.3.1 Définition de la polarisation de la lumière . . . . .   | 25        |
| 1.3.2 Définition du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire . . . .                                 | 26        |
| 1.3.2.1 Le pouvoir rotatoire : La loi de Biot . . . . .   | 26        |
| 1.3.2.2 Le dichroïsme circulaire . . . . .  | 28        |
| 1.3.3 L'activité optique, l'approche macroscopique . . . . .  | 32        |
| 1.3.3.1 Induction électrique et magnétique . . . . .  | 32        |
| 1.3.3.2 Equation d'onde . . . . .   | 34        |
| 1.4 Théories microscopiques de l'activité optique linéaire . . . . .                                      | 38        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 1.4.1    | Théorie quantique de Rosenfeld . . . . .  | 38        |
| 1.4.1.1  | Rappel : Théorie des perturbations . . . . .  | 38        |
| 1.5      | Conclusion . . . . .  | 44        |
| <b>2</b> | <b>La mesure de l'activité optique statique</b>   | <b>45</b> |
| 2.1      | Introduction . . . . .  | 46        |
| 2.2      | Deux méthodes de mesure du dichroïsme circulaire . . . . .  | 47        |
| 2.2.1    | Mesure en absorption du dichroïsme circulaire . . . . .   | 47        |
| 2.2.2    | Mesure ellipsométrique de l'activité optique . . . . .  | 49        |
| 2.2.3    | Comparaison des deux méthodes . . . . .   | 50        |
| 2.3      | Le faisceau sonde . . . . .   | 51        |
| 2.3.1    | Génération d'un Continuum . . . . .   | 51        |
| 2.3.2    | Cristal de Saphir ou de $CaF_2$ pour la génération du continuum ?   | 53        |
| 2.4      | Analyse théorique des états de polarisation . . . . .   | 56        |
| 2.4.1    | Analyse par les matrices de Jones de l'expérience de pouvoir ro-<br>tatoire . . . . .                     | 56        |
| 2.4.2    | Analyse par les matrices de Jones de l'expérience de dichroïsme<br>circulaire . . . . .                   | 61        |
| 2.5      | Contrôle expérimental des états de polarisation . . . . .   | 63        |
| 2.5.1    | Mesure du pouvoir rotatoire : Le choix des polariseurs et précision                                       | 63        |
| 2.5.2    | Mesure du dichroïsme circulaire : Le choix de la lame quart d'onde<br>achromatique et précision . . . . . | 66        |
| 2.6      | Analyse des données expérimentales . . . . .  | 68        |
| 2.7      | Instabilité du signal . . . . .   | 72        |
| 2.8      | La molécule de Ruthénium(II)-tris(bipyridyl) . . . . .  | 74        |
| 2.8.1    | Introduction . . . . .  | 74        |
| 2.8.2    | Structure électronique décrite par TD-DFT . . . . .   | 75        |
| 2.8.2.1  | L'État fondamental . . . . .  | 75        |
| 2.8.2.2  | Les états excités . . . . .   | 76        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.9      | Etude par spectroscopie optique statique . . . . .   | 76        |
| 2.9.1    | Spectroscopie d'absorption UV-visible . . . . .  | 76        |
| 2.9.2    | Etude de l'activité optique . . . . .  | 77        |
| 2.9.2.1  | Spectre de dichroïsme circulaire . . . . .   | 77        |
| 2.9.2.2  | Validation du montage expérimental statique . . . . .  | 79        |
| 2.9.2.3  | Interprétation théorique des spectres . . . . .  | 80        |
| 2.10     | Conclusion . . . . .   | 81        |
| <b>3</b> | <b>La mesure de l'activité optique résolue temporellement</b>                                | <b>83</b> |
| 3.1      | Introduction . . . . .   | 84        |
| 3.2      | La technique pompe sonde . . . . .   | 84        |
| 3.2.1    | Le principe . . . . .  | 84        |
| 3.2.2    | Laser femtoseconde et Résolution temporelle . . . . .  | 86        |
| 3.2.2.1  | La source laser primaire . . . . .   | 86        |
| 3.2.2.2  | L'amplificateur . . . . .  | 88        |
| 3.2.2.3  | Caractérisation des impulsions lasers : l'autocorrélateur . . . . .                          | 90        |
| 3.2.3    | Mise en oeuvre expérimentale de la technique pompe sonde . . . . .                           | 93        |
| 3.2.4    | Doublage de fréquence de la pompe par génération de second harmonique . . . . .              | 95        |
| 3.2.5    | Superposition temporelle des faisceaux pompe et sonde . . . . .                              | 97        |
| 3.2.6    | Résultat des expériences d'absorption transitoire . . . . .                                  | 102       |
| 3.2.7    | Interprétation des expériences d'absorption transitoire . . . . .                            | 103       |
| 3.2.8    | Artefact de mesure . . . . .   | 105       |
| 3.3      | Principe de l'expérience de l'activité optique résolue en temps . . . . .                    | 106       |
| 3.4      | La mesure de l'activité optique résolue temporellement en géométrie non-colinéaire . . . . . | 107       |
| 3.4.1    | Montage expérimental . . . . .   | 107       |
| 3.4.2    | La biréfringence induite . . . . .   | 108       |
| 3.4.3    | Le dichroïsme linéaire induit . . . . .  | 110       |

|                                    |  |            |
|------------------------------------|--|------------|
| 3.4.4                              | Suppression des artefacts induits . . . . .  | 112        |
| 3.4.5                              | Analyse théorique de la biréfringence linéaire induite . . . . .   | 114        |
| 3.4.6                              | Résultats des expériences de pouvoir rotatoire résolu temporellement après suppression de l'artefact . . . . . | 116        |
| 3.4.7                              | Résultats des expériences de dichroïsme circulaire résolu temporellement . . . . .                             | 118        |
| 3.4.7.1                            | Observation de la biréfringence induite . . . . .  | 118        |
| 3.4.7.2                            | Résultats des expériences après suppression de l'artefact  | 120        |
| 3.5                                | La mesure de l'activité optique résolue temporellement en géométrie collinéaire . . . . .                      | 122        |
| 3.5.1                              | Montage expérimental . . . . .   | 122        |
| 3.5.2                              | Analyse théorique de l'activité optique résolue temporellement . . . . .                                       | 122        |
| 3.5.2.1                            | La mesure de dispersion rotatoire optique induite . . . . .  | 122        |
| 3.5.2.2                            | La mesure de dichroïsme circulaire induite . . . . .   | 124        |
| 3.5.2.3                            | Analyse des données expérimentales . . . . .   | 124        |
| 3.5.3                              | Résultats des expériences de dichroïsme circulaire . . . . .   | 124        |
| 3.6                                | Conclusion . . . . .   | 126        |
| <b>Perspectives et conclusions</b> |  | <b>127</b> |

# Introduction

Le dichroïsme circulaire et le pouvoir rotatoire sont deux propriétés intrinsèques des molécules chirales. Elles ont la spécificité d'interagir avec la lumière polarisée circulaire gauche et droite qu'elles absorbent inégalement, c'est ce que l'on appelle, le dichroïsme circulaire. D'autre part, elles font tourner le plan de polarisation d'une onde polarisée linéairement, c'est le pouvoir rotatoire [2]. Ces deux propriétés, que l'on regroupe sous le nom d'activité optique, sont deux sondes remarquables de la chiralité de la matière.

La chiralité est une propriété géométrique. Certaines molécules existent en effet sous deux formes jumelles, images l'une de l'autre dans un miroir, de même composition chimique, mais non superposables [3]. Les structures chirales sont fréquentes dans notre environnement, ainsi qu'au niveau moléculaire. Nombre de composés chimiques [4] possèdent cette caractéristique, tout comme la plupart des molécules biologiques. On peut citer par exemple les 20 acides aminés du corps humains, les protéines, les sucres, l'ADN...etc. Il est remarquable de noter, pour ces molécules biologiques, que seul un des deux énantiomères existe à l'état naturel [5]. La chiralité étant une caractéristique structurelle de la molécule, l'activité optique apparaît donc être un moyen habile pour déterminer la conformation des molécules.

La spectroscopie par rayons X permet, elle aussi, de déterminer les structures de molécules à l'état solide. En phase liquide ou gazeuse, cette méthode nécessite de cristalliser les molécules que l'on souhaite étudier. Pour les molécules biologiques, qui existent en solution liquide, la cristallisation est un inconvénient. L'environnement de la molécule est alors modifié et il peut en être de même de sa structure.

Le dichroïsme circulaire, quant à lui, permet l'étude de la molécule à l'état liquide. Il est donc un outil de choix pour l'étude structurale des molécules biologiques. La structure de la molécule peut être étudiée sous l'influence de différents solvants, température ou encore pH. Il est devenu pour les biologistes un moyen systématique d'étude des conformations des protéines, notamment de leur structure secondaire.

L'étude de la conformation de protéines est un enjeu de taille dès lors que leur structure ont une influence majeure sur le fonctionnement des mécanismes biologiques [6, 7]. De plus, la plupart de ces processus sont induits par des modifications de conformations. Malheureusement au niveau expérimental peu de dispositifs sont actuellement capables de suivre de telles variations à des échelles ultra-rapides. Pour cette raison plusieurs questions fondamentales restent ouvertes, notamment celle de la dynamique de repliement protéique. En effet on ne connaît pas les mécanismes à l'origine du repliement et plus précisément la séquence dans laquelle les différentes parties de la protéine s'ordonnent. Une étude temporelle de l'évolution structurale est donc incontournable.

C'est dans ce contexte [8] que s'inscrit ce travail de thèse consacré à la réalisation d'une expérience d'activité optique dynamique à l'échelle de la femtoseconde pour l'étude de variations structurales dans les molécules chirales. Nous avons développé une technique expérimentale dynamique large bande spectrale qui réduit considérablement les temps d'acquisitions des mesures. Cette caractéristique rend notre technique particulièrement adaptée à l'étude de molécules biologiques, sujettes à dégradations sous l'effet des lasers.

Le premier chapitre présente la découverte de l'activité optique d'un point de vue historique, puis l'état de l'art des expériences d'activité optique résolues en temps. Seront par la suite exposés les concepts de bases de l'activité optique et les théories relatives aux mécanismes physiques à l'origine du phénomène d'activité optique. Deux approches seront utilisées, le classique puis le quantique.

Le deuxième chapitre a trait à la mise en oeuvre de l'expérience statique. Le choix du dispositif sera expliqué et discuté, et les résultats de l'étude de la molécule de Ruthenium(II)-tris(bipyridyl), en régime statique, seront exposés.

Le troisième chapitre est dédié à l'expérience d'activité optique large-bande résolue temporellement. Les résultats de l'étude de la molécule de Ruthenium(II)-tris(bipyridyl) seront enfin présentés pour deux configurations expérimentales, non-colinéaire et colinéaire.



# Chapitre 1

## Les notions générales : l'activité optique et la chiralité

### Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Histoire de l'activité optique . . . . .</b>   | <b>16</b> |
| 1.1.1      | Découverte expérimentale de l'activité optique . . . . .  | 16        |
| 1.1.2      | Découverte de l'origine géométrique et moléculaire de l'activité<br>optique, la chiralité . . . . . | 19        |
| <b>1.2</b> | <b>État de l'art : Les expériences d'activité optique résolues<br/>en temps . . . . .</b>           | <b>21</b> |
| 1.2.1      | Jusqu'à la microseconde . . . . .   | 21        |
| 1.2.2      | Jusqu'à la femtoseconde . . . . .   | 21        |
| 1.2.3      | L'expérience ultra rapide d'activité optique résolue temporel-<br>lement et spectralement . . . . . | 23        |
| 1.2.4      | Les applications des expériences d'activité optique résolues en<br>temps . . . . .                  | 24        |
| <b>1.3</b> | <b>Théories macroscopiques de l'activité optique linéaire . . .</b>                                 | <b>25</b> |
| 1.3.1      | Définition de la polarisation de la lumière . . . . .   | 25        |
| 1.3.2      | Définition du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire . .                                     | 26        |
| 1.3.3      | L'activité optique, l'approche macroscopique . . . . .  | 32        |
| <b>1.4</b> | <b>Théories microscopiques de l'activité optique linéaire . . .</b>                                 | <b>38</b> |
| 1.4.1      | Théorie quantique de Rosenfeld . . . . .  | 38        |
| <b>1.5</b> | <b>Conclusion . . . . .</b>   | <b>44</b> |

---

## 1.1 Histoire de l'activité optique

### 1.1.1 Découverte expérimentale de l'activité optique

Ce phénomène a été observé, pour la première fois, fortuitement par François Arago, en 1811, dans une expérience sur le cristal de roche. Une lame de cristal de roche, coupée perpendiculairement à l'axe optique, est placée entre un polariseur et un analyseur. Il a alors observé un spectre de lumière colorée qui change lorsque l'on tourne le polariseur ou l'analyseur.

En 1812, Jean-Baptiste Biot a déduit que le plan de polarisation des rayons lumineux

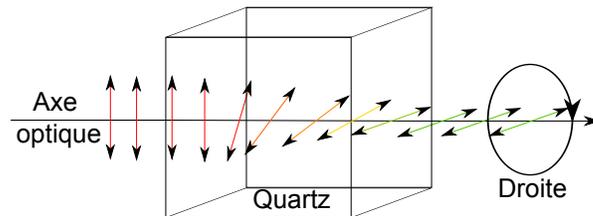


FIGURE 1.1 – Expérience de François Arago sur le quartz, le cristal tourne le plan de polarisation de la lumière incidente vers la droite

devait subir une rotation (pouvoir rotatoire), que celle-ci n'était pas aussi rapide pour les différentes couleurs des rayons lumineux (dispersion rotatoire), et que certains cristaux dévient le plan de polarisation de la lumière vers la droite, d'autres vers la gauche. Jean-Baptiste Biot a évoqué dans ses mémoires de 1818 l'activité optique [9] comme suit :

*« Cette propriété consiste dans la faculté qu'ont les molécules dont il s'agit, de faire tourner d'un certain angle, et dans un certain sens, les axes de polarisation des rayons lumineux. »*

En 1815, il a généralisé cette expérience aux solutions liquides telles que l'essence de térébenthine, l'essence de citron, le camphre ou encore le sucre de canne.

Augustin Fresnel a introduit, en 1822 [10], la notion de polarisation circulaire. Il a

écrit dans son mémoire sur la double réfraction.

*« D'après la seule considération des faits, on pourrait donner le nom de polarisation rectiligne à celle qu'on avait observée depuis longtemps dans la double réfraction du spath calcaire, et que Malus a le premier remarqué dans la lumière réfléchie sur les corps transparents, et nommer polarisation circulaire la nouvelle modification dont je viens de décrire les propriétés caractéristiques : elle se divisera naturellement en polarisation circulaire de gauche à droite, et polarisation circulaire de droite à gauche. »*

Il a expliqué qu'il est possible de décomposer la polarisation linéaire de la lumière, en deux ondes polarisées circulaire gauche et circulaire droite, et a donné une explication cinématique de l'activité optique.

*« Cela posé, considérons ce qui se passe quand un faisceau polarisé traverse une plaque de cristal de roche perpendiculairement à l'axe parallèlement à l'axe. Alors les deux faisceaux polarisés circulairement, dans lesquels on peut diviser par la pensée le faisceau incident, parcourront le cristal avec des vitesses différentes, mais ne se sépareront pas quant à leurs directions ; seulement l'un se trouvera en arrière sur l'autre d'une quantité qui augmentera proportionnellement à la longueur du trajet. »*

Cette analyse lui a permis d'interpréter les expériences de Biot sur le pouvoir rotatoire. Dans les milieux doués d'activité optique, les ondes circulaires gauche et droite se propagent à des vitesses différentes ce qui se traduit par des indices de réfraction  $n_g$  et  $n_d$  différents.

*« Dans ces aiguilles, où M. Biot a découvert deux sortes de rotation du plan de polarisation, l'une de droite à gauche et l'autre de gauche à droite, je vois toujours, pour chacune, la lumière se diviser en deux faisceaux polarisés circulairement, l'un de droite à gauche et l'autre de gauche à droite ; seulement, celui des deux qui marche le plus vite*

*dans les unes est celui qui reste en arrière dans les autres. »*

La première expérience de dichroïsme circulaire a été réalisée par Aimé Cotton en 1895 [11]. Il est parti de l'interprétation d'Augustin Fresnel selon laquelle, dans les milieux optiquement actifs, la vitesse d'une onde polarisée circulaire gauche et celle d'une onde polarisée circulaire droite n'est pas la même. L'idée de Cotton a été de considérer que la vitesse et l'absorption de l'onde ne sont pas indépendantes.

*« ...on est conduit à se demander s'il n'y a pas des corps actifs absorbant inégalement un rayon droit et un rayon gauche. »*

Il a été le premier à observer des variations d'intensité lumineuse sur de la lumière polarisée circulaire gauche et droite à travers un liquide actif.

*« J'ai construit dans ce but un double polariseur circulaire permettant de regarder à travers le liquide, deux plages lumineuses identiques et contigües, donnant l'une de la lumière circulaire droite, l'autre de la lumière circulaire gauche. On voit nettement une différence d'intensité entre les deux plages. Les intensités de ces plages s'invertissent lorsqu'on recommence l'expérience avec des solutions tout à fait pareilles, mais préparées avec l'acide tartrique gauche de Pasteur. »*

Dans les milieux actifs, les ondes circulaires gauche et droite ne sont pas absorbées de

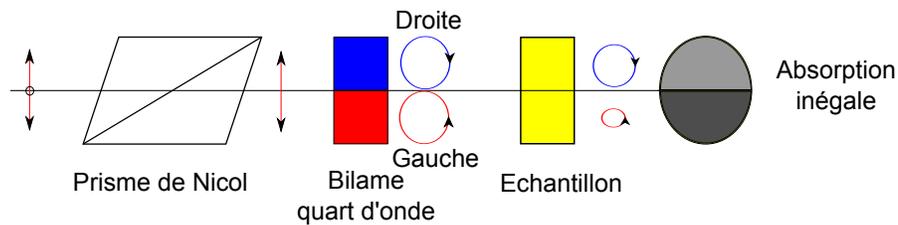


FIGURE 1.2 – Expérience de Aimé Cotton sur le dichroïsme circulaire, la lumière polarisée circulaire gauche ou circulaire droite n'est pas absorbée à l'identique par le milieu chiral.

la même manière. Il a observé également le phénomène de dispersion rotatoire anormal dans les corps absorbants [12]. En effet, il a montré que le pouvoir rotatoire dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente. De nos jours on parle d'effet Cotton lorsque le pouvoir rotatoire présente un ou des extrema dans la zone d'absorption. Généralement hors de la zone d'absorption le pouvoir rotatoire ne présente pas de variations.

### 1.1.2 Découverte de l'origine géométrique et moléculaire de l'activité optique, la chiralité

Dans ses mémoires de 1835, Jean-Baptiste Biot a déjà suggéré [13] que l'activité optique puise son existence des caractéristiques moléculaires des cristaux.

*« De là je dus conclure que l'action ainsi exercée par les liquides dont il s'agit était une action moléculaire, c'est à dire exercée par leurs dernières particules, et uniquement dépendante de leur constitution individuelle, sans aucune relation avec les positions de ces particules entre elles, ni avec leurs mutuelles distances, non plus qu'avec leur état de repos ou de mouvement. »*

Il faudra attendre les expériences de Louis Pasteur sur les sels de tartrate, pour fournir une démonstration du lien entre activité optique et structure moléculaire. Louis Pasteur écrit à ce propos, en 1848, dans ses mémoires [14] :

*« En effet, il est un de ces sels qui est hémyédrique, et c'est ici que nous allons toucher au doigt en quelque sorte la véritable cause de la polarisation circulaire.[...] Ils sont tous hémyédriques; mais il y en a qui sont hémyèdres à droite, d'autres à gauche, et la déviation dépend, pour le sens, de cette dissymétrie. Quand je veux une déviation à droite, je choisis les cristaux hémyèdres à gauche; quand je veux une déviation à gauche, je choisis les cristaux hémyèdres à droite. Il m'est arrivé aussi de n'avoir pas de déviation; c'est que j'avais pris des cristaux mêlés, sans faire aucun choix. »*

En 1874, Jacobus Henricus Van't Hoff et Joseph Le Bel ont proposé indépendamment que l'activité optique est due à la structure tétraédrique du carbone constituant ces molécules optiquement actives. Lord Kelvin en 1893 a appelé cette propriété géométrique

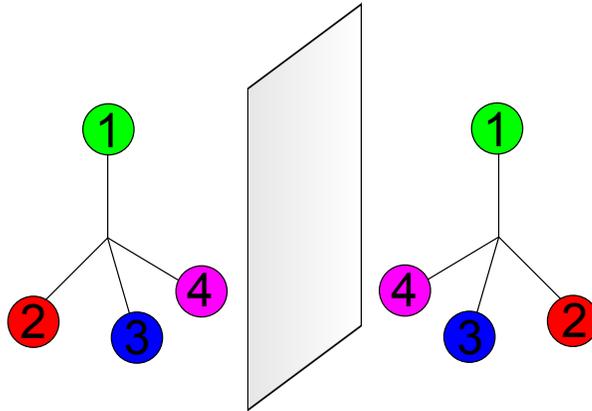


FIGURE 1.3 – Carbone asymétrique et son image dans un miroir.

la chiralité, et a déclaré lors des conférences de Baltimore de 1902 :

« *J'appelle chiral toute figure géométrique ou tout ensemble de points qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. Je parle alors de chiralité.* »

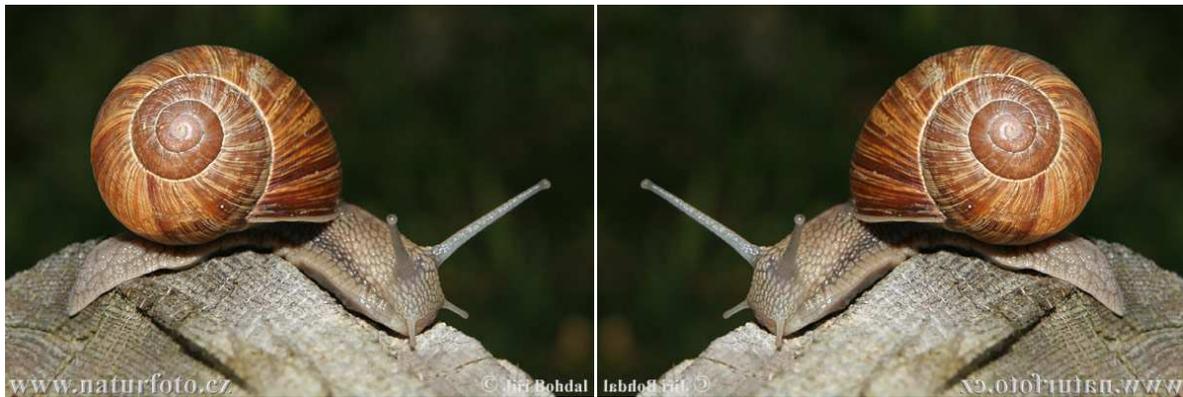


FIGURE 1.4 – Photographie d'un escargot et sa réflexion dans un miroir, une hélice est un objet chiral car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.

## 1.2 État de l'art : Les expériences d'activité optique résolues en temps

Depuis les prémisses des expériences d'activité optique statique du *XIX<sup>ème</sup>* siècle, de nombreuses expériences en régime dynamique ont été développées à des échelles de temps de plus en plus réduites.

### 1.2.1 Jusqu'à la microseconde

Les expériences d'activité optique résolues en temps permettent de suivre des modifications d'activité optique au cours du temps [15]. Des variations d'activité optique peuvent être induites par des modifications de température, de *pH* [16], ou par une excitation laser etc... Pour suivre des variations d'activité optique d'une durée  $\tau$ , il faut que la perturbation soit inférieure à  $\tau$ , mais il faut également que le détecteur soit sensible durant ce temps.

Les spectromètres chiroptiques développés dans les années 1960 utilisent dans leur principe, la modulation de la polarisation [17]. De la lumière monochromatique polarisée linéairement passe à travers un modulateur électro-optique ce qui permet de passer d'une polarisation circulaire gauche à une polarisation circulaire droite. Cette lumière modulée est détectée avec un "lock-in". Cette approche permet de s'affranchir de nombreux artefacts, mais elle reste inadéquate lorsque l'on souhaite obtenir une résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde. En effet, les modulateurs électro-optique fonctionnent à une fréquence autour de 50 *kHz*, ce qui limite la résolution temporelle à l'échelle de la microseconde [18].

### 1.2.2 Jusqu'à la femtoseconde

Les premières expériences ultra rapide de dichroïsme circulaire ont été menées à partir de 1985 par Klinger [19–22]. Dans cette expérience pionnière, la polarisation n'est

plus modulée et on accède au dichroïsme circulaire via une mesure d'ellipsométrie. Le faisceau sonde est polarisé linéairement à l'aide de polariseur de Glan, puis une lame biréfringente est introduite et transforme la polarisation linéaire en une polarisation elliptique. Suivant l'orientation de la lame,  $-45^\circ$  ou  $+45^\circ$ , des ondes circulaires gauche ou droite sont produites. Comme l'échantillon n'absorbe pas de manière égale les ondes circulaire gauche et droite, l'excès de polarisation circulaire d'un des faisceaux pourra être déterminé en plaçant un polariseur, perpendiculaire au polariseur d'entrée, après la cuve. L'échantillon est excité avec un laser YAG, délivrant des impulsions de l'ordre de la nanoseconde. Une source flash Xenon vient sonder les modifications d'activité optique, qui sont enregistrées à l'aide d'un photomultiplicateur et d'un oscilloscope. Les mesures peuvent également être résolues spectralement avec un spectromètre couplé à un analyseur multicanaux. La résolution temporelle de ces expériences est limitée à la centaine de nanoseconde. Elle dépend en effet de la réponse temporelle du photomultiplicateur qui est de  $50\text{ ns}$ .

En 1989, Xie X, and Simon J. D [23] ont présenté une nouvelle approche permettant une résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde. La polarisation de la lumière est à nouveau modulée par un modulateur électro-optique. Un laser Nd :YAG délivrant des impulsions laser d'une durée de  $80\text{ ps}$  permet de générer la pompe et la sonde. L'utilisation d'une ligne à retard permet de modifier le chemin optique du faisceau pompe et ainsi de varier le retard temporel entre la pompe et la sonde. L'intensité lumineuse de la sonde est détectée à l'aide d'un photomultiplicateur et d'un "lock-in". Les mesures sont effectuées à une longueur d'onde donnée. La résolution temporelle est ici limitée par la durée de l'impulsion laser.

Pour descendre dans le régime sub-picoseconde, il faudra attendre les années 2000 et les travaux de François Hache [24]. Un laser titane saphir et une cavité régénérative permettent de créer des impulsions laser d'une durée de  $200\text{ fs}$  avec un taux de répétition de  $1\text{ kHz}$ . La pompe et la sonde ont la même longueur d'onde et la polarisation de la pompe est modulée et détectée comme dans le montage précédent. En 2006, ce système fondé sur la modulation de la polarisation de la lumière est abandonné afin d'améliorer



dichroïsme circulaire.

#### 1.2.4 Les applications des expériences d'activité optique résolues en temps

Par le passé, les expériences de dichroïsme circulaire résolues en temps ont été utilisées pour comprendre les changements de conformation de molécules chirales [26, 28] et la dynamique de repliement des protéines [29–32]. Par exemple, la photodissociation de la carboxymyoglobine a été largement étudiée [19] à l'échelle de la nanoseconde, puis de la picoseconde [33], et enfin de la sub-picoseconde dans le visible [34] et l'ultraviolet [35]. Ces expériences ont permis d'en déduire et d'interpréter les spectres de dichroïsme circulaire de la photodissociation de la carboxymyoglobine [36]

La protéine jaune photo-active (PYP) a également fait l'objet d'étude par l'équipe de Kliger [37] mais aussi le cytochrome c [38–40], cette fois-ci par une méthode de pouvoir rotatoire résolue en temps dans l'ultraviolet.

Même s'il existe un certain nombre de protéines photo-actives, ces méthodes ne semblent pas valables pour des protéines non photo-actives. En réalité, il est possible de contourner cette difficulté en initiant artificiellement la dynamique des protéines :

- à l'aide d'un saut de température : le milieu de la protéine est alors modifié ce qui entraîne son dépliement,
- à l'aide d'un chromophore photo-isomérisable [41] : par exemple, une molécule d'azobenzène greffée sur la protéine, qui déclenche son repliement.

## 1.3 Théories macroscopiques de l'activité optique linéaire

### 1.3.1 Définition de la polarisation de la lumière

On considère que la lumière est une onde électromagnétique, constituée d'un champ électrique  $\vec{E}$  et d'un champ magnétique  $\vec{H}$  orthogonaux et perpendiculaires à leur direction de propagation.

Considérons une onde plane, on dit que l'onde est polarisée rectilignement lorsque la

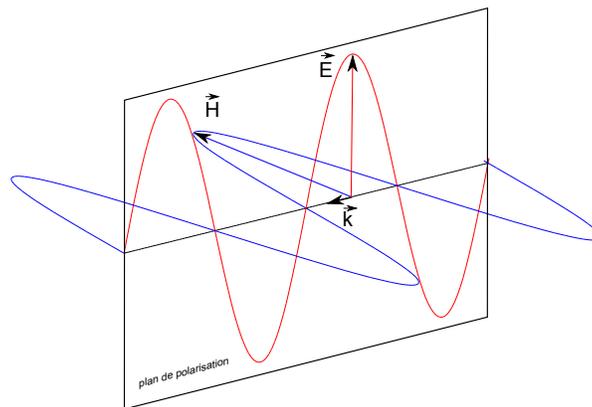


FIGURE 1.6 – Onde électromagnétique, en rouge le champ électrique  $E$ , en bleu le champ magnétique  $H$ , se propageant dans le sens du vecteur d'onde  $k$

direction de vibration de l'onde reste dans un même plan appelé plan de polarisation. Une onde polarisée circulairement peut être vue comme la superposition de deux ondes polarisées rectilignes de même amplitude avec un déphasage de  $\pm 90^\circ$ . Une onde polarisée elliptiquement peut être vue comme la superposition de deux ondes polarisées rectilignes d'amplitude différente avec un déphasage de  $\pm 90^\circ$ .

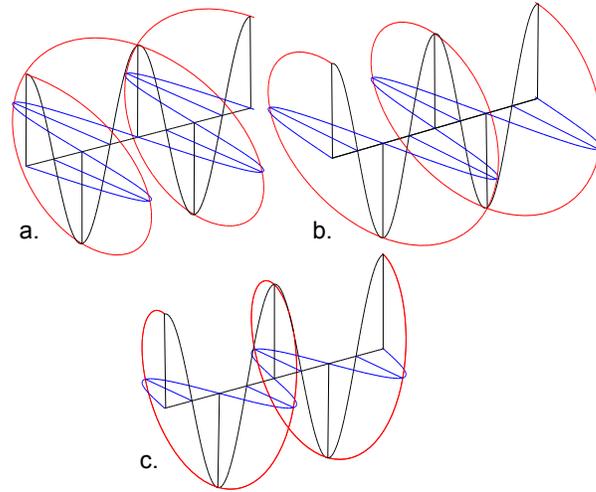


FIGURE 1.7 – Schémas des ondes polarisées circulaire gauche (a), droite (b) et elliptique (c) en rouge, vues comme la superposition de deux ondes polarisées rectilignes en bleu et noire.

## 1.3.2 Définition du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire

### 1.3.2.1 Le pouvoir rotatoire : La loi de Biot

Lorsqu'une onde polarisée linéairement traverse un échantillon chiral, on constate que le plan de polarisation est dévié d'un angle  $\theta$ . La mesure de cet angle permet de déduire le pouvoir rotatoire de l'échantillon.

La loi de Biot [42] définit le pouvoir rotatoire  $[\theta]$ , en  $^{\circ} \cdot dm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot L$ , tel que :

$$[\theta]_{\lambda}^T = \frac{\theta}{L \cdot c_{mas}} \quad (1.1)$$

avec  $\theta$  l'angle de rotation en degrés,  $c_{mas}$  la concentration massique en  $g \cdot mL^{-1}$ , et  $L$  la longueur de la cuve en  $dm$ ,  $T$  la température,  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière incidente.

Il est important de noter que cette valeur dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente ainsi que de la température  $T$ . On considère l'onde incidente comme une superposition d'une onde circulaire droite et gauche. Lorsque les ondes se propagent

selon la direction  $z$  et sont polarisées suivant le plan  $(x, y)$ , dans le milieu optiquement actif, de longueur  $L$ , leur vitesse n'est plus la même, on écrit [43] :

$$\begin{aligned}\vec{E}_{incident} &= E\hat{e}_x \\ &= \frac{1}{2}E(\hat{e}_g + \hat{e}_d)\end{aligned}\quad (1.2)$$

$$\begin{aligned}\vec{E}_{sortant} &= \frac{1}{2}E(e^{-ik_g L}\hat{e}_g + e^{-ik_d L}\hat{e}_d) \\ &= \frac{1}{2}Ee^{i\frac{(k_g+k_d)L}{2}}(e^{-i\theta}\hat{e}_g + e^{i\theta}\hat{e}_d)\end{aligned}\quad (1.3)$$

avec  $\hat{e}_x, \hat{e}_y$  et  $\hat{e}_d, \hat{e}_g$ , les vecteurs unitaires de la base linéaire et circulaire respectivement et  $\theta = \frac{(k_g - k_d)L}{2}$ .

Ils s'écrivent dans la base linéaire :

$$\hat{e}_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \hat{e}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \hat{e}_d = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, \hat{e}_g = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}\quad (1.4)$$

Dans la base linéaire, l'onde sortante se réécrit sous la forme :

$$\vec{E}_{sortant} = Ee^{i\frac{(k_g+k_d)L}{2}}(\cos\theta \cdot \hat{e}_x - \sin\theta \cdot \hat{e}_y)\quad (1.5)$$

En traversant le milieu, l'onde polarisée linéairement a tourné d'un angle  $\theta$ , tel que :

$$\theta = \frac{(k_g - k_d)L}{2} = \frac{\pi(n_g - n_d)L}{\lambda}\quad (1.6)$$

Le pouvoir rotatoire est positif (+, dextrogyre, R) si le plan de polarisation tourne dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur regardant vers la source. Respectivement le pouvoir rotatoire est négatif (-, levogyre, S), si le plan de polarisation tourne dans le sens contraire des aiguilles d'une montre pour un observateur regardant vers la source [43].

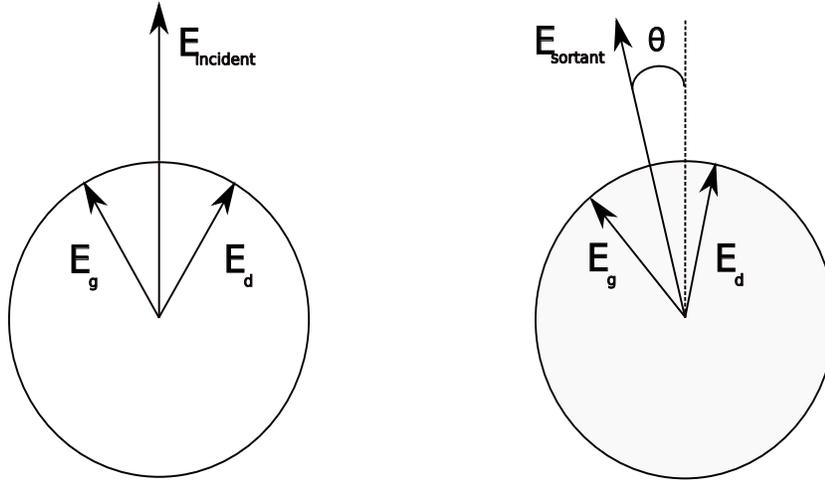


FIGURE 1.8 – Schéma d'une onde polarisée rectiligne subissant une déviation de son plan de polarisation d'un angle  $\theta$  en traversant un milieu chiral.

### 1.3.2.2 Le dichroïsme circulaire

Une onde polarisée circulaire gauche et une onde polarisée circulaire droite traversant un échantillon chiral, ne sont pas absorbées à l'identique. Cette différence d'absorption nous permet de définir le dichroïsme circulaire  $\Delta\epsilon$ , qui vaut [42]

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{gauche} - \epsilon_{droite} \quad (1.7)$$

où  $\epsilon_{gauche}$  et  $\epsilon_{droite}$  sont l'extinction molaire en  $mol^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$  du milieu pour une onde circulaire gauche et droite respectivement.

On peut procéder à une mesure en absorption du dichroïsme circulaire. Les différences d'intensité lumineuse, en sortie de l'échantillon chiral, entre une onde circulaire droite et d'une onde circulaire gauche sont mesurées.

La loi de Beer Lambert nous donne,

$$A = L \cdot \epsilon \cdot c_{mol} \quad 10^{-A} = e^{-\alpha \cdot L} \quad (1.8)$$

avec  $A$  l'absorbance,  $c_{mol}$  la concentration molaire en  $mol \cdot L^{-1}$ ,  $L$  la longueur de la cuve en  $cm$  et  $\alpha$  le coefficient d'absorption linéaire en  $cm^{-1}$ .

On en déduit :

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta A}{c_{mol} \cdot L} \quad (1.9)$$

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{\ln(10)} \frac{\Delta\alpha}{c_{mol}} \quad (1.10)$$

avec  $\Delta\epsilon$  en  $mol^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$ .

Le dichroïsme circulaire est également accessible via une mesure d'ellipticité. Cette fois ci, l'onde incidente est polarisée linéairement, l'onde émergeant de l'échantillon est elliptique et on mesure son angle d'ellipticité  $\psi$ .

En effet, l'onde linéaire incidente est une superposition d'une onde circulaire gauche et droite, à la sortie de l'échantillon chiral, les ondes circulaires gauche et droite ne se propagent pas à la même vitesse et leur amplitude n'est plus identique. On a :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{incident} &= E\hat{e}_x \\ &= \frac{1}{2}E(\hat{e}_g + \hat{e}_d) \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_{sortant} &= \frac{1}{2}(E_g\hat{e}_g + E_d\hat{e}_d) \\ &= \frac{1}{2}E\left(e^{-ik_gL}e^{-\frac{\alpha_gL}{2}}\hat{e}_g + e^{-ik_dL}e^{-\frac{\alpha_dL}{2}}\hat{e}_d\right) \\ &= \frac{1}{2}Ee^{i\frac{(k_g+k_d)L}{2}}\left(e^{-i\theta}e^{-\frac{\alpha_gL}{2}}\hat{e}_g + e^{i\theta}e^{-\frac{\alpha_dL}{2}}\hat{e}_d\right) \end{aligned} \quad (1.12)$$

L'expression dans la base circulaire de l'onde sortante peut se réécrire dans la base linéaire :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{sortant} &= \frac{1}{2}Ee^{i\frac{(k_g+k_d)L}{2}}\left(\left(\left(e^{-\frac{\alpha_gL}{2}} + e^{-\frac{\alpha_dL}{2}}\right)\cos\theta + \left(-e^{-\frac{\alpha_gL}{2}} + e^{-\frac{\alpha_dL}{2}}\right)i\sin\theta\right)\hat{e}_x\right) + \\ &\quad \frac{1}{2}Ee^{i\frac{(k_g+k_d)L}{2}}\left(\left(\left(e^{-\frac{\alpha_gL}{2}} + e^{-\frac{\alpha_dL}{2}}\right)\sin\theta + \left(e^{-\frac{\alpha_gL}{2}} - e^{-\frac{\alpha_dL}{2}}\right)i\cos\theta\right)\hat{e}_y\right) \end{aligned}$$

Enfin, dans la base linéaire de l'ellipse  $Ox_\theta$ , tournée d'un angle  $\theta$  par rapport à  $Ox$ , on

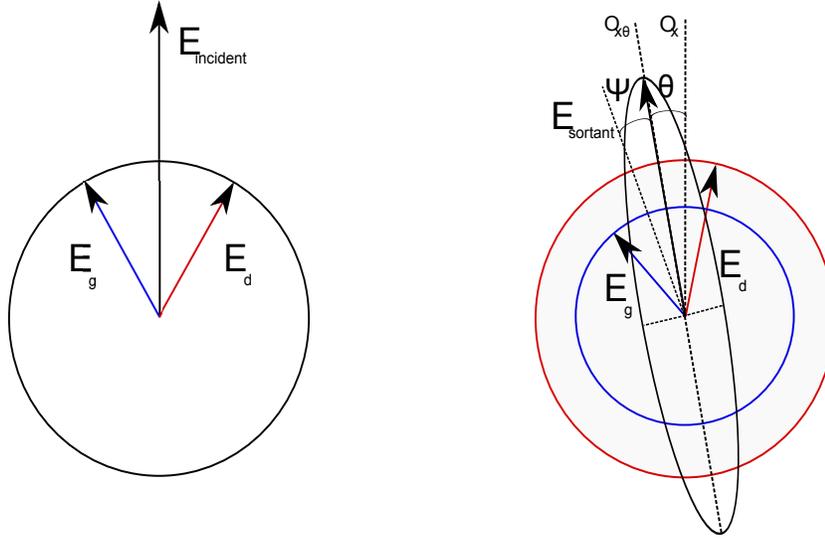


FIGURE 1.9 – Schéma d'une onde polarisée rectiligne transformée en une onde elliptique à la sortie du milieu chiral.

obtient :

$$\vec{E}_{sortant} = \frac{1}{2} E e^{i \frac{(k_g + k_d)L}{2}} \left( \left( e^{-\frac{\alpha_g L}{2}} + e^{-\frac{\alpha_d L}{2}} \right) \hat{e}_{x\theta} + \left( e^{-\frac{\alpha_g L}{2}} - e^{-\frac{\alpha_d L}{2}} \right) i \hat{e}_{y\theta} \right) \quad (1.13)$$

Dans l'hypothèse des petits angles, on peut écrire que  $\psi \simeq \tan \psi$ . Or, on peut relier la tangente aux petit et grand axes de l'ellipse, dans ce cas on écrit [43] :

$$\begin{aligned} \tan \psi &= \frac{E_{petit \text{ axe}}}{E_{grand \text{ axe}}} \\ &= \frac{e^{-\frac{\alpha_g L}{2}} - e^{-\frac{\alpha_d L}{2}}}{e^{-\frac{\alpha_g L}{2}} + e^{-\frac{\alpha_d L}{2}}} \end{aligned} \quad (1.14)$$

On en déduit la valeur approchée de l'ellipticité  $\psi$  (en radians), en supposant  $\alpha \ll 1$  :

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{4} L \cdot \Delta \alpha \\ \psi &= \frac{\ln(10)}{4} \cdot c_{mol} \cdot L \cdot \Delta \epsilon \end{aligned} \quad (1.15)$$

On peut relier le dichroïsme circulaire  $\Delta\epsilon$  (en  $\text{mol}^{-1} \cdot L \cdot \text{cm}^{-1}$ ) à la mesure de l'angle d'ellipticité (en degrés) :

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= \frac{4 \cdot \pi}{180 \cdot \ln(10)} \frac{\psi}{c_{mol} \cdot L} \\ \Delta\epsilon &= a \frac{\psi}{c_{mol} \cdot L}\end{aligned}\tag{1.16}$$

avec  $c_{mol}$  la concentration molaire en  $\text{mol} \cdot L^{-1}$ ,  $L$  la longueur de la cuve en  $\text{cm}$  et  $a = 3,03 \cdot 10^{-2} \text{deg}$ .

### 1.3.3 L'activité optique, l'approche macroscopique

#### 1.3.3.1 Induction électrique et magnétique

La théorie macroscopique électromagnétique de l'activité optique se fonde sur les équations de Maxwell dans un milieu isotrope. Cependant, quelques modifications de ces équations sont nécessaires pour faire apparaître l'activité optique. Lorsqu'une onde électromagnétique, décrite par les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$ , traverse un milieu isotrope non chargé et non magnétique, l'induction électrique  $\vec{D}$  et l'induction magnétique  $\vec{B}$  s'écrivent [44] :

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi^{(e)}) \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (1.17)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1.18)$$

avec  $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi^{(e)})$ .

Le pouvoir rotatoire est une propriété de la matière, ainsi ce sont les termes d'induction électrique et de magnétique reliés à  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  qui doivent être modifiés. Lorsque le milieu est optiquement actif, l'induction électrique  $\vec{D}$  et l'induction magnétique  $\vec{B}$  valent :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(e\nabla e)} (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) \quad (1.19)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(em)} \left( \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (1.20)$$

Pour justifier ces équations nous avons recours à des arguments de symétrie. En considérant que l'origine de l'activité optique est liée à la non localité de l'interaction entre la matière et le champ  $\vec{E}$ , la modification la plus naturelle consiste à ajouter des dérivées partielles spatiales de  $\vec{E}$  à la relation(). On écrit alors :

$$D_x = \epsilon \vec{E}_x + f \left( \frac{\partial E_x}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial y}, \frac{\partial E_z}{\partial z}, \frac{\partial E_x}{\partial y}, \frac{\partial E_x}{\partial z}, \frac{\partial E_y}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_z}{\partial x}, \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (1.21)$$

Cette relation doit rester indépendante de l'orientation des axes de coordonnées car le milieu est isotrope. La rotation d'angle  $\pi$  suivant l'axe  $O_x$  des axes de coordonnées

donne :

$$D_x = \epsilon \vec{E}_x + f \left( \frac{\partial E_x}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial y}, \frac{\partial E_z}{\partial z}, -\frac{\partial E_x}{\partial y}, -\frac{\partial E_x}{\partial z}, -\frac{\partial E_y}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial z}, -\frac{\partial E_z}{\partial x}, \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (1.22)$$

Or, l'invariance nous oblige à supprimer les termes qui changent de signes. On obtient :

$$D_x = \epsilon \vec{E}_x + f \left( \frac{\partial E_x}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial y}, \frac{\partial E_z}{\partial z}, \frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (1.23)$$

De même, une rotation de  $\pi$  suivant l'axe  $O_y$  nous donne :

$$D_x = \epsilon E_x + f \left( -\frac{\partial E_x}{\partial x}, -\frac{\partial E_y}{\partial y}, -\frac{\partial E_z}{\partial z}, \frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (1.24)$$

Les termes  $\frac{\partial E_x}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial y}, \frac{\partial E_z}{\partial z}$  ne respectent pas l'invariance. La composante de l'induction électrique selon  $x$  se réécrit :

$$D_x = \epsilon \chi^{(e)} E_x + f \left( \frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (1.25)$$

Enfin, une rotation de  $\frac{\pi}{2}$  selon l'axe  $O_x$  nous donne,

$$D_x = \epsilon \chi^{(e)} E_x + f \left( -\frac{\partial E_z}{\partial y}, -\frac{\partial E_y}{\partial z} \right) \quad (1.26)$$

Seule la différence des dérivés partielles nous permet de conserver l'invariance :

$$D_x = \epsilon E_x + g \left( \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) \quad (1.27)$$

Après rotation, on écrit :

$$D_x = \epsilon E_x + g \left( -\frac{\partial E_y}{\partial z} + \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \quad (1.28)$$

De tels arguments peuvent être généralisés aux autres composantes de la polarisation et l'on écrit :

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} + g(\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) \quad (1.29)$$

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} - g\frac{\partial\vec{H}}{\partial t} \quad (1.30)$$

Un raisonnement similaire peut être utilisé pour l'induction magnétique et le champ magnétique  $\vec{H}$ ,

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H} + g\left(\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\right) \quad (1.31)$$

### 1.3.3.2 Equation d'onde

Les équations de Maxwell d'un milieu chiral non magnétique et diélectrique, en interaction avec les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  s'écrivent [43] :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (1.32)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (1.33)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.34)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad (1.35)$$

On note  $\vec{D}$  l'induction électrique et  $\vec{B}$  l'induction magnétique telles que :

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} + \epsilon_0\chi^{(e\nabla e)}(\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) \quad (1.36)$$

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H} + \mu_0\epsilon_0\chi^{(em)}\left(\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\right) \quad (1.37)$$

En dérivant l'équation par rapport au temps, on peut écrire :

$$\frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \wedge \vec{H} \quad (1.38)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = \vec{\nabla} \wedge \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \epsilon_0 \chi^{(em)} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (1.39)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \wedge \vec{E} - \epsilon_0 \chi^{(em)} \vec{\nabla} \wedge \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.40)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = \frac{1}{\mu_0} \left( (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}) \vec{E} - (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) \vec{\nabla} \right) - \epsilon_0 \chi^{(em)} \vec{\nabla} \wedge \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.41)$$

$$(1.42)$$

On considère que le champ électrique incident est une onde monochromatique telle que :

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = A e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \hat{e} + cc \quad (1.43)$$

avec  $\vec{k} = \frac{\omega}{c} \vec{n}$ .

On peut donc réécrire l'équation d'onde telle que :

$$\vec{D} = \frac{1}{\mu_0 c^2} \left( (\vec{n} \cdot \vec{n}) \vec{E} - (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} \right) - i\omega \chi^{(em)} (\vec{n} \wedge \vec{E}) \quad (1.44)$$

Et en considérant le champ électrique perpendiculaire à  $\vec{n}$ , on obtient finalement :

$$\vec{D} = \frac{1}{\mu_0 c^2} (\vec{n} \cdot \vec{n}) \vec{E} - i\omega \chi^{(em)} (\vec{n} \wedge \vec{E}) \quad (1.45)$$

Or, on sait que l'induction électrique  $\vec{D}$  vaut :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(e)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(e\nabla e)} \vec{\nabla} \wedge \vec{E} \quad (1.46)$$

En faisant l'égalité des deux équations précédentes et en notant  $\tilde{n}_0 = \sqrt{1 + \chi^{(e)}}$ , on trouve l'équation d'onde suivante :

$$(\tilde{n}_0^2 - \tilde{n}^2) \vec{E} - i \frac{\omega}{c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) (\vec{n} \wedge \vec{E}) = 0 \quad (1.47)$$

Montrons que les modes propres sont les ondes polarisées circulairement. Soit  $\vec{E}$  le champ électrique se propageant suivant  $z$  tel que :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

On obtient le système suivant pour l'équation d'onde :

$$(\tilde{n}_0^2 - \tilde{n}^2) E_1 + i \frac{\omega}{c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \tilde{n} E_2 = 0 \quad (1.49)$$

$$-i \frac{\omega}{c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \tilde{n} E_1 + (\tilde{n}_0^2 - \tilde{n}^2) E_2 = 0 \quad (1.50)$$

Pour que le système d'équation soit valable il faut que le déterminant de la matrice  $M$  s'annule. Soit  $M$  :

$$M = \begin{pmatrix} \tilde{n}_0^2 - \tilde{n}^2 & i \frac{\omega}{c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \tilde{n} \\ -i \frac{\omega}{c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \tilde{n} & \tilde{n}_0^2 - \tilde{n}^2 \end{pmatrix} \quad (1.51)$$

D'où :

$$(\tilde{n}_0^2 - \tilde{n}^2)^2 = \left( \frac{\omega}{c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \tilde{n} \right)^2 \quad (1.52)$$

On obtient un système d'équation tel que :

$$(\tilde{n}_0^2 - \tilde{n}^2) - \left( \frac{\omega}{c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \tilde{n} \right) = 0 \quad (1.53)$$

$$(\tilde{n}_0^2 - \tilde{n}^2) + \left( \frac{\omega}{c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \tilde{n} \right) = 0 \quad (1.54)$$

Seules les solutions positives étant possibles, on en déduit :

$$\tilde{n}_a = \tilde{n}_0 - \frac{\omega}{2c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \quad (1.55)$$

$$\tilde{n}_b = \tilde{n}_0 + \frac{\omega}{2c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \quad (1.56)$$

En résolvant le système sur  $E_1$  et  $E_2$  pour les deux solutions  $\tilde{n}_a$  et  $\tilde{n}_b$ , on obtient les solutions suivantes pour le champ électromagnétique  $\vec{E}$ .

$$\vec{E}_a = \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.57)$$

et

$$\vec{E}_b = \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.58)$$

On reconnaît que  $E_a$  et  $E_b$  sont des ondes circulaires, on les notera maintenant  $E_g$  et  $E_d$ . De plus, on sait maintenant que :

$$\tilde{n}_g = \tilde{n}_0 - \frac{\omega}{2c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \quad (1.59)$$

$$\tilde{n}_d = \tilde{n}_0 + \frac{\omega}{2c} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \quad (1.60)$$

L'activité optique A du milieu vaut alors :

$$A = (\tilde{n}_g - \tilde{n}_d) \frac{\omega L}{2c} = -\frac{\omega^2 L}{2c^2} (\chi^{(em)} + \chi^{(e\nabla e)}) \quad (1.61)$$

La partie réelle de A nous donne le terme lié au pouvoir rotatoire alors que la partie imaginaire nous donne le terme lié au dichroïsme circulaire. Pour conclure, sont solutions du système, les ondes polarisées circulaires droite ( $E_d$ ) et gauche ( $E_g$ ). L'activité optique du milieu est directement reliée à la réponse non locale électrique et magnétique du milieu en interaction avec le champ électromagnétique. Cependant cette approche macroscopique ne permet pas de déterminer les valeurs de  $\chi^{(e\nabla e)}$  et  $\chi^{(em)}$  liées à la réponse microscopique du milieu.

## 1.4 Théories microscopiques de l'activité optique linéaire

### 1.4.1 Théorie quantique de Rosenfeld

#### 1.4.1.1 Rappel : Théorie des perturbations

On considère la fonction de Hamilton  $H_0$  relative à une molécule isolée et  $\psi$  la fonction d'onde correspondante qui est solution de l'équation de Schrödinger [45] :

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H_0 |\psi\rangle \quad (1.62)$$

Si l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, cette équation admet des solutions de la forme :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}} \quad (1.63)$$

avec  $E_0$  l'énergie du système. En injectant ces solutions dans l'équation de Schrödinger, il vient l'équation aux valeurs propres :

$$H_0 |\psi\rangle = E_0 |\psi\rangle \quad (1.64)$$

Cette équation n'admet que certaines solutions appelées valeurs propres  $E_{0i}$  auxquelles correspondent des fonctions propres  $\psi_i$ . La fonction d'onde qui caractérise le système peut être décomposée en un développement en série, tel que :

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |\psi_j\rangle = \sum_j c_j e^{-\frac{iE_{0j} t}{\hbar}} |\varphi_j\rangle \quad (1.65)$$

Lorsque la molécule est soumise à l'action d'une perturbation extérieure, l'opérateur Hamiltonien global  $H$  de la molécule s'écrit  $H = H_0 + H_1$ , où l'Hamiltonien  $H_1$  représente la perturbation dépendante du temps [46]. La fonction d'onde de la molécule en

interaction avec la perturbation  $\psi'$  est solution de l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial |\psi'\rangle}{\partial t} = H |\psi'\rangle \quad (1.66)$$

Le développement en série de  $\psi'$  doit maintenant faire intervenir le temps, pour ce faire les coefficients  $c_j$  dépendent du temps :

$$|\psi'\rangle = \sum_j c_j(t) |\psi_j\rangle = \sum_j c_j(t) e^{-\frac{iE_{0j}t}{\hbar}} |\varphi_j\rangle \quad (1.67)$$

En substituant cette expression de  $\psi'$  dans l'équation de Schrödinger, il vient :

$$i\hbar \sum_j \frac{\partial c_j(t) |\psi_j\rangle}{\partial t} = H \sum_j c_j(t) |\psi_j\rangle \quad (1.68)$$

$$i\hbar \sum_j \left( \frac{\partial |\psi_j\rangle}{\partial t} c_j(t) + \frac{\partial c_j(t)}{\partial t} |\psi_j\rangle \right) = H_0 \sum_j c_j(t) |\psi_j\rangle + H_1 \sum_j c_j(t) |\psi_j\rangle \quad (1.69)$$

$$i\hbar \frac{\partial c_j(t)}{\partial t} |\psi_j\rangle = H_1 \sum_j c_j(t) |\psi_j\rangle \quad (1.70)$$

$$i\hbar \sum_j \frac{\partial c_j(t)}{\partial t} e^{-\frac{iE_{0j}t}{\hbar}} |\varphi_j\rangle = H_1 \sum_j c_j(t) e^{-\frac{iE_{0j}t}{\hbar}} |\varphi_j\rangle \quad (1.71)$$

En multipliant par  $\langle \varphi_i |$  puis en utilisant la propriété d'orthogonalité et la relation de fermeture  $\sum_j |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j|$ , il vient :

$$i\hbar \sum_j \frac{\partial c_j(t)}{\partial t} e^{-\frac{iE_{0j}t}{\hbar}} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_j c_j(t) e^{-\frac{iE_{0j}t}{\hbar}} \langle \varphi_i | H_1 | \varphi_j \rangle \quad (1.72)$$

$$i\hbar \frac{\partial c_i(t)}{\partial t} e^{-\frac{iE_{0i}t}{\hbar}} = \sum_j c_j(t) e^{-\frac{iE_{0j}t}{\hbar}} \langle \varphi_i | H_1 | \varphi_j \rangle \quad (1.73)$$

$$\frac{\partial c_i(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_j c_j(t) \langle \varphi_i | H_1 | \varphi_j \rangle e^{\frac{i(E_{0i}-E_{0j})t}{\hbar}} \quad (1.74)$$

On écrit les coefficients  $c_j$  en fonction du temps sous la forme d'un développement limité, les dérivés étant faibles par rapport aux exponentielles, on ne retient que l'ordre zéro.

$$c_j(t) = c_j(0) + t \left( \frac{\partial c_j}{\partial t} \right)_0 + \dots \quad (1.75)$$

On intègre l'équation sur le temps entre  $t'=0$  et  $t'=t$ , en tenant compte du fait que

$$H_1 = \frac{1}{2}(H_1^0 e^{i\omega t} + H_1^{0*} e^{-i\omega t}).$$

$$\int \frac{\partial c_i(t')}{\partial t'} dt' = - \int \frac{i}{\hbar} \sum_j c_j(0) \langle \varphi_i | H_1 | \varphi_j \rangle e^{\frac{i(E_{0i}-E_{0j})t'}{\hbar}} dt' \quad (1.76)$$

$$c_i(t) = c_i(0) - \int \frac{i}{\hbar} \sum_j c_j(0) \langle \varphi_i | H_1 | \varphi_j \rangle e^{\frac{i(E_{0i}-E_{0j})t'}{\hbar}} dt' \quad (1.77)$$

$$c_i(t) = c_i(0) + \frac{1}{2\hbar} \sum_j c_j(0) \left( \langle \varphi_i | H_1^0 | \varphi_j \rangle \frac{e^{i(\frac{E_{0i}-E_{0j}}{\hbar} + \omega)t}}{\frac{E_{0i}-E_{0j}}{\hbar} + \omega} + \langle \varphi_i | H_1^{0*} | \varphi_j \rangle \frac{e^{i(\frac{E_{0i}-E_{0j}}{\hbar} - \omega)t}}{\frac{E_{0i}-E_{0j}}{\hbar} - \omega} \right) \quad (1.78)$$

Pour déterminer la fonction d'onde  $\psi'$ , on injecte  $c_i(t)$  dans l'expression suivante :

$$|\psi'\rangle = \sum_i c_i(t) |\varphi_i\rangle e^{-\frac{iE_{0i}t}{\hbar}} \quad (1.79)$$

$$\begin{aligned} |\psi'\rangle &= \sum_i c_i(0) |\varphi_i\rangle + \frac{1}{2\hbar} \sum_i \sum_j c_j(0) \left( \langle \varphi_i | H_1^0 | \varphi_j \rangle \frac{e^{i((-\frac{E_{0j}}{\hbar} + \omega)t}}{\frac{E_{0i}-E_{0j}}{\hbar} + \omega} |\varphi_i\rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \varphi_i | H_1^{0*} | \varphi_j \rangle \frac{e^{i(-\frac{E_{0j}}{\hbar} - \omega)t}}{\frac{E_{0i}-E_{0j}}{\hbar} - \omega} |\varphi_i\rangle \right) \end{aligned} \quad (1.80)$$

Considérons que l'état d'indice  $k$  correspond à l'état non perturbé de la molécule ; au temps  $t=0$  avant la perturbation, on a :

$$c_k(0) = 1 \quad \text{et} \quad c_i(0) = 0 \quad \text{avec} \quad i \neq k \quad (1.81)$$

$$|\psi'\rangle = |\varphi_k\rangle e^{i-\omega_0 k t} + \frac{1}{2\hbar} \sum_{i \neq k} \left( \langle \varphi_i | H_1^0 | \varphi_k \rangle \frac{e^{i(-\omega_0 k + \omega)t}}{\omega_0 k - \omega_0 i + \omega} |\varphi_i\rangle + \langle \varphi_i | H_1^{0*} | \varphi_k \rangle \frac{e^{i(-\omega_0 k - \omega)t}}{\omega_0 k - \omega_0 i - \omega} |\varphi_i\rangle \right)$$

Calculons le moment électrique  $\mu$  du système perturbé [44], on néglige les termes quadrupolaires, sachant que l'hamiltonien d'interaction vaut :

$$H_1 = \frac{1}{2}(H_1^0 e^{i\omega t} + H_1^{0*} e^{-i\omega t}) \quad (1.82)$$

$$H_1 = \frac{1}{2}\mu(E^0 e^{i\omega t} + E^{0*} e^{-i\omega t}) - \frac{1}{2}m(H^0 e^{i\omega t} + H^{0*} e^{-i\omega t}) \quad (1.83)$$

avec  $\Re$  et  $\Im$  les parties réelles et imaginaires, et  $m$  le moment magnétique.

$$\begin{aligned}
\langle \psi_j | \mu | \psi_k \rangle &= \langle \varphi_j | \mu | \varphi_k \rangle e^{i(-\omega_{0k} + \omega_{0j})t} + \frac{1}{\hbar} \Re \left( \sum_{i \neq k} \left( \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{E^0 e^{i\omega t}}{\omega_{0i} - \omega_{0k} + \omega} \right. \right. \\
&\quad + \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{E^{0*} e^{-i\omega t}}{\omega_{0i} - \omega_{0k} - \omega} \\
&\quad + \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \frac{H^0 e^{i\omega t}}{\omega_{0i} - \omega_{0k} + \omega} \\
&\quad \left. \left. + \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \frac{H^{0*} e^{-i\omega t}}{\omega_{0i} - \omega_{0k} - \omega} \right) \right)
\end{aligned} \tag{1.84}$$

En mettant au même dénominateur, et en posant  $\omega_{0ik} = \omega_{0i} - \omega_{0k}$  :

$$\begin{aligned}
\langle \psi_j | \mu | \psi_k \rangle &= \langle \varphi_j | \mu | \varphi_k \rangle e^{i(-\omega_{0k} + \omega_{0j})t} + \frac{1}{\hbar} \Re \left( \sum_{i \neq k} \left( \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \omega_{0ik} \frac{E^0 e^{i\omega t} + E^{0*} e^{-i\omega t}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \right. \right. \\
&\quad + \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \omega \frac{E^{0*} e^{-i\omega t} - E^0 e^{i\omega t}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \\
&\quad + \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \omega_{0ik} \frac{H^0 e^{i\omega t} + H^{0*} e^{-i\omega t}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \\
&\quad \left. \left. + \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \omega \frac{H^{0*} e^{-i\omega t} - H^0 e^{i\omega t}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \right) \right)
\end{aligned} \tag{1.85}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_j | \mu | \psi_k \rangle &= \langle \varphi_j | \mu | \varphi_k \rangle e^{i(-\omega_{0k} + \omega_{0j})t} + \Re \left( \sum_{i \neq k} \frac{2}{\hbar} \left( \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{\omega_{0ik}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} E \right. \right. \\
&\quad + \frac{2}{\hbar} \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{-i\omega}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \frac{\partial E}{\partial t} \\
&\quad + \frac{2}{\hbar} \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \frac{\omega_{0ik}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} H \\
&\quad \left. \left. + \frac{2}{\hbar} \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \frac{-i\omega}{\omega_{0ki}^2 - \omega^2} \frac{\partial H}{\partial t} \right) \right)
\end{aligned} \tag{1.86}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_j | \mu | \psi_k \rangle &= \langle \varphi_j | \mu | \varphi_k \rangle e^{i(-\omega_{0k} + \omega_{0j})t} + \sum_{i \neq k} \left( \frac{2}{\hbar} \Re \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{\omega_{0ik}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} E \right. \\
&\quad + \frac{2}{\hbar} \Im \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{-\omega}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \frac{1}{\omega} \frac{\partial E}{\partial t} \\
&\quad + \frac{2}{\hbar} \Re \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \frac{\omega_{0ik}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} H \\
&\quad \left. + \frac{2}{\hbar} \Im \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \frac{-\omega}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \frac{1}{\omega} \frac{\partial H}{\partial t} \right)
\end{aligned} \tag{1.87}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_k | \mu | \psi_k \rangle &= \sum_{i \neq k} \left( \frac{2}{\hbar} \Re \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{\omega_{0ki}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} E \right. \\
&\quad + \frac{2}{\hbar} \Re \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \frac{\omega_{0ik}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} H \\
&\quad \left. + \frac{2}{\hbar} \Im \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle \frac{-\omega}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \frac{2}{\omega} \frac{\partial H}{\partial t} \right)
\end{aligned} \tag{1.88}$$

De même, le moment magnétique induit  $m$  [44] s'écrit :

$$\begin{aligned}
\langle \psi_k | m | \psi_k \rangle &= \sum_{i \neq k} \left( \frac{2}{\hbar} \Re \langle \varphi_k | m | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{\omega_{0ik}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} E \right. \\
&\quad \left. + \frac{2}{\hbar} \Im \langle \varphi_k | m | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \frac{-\omega}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \frac{2}{\omega} \frac{\partial E}{\partial t} \right)
\end{aligned} \tag{1.89}$$

On néglige le terme multipliant  $H$  dans  $\mu$  et celui multipliant  $E$  dans  $m$  puis on fait la moyenne isotrope :

$$\mu = \alpha E - \beta \frac{\partial H}{\partial t} \tag{1.90}$$

$$m = \beta \frac{\partial H}{\partial t} \tag{1.91}$$

$$\begin{aligned}\alpha_k &= \frac{2}{3\hbar} \sum_{i \neq k} \frac{\omega_{0ik}}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \Re \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mu | \varphi_k \rangle \\ \beta_k &= \frac{2}{3\hbar} \sum_{i \neq k} \frac{1}{\omega_{0ik}^2 - \omega^2} \Im \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle\end{aligned}\tag{1.92}$$

Or, on sait que  $P = \sum_k \mu_k = N\mu$  et  $M = \sum_k m_k = Nm$ . De plus,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}\tag{1.93}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}\tag{1.94}$$

Il vient ensuite :

$$\vec{D} = \epsilon_0(1 + N\alpha)\vec{E} - N\beta \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}\tag{1.95}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 N\beta \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\tag{1.96}$$

En comparant avec les équations macroscopiques précédentes, on peut écrire :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(e\nabla e)} (\vec{\nabla} \wedge \vec{E})\tag{1.97}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(em)} \left( \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)\tag{1.98}$$

On obtient l'égalité des susceptibilités  $\chi^{(em)} = \chi^{(e\nabla e)}$  et  $\epsilon_0 \chi^{(e\nabla e)} = N\beta$ . On en déduit la nouvelle expression du pouvoir rotatoire :

$$A = -\frac{\omega^2 L}{c^2} \chi^{(em)}\tag{1.99}$$

$$= -\frac{\omega^2 L}{\epsilon_0 c^2} N\beta\tag{1.100}$$

$$= -\frac{L}{\epsilon_0 c^2} N \frac{2}{3\hbar} \sum_{i \neq k} \frac{\omega^2}{\omega_{0ki}^2 - \omega^2} \Im \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle\tag{1.101}$$

Enfin, on définit la force de rotation  $R_{ki}$  de la transition de  $k$  vers  $i$  telle que :

$$R_{ki} = \Im \langle \varphi_k | \mu | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | m | \varphi_k \rangle\tag{1.102}$$

On peut donc en conclure, que l'activité optique est intrinséquement liée au couplage du moment magnétique et du moment électrique de la molécule.

## 1.5 Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'introduire les notions fondamentales de l'activité optique. Nous avons commencé par une partie historique, détaillant les différentes découvertes liées à l'activité optique et à la chiralité. Puis, les expériences d'activité optique résolues en temps ont été recensées et expliquées. Nous en avons conclu que les méthodes optiques sont bien adaptées à l'étude dynamique des molécules biologiques à l'échelle de la femtoseconde. Ce constat nous a permis de proposer un montage expérimental original et versatile. En effet, notre approche consistant à mesurer l'activité optique par un procédé large-bande spectrale et ellipso-métrique, permet de réduire les temps d'acquisition. Les applications possibles de cette méthode sur des systèmes biologiques ont également été présentées. L'étude de la dynamique des protéines a particulièrement attiré notre attention. Enfin, nous avons montré théoriquement les origines macroscopiques et microscopiques de l'activité optique.

# Chapitre 2

## La mesure de l'activité optique statique

### Sommaire

---

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| <b>2.1</b>  | <b>Introduction</b>  | <b>46</b> |
| <b>2.2</b>  | <b>Deux méthodes de mesure du dichroïsme circulaire</b>                                      | <b>47</b> |
| 2.2.1       | Mesure en absorption du dichroïsme circulaire  | 47        |
| 2.2.2       | Mesure ellipsométrique de l'activité optique   | 49        |
| 2.2.3       | Comparaison des deux méthodes  | 50        |
| <b>2.3</b>  | <b>Le faisceau sonde</b>   | <b>51</b> |
| 2.3.1       | Génération d'un Continuum  | 51        |
| 2.3.2       | Cristal de Saphir ou de $CaF_2$ pour la génération du continuum?                             | 53        |
| <b>2.4</b>  | <b>Analyse théorique des états de polarisation</b>   | <b>56</b> |
| 2.4.1       | Analyse par les matrices de Jones de l'expérience de pouvoir rotatoire                       | 56        |
| 2.4.2       | Analyse par les matrices de Jones de l'expérience de dichroïsme circulaire                   | 61        |
| <b>2.5</b>  | <b>Contrôle expérimental des états de polarisation</b>                                       | <b>63</b> |
| 2.5.1       | Mesure du pouvoir rotatoire : Le choix des polariseurs et précision                          | 63        |
| 2.5.2       | Mesure du dichroïsme circulaire : Le choix de la lame quart d'onde achromatique et précision | 66        |
| <b>2.6</b>  | <b>Analyse des données expérimentales</b>  | <b>68</b> |
| <b>2.7</b>  | <b>Instabilité du signal</b>   | <b>72</b> |
| <b>2.8</b>  | <b>La molécule de Ruthénium(II)-tris(bipyridyl)</b>  | <b>74</b> |
| 2.8.1       | Introduction   | 74        |
| 2.8.2       | Structure électronique décrite par TD-DFT  | 75        |
| <b>2.9</b>  | <b>Etude par spectroscopie optique statique</b>  | <b>76</b> |
| 2.9.1       | Spectroscopie d'absorption UV-visible  | 76        |
| 2.9.2       | Etude de l'activité optique  | 77        |
| <b>2.10</b> | <b>Conclusion</b>  | <b>81</b> |

---

## 2.1 Introduction

Nous avons au préalable développé une expérience de mesure de l'activité optique statique, avant de réaliser l'expérience de mesure d'activité optique large bande résolue en temps. En effet, nous avons souhaité nous assurer de la capacité de notre système à mesurer l'activité optique d'un ensemble de molécules chirales en solutions liquides et dans leur état fondamental. Toutefois, la méthode expérimentale de mesure de l'activité optique a dû être pensée judicieusement pour répondre aux différentes contraintes que nous imposent par la suite les mesures résolues en temps.

La source doit nécessairement être un laser femtoseconde pulsé pour observer les phénomènes cohérents à l'échelle de la picoseconde. Or, la plupart des expériences de mesure du dichroïsme circulaire statique se font avec des lampes continues très stables dans le temps. L'acquisition du spectre est alors réalisée longueur d'onde par longueur d'onde et les variations d'absorption, fonction des polarisations circulaires gauche ou droite, sont mesurées à l'aide d'un photomultiplicateur [19]. Dans le cas de source laser femtoseconde, l'intensité lumineuse est moins stable au cours du temps. Il est donc relativement compliqué d'obtenir le spectre statique de dichroïsme circulaire par la méthode précédente. Les travaux de François Hache et de ses collègues ont d'ailleurs souligné cette difficulté [26].

Pour contourner cet obstacle, nous avons entrepris une mesure du dichroïsme circulaire large bande. Les problèmes liés aux fluctuations du laser pour des mesures faites à différentes longueurs d'onde peuvent être évités. Il est alors possible de déterminer le dichroïsme circulaire pour toutes les longueurs d'onde simultanément. La source n'est plus monochromatique, à la place, on utilise un continuum dans le gamme du visible, généré par automodulation de phase dans un cristal de  $CaF_2$ . La résolution spectrale est ensuite obtenue grâce à l'utilisation d'un spectromètre avant la détection.

On comprend qu'il est dès lors incompatible de se servir de polariseurs ayant une réponse

spectrale. De même, les lames quart d'onde classiques sont à proscrire en raison de leur dépendance en longueur d'onde. Les lames quart d'onde achromatiques permettent de remédier partiellement à cette dépendance. Néanmoins, du fait des fluctuations laser, il n'est pas raisonnable d'employer la méthode classique qui consiste à mesurer alternativement l'intensité absorbée par le milieu chiral suivant que l'onde est polarisée circulaire gauche ou droite.

Nous avons donc cherché un paramètre physique qui nous permette d'accéder directement au dichroïsme circulaire. Deux méthodes ont été retenues, la première permet de mesurer simultanément l'absorption des ondes circulaires gauche et droite sur deux régions d'une caméra CCD. La seconde méthode envisagée est une mesure d'ellipsométrie, le dichroïsme circulaire est déterminé par la mesure de l'ellipticité de l'onde à la sortie de l'échantillon.

## **2.2 Deux méthodes de mesure du dichroïsme circulaire**

### **2.2.1 Mesure en absorption du dichroïsme circulaire**

Dans cette expérience de mesure du dichroïsme circulaire en absorption, l'onde incidente est polarisée linéairement. Cette polarisation linéaire peut être vue comme la superposition de deux ondes circulaires. À la sortie de l'échantillon chiral, les amplitudes des deux ondes circulaires gauche et droite ne sont plus identiques. Pour mesurer cette différence, nous plaçons une lame quart d'onde achromatique orientée à  $45^\circ$  par rapport à l'axe du polariseur, puis nous insérons un prisme de Wollaston. Ce dernier nous permet de séparer les deux composantes linéaires et perpendiculaires créées par la lame quart d'onde. On mesure ensuite sur deux régions de la caméra les intensités de ces deux composantes, ce qui nous permet d'extraire la valeur du dichroïsme circulaire

de l'échantillon.

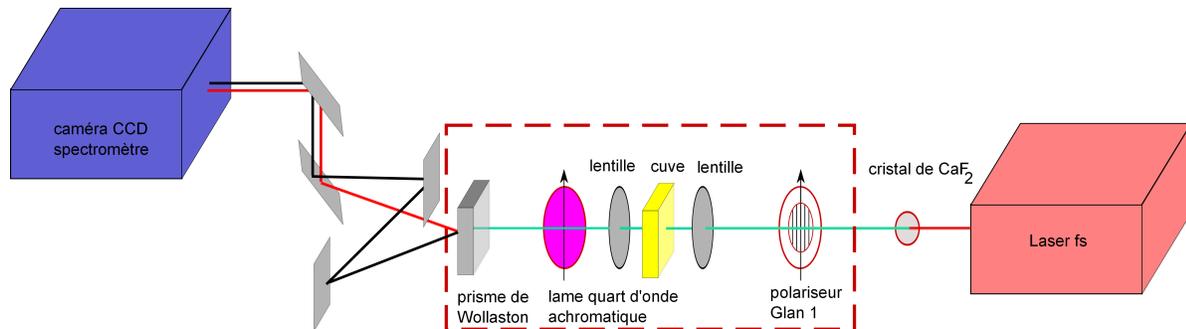


FIGURE 2.1 – Schéma du montage de mesure de l'activité optique statique.



FIGURE 2.2 – Photographie de la cuve de chez *Hellma*, épaisseur 1 mm, volume 350  $\mu\text{L}$ .

Le montage optique est représenté dans la figure 2.1. La source est un laser femto-seconde délivrant des impulsions à une fréquence de 80 MHz à 800 nm. Pour générer le continuum, nous employons un cristal de  $\text{CaF}_2$  de 2 mm d'épaisseur monté sur un haut-parleur, dont les variations spatiales permettent d'éviter l'échauffement du cristal. En sortie du cristal est placé un filtre BG18, pour ne sélectionner que les longueurs d'onde entre 400 nm et 600 nm. L'état de polarisation de l'onde incidente est contrôlé avec un polariseur de glan. La lumière est ensuite focalisée sur l'échantillon au moyen d'une lentille de focale 10 cm. La cuve *Hellma*, figure 2.2, contenant l'échantillon, est en quartz d'épaisseur 1 mm et possède une capacité volumique de 350  $\mu\text{L}$ . Une deuxième lentille de focale 10 cm est positionnée après l'échantillon pour collimater le faisceau. Celui-ci rencontre successivement, la lame quart d'onde achromatique, dont l'axe est

orienté à  $45^\circ$  de l'axe de polarisation du premier Glan, puis le prisme de Wollaston.

On peut procéder à la mesure d'intensité lumineuse pour les deux composantes séparées par le prisme de Wollaston. Pour la détection, le dispositif consiste en un spectromètre couplé à une caméra CCD. Le spectromètre est composé d'une lentille et d'un miroir sphérique qui collimate le faisceau sur un réseau de 300 traits/mm et qui disperse les différentes longueurs d'onde du continuum. L'intensité spectrale est mesurée par une caméra CCD : à chaque pixel de caméra, on fait correspondre une longueur d'onde. La caméra est reliée à un PC et nous permet d'acquérir l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde.

Pour la calibration du spectromètre, c'est-à-dire pour faire correspondre une longueur d'onde à un pixel, on se sert de lampes spectrales de raies connues. Comme le réseau ne peut contenir sur une fenêtre de la caméra une largeur spectrale supérieure à 120  $nm$ , on est contraint de tourner le réseau à l'aide de la molette du spectromètre, ainsi chaque longueur d'onde dépend du pixel ainsi que de la longueur d'onde indiquée par la molette du spectromètre. Avant l'acquisition, on effectue une mesure du bruit qui sera retranchée à chaque mesure d'intensité. Le temps d'acquisition de la caméra est de 250  $ms$  et pour un point on effectue une moyenne statistique sur 20 acquisitions. En outre, il est nécessaire de définir deux régions sur la caméra CCD, pour enregistrer les intensités des deux composantes. La première zone est comprise entre les 100 premiers pixels, puis la deuxième zone s'étend du 101<sup>ème</sup> au 200<sup>ème</sup> pixels.

## 2.2.2 Mesure ellipsométrique de l'activité optique

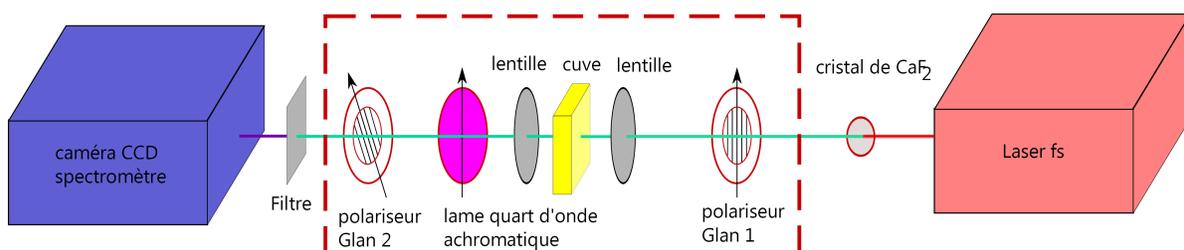


FIGURE 2.3 – Schéma du montage de mesure de l'activité optique statique.

Le principe de l'expérience est le suivant, une onde incidente polarisée rectiligne traverse le milieu liquide chiral et ressort avec une polarisation elliptique. L'ellipticité de l'échantillon est mesuré après l'échantillon, au moyen d'une lame quart d'onde achromatique, dont l'axe lent est parallèle à la polarisation incidente, couplée à un polariseur placé sur une rotation motorisée. Celui-ci nous sert à déterminer l'angle d'extinction de manière très précise. Cette méthode présente l'avantage de mesurer également le pouvoir rotatoire, lorsque la lame quart d'onde est retirée du montage.

Nous avons représenté le montage optique que nous avons réalisé dans la figure 2.3. La source est la même que pour le montage précédent et la sonde est à nouveau créée par automodulation de phase dans un cristal de  $CaF_2$  de 2 mm d'épaisseur, monté sur un haut-parleur. À la sortie du cristal, nous avons placé un filtre *BG18* pour ne sélectionner que les longueurs d'onde entre 400 nm et 600 nm. La lumière est polarisée rectilignement par un Glan et est focalisée sur l'échantillon avec une lentille de focale 10 cm. La cuve *Hellma* contenant l'échantillon, est en quartz d'épaisseur 1 mm et a une capacité volumique de 350  $\mu L$ . Une deuxième lentille de focale 10 cm est positionnée après l'échantillon, pour collimater le faisceau. Celui-ci rencontre la lame quart d'onde achromatique ou non, suivant que l'on se trouve dans la configuration dichroïsme circulaire ou pouvoir rotatoire. On recherche l'angle d'extinction avec l'analyseur qui n'est autre qu'un polariseur de Glan, monté sur une rotation motorisée reliée au contrôleur XPS *Newport* [47]. Pour ce faire, une mesure d'intensité lumineuse est effectuée pour chaque angle de l'analyseur qui varie d'un angle de 0.04 deg 60 fois.

Le dispositif de détection utilisé est le même que pour le montage en absorption. Il consiste en un spectromètre couplé à une caméra CCD.

### 2.2.3 Comparaison des deux méthodes

La méthode de mesure ellipsométrique a finalement été retenue pour la suite de nos expériences. Elle présente plusieurs avantages par rapport à la mesure en absorption. En

premier lieu, elle rend possible à la fois la mesure du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire.

De plus, elle est plus stable que la mesure en absorption. En effet, il faut effectuer deux mesures distinctes d'absorption sur deux régions de la caméra CCD puis calculer la différence pour obtenir la valeur du dichroïsme circulaire.

Au contraire, l'expérience ellipsométrique mesure le dichroïsme circulaire au moyen d'un unique paramètre, l'ellipticité. Cette expérience réduit considérablement les artefacts liés au bruit mesuré par la caméra. Elle permet aussi d'éviter le cross-talk entre les deux régions de la caméra CCD.

## 2.3 Le faisceau sonde

### 2.3.1 Génération d'un Continuum

L'automodulation de phase est un phénomène du troisième ordre [48] dû à l'effet Kerr présent dans des milieux possédant une forte non-linéarité du troisième ordre [49]. Il est possible d'induire avec une seule onde laser une auto-action de la lumière [50]. Considérons une onde électromagnétique se propageant suivant la direction  $z$  telle que l'équation d'onde s'écrit :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(z, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}(z, t) \quad (2.1)$$

Le champ électromagnétique  $\vec{E}$  a pour expression :

$$\vec{E}(z, t) = E(\omega) e^{i(\omega t) - kz} \hat{e} \quad (2.2)$$

L'équation de propagation se réécrit après décomposition de Fourier :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\omega)}{\partial z^2} + k(\omega)^2 \vec{E}(\omega) = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} P_{NL}(\omega) \quad (2.3)$$

avec :

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}}{c} \omega \quad (2.4)$$

La polarisation non-linéaire  $P_{NL}^{\vec{}}(E)$  peut s'écrire sous la forme :

$$P_{NL}^{\vec{}} = \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + c.c. \quad (2.5)$$

On peut écrire le champ électrique sous la forme d'une fonction enveloppe et d'une onde plane :

$$\vec{E}(\omega) = A(\omega) e^{-ik(\omega)z} \hat{e} \quad (2.6)$$

On peut approximer le terme  $\frac{\partial^2 \vec{E}(\omega)}{\partial z^2}$  en considérant que l'enveloppe varie lentement :

$$\frac{\partial^2 E(\omega)}{\partial z^2} \simeq 2ik(\omega) \frac{\partial A(\omega)}{\partial z} e^{ik(\omega)z} - k^2(\omega) E(\omega) \quad (2.7)$$

L'équation de propagation se réduit à l'expression suivante :

$$\frac{\partial A(\omega)}{\partial z} = \frac{i}{2k(\omega)} \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} A(\omega)^2 A(\omega)^* \quad (2.8)$$

Après intégration on obtient :

$$A(\omega) = A_0 e^{i \frac{\omega}{2c} \frac{\chi^{(3)}}{\sqrt{1+\chi^{(1)}(\omega)}} A_0^2 z} \quad (2.9)$$

On en déduit le nouveau vecteur d'onde  $k(\omega, I)$ , avec  $I = A_0^2$  :

$$k(\omega, I) = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)} \frac{\omega}{c} + \frac{1}{2} \frac{\chi^{(3)}(\omega)}{\sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}} \frac{\omega}{c} I \quad (2.10)$$

ce qui permet de déduire l'indice de réfraction :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.11)$$

avec  $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$  et  $n_2 = \frac{1}{2} \frac{\chi^{(3)}}{\sqrt{1 + \chi^{(1)}}} I$ .

L'effet Kerr induit sur l'indice de réfraction une dépendance linéaire fonction de l'intensité lumineuse.

La phase de l'onde s'écrit  $\Phi = kz - \omega_0 t$  avec  $k = \omega n/c$ . La valeur de la fréquence  $\omega$  à l'instant  $t$  sera modifiée

$$\omega(t) = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2.12)$$

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0 n_2 z}{c} \frac{dI}{dt} \quad (2.13)$$

D'une part, il s'ensuit un élargissement du spectre en fréquence permettant la création d'un continuum. D'autre part, l'équation précédente montre que la qualité du continuum dépend de la largeur de cristal traversé et de l'intensité du rayon incident. Il existe une intensité seuil telle qu'un seul filament soit créé à l'intérieur du cristal permettant l'automodulation de phase. Si on augmente inconsidérément l'intensité du faisceau incident, on risque de créer des franges dues à l'interférences de plusieurs filaments au sein du milieu, le continuum devient alors instable.

### 2.3.2 Cristal de Saphir ou de $CaF_2$ pour la génération du continuum ?

Dans un premier temps, le continuum a été réalisé à l'aide un cristal de saphir d'épaisseur 1 mm. Malheureusement, nous avons constaté que l'intensité lumineuse disponible dans le proche UV, ( $\lambda < 450 \text{ nm}$ ), était insuffisante.

Nous avons choisi, pour y remédier, de générer le continuum à partir d'un cristal de  $CaF_2$  [51] de 2 mm qui permet d'atteindre une intensité lumineuse suffisante jusqu'à

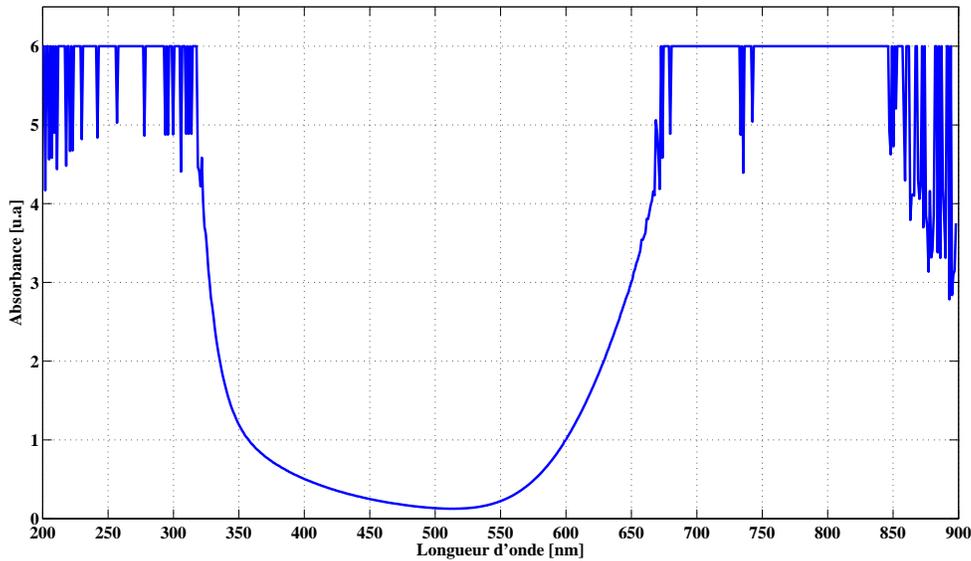


FIGURE 2.4 – Spectre d'absorption du filtre *Schott* BG18.

390 nm [52]. Un filtre *Schott* BG18 a été placé en sortie du cristal pour sélectionner le domaine spectral d'étude qui se limite aux longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 600 nm, voir figure 2.4. Les spectres obtenus à l'aide d'un spectromètre à fibre optique sont représentés sur la figure 2.5 pour les différents cristaux.

Il faut cependant, noter que la génération du continuum avec un cristal de  $CaF_2$  est plus fastidieuse qu'avec un cristal de saphir. En effet, le continuum créé par le saphir possède l'avantage d'être très stable. En revanche, le cristal de  $CaF_2$  supporte moins bien l'échauffement thermique dû à la forte intensité du laser.

Pour ne pas endommager le cristal, il est donc nécessaire de ne pas éclairer continuellement la même portion de cristal. Il est disposé sur un haut-parleur vibrant à une fréquence de 50 Hz. La photographie de la figure 2.6 illustre ce montage. Le haut parleur *Monacor MS – 55* possède une impédance de 5  $\Omega$ , une puissance maximale de 5 W et une fréquence maximale de 200 Hz. Il est relié à un boîtier électrique délivrant des signaux sinusoïdaux ou triangulaires. La fréquence peut varier de 0.3 Hz à 3 Hz et l'amplitude de 0 à 10 V. Un signal triangulaire d'une fréquence 50 Hz et d'une amplitude de 6 V est envoyé à l'entrée du haut-parleur. Il permet de réduire l'échauffement

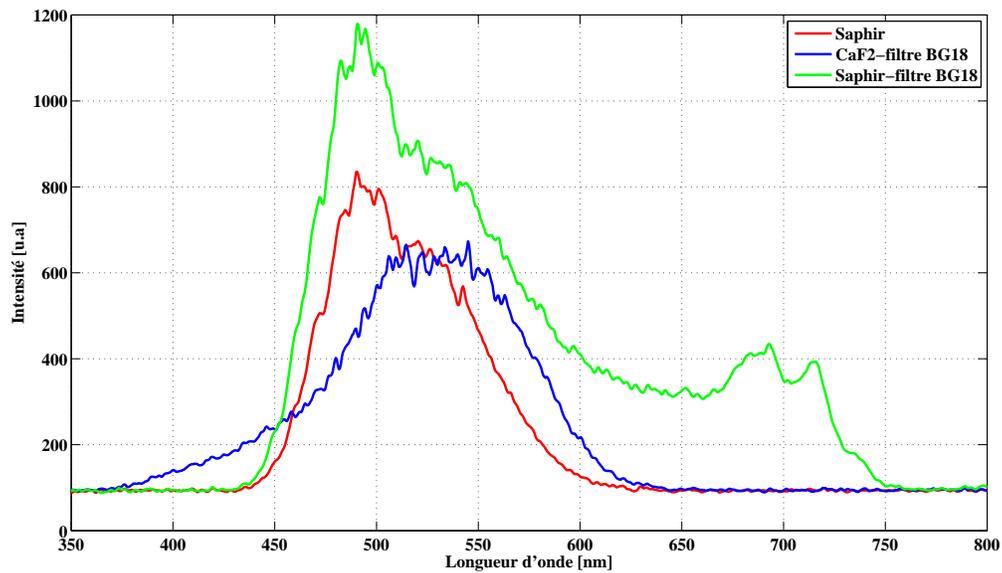


FIGURE 2.5 – Spectre des continums générés par des cristaux de Saphir ou de  $CaF_2$ , avec ou sans filtre BG18.



FIGURE 2.6 – Photographie du cristal de  $CaF_2$ , monté sur un haut-parleur.

du cristal et les fluctuations d'intensité du signal. Enfin, la stabilité est contrôlée en continue au cours des expériences à l'aide d'une photodiode et d'un oscilloscope.

## 2.4 Analyse théorique des états de polarisation

### 2.4.1 Analyse par les matrices de Jones de l'expérience de pouvoir rotatoire

Nous proposons une analyse théorique des états de polarisation pour comprendre l'expérience de pouvoir rotatoire, à l'aide du formalisme de Jones [53].

Tout composant optique traversé par l'onde incidente peut être modélisé par une matrice de Jones. L'état de l'onde sortante peut ainsi être connue [54].

Dans notre système, l'onde incidente traverse respectivement l'échantillon puis l'analyseur. Nous écrivons donc les matrices de Jones de l'échantillon et de l'analyseur [25], afin d'en déduire le champ électrique à la sortie  $\vec{E}_{sortant}$  tel que :

$$\vec{E}_{sortant} = M_{analyseur} M_{echantillon} \vec{E}_{incident} \quad (2.14)$$

On considère le repère  $O_{xyz}$ , le champ électrique se propage dans la direction  $z$  suivant le vecteur d'onde  $\vec{k}$ . L'onde incidente est polarisée linéairement suivant l'axe  $Ox$  du plan  $Oxy$ . On peut donc écrire le champ électrique  $\vec{E}$  :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

avec  $E_x = E_{0x} \exp(i(\omega t - kz))$  et  $E_y = E_{0y} \exp(i(\omega t - kz))$ . On occulte les dépendances temporelle et spatiale de celle-ci, pour ne tenir compte que de l'état de polarisation de l'onde. L'expression d'une onde polarisée linéairement selon  $x$  devient :

$$\vec{E}_{incident} = \begin{pmatrix} E_0 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

L'onde incidente, polarisée linéairement selon  $O_x$ , devient elliptique lorsqu'elle traverse l'échantillon. Nous considérons que la polarisation elliptique résulte de la superposition

de deux ondes circulaires, gauche et droite, dont la vitesse de propagation et l'absorption dans le milieu ne sont pas identiques. Une onde circulaire gauche/droite s'écrit :

$$\vec{E}_{gauche/droite} = \begin{pmatrix} E_{0x} \exp(-i(kz - \omega t)) \\ E_{0y} \exp(-i(kz - \omega t \pm \frac{\pi}{2})) \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

avec  $E_{0x} = E_{0y}$ .

Dans notre notation de Jones :

$$\vec{E}_{gauche} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

et

$$\vec{E}_{droite} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

On en déduit que l'onde sortante s'écrit :

$$\vec{E}_{echantillon} = \frac{1}{2} e^{-\frac{\alpha_g L}{2}} e^{ik_g L} \vec{E}_{gauche} + \frac{1}{2} e^{-\frac{\alpha_d L}{2}} e^{ik_d L} \vec{E}_{droite} \quad (2.20)$$

avec  $\alpha_{g/d}$  le coefficient d'absorption linéaire,  $k_{g/d}$  le vecteur d'onde tel que  $k_{g/d} = (2\pi n_{g/d}/\lambda)$  et  $n_{g/d}$  l'indice de réfraction propre aux polarisations et  $\lambda$  la longueur d'onde,  $L$  la longueur de l'échantillon.

Nous pouvons désormais déterminer la matrice de Jones de l'échantillon [26] telle que :

$$\vec{E}_{echantillon} = M_{echantillon} \vec{E}_{incident} \quad (2.21)$$

avec

$$M_{echantillon} = \begin{pmatrix} e & f \\ g & h \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

On en déduit le système suivant :

$$\begin{cases} e = \frac{1}{2}(e^{-\frac{\alpha_g L}{2}} e^{ik_g L} + e^{-\frac{\alpha_d L}{2}} e^{ik_d L}) \\ g = i\frac{1}{2}(e^{-\frac{\alpha_g L}{2}} e^{ik_g L} - e^{-\frac{\alpha_d L}{2}} e^{ik_d L}) \end{cases} \quad (2.23)$$

Qui se réécrit sous la forme suivante, en posant

$$\eta = (\alpha_g - \alpha_d)L/4 \quad (2.24)$$

$$a = (\alpha_g + \alpha_d)L/4 \quad (2.25)$$

$$\theta = (k_g - k_d)L/2 \quad (2.26)$$

$$n = (k_g + k_d)L/2 \quad (2.27)$$

et en utilisant l'égalité :

$$e^a + e^b = e^{\frac{a+b}{2}}(e^{\frac{a-b}{2}} + e^{\frac{a-b}{2}}) \quad (2.28)$$

$$\begin{cases} e = \frac{1}{2}e^{in}e^{-a}(e^{\eta+i\theta} + e^{-\eta-i\theta}) \\ g = i\frac{1}{2}e^{in}e^{-a}(e^{\eta+i\theta} - e^{-\eta-i\theta}) \end{cases} \quad (2.29)$$

$$\begin{cases} e = e^{in}e^{-a}(\cosh(\eta - i\theta)) \\ g = ie^{in}e^{-a}(\sinh(\eta - i\theta)) \end{cases} \quad (2.30)$$

Pour déterminer les coefficients f et h, il suffit de réécrire les équations pour une onde incidente polarisée linéairement selon  $Oy$ , on obtient alors :

$$\begin{cases} f = -ie^{in}e^{-a}(\sinh(\eta - i\theta)) \\ h = e^{in}e^{-a}(\cosh(\eta - i\theta)) \end{cases} \quad (2.31)$$

Nous pouvons maintenant écrire la matrice de Jones de l'échantillon telle que :

$$M_{echantillon} = e^{in} e^{-a} \begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta) & -i \sinh(\eta - i\theta) \\ i \sinh(\eta - i\theta) & \cosh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

À la sortie de l'échantillon, l'onde est analysée en extinction par un polariseur en rotation. On note  $\epsilon$  l'angle de rotation par rapport à l'axe Oy. Lorsque le polariseur est suivant l'axe Oy, la matrice de Jones s'écrit :

$$M_{analyseur} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Appliquons une rotation d'angle  $\epsilon$  sur cette matrice telle que :

$$M_{analyseur(\epsilon)} = R(-\epsilon) M_{analyseur} R(\epsilon) \quad (2.34)$$

avec

$$R(\epsilon) = \begin{pmatrix} \cos\epsilon & -\sin\epsilon \\ \sin\epsilon & \cos\epsilon \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

On obtient :

$$M_{analyseur(\epsilon)} = \begin{pmatrix} \sin^2\epsilon & \sin\epsilon\cos\epsilon \\ \sin\epsilon\cos\epsilon & \cos^2\epsilon \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

On peut en déduire l'expression de l'onde sortante :

$$\vec{E}_{sortant} = M_{analyseur} M_{echantillon} \vec{E}_{incident} \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned}
\vec{E}_{sortant} &= E_0 e^{in} e^{-a} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta) & -i \sinh(\eta - i\theta) \\ i \sinh(\eta - i\theta) & \cosh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= E_0 e^{in} e^{-a} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta) \\ i \sinh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \\
&= E_0 e^{in} e^{-a} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon \cosh(\eta - i\theta) + \sin \epsilon \cos \epsilon i \sinh(\eta - i\theta) \\ \sin \epsilon \cos \epsilon \cosh(\eta - i\theta) + \cos^2 \epsilon i \sinh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \quad (2.38)
\end{aligned}$$

Cette équation peut être simplifiée en supposant que  $\epsilon$ ,  $\theta$  et  $\eta$  sont de petits angles. On obtient en développant au premier ordre :

$$\vec{E}_{sortant} = E_0 e^{in} e^{-a} \begin{pmatrix} 0 \\ \epsilon + \theta + i\eta \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Finalement l'intensité de l'onde sortante  $I_{sortante}$  s'écrit :

$$I_{sortante} = |E_0|^2 e^{-2a} \left( (\epsilon - \theta)^2 + (\eta)^2 \right) \quad (2.40)$$

L'intensité de l'onde sortante est fonction de l'angle de rotation  $\epsilon$  de l'analyseur,  $I(\epsilon)$  est un polynôme d'ordre 2. La détermination du minimum nous donne :

$$\epsilon_{min} = -\theta \quad (2.41)$$

Remarque :

Nous avons traité le cas simple où l'onde incidente est monochromatique. Dans le cas réelle, l'onde incidente est polychromatique, il est donc nécessaire de déterminer l'ellipticité pour chaque longueur d'onde.

## 2.4.2 Analyse par les matrices de Jones de l'expérience de dichroïsme circulaire

La deuxième configuration expérimentale permet d'accéder à la mesure de dichroïsme circulaire. Pour ce faire, nous plaçons une lame quart d'onde après l'échantillon dont l'axe ordinaire coïncide avec l'axe Oy.

Déterminons la matrice de Jones de la lame quart d'onde dans cette configuration. On a :

$$E_{\lambda/4} = M_{\lambda/4} E_{incident} \quad (2.42)$$

$$M_{\lambda/4} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

L'expression de l'onde à la sortie de la lame quart d'onde s'écrit, avec  $\phi$  l'angle entre l'axe ordinaire de la lame et le plan de polarisation incident :

$$Ex_{\lambda/4} = E_{0x} \sin \phi \exp(-i(kz - \omega t + \pi/4)) \quad (2.44)$$

$$Ey_{\lambda/4} = E_{0y} \cos \phi \exp(-i(kz - \omega t - \pi/4)) \quad (2.45)$$

avec  $\phi = 0$ , on obtient :

$$Ex_{\lambda/4} = E_0 \exp(-i(kz - \omega t + \pi/4)) \quad (2.46)$$

$$Ey_{\lambda/4} = 0 \quad (2.47)$$

D'où :

$$\begin{cases} a = e^{i\pi/4} \\ c = 0 \end{cases} \quad (2.48)$$

avec  $\phi = \pi/2$  on obtient :

$$Ex_{\lambda/4} = E_0 \exp(-i(kz - \omega t + \pi/4)) \quad (2.49)$$

$$Ey_{\lambda/4} = 0 \quad (2.50)$$

D'où :

$$\begin{cases} b = 0 \\ d = e^{-i\pi/4} \end{cases} \quad (2.51)$$

La matrice de Jones de la lame quart d'onde s'écrit :

$$M_{\lambda/4} = e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

En procédant de manière analogue au cas du pouvoir rotatoire, on peut maintenant déterminer l'expression du champ électrique de l'onde sortante, dans le cas du dichroïsme circulaire :

$$E_{sortant} = M_{analyseur} M_{\lambda/4} M_{echantillon} E_{incident} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} E_{sortant} &= E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta) & -i \sinh(\eta - i\theta) \\ i \sinh(\eta - i\theta) & \cosh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta) \\ i \sinh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \\ &= E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta) \\ \sinh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \\ &= E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon \cosh(\eta - i\theta) + \sin \epsilon \cos \epsilon \sinh(\eta - i\theta) \\ \sin \epsilon \cos \epsilon \cosh(\eta - i\theta) + \cos^2 \epsilon \sinh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Afin de simplifier, cette équation nous supposons que  $\epsilon$ ,  $\theta$  et  $\eta$  sont de petits angles. On obtient en développant au premier ordre :

$$E_{\text{sortant}} = E_0 e^{in} e^{-a} \begin{pmatrix} 0 \\ \epsilon + \eta - i\theta \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

Finalement l'intensité de l'onde sortante  $I_{\text{sortante}}$  s'écrit :

$$I_{\text{sortante}} = |E_0|^2 e^{-2a} ((\epsilon + \eta)^2 + (\theta)^2) \quad (2.56)$$

L'intensité de l'onde sortante est fonction de l'angle de rotation  $\epsilon$  de l'analyseur,  $I(\epsilon)$  est un polynôme d'ordre 2. La détermination du minimum nous donne :

$$\epsilon_{\min} = -\eta \quad (2.57)$$

On retrouve l'expression du dichroïsme circulaire :

$$\epsilon_{\min} = -\frac{1}{4}(\alpha_g - \alpha_d)L \quad (2.58)$$

$$\epsilon_{\min} = -\frac{\ln(10)}{4} c_{\text{mol}} L \Delta\epsilon \quad (2.59)$$

## 2.5 Contrôle expérimental des états de polarisation

### 2.5.1 Mesure du pouvoir rotatoire : Le choix des polariseurs et précision

La mesure du pouvoir rotatoire de la solution chirale est effectuée en plaçant l'échantillon entre deux polariseurs croisés, puis en cherchant l'angle d'extinction de l'analyseur. Le premier polariseur permet de s'assurer que la polarisation incidente est bien linéaire suivant l'axe  $Ox$ . À la sortie de l'échantillon, la polarisation de l'onde devient elliptique et le grand axe forme un angle  $\theta$  par rapport à l'axe  $Ox$ , c'est le pouvoir rotatoire. Afin de déterminer la valeur de  $\theta$ , on place le second polariseur sur une rotation motorisée

dont la précision est de 0.001 *deg*.

L'analyse par le formalisme de Jones des états de polarisation, montre qu'il est nécessaire de connaître l'intensité de l'onde à la sortie de l'analyseur en fonction de l'angle de rotation  $\epsilon$  de celui-ci. La démarche expérimentale est la suivante :

- en premier lieu, on détermine grossièrement la valeur de l'angle  $\epsilon_{min}$  pour laquelle il y a extinction sans échantillon.
  - puis, un spectre de l'intensité de l'onde à chaque angle  $\epsilon$ ,  $I(\epsilon, \lambda_n)$ , au voisinage de  $\epsilon_{min}$ , est enregistré en présence de l'échantillon. Techniquement, on fait varier  $\epsilon$  dans l'intervalle  $[-1.2 + \epsilon_{min}, +1.2 + \epsilon_{min}]$  avec un pas de 0.04 *deg*. Cette valeur est déterminée de manière empirique et nous permet d'optimiser la résolution de notre expérience autour de quelques millidegrés.
  - On calcule enfin le minimum de la parabole  $I(\epsilon, \lambda_n)$  et on déduit  $\epsilon_{min}(\lambda_n) = -\theta(\lambda_n)$ .
- L'analyse des courbes sera développée dans la partie 2.6.

Le choix de polariseurs adaptés est indispensable. En effet, ceux-ci doivent avoir un taux d'extinction permettant de mesurer des angles autour du millidegrés et une réponse spectrale large. Nous avons donc opté pour des polariseurs de Glan *Newport* [47] en calcite avec un taux d'extinction de l'ordre de  $10^{-6}$  et une réponse spectrale faible sur une plage spectrale comprise entre 350 *nm* et 2300 *nm*. Les polariseurs de Glan sont constitués de deux prismes de calcite séparés par une lame d'air. La base du prisme est un triangle rectangle et le prisme est composé d'un matériau birefringent dont l'axe particulier est parallèle au faisceau incident. De ce fait, lorsque le rayon incident atteint le premier prisme, le faisceau est séparé en deux faisceaux de polarisation *s* et *p*. Au niveau de l'interface, le faisceau polarisé suivant *s* est réfléchi et le faisceau polarisé suivant *p* n'est pas dévié. Les deux prismes sont taillés de sorte à ce que le rayon arrive à l'angle de "brewster", pour éviter qu'une partie de la polarisation *p* soit réfléchi à l'interface. La précision de l'angle d'extinction obtenue avec ce dispositif, sans lentille et sans cuve, est de 0.001 *deg* comme le montre la figure 2.8.

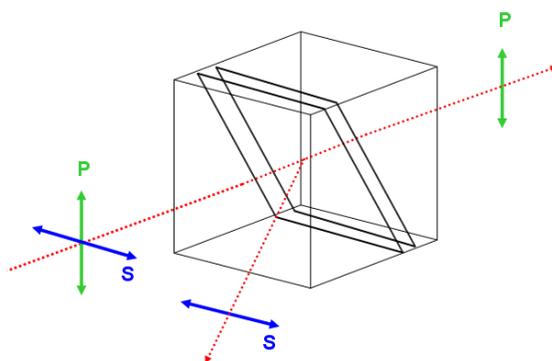


FIGURE 2.7 – Polariseur de glan.

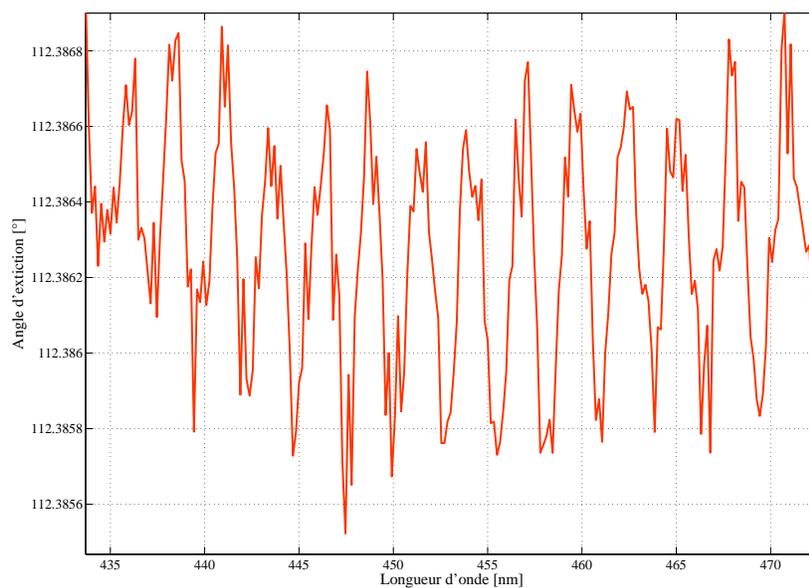


FIGURE 2.8 – Courbe de l'angle d'extinction de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde sans échantillon et sans lentilles.

## 2.5.2 Mesure du dichroïsme circulaire : Le choix de la lame quart d'onde achromatique et précision

Le dichroïsme circulaire de l'échantillon est mesuré grâce à l'expérience d'ellipsométrie. La technique est similaire à celle du pouvoir rotatoire, en cela que la détection de l'ellipticité de l'échantillon est mesurée en extinction. Ainsi, la cuve est à nouveau placée entre les deux polariseurs. En outre, une lame quart d'onde achromatique est intercalée entre l'échantillon et l'analyseur dont l'axe lent est parallèle à la polarisation incidente, c'est à dire suivant  $Ox$ . La polarisation incidente est fixée et l'analyseur est placé en extinction (croisé), puis on insère la lame quart d'onde que l'on tourne jusqu'à retrouver l'extinction. La lame quart d'onde reste fixe pour la suite de l'expérience.

On procède alors exactement comme pour l'expérience de pouvoir rotatoire. On fait varier l'angle de l'analyseur pour tracer la courbe  $I(\epsilon, \lambda_n)$ , puis on détermine le minimum tel que  $\epsilon_{min}(\lambda_n) = -\eta(\lambda_n)$ .

Une attention particulière a été portée quant au choix de la lame quart d'onde. En effet, il est nécessaire d'utiliser une lame quart d'onde achromatique car la sonde est élargie spectralement. Nous avons utilisé une lame quart d'onde achromatique *Thorlabs* traitée pour le domaine spectral de 450 nm à 800 nm. Elle est construite à partir d'une lame de quartz, dont l'axe rapide est aligné avec l'axe lent d'une lame de fluorure de magnésium. L'utilisation de ces deux lames permet de minimiser les effets de dispersion. Le retard d'une lame biréfringente d'épaisseur  $e$  vaut :

$$\Gamma(\lambda) = \frac{2\pi e}{\lambda} (n_{lent}(\lambda) - n_{rapide}(\lambda)) \quad (2.60)$$

Lorsque l'on superpose deux lames biréfringentes, on peut alors écrire :

$$\Gamma(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} \left( e_{Quartz} (n_{lent}^{Quartz}(\lambda) - n_{rapide}^{Quartz}(\lambda)) - e_{MgF_2} (n_{lent}^{MgF_2}(\lambda) - n_{rapide}^{MgF_2}(\lambda)) \right) \quad (2.61)$$

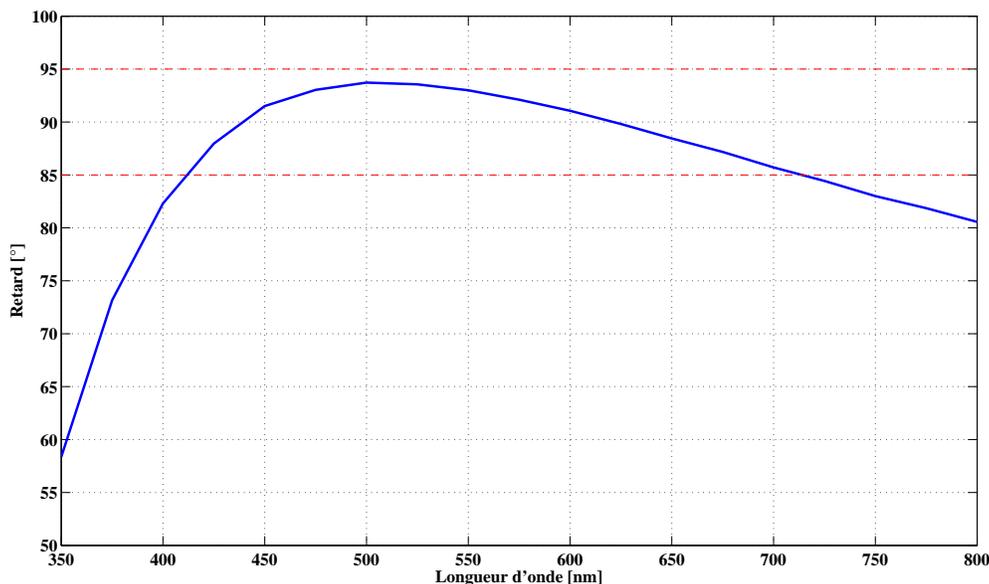


FIGURE 2.9 – Retard de la lame quart d’onde achromatique de quartz et de fluorure de magnésium en fonction de la longueur d’onde.

Nous avons tracé, figure 2.9, le retard en fonction de la longueur d’onde de cette lame à l’aide des tables de J.M. Beckers [55] et en prenant pour épaisseur de lame respectivement  $239,1 \mu m$  et  $197,1 \mu m$  pour le quartz et le fluorure de magnésium. Bien que cette lame soit de très bonne qualité, la réponse du retard en fonction de la longueur d’onde n’est pas linéaire pour toute la plage spectrale. Toutefois, la déviation reste raisonnable entre  $450$  et  $700 \text{ nm}$ .

De plus, nous avons déterminé expérimentalement l’ellipticité de la lame quart d’onde qui est non-nulle et qui affecte nos mesures. En effet, comme l’a montré B.Boulbry [56], un léger désalignement des axes des deux lames biréfringentes induit des erreurs de polarisation.

D’une part, on constate que le taux d’extinction, lorsque l’on insère la lame quart d’onde, diminue d’un facteur 40, ce qui implique une perte de précision de la mesure. Cependant, comme le montre la figure 2.10, l’extinction reste de l’ordre de  $10^{-5}$ , ce

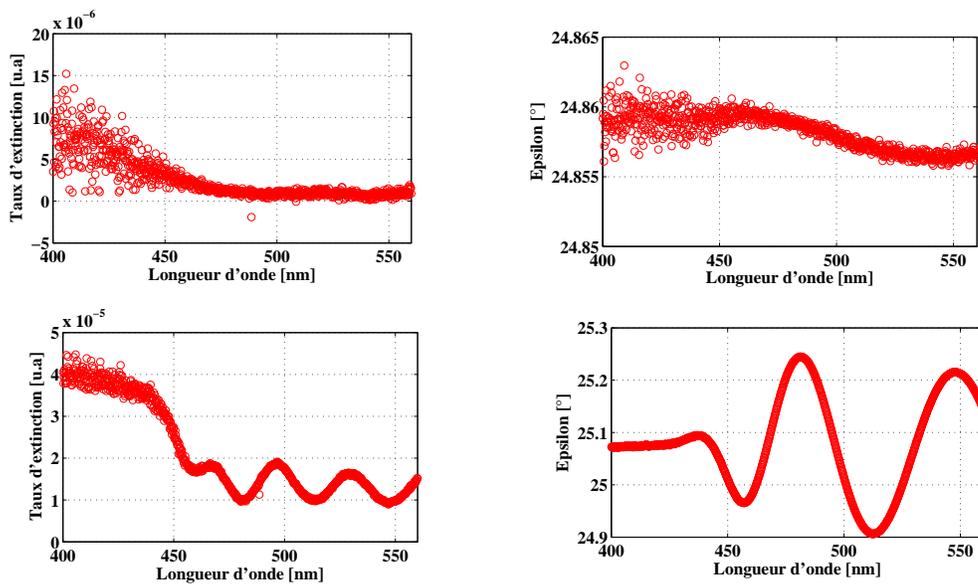


FIGURE 2.10 – Courbes du taux d’extinction des polariseurs et de l’angle d’extinction de l’analyseur (de gauche à droite, haut), Courbes du taux d’extinction des polariseurs avec lame quart d’onde et de l’angle d’extinction de l’analyseur avec lame quart d’onde en fonction de la longueur d’onde (de gauche à droite, bas).

qui nous suffit à mesurer le dichroïsme circulaire d’un assez grand nombre de molécules chirales. D’autre part, on observe bien une perte de précision pour des longueurs d’onde en dessous de  $450 \text{ nm}$ .

## 2.6 Analyse des données expérimentales

Lors d’une mesure de pouvoir rotatoire ou de dichroïsme circulaire, les données collectées correspondent à la fonction  $I(\epsilon, \lambda_n)$ . Elles sont représentées dans la figure 2.11. Pour en déduire la valeur de l’angle d’extinction, il faut déterminer le minimum selon  $\epsilon$  des  $n$  paraboles. Nous avons écrit un programme à l’aide du logiciel *Matlab* pour faciliter l’analyse des données. Chaque parabole est interpolée et on détermine les coefficients des  $n$  paraboles tel que :

$$F(X_k, \lambda_k) = A_k X_k^2 + B_k X_k + C_k \quad (2.62)$$

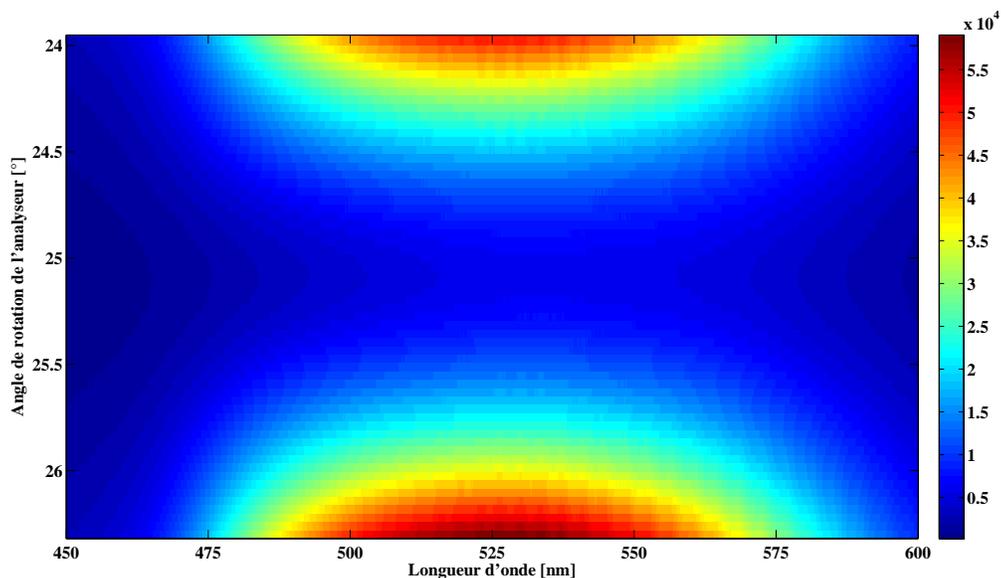


FIGURE 2.11 – Données brutes représentant l’intensité lumineuse en fonction de la longueur d’onde et de l’angle de rotation de l’analyseur.

avec  $k \in [0, n]$

On en déduit les  $n$  minima en fonction de la longueur d’onde :

$$X_{min}(\lambda_k) = -\frac{B_k}{2A_k} \quad (2.63)$$

Dans la figure 2.12 (gauche), on représente une parabole correspondant à une longueur d’onde arbitraire. La détermination des  $n$  minima des  $n$  paraboles, nous permet alors de tracer, figure 2.12 (droite), la courbe de l’angle de rotation de l’analyseur en fonction de la longueur d’onde.

Il faut cependant noter que les angles mesurés ne correspondent pas exactement au pouvoir rotatoire ou au dichroïsme circulaire de la molécule. En effet, il est encore nécessaire de retrancher la courbe du solvant ou du mélange racémique, figure 2.13, aux courbes d’activité optique, pour étalonner le zéro du système.

Finalement, on peut en déduire le spectre du dichroïsme circulaire ou du pouvoir rotatoire, figure 2.14, suivant la configuration expérimentale choisie.

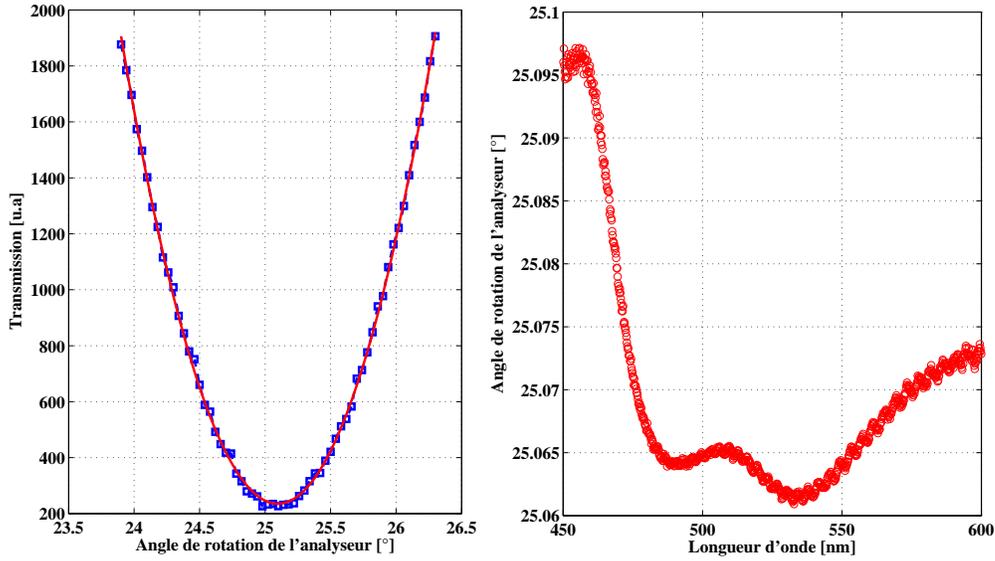


FIGURE 2.12 – Traitement des données, (gauche) Parabole de la transmission en fonction de l'angle de rotation de l'analyseur à une longueur d'onde donnée, en bleu données expérimentales, en rouge données interpolées, (droite) Courbe de l'angle de rotation de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde de la solution lambda.

En outre, il est possible de déterminer le taux d'extinction à partir de la parabole.

Nous avons considéré que l'intensité vaut :

$$I(\lambda_k) = I_{0k} \sin^2 \varphi_k + I_{ck} \quad (2.64)$$

où  $\varphi_k$  est l'angle de l'analyseur exprimé en radians.

La fonction  $x \mapsto \sin^2 \varphi_k$  variant entre l'intervalle  $[0,1]$ , on en déduit que :

$$I_{min}(\lambda_k) = I_{ck} \quad (2.65)$$

$$I_{max}(\lambda_k) = I_{0k} + I_{ck} \quad (2.66)$$

On connaît déjà la valeur du minimum telle que :

$$X_{min}(\lambda_k) = -\frac{B_k}{2A_k} \quad (2.67)$$

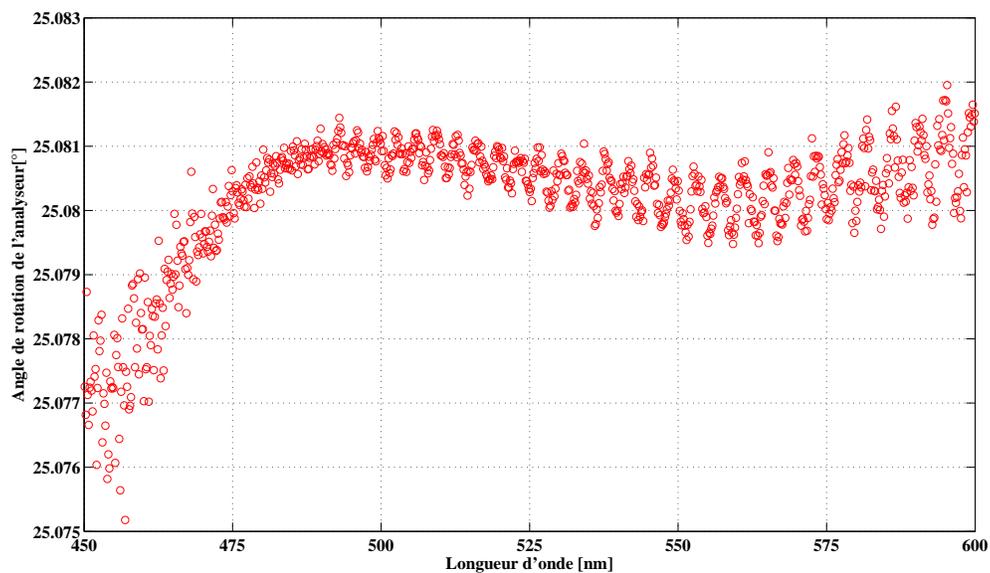


FIGURE 2.13 – Courbe de l'angle de rotation de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde de la solution racémique.

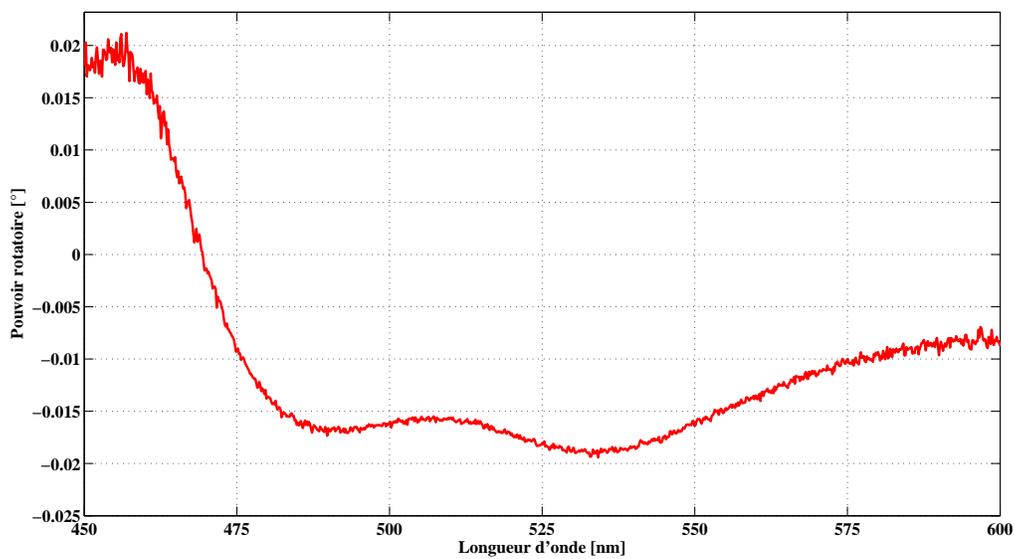


FIGURE 2.14 – Courbe du pouvoir rotatoire en fonction de la longueur d'onde de l'énantiomère lambda

On peut en déduire la valeur du minimum en insérant l'expression précédente dans F :

$$I_{min}(\lambda_k) = -\frac{B_k^2}{4A_k} + C \quad (2.68)$$

Il nous reste à déterminer la valeur de  $I_{0k}$ , on approxime  $I$  en faisant un développement limité au premier ordre d'où :

$$I(\lambda_k) \simeq I_{0k} \varphi_k^2 \quad (2.69)$$

Par conséquent, l'expression de I devient :

$$I(\lambda_k) \simeq I_{0k} \varphi_k^2 \simeq A_k X_k^2 \quad (2.70)$$

Finalement, en tenant compte du fait que  $\varphi_k$  est en radians et  $X_k$  en degrés on peut écrire :

$$I_{max}(\lambda_k) = -\frac{B_k^2}{4A_k} + C_k + \left(\frac{180}{\pi}\right)^2 A_k \quad (2.71)$$

Le taux d'extinction s'écrit alors :

$$T(\lambda_k) = \frac{I_{min}(\lambda_k)}{I_{max}(\lambda_k)} = \frac{-\frac{B_k^2}{4A_k} + C_k}{-\frac{B_k^2}{4A_k} + C + \left(\frac{180}{\pi}\right)^2 A_k} \quad (2.72)$$

## 2.7 Instabilité du signal

Nous avons porté une attention particulière à la répétabilité de nos expériences. Plusieurs mesures de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde sont effectuées successivement, afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences. Malheureusement, le constat fut le suivant, les spectres se décalent de manière aléatoire tout en conservant la même allure avec une amplitude totale de 10 *mdeg*, comme le montre la figure 2.15.

Plusieurs sources d'instabilité ont été envisagées, telles que des fluctuations du conti-

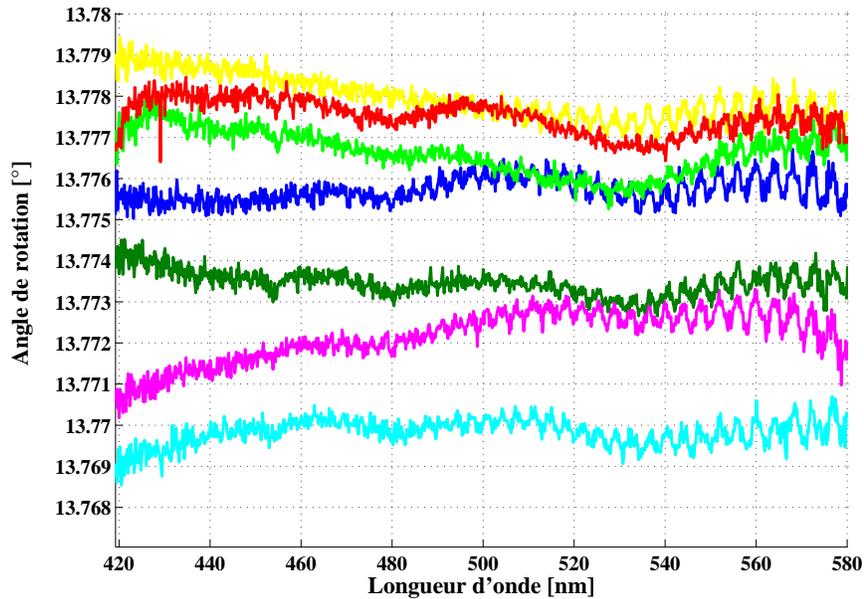


FIGURE 2.15 – Courbes de l’angle d’extinction en fonction de la longueur d’onde obtenus en répétant 7 fois l’expérience.

num, des échauffements thermiques ou encore une mauvaise répétabilité de la platine de rotation. Après avoir éliminé les premières possibilités, nous avons conclu à l’insuffisance de la répétabilité de la platine de rotation. Pourtant le contrôleur de rotation *Newport* [47] de référence UMR80PE est donné à une répétabilité de 1 *mdeg*. Dans cette hypothèse, celui-ci a été remplacé par un contrôleur de plus grande précision *Newport* [47], de référence RV120HA. Cette fois-ci, la répétabilité est testée à 0.1 *mdeg*. À la suite de cela, les expériences de reproductibilité ont été réitérées et sont consignées dans la figure 2.16. On constate une diminution de la fluctuation puisque son amplitude n’est plus que de 3 *mdeg* pour une série d’expériences.

En conclusion, il est primordial de choisir un contrôleur de rotation de bonne répétabilité. La nouvelle platine de rotation a permis de diminuer le phénomène de fluctuation, mais pas de nous en affranchir dans sa totalité. En dépit de cela, la précision reste suffisante pour la suite de nos expériences, car de l’ordre de quelques millidegrés.

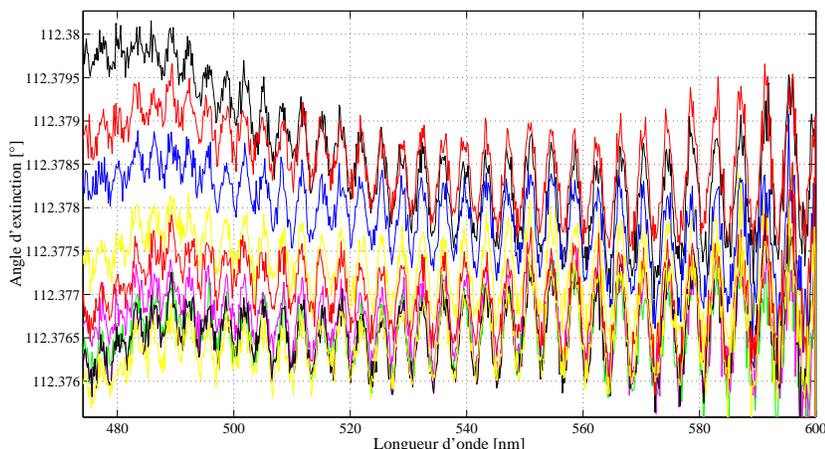


FIGURE 2.16 – Courbes de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde obtenus en répétant 9 fois l'expérience avec la nouvelle platine de rotation.

## 2.8 La molécule de Ruthénium(II)-tris(bipyridyl)

Pour mettre au point ces expériences, nous avons choisi d'étudier un échantillon test. Nous avons utilisé une molécule qui avait déjà été étudiée expérimentalement par Hache et son équipe [57, 58] ainsi que Kliger [59, 60].

Les expériences ont été réalisées sur les molécules de ruthénium(II)-tris(bipyridyl). Nous disposons de la poudre commerciale de chez *Alfa Aesar* [61] à partir de laquelle nous avons obtenu notre solution racémique et fait séparer [62] par voie chimique les deux énantiomères  $\Delta$  et  $\Lambda$  par G.Rogez.

### 2.8.1 Introduction

La molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl),  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ , figure 2.17, est un complexe organométallique octaédrique de géométrie  $D_3$ . Ce composé est chiral et il existe donc deux énantiomères.

On peut noter qu'il suscite l'intérêt du fait de ses nombreuses applications possibles [63]. Cette molécule photosensible a la propriété de pouvoir transférer un électron de son coeur métallique vers un de ses ligands sous l'effet de l'absorption de lumière visible.

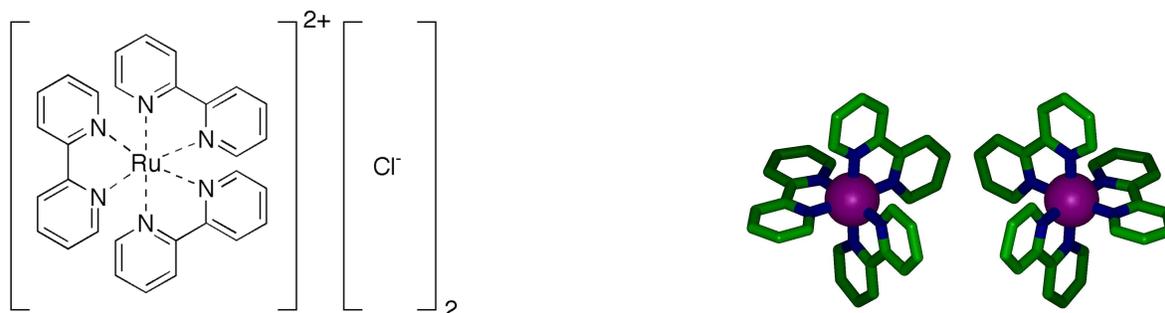


FIGURE 2.17 – La molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) et ses énantiomères delta et lambda

Cette caractéristique fait de cette molécule une bonne candidate pour des applications de types capteurs photovoltaïques, des diodes électroluminescentes organiques [64]. En biologie, elle présente également des applications intéressantes, puisqu'elle interagit avec l'ADN [65], mais également avec des protéines [66] [67].

## 2.8.2 Structure électronique décrite par TD-DFT

### 2.8.2.1 L'État fondamental

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) nous permet d'avoir des informations théoriques sur les propriétés électroniques des états excités d'une molécule. Nous nous servons de cette approche pour décrire théoriquement les niveaux électroniques des molécules, afin d'interpréter nos résultats expérimentaux.

La molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) peut être décomposée en deux sous systèmes. Le premier correspond au coeur métallique de ruthénium et le second est composé des trois ligands de bipyridine. Cette molécule possède une géométrie plane, elle appartient au groupe de symétrie  $C_{2V}$  du fait de l'existence d'un axe de symétrie et de deux plans de symétrie verticaux. L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) est l'orbitale  $\pi 2a_2$  et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) est l'orbitale  $\pi^* 1b_1$  [68].

La molécule du ruthénium(II)-tris(bipyridyl) fait partie du groupe de symétrie  $D_3$ . Les orbitales moléculaires de la bipyridine dans cette nouvelle symétrie sont alors modifiées. L'orbitale moléculaire  $\pi 2a_2$  devient  $4e$  et  $2a_1$ . De même l'orbitale moléculaire  $\pi^* 1b_1$  devient  $6e$  et  $4a_2$ . Pour le ruthénium, les orbitales  $d$  du métal sont transformées en  $3a_1$  et  $5e$ . Dans le cas de la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl), les orbitales moléculaires les plus haute occupées (HOMOs) sont l'ensemble d'orbitales moléculaires  $3a_1$  et  $5e$ . En outre, les orbitales moléculaires les plus basses vacantes (LUMOs) sont l'ensemble d'orbitales moléculaires  $6e$  et  $4a_2$ . Les orbitales LUMOs à caractère métallique et les orbitales HOMOs de type  $\pi^*$  des ligands vont être responsables des principales transitions dans le visible et notamment les transitions MLCT.

### 2.8.2.2 Les états excités

Le premier état excité est un état singulet dû à la promotion d'un électron  $d$  du métal vers un des ligands, il est noté  $^1MLCT$ . Un deuxième état excité de type triplet existe également. De nouveau, les processus en jeu sont le transfert d'un électron  $d$  du métal vers une orbitale  $\pi^*$  du ligand, à cela se rajoute l'effet du couplage spin-orbite responsable de l'existence de l'état triplet [69].

## 2.9 Etude par spectroscopie optique statique

### 2.9.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le spectre UV-Visible de la solution racémique est représenté figure 2.19, on observe une forte zone d'absorption entre 400 et 500  $nm$  centrée autour de 450  $nm$ . Cette bande d'absorption est due à un transfert de charge du métal vers le ligand. On peut décomposer cette zone en deux bandes d'absorptions centrées autour de 423  $nm$  et 455  $nm$ . Les études théoriques de TD-DFT [70] montrent qu'elles correspondent à deux transitions métal-ligand de type  $\pi$ - $\pi^*$ . Le pic centré autour de 423  $nm$  est dû à la transition  $5e$  vers  $6e$ , de même le pic centré autour 455  $nm$  est attribué à la transition  $5e$  vers  $4a_2$ .

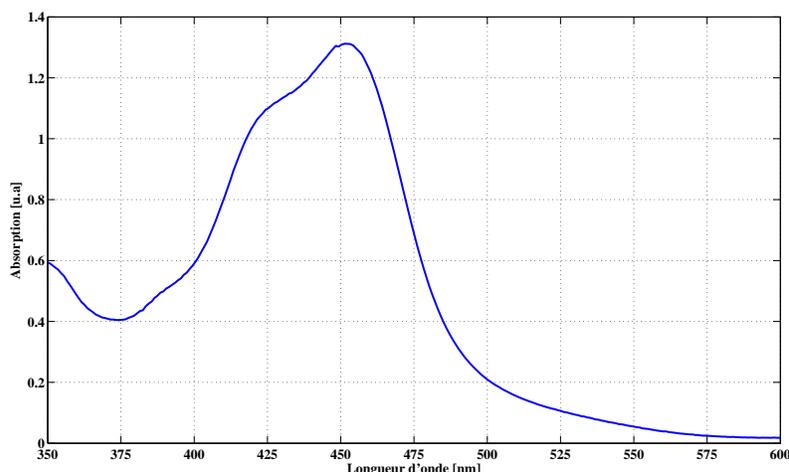


FIGURE 2.18 – Spectre d’absorption UV-Visible d’une solution de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) de concentration  $0.75 \cdot 10^{-3} M$  dans une cuve de chemin optique  $1 mm$ .

## 2.9.2 Etude de l’activité optique

### 2.9.2.1 Spectre de dichroïsme circulaire

Dans un premier temps, nous avons mesuré les spectres de dichroïsme circulaire, figure 2.19, des deux énantiomères  $\Delta$  et  $\Lambda$ , et du mélange racémique de la solution de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) dans l’eau. L’appareil utilisé pour mesurer le dichroïsme circulaire est un spectromètre chiro-optique *JASCO*.

L’analyse des spectres de dichroïsme circulaire montre une symétrie des courbes des deux énantiomères par rapport à la courbe de l’eau. On observe deux extrema de dichroïsme circulaire de signes opposés pour un même énantiomère. Le premier extremum se situe à  $423 nm$  et le second à  $470 nm$  et une bande plus large autour de  $525 nm$ . Enfin, les courbes des énantiomères  $\Delta$  et  $\Lambda$  s’annulent à  $450 nm$  et à  $575 nm$ .

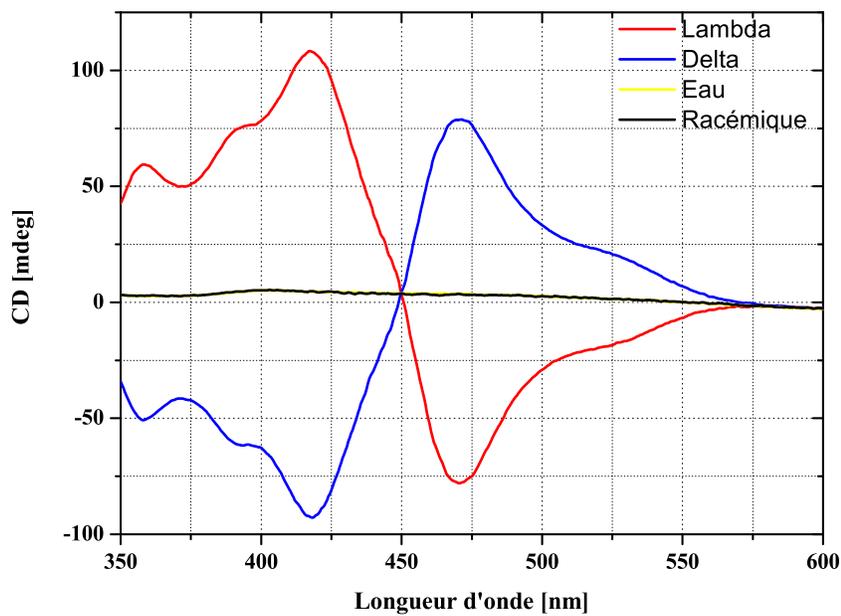


FIGURE 2.19 – Spectres de dichroïsme circulaire des solutions racémique,  $\Delta$  et  $\Lambda$  de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) obtenus avec l'appareil chiro-optique commercial.

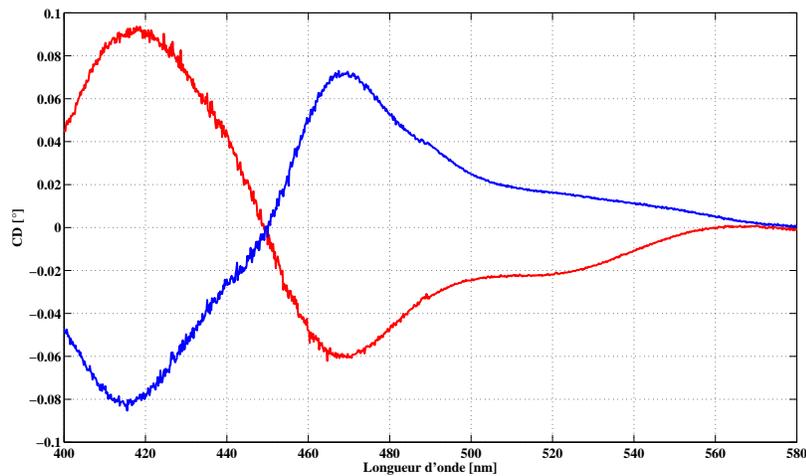


FIGURE 2.20 – Spectre de dichroïsme circulaire des solutions  $\Delta$  et  $\Lambda$  de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) de concentration  $1.510^{-3} M$  dans une cuve de chemin optique  $1 mm$ .

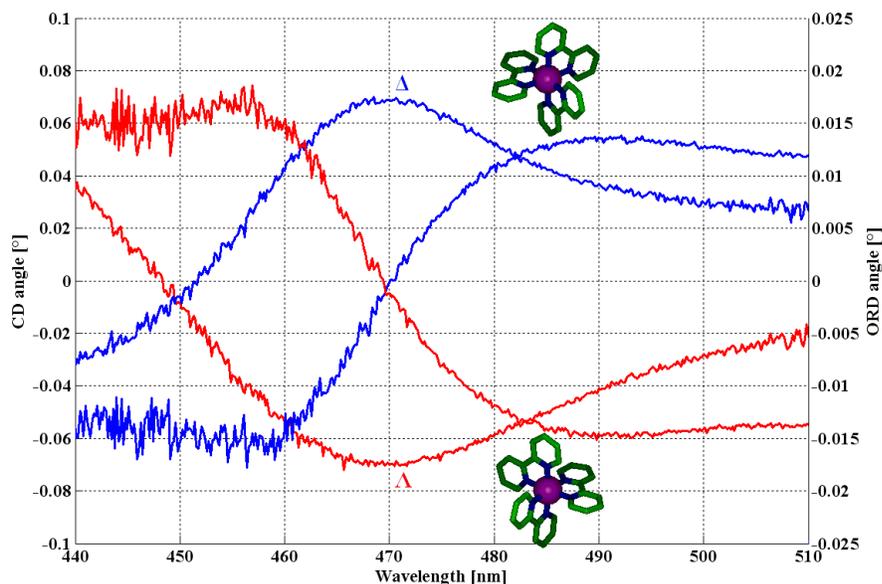


FIGURE 2.21 – Spectres de dichroïsme circulaire et de pouvoir rotatoire des solutions  $\Delta$  et  $\Lambda$  de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) de concentration  $1.510^{-3} M$  dans l'eau, dans une cuve de chemin optique  $1 mm$ .

### 2.9.2.2 Validation du montage expérimental statique

Nous présentons les courbes de dichroïsme circulaire des mêmes solutions obtenues par la méthode développée au laboratoire.

Le spectre représenté figure 2.20 est obtenu pour les longueurs d'ondes entre  $400 nm$  et  $580 nm$ . Pour accéder à cette plage spectrale, on enregistre d'abord le spectre dans la région entre  $400 nm$  et  $480 nm$  puis dans la zone  $480 nm$  et  $580 nm$ . En effet, dans la zone proche UV, on est gêné par la forte absorption du milieu. Un filtre BG12, positionné avant le spectromètre, permet de remédier à ce problème. La deuxième région du spectre est obtenue sans filtre devant le spectromètre.

Les spectres de dichroïsme circulaire des deux énantiomères possèdent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus à l'aide du spectromètre chiro-optique *JASCO* [71].

Nous avons également mesuré le spectre de pouvoir rotatoire de nos deux énantiomères. Nous n'avons pas de référence pour comparer nos mesures. Cependant, sachant que le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire sont reliés par les relations de Kramers- Krönig, on s'attend à ce que le pouvoir rotatoire corresponde en première approximation à la dérivée de la courbe de dichroïsme circulaire par rapport à la longueur d'onde.

$$\theta(\lambda) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\lambda' \eta(\lambda')}{\lambda'^2 - \lambda^2} d\lambda' \quad (2.73)$$

Les courbes de pouvoir rotatoire présentent bien ce comportement, puisqu'elles s'annulent à 470 *nm*, comme l'illustre la figure 2.21.

### 2.9.2.3 Interprétation théorique des spectres

Les bandes du spectre de dichroïsme circulaire, observées dans la région visible d'absorption, sont associées à la transition d'une charge du métal vers un des ligands. Les résultats de la TD-DFT [68] permettent de faire correspondre les différentes bandes de dichroïsme circulaire aux transitions électroniques de la molécule.

La bande centrée à 423 *nm* correspond à la transition de l'orbitale *d 5e* vers l'orbitale  $\pi^* 6e$ , sa force de rotation est donnée à +32,74  $10^{40}$  *cgs*. Le signe positif de la force de rotation correspond bien à une bande de signe positive sur notre spectre 2.20 de dichroïsme circulaire.

La bande centrée à 470 *nm* correspond à la transition de l'orbitale *d 5e* vers l'orbitale  $\pi^* 4a_2$ , sa force de rotation est donnée à +134,14  $10^{40}$  *cgs*.

La bande centrée à 525 *nm* correspond à la transition de l'orbitale *d 3a<sub>1</sub>* vers l'orbitale  $\pi^* 4a_2$ , sa force de rotation est donnée à -129,76  $10^{40}$  *cgs*. Le signe négatif de la force de rotation correspond bien à des bandes de signes négatives sur notre spectre de dichroïsme circulaire.

## 2.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré, expérimentalement et théoriquement, qu'un montage ellipsométrique utilisant une source laser femtoseconde, permet de mesurer à la fois le dichroïsme circulaire et le pouvoir rotatoire de solutions de molécules chirales. L'originalité du montage tient au fait que l'acquisition des spectres se fait simultanément pour toutes les longueurs d'onde. Ceci a l'avantage de réduire les temps d'enregistrement des spectres. Les fluctuations sont aussi drastiquement diminuées par cette méthode. En outre, nous avons insisté sur l'importance du bon choix des éléments optiques et techniques. Pour terminer, les spectres de dichroïsme circulaire et de pouvoir rotatoire de la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) ont été enregistrés et comparés aux spectres connus. Nous avons ainsi pu conclure à la validité de la détection de l'activité optique par ce procédé expérimental.



# Chapitre 3

## La mesure de l'activité optique résolue temporellement

### Sommaire

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>3.1</b> | <b>Introduction</b>  | <b>84</b>  |
| <b>3.2</b> | <b>La technique pompe sonde</b>  | <b>84</b>  |
| 3.2.1      | Le principe  | 84         |
| 3.2.2      | Laser femtoseconde et Résolution temporelle  | 86         |
| 3.2.3      | Mise en oeuvre expérimentale de la technique pompe sonde   | 93         |
| 3.2.4      | Doublage de fréquence de la pompe par génération de second harmonique                                | 95         |
| 3.2.5      | Superposition temporelle des faisceaux pompe et sonde  | 97         |
| 3.2.6      | Résultat des expériences d'absorption transitoire  | 102        |
| 3.2.7      | Interprétation des expériences d'absorption transitoire  | 103        |
| 3.2.8      | Artefact de mesure   | 105        |
| <b>3.3</b> | <b>Principe de l'expérience de l'activité optique résolue en temps</b>                               | <b>106</b> |
| <b>3.4</b> | <b>La mesure de l'activité optique résolue temporellement en géométrie non-colinéaire</b>            | <b>107</b> |
| 3.4.1      | Montage expérimental   | 107        |
| 3.4.2      | La biréfringence induite   | 108        |
| 3.4.3      | Le dichroïsme linéaire induit  | 110        |
| 3.4.4      | Suppression des artefacts induits  | 112        |
| 3.4.5      | Analyse théorique de la biréfringence linéaire induite   | 114        |
| 3.4.6      | Résultats des expériences de pouvoir rotatoire résolu temporellement après suppression de l'artefact | 116        |
| 3.4.7      | Résultats des expériences de dichroïsme circulaire résolu temporellement                             | 118        |
| <b>3.5</b> | <b>La mesure de l'activité optique résolue temporellement en géométrie colinéaire</b>                | <b>122</b> |
| 3.5.1      | Montage expérimental   | 122        |
| 3.5.2      | Analyse théorique de l'activité optique résolue temporellement                                       | 122        |
| 3.5.3      | Résultats des expériences de dichroïsme circulaire   | 124        |
| <b>3.6</b> | <b>Conclusion</b>  | <b>126</b> |

---

## 3.1 Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent, la capacité du dispositif statique à enregistrer les spectres large-bande d'activité optique sur les états fondamentaux de molécules chirales en solution liquide. Afin d'atteindre l'objectif de cette thèse, la mise en place d'une expérience d'activité optique résolue en temps à l'échelle de la femtoseconde, il nous a fallu également maîtriser la technique de mesure d'absorption transitoire à cette même échelle de temps. Il est primordial de connaître la dynamique électronique de la molécule sur ses états excités. Dans la première partie de ce chapitre, seront récapitulés le principe expérimental de cette méthode ainsi que sa réalisation. Puis, dans un second temps, nous expliciterons l'expérience de mesure de l'activité optique résolue temporellement.

## 3.2 La technique pompe sonde

### 3.2.1 Le principe

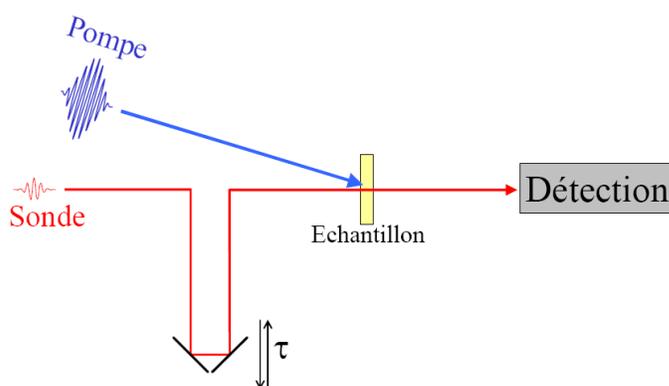


FIGURE 3.1 – Principe de l'expérience Pompe Sonde.

Nous présentons dans cette partie l'expérience d'absorption transitoire dite pompe sonde [72–74]. Le faisceau pompe va permettre d'exciter la molécule d'intérêt dans sa bande d'absorption. Nous mesurons la transmission différentielle d'un faisceau sonde

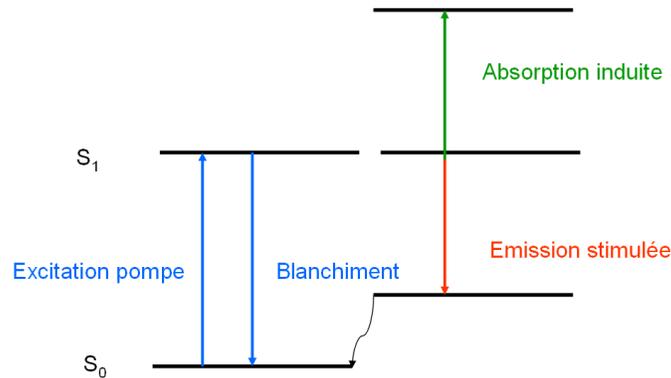


FIGURE 3.2 – Schéma de la dynamique des états excités et des variations de transmission différentielle.

retardé et modifié par la présence de la pompe. Le faisceau sonde ne modifie pas l'état de l'échantillon. Cette technique nous permet de connaître la dynamique des populations électroniques. On peut alors déterminer les temps de relaxation des différentes transitions car la sonde possède une large bande spectrale.

Nous présentons les principaux processus de relaxation :

-la diminution de la transmission différentielle est due à de l'absorption induite d'un état excité  $S_1$  vers un état  $S_n$

-l'augmentation du signal peut être attribuée soit à de l'émission stimulée à partir d'un état excité, soit au blanchiment de l'absorption de la transition  $S_0 - S_1$ .

Ces phénomènes sont résumés figure 3.2.

Du point de vue de l'optique non-linéaire, la technique pompe sonde met en jeu un phénomène du troisième ordre faisant intervenir la susceptibilité à l'ordre 3,  $\chi^{(3)}$ . Il y a mélange de quatre ondes à partir de deux impulsions lasers de fréquences  $\omega_p$  et  $\omega_s$ . Comme nous mesurons la transmission de la sonde, seuls les mélanges donnant en sortie une onde de fréquence  $\omega_s$  nous intéresse ici. La polarisation fait donc intervenir deux termes

$$P^{(3)}(\omega_s) = \chi^{(3)}(\omega_s, -\omega_p, \omega_p) E_s E_p E_p^* + \chi^{(3)}(\omega_s, -\omega_s, \omega_s) E_s E_s E_s^* + c.c \quad (3.1)$$

Le deuxième terme est négligeable par rapport au premier terme qui fait intervenir l'intensité élevée du laser pompe.

### 3.2.2 Laser femtoseconde et Résolution temporelle

Le fonctionnement du laser est basé sur le principe de l'émission stimulée (Light Amplification Stimulated Emission Radiation). Le laser est composé en général d'un milieu actif placé dans une cavité résonante, formée par deux miroirs, ce qui permet l'amplification par passages successifs dans le milieu actif figure 3.3. Les impulsions

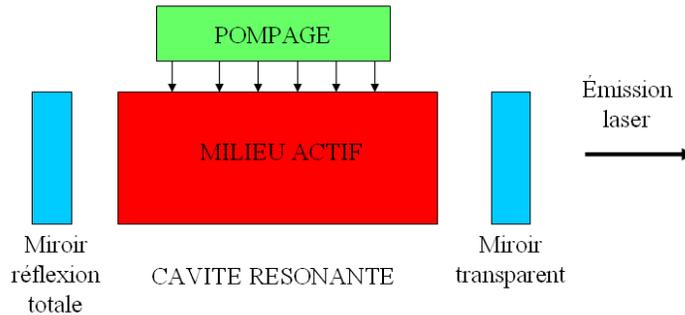


FIGURE 3.3 – Principe du laser.

laser utilisées sont créées à partir d'un dispositif composé d'une source laser primaire et d'un amplificateur dont nous allons décrire le fonctionnement.

#### 3.2.2.1 La source laser primaire

Nous avons utilisé comme source un laser titane saphir, Tsunami Spectra Physics, qui délivre en moyenne des impulsions laser d'une durée de l'ordre de  $100 \text{ fs}$ , d'une énergie par impulsion de  $15 \text{ nJ}$  avec un taux de répétition de  $80 \text{ MHz}$ .

Le milieu actif est un barreau de saphir dopé aux ions titane  $\text{Ti}^{3+}$ . Il est pompé par un laser ( $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ ) doublé, Millennia Spectra Physics, produisant des impulsions laser d'une puissance de  $5 \text{ W}$  à  $532 \text{ nm}$ , ce qui nous permet ainsi de réaliser l'inversion de population dans le barreau. Le cristal de titane saphir absorbe à  $500 \text{ nm}$  et réémet entre  $650 \text{ nm}$  et  $1100 \text{ nm}$  avec un maximum autour de  $800 \text{ nm}$ . Les impulsions créées

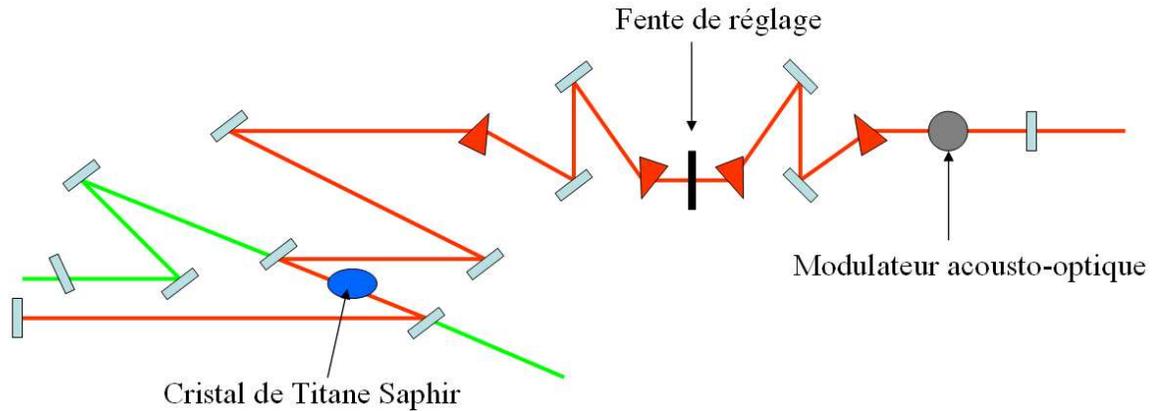


FIGURE 3.4 – Schéma de la source laser Tsunami.

sont accordables entre 700 et 900  $nm$  et la longueur d'onde centrale peut être ajustée au moyen d'une fente. Le milieu de gain est placé dans un résonateur constitué d'une sous-cavité composée de deux miroirs sphériques permettant la focalisation sur le cristal et de la cavité composée de 8 miroirs permettant l'amplification entre les deux miroirs extrêmes figure 3.4.

Il est possible d'obtenir des impulsions laser courtes à partir de larges bandes spectrales  $\Delta\omega$  car d'après la relation de Fourier liant la durée d'une impulsion  $\Delta t$  à  $\Delta\omega$ , on a :

$$\Delta\omega\Delta t \geq \frac{1}{2} \quad (3.2)$$

A partir d'un spectre de largeur à mi-hauteur égal à 15-30 nm, on peut donc produire des impulsions laser de durée inférieure à 100 fs. Notre laser fonctionne en régime multimodes longitudinaux de ce fait deux modes sont séparés par une fréquence  $\omega_n$  dépendant de la longueur du résonateur  $L$  tel que :

$$\omega_n = \frac{\pi c}{L} \quad (3.3)$$

En général les différents modes longitudinaux oscillent de façon aléatoire, il existe une phase relative entre les différents modes  $\phi_n$ . En supprimant la phase relative entre les  $n$  modes, on obtient un régime de blocage de modes. Il en résulte alors que plus le nombre de modes  $n$  est grand, plus il y a d'interférences constructives et donc plus les impulsions sont courtes.

Le régime pulsé est initialisé de façon active à l'aide d'un modulateur acousto-optique. L'effet acousto-optique consiste à moduler l'indice de réfraction du milieu à la fréquence  $\omega_{ac}$  de l'onde sonore. La fréquence  $\omega$  de l'impulsion lumineuse après passage dans le milieu devient alors  $\omega \pm 2\omega_{ac}$ . En choisissant la fréquence de l'onde acoustique égale à la moitié de la fréquence de deux modes consécutifs du résonateur, on amorce alors le blocage de modes. Le blocage de mode s'autoentretient de façon passive en tirant parti de l'effet Kerr qui induit une dépendance de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité transverse de l'impulsion, tel que :

$$n = n_0 + n_2 I(x, y) \quad (3.4)$$

Cette variation d'indice induit un autre effet appelé l'autofocalisation : le milieu se comporte alors comme une lentille dont la focale varie en fonction de l'intensité. La partie centrale du faisceau qui est plus intense et plus focalisée est favorisée. Par conséquent on favorise le régime pulsé par rapport au régime continu.

### 3.2.2.2 L'amplificateur

Nous avons utilisé un amplificateur régénératif, Spitfire Spectra Physics. Le laser délivre des impulsions femtosecondes ultracourtes, cependant l'intensité qu'il produit ne suffit pas à engendrer des effets non-linéaires et d'autre part la fréquence des impulsions (80 MHz) est trop élevée par rapport au temps de relaxation des états excités des matériaux étudiés.

L'amplificateur nous permet d'obtenir des impulsions d'intensité de l'ordre de 300  $\mu\text{J}$ , à

une fréquence de répétition de 5 kHz. L'amplificateur est constitué d'un étireur à réseau, d'un milieu de gain et d'un compresseur à réseau. Le milieu de gain est un cristal de titane saphir pompé par un laser Nd :YLF doublé, Empower, Spectra Physics, produisant des impulsions laser d'une puissance de 10 W à 527 nm. Au préalable les impulsions sont étirées temporellement pour réduire l'intensité crête et ne pas abîmer le cristal de saphir par autofocalisation. Pour étirer les impulsions temporellement, on utilise un réseau qui disperse spectralement les longueurs d'onde du faisceau, celles ci parcourent donc des trajets différents ce qui a pour conséquence d'allonger la durée des impulsions.

L'amplification a lieu par passages successifs au sein du milieu de gain. Le nombre de passages est contrôlé à l'aide de deux cellules Pockels placées entre les deux miroirs de la cavité. Pour que le gain ne soit pas compensé par les pertes, il ne faut pas dépasser un certain nombre de passages. L'effet Pockels permet de modifier la polarisation du faisceau par application d'un champ électrique et par conséquent de laisser passer ou non le faisceau. Le faisceau est à nouveau compressé par un réseau.

Nous allons décrire le montage expérimental de façon plus détaillée. En sortie de l'étireur, l'impulsion est dirigée à l'aide d'un miroir vers la cavité. Les impulsions sont injectées dans la cavité par réflexion sur la face du cristal. Les impulsions ont une polarisation verticale. Or la cavité "lase" en polarisation horizontale. Les impulsions sont réfléchies par un miroir vers le miroir de fin de cavité en passant par la cellule de Pockels 1 (à laquelle aucune tension n'est appliquée) et par la lame quart d'onde. Après réflexion sur le miroir de fin de cavité, l'impulsion est passée deux fois par la lame quart d'onde et sa polarisation est donc maintenant horizontale. Une haute tension est alors appliquée sur la cellule de Pockels et celle-ci joue alors le rôle d'une lame quart d'onde. L'ensemble cellule de Pockels et lame quart d'onde laisse ainsi la polarisation inchangée par double passage pour toutes les impulsions suivantes. L'impulsion de polarisation horizontale fait alors plusieurs aller-retour dans la cavité en s'amplifiant, sa polarisation restant inchangée. Le polariseur n'a aucun effet sur elle car il ne réfléchit que les polarisations verticales. Après environ 15 aller-retour, lorsque l'amplification est maximale, une tension est appliquée sur la deuxième cellule de Pockels. Cette dernière joue alors le rôle

d'une lame quart d'onde, et lorsque l'impulsion est passée deux fois par celle-ci, sa polarisation est devenue verticale : elle est réfléchiée par le polariseur et éjectée en dehors de la cavité. Les impulsions qu'on ne désire pas amplifier ont une polarisation verticale, elles sont réfléchies hors de la cavité par le polariseur après seulement un passage par le cristal. Ce dernier étant de plus taillé à l'angle de Brewster pour une polarisation horizontale, les impulsions de polarisation verticale ont des pertes importantes sur ses faces par réflexion. On est donc assuré de n'amplifier que l'impulsion sélectionnée.

### 3.2.2.3 Caractérisation des impulsions lasers : l'autocorrélateur

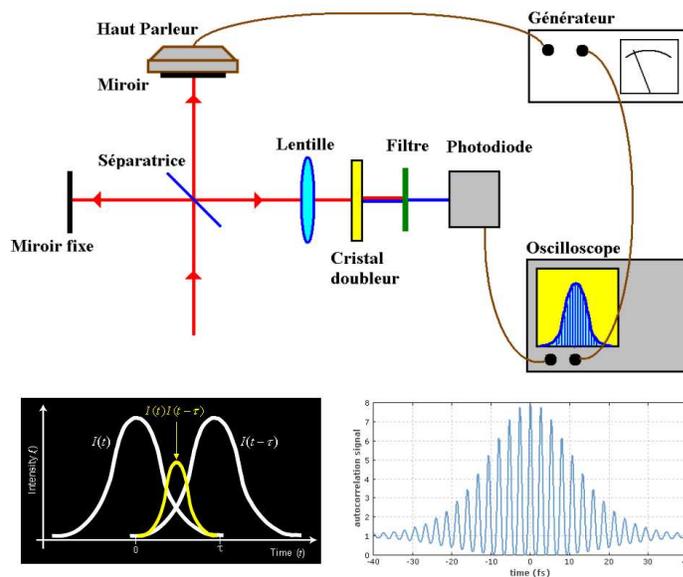


FIGURE 3.5 – L'autocorrélateur : a. Schéma du montage, b. Recouvrement des intensités des deux faisceaux, c. Fonction d'autocorrélation mesurée sur l'oscilloscope.

Nous avons choisi de caractériser la durée des impulsions laser en mesurant la fonction d'autocorrélation. Pour ce faire on utilise un montage autocorrélateur en géométrie colinéaire basé sur l'interféromètre de Michelson. Le faisceau provenant de la source laser présentée ci dessus est divisé en deux faisceaux que l'on fait interférer dans un cristal doubleur. Il y a génération de second harmonique à la sortie du cristal et on mesure son intensité. D'autre part on introduit un retard  $\tau$  entre les deux faisceaux en allongeant le trajet d'un des deux faisceaux.

Le champ électrique résultant de l'interférence des deux faisceaux vaut :

$$E_i(\tau) = E(t) + E(t - \tau) \quad (3.5)$$

L'intensité détectée au second ordre notée  $A(\tau)$  qui correspond à la fonction d'autocorrélation vaut alors :

$$A(\tau) = \int |(E(\tau)_i)^2|^2 dt \quad (3.6)$$

$$A(\tau) = \int |(E(t) + E(t - \tau))^2|^2 dt \quad (3.7)$$

$$(3.8)$$

Elle est maximale lorsque le retard  $\tau$  est nul et s'annule lorsque le retard est important. En mesurant la largeur à mi hauteur divisée par  $\sqrt{2}$  de la fonction d'autocorrélation possédant une enveloppe gaussienne, on en déduit la durée de l'impulsion. Considérons un champ électrique de forme quelconque de durée d'impulsion  $\tau_0$ . La densité de la fonction d'autocorrélation s'écrit alors :

$$a(\tau) = \frac{\int |E(t)E(t - \tau)|^2 dt}{\int \int |E(t)E(t - \tau)|^2 dt d\tau} \quad (3.9)$$

On peut alors calculer la moyenne  $\langle \tau^2 \rangle$ ,  $\langle \tau \rangle$  étant nulle, tel que :

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{\int \int \tau^2 |E(t)E(t - \tau)|^2 d\tau dt}{\int \int |E(t)E(t - \tau)|^2 dt d\tau} \quad (3.10)$$

Le changement de variable  $t' = t - \tau$  donne :

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{\int \int (t^2 + t'^2 - 2t't) |E(t)E(t')|^2 dt dt'}{\int \int |E(t)E(t - \tau)|^2 dt d\tau} \quad (3.11)$$

$$\langle \tau^2 \rangle = 2 \langle t^2 \rangle - 2 \langle t \rangle \langle t \rangle \quad (3.12)$$

$$\langle \tau^2 \rangle = 2 \langle t^2 \rangle \quad (3.13)$$

On déduit ainsi que la durée de l'impulsion  $\tau_0$  vaut l'écart quadratique moyen divisé par  $\sqrt{2}$ .

$$\tau_0 = \frac{\tau}{\sqrt{2}} \quad (3.14)$$

Nous allons maintenant décrire le montage de l'autocorrélateur, figure 3.5. Le faisceau

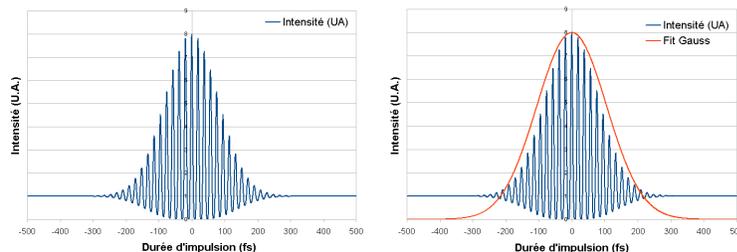


FIGURE 3.6 – Signal simulé de la fonction d'autocorrélation

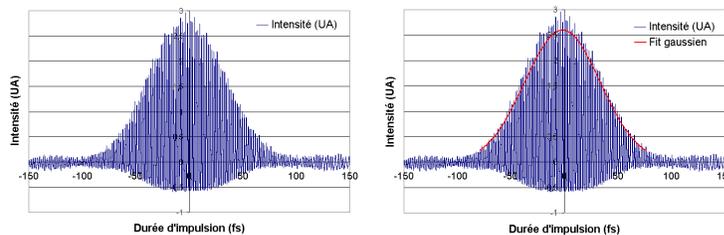


FIGURE 3.7 – Signal mesuré de la fonction d'autocorrélation

provenant du laser est divisé en deux par une lame séparatrice de 1mm d'épaisseur. Le premier bras du Michelson est constitué d'un miroir placé sur une platine tandis que le deuxième bras est constitué d'un miroir placé sur un haut parleur. Le haut parleur oscille à une fréquence de 5 Hz et synchronise le signal de l'oscilloscope. En sortie du cristal de BBO de 1 mm d'épaisseur, les deux faisceaux interfèrent il y a alors génération de second harmonique ainsi que génération de somme de fréquences. Trois faisceaux se superposent alors chacun à la fréquence  $2\omega$ , le faisceau généré par interférence des deux faisceaux est la signature de la superposition temporelle et spatiale des deux faisceaux. Cette superposition est ajustée grâce à la platine motorisée, reliée au contrôleur de translation,

XPS *Newport* [47], du premier bras. Enfin les faisceaux sont détectés par une photodiode dont le signal est envoyé sur l'oscilloscope afin d'acquérir la fonction d'autocorrélation. L'oscilloscope est également interfacé à un ordinateur par GPIB. Nous présentons ci-dessous les signaux mesurés et simulés par ordinateur. La figure 3.6 représente la fonction d'autocorrélation obtenu par simulation, en considérant un champ électrique gaussien tel que :

$$E(t) = E_0(t) \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_0^2}\right) \cos(\omega_0 t) \quad (3.15)$$

La fonction d'autocorrélation vaut alors :

$$A(\tau) = 1 + 4 \cos(\omega_0 \tau) \exp\left(-\frac{3\tau^2}{4\tau_0^2}\right) + \cos(2\omega_0 \tau) \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_0^2}\right) + 2 \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_0^2}\right) \quad (3.16)$$

Elle est tracée figure 3.6.a et ajustée par une gaussienne figure 3.6.b Cette fonction simulée est comparable à celle obtenue expérimentalement et représentée figure 3.7.

### 3.2.3 Mise en oeuvre expérimentale de la technique pompe sonde

Nous utilisons un faisceau laser à 400 nm pour exciter notre échantillon. Il est obtenu par doublage de fréquence dans un cristal de BBO de type I d'épaisseur 1 mm et d'angle  $\theta$  d'une impulsion laser à 800 nm. La sonde n'est autre qu'un continuum dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 nm et 700 nm. Il est généré à partir d'une impulsion laser à 800 nm focalisée par une lentille convergente dont le foyer image est placé au centre d'un cristal de  $CaF_2$  d'épaisseur 1 mm. Le continuum créé en sortie du cristal est ensuite collimaté à l'aide d'une lentille convergente dont le foyer objet est au centre du cristal. La pompe et la sonde sont retardées à l'aide d'une ligne à retard située sur le trajet optique de la pompe. La ligne à retard est composée d'un système de miroirs positionnés sur une platine de translation motorisée et reliée à un contrôleur de translation, XPS *Newport*.

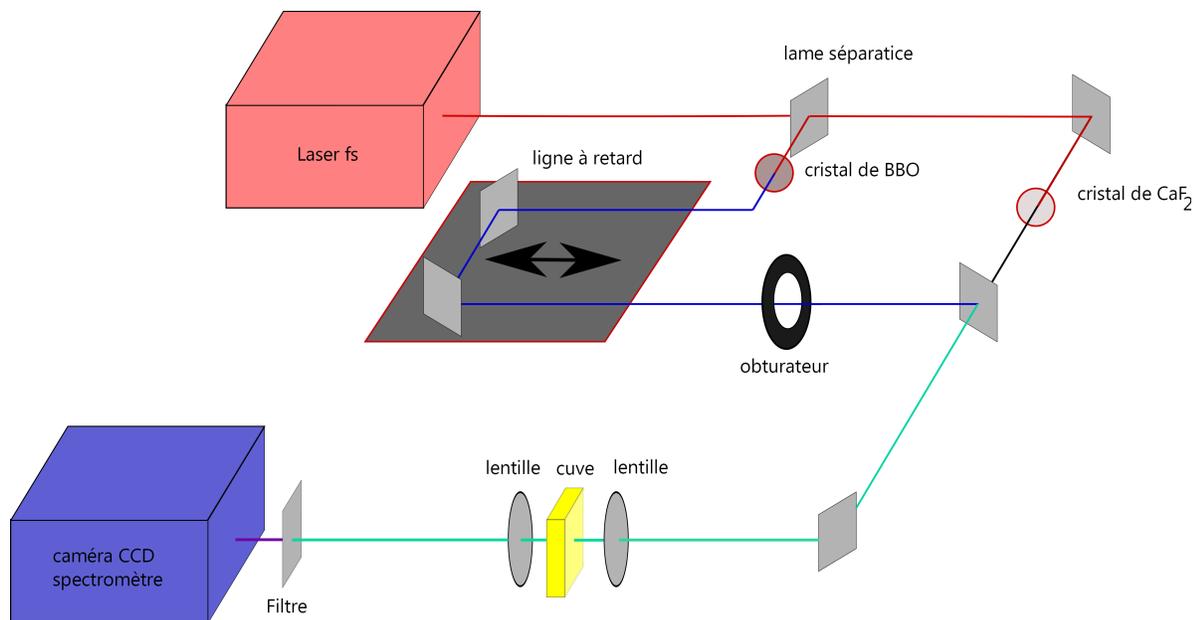


FIGURE 3.8 – Schéma de montage de l'expérience pompe sonde.

Dans notre montage, figure 3.8, les faisceaux pompe et sonde sont placés en géométrie colinéaire à l'aide d'un miroir réfléchissant à 50%. Initialement nous avons placé un miroir dichroïque transmettant les longueurs d'onde centrées autour de 400 nm. Cependant, en réflexion le miroir dichroïque absorbait certaines longueurs d'onde dans notre continuum, nous l'avons remplacé par le miroir décrit précédemment.

Une fois les faisceaux rendus colinéaires, ils sont focalisés sur l'échantillon. Les échantillons que nous étudions sont des molécules organiques en solution. Pour être détectées correctement, il est nécessaire qu'à chaque fois que la pompe arrive sur l'échantillon les molécules soient dans leur état fondamental. Si la molécule reste dans son état excité on détecte du signal dans les retards négatifs, on dit que la molécule est "blanchie". Pour éviter ce phénomène, nous plaçons nos échantillons dans une cuve en quartz de 0.5 mm d'épaisseur, le liquide est mis en circulation et se déplace à une vitesse suffisamment élevée pour que chaque impulsion laser illumine un autre volume de l'échantillon.

On mesure le spectre de transmission en fonction du retard entre la pompe et la sonde à l'aide d'un spectromètre couplé à une caméra CCD. On place un obturateur sur le passage de la pompe ce qui nous permet d'avoir obturateur fermé la sonde seule et ob-

turateur ouvert la pompe et la sonde ensemble. On élimine les résidus de la pompe à l'aide d'un filtre qui coupe les longueurs d'onde en dessous de 435 nm. Pour s'affranchir du bruit de fond et de la luminescence de l'échantillon du à la pompe, on mesure pour commencer son intensité noté  $I^{lum}$  en coupant la sonde. On mesure alors dans le cas de l'obturateur ouvert l'intensité  $I^s$  et obturateur fermé l'intensité de la sonde modifiée par la présence de la pompe  $I^{p+s}$ . Le bruit est alors retranché aux intensités suivantes  $I^{p+s}$  et  $I^s$ . On calcule alors le spectre de transmission pour un retard de pompe et de sonde donné tel que :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{(I^{p+s} - I^{lum}) - (I^s - I^{lum})}{I^s - I^{lum}} \quad (3.17)$$

Le bruit est également réduit, pour un retard de pompe et de sonde donné, en moyennant sur  $N$  acquisitions la séquence shutter ouvert puis fermé. Dans notre expérience nous choisissons  $N = 100$ . Le temps d'exposition de la caméra est de 0,2 ms. Le retard entre la pompe est géré par un contrôleur de translation, XPS Newport, relié à notre programme et nous permet d'obtenir l'évolution du spectre de transmission en fonction du retard.

### 3.2.4 Doublage de fréquence de la pompe par génération de second harmonique

Le doublage de fréquence est un phénomène non-linéaire du second ordre [48] qui résulte du mélange de trois ondes dans un milieu non linéaire et non centro-symétrique tel que la susceptibilité à l'ordre 2 [ $\chi^{(2)} \neq 0$ ]. Ainsi une source intense de fréquence  $\omega$ , appelée la pompe, permet la génération d'une source intense à la fréquence  $2\omega$ , le doublé. On considère une onde plane se propageant dans la direction  $z$  telle que :

$$\vec{E}(z, t) = E(\omega)e^{i(k(\omega)z - \omega t)} \hat{e} \quad (3.18)$$

L'équation de propagation se réécrit après décomposition de Fourier :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\omega)}{\partial z^2} + k(\omega)^2 \vec{E}(\omega) = -\frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} P_{NL}^{\vec{}}(\omega) \quad (3.19)$$

avec :

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}}{c} \omega \quad (3.20)$$

La polarisation non-linéaire  $P_{NL}^{\vec{}}(E)$  peut s'écrire sous le forme :

$$P_{NL}^{\vec{}}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (3.21)$$

On peut écrire le champ électrique sous la forme d'une fonction enveloppe et d'une onde plane :

$$\vec{E}(2\omega) = A(2\omega) e^{ik(2\omega)z} \hat{e} \quad (3.22)$$

On peut approximer le terme  $\frac{\partial^2 \vec{E}(\omega)}{\partial z^2}$  en considérant que l'enveloppe varie lentement :

$$\frac{\partial^2 E(2\omega)}{\partial z^2} \simeq 2ik(2\omega) \frac{\partial A(2\omega)}{\partial z} e^{ik(2\omega)z} - k^2(2\omega) E(2\omega) \quad (3.23)$$

L'équation de propagation se réduit à l'expression suivante :

$$\frac{\partial A(2\omega)}{\partial z} = \frac{i}{2k(2\omega)} \frac{2\omega^2}{c^2} \chi^{(2)} A(\omega)^2 e^{i(2k(\omega) - k(2\omega))z} \quad (3.24)$$

Après intégration on obtient et avec pour condition limite :  $A(2\omega, z = 0) = 0$

$$A(\omega, L) = \frac{\chi^{(2)} A(\omega)^2}{2k(2\omega)(2k(\omega) - k(2\omega))} \frac{2\omega^2}{c^2} e^{i(2k(\omega) - k(2\omega))L} \quad (3.25)$$

La puissance moyenne du doublé en fonction de la puissance moyenne de la pompe est donnée par la relation  $\Phi = 2n\epsilon_0 c E^2 A$ , où A est la surface éclairée par le flux du vecteur

de Poynting. Elle vaut finalement :

$$\Phi(2\omega, L) = 4 \frac{(\chi^{(2)})^2 \omega^4}{A \epsilon_0 c^5 (2k(2\omega))^2 2k(\omega)} \frac{\sin^2((2k(\omega) - k(2\omega))L/2)}{(2k(\omega) - k(2\omega))(L/2)^2} \Phi(\omega, L) L^2 \quad (3.26)$$

Elle est maximale dès lors que l'accord de phase est réalisée ce qui signifie que  $2k(\omega) = k(2\omega)$ . Pour satisfaire cette condition, il est donc nécessaire de choisir un cristal biréfringent qui permet de rendre égaux l'indice extraordinaire de la pompe et l'indice ordinaire du doublé. Comme l'indice extraordinaire dépend de l'angle de propagation par rapport à l'axe optique du cristal, il suffit de trouver l'angle tel que  $n_{\text{ext}}(\omega_p, \Theta) = n_{\text{ord}}(\omega_d)$ . Ainsi en polarisant la pompe selon l'axe extraordinaire du cristal biréfringent, il est possible de satisfaire la relation d'accord de phase, sachant que le doublé est polarisé suivant l'axe ordinaire du cristal biréfringent. D'autre part elle varie comme l'inverse de la surface éclairée, on privilégiera donc une importante focalisation, en prenant garde de ne pas rendre le faisceau divergent ce qui diminuerait l'intensité du faisceau en dehors du foyer.

### 3.2.5 Superposition temporelle des faisceaux pompe et sonde

La coïncidence temporelle des faisceaux pompe et sonde est obtenue en les focalisant dans un semi-conducteur, le ZnS. En effet il possède un bande interdite de 3,14 eV, figure 3.9, il ne peut y avoir excitation des états de la bande de valence vers la bande de conduction que si la pompe et la sonde arrivent simultanément pour fournir une énergie suffisante, on parle alors d'absorption induite. Dans cette expérience on utilise le mode de détection de la pompe expliqué ci-dessus. Le retard entre la pompe est géré par un contrôleur XPS relié à notre programme. On détecte alors le signal de la photodiode en fonction de la position de la platine de la translation. On est alors en mesure de connaître la position sur la platine correspondant à la superposition temporelle. Le signal obtenu est présenté ci-dessous figure 3.10. On observe un pic négatif dans le signal de transmission traduisant l'absorption induite à  $t = 0$ . Un problème dont il est nécessaire de s'affranchir est la dispersion des longueurs d'onde de la sonde ou encore appelé « chirp ». Certains éléments de notre montage comme les lentilles induisent de la dispersion, de ce

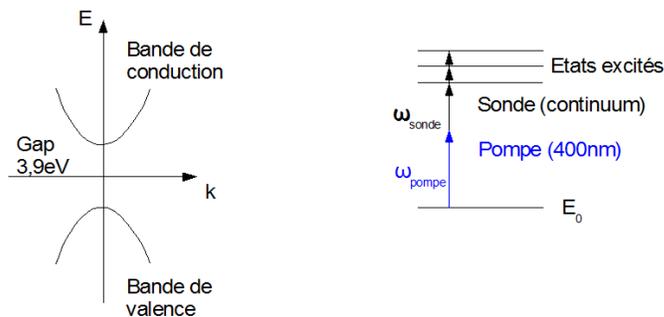


FIGURE 3.9 – Schémas du diagramme de bande de ZnS et des niveaux de ZnS expliquant l'absorption induite.

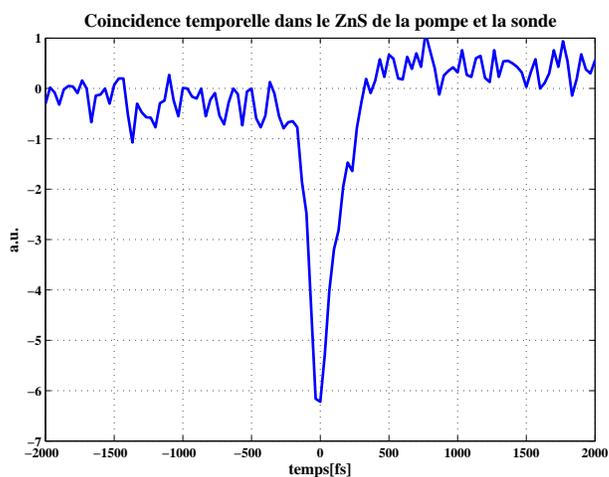


FIGURE 3.10 – Recherche de la coïncidence temporelle de la pompe et de la sonde.

fait les différentes longueurs d'onde n'arrivent pas en même temps. Par conséquent, la coïncidence des différentes longueurs d'onde ne sera pas la même. Étant donné que la photodiode ne nous permet pas de distinguer les différentes longueurs d'onde, on utilise le mode de détection de la sonde expliqué ci-dessus pour mesurer le chirp. On mesure alors le signal vu par le spectromètre et la caméra CCD en fonction de la longueur d'onde et de la position de la platine de translation, autrement dit du temps. Le signal mesuré est présenté ci-contre figure 3.11.a. Cette image reconstruite représente en chaque ligne un spectre correspondant à un retard donné entre la pompe et la sonde. Les intensités transmises sont données par la variation de couleurs. On constate qu'il y a absorption induite du fait du signal négatif pour des retards compris entre 0 et 2.5 ps et des longueurs d'onde entre 450 et 600 nm. Le signal est chirpé.

Montrons que la dispersion de la vitesse de groupe est à l'origine de l'existence du

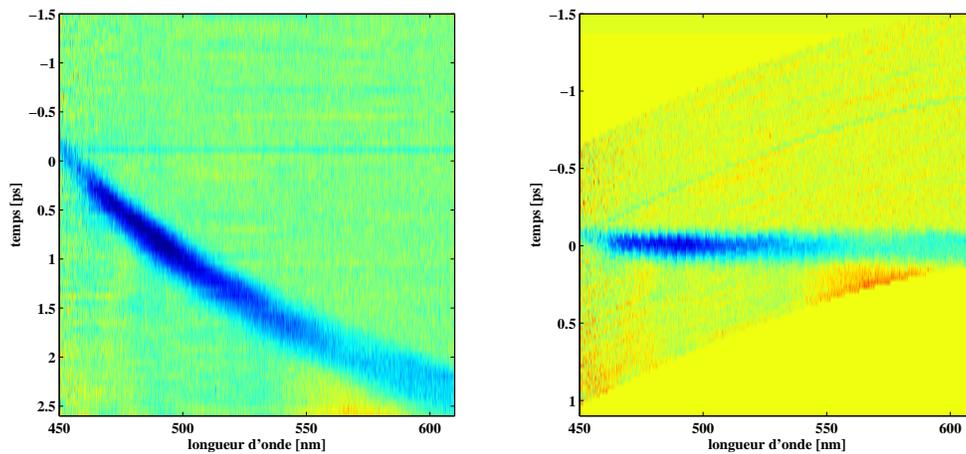


FIGURE 3.11 – Dispersion de la coïncidence temporelle : a. Chirp brut et b. Chirp reconstruit.

chirp [75]. Considérons une impulsion gaussienne telle que la transformée de Fourier du champ électrique s'écrit :

$$E(\omega) = \exp\left(\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}\right) \quad (3.27)$$

Après propagation d'une distance  $z$  dans un milieu d'indice  $n$  le champ électrique s'écrit :

$$E(\omega, z) = \exp\left(\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}\right) \exp(-ik(\omega)z) \quad (3.28)$$

Le vecteur d'onde  $k$  est fonction de la fréquence  $\omega$  de l'impulsion. Le développement limité de  $k$  en  $\omega_0$  nous permet de faire apparaître les différents termes responsable de la dispersion.

$$k(\omega) = k(\omega_0) + \frac{dk}{d\omega}(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2k}{d\omega^2}(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (3.29)$$

On note  $v_\phi = k \setminus \omega$  la vitesse de phase,  $v_g = d\omega \setminus dk$  la vitesse de groupe tandis que le terme de dispersion de vitesse de groupe vaut  $d = d^2\omega \setminus dk^2$ . En remplaçant  $k$  dans l'expression du champ électrique et en repassant dans l'espace temporel on obtient :

$$E(t, z) = E_0 \exp\left(i\omega_0 \left(t - \frac{z}{v_\phi}\right)\right) \exp\left(-\Gamma(z) \left(t - \frac{z}{v_g}\right)^2\right) \quad (3.30)$$

avec :

$$\Gamma(z) = \frac{\Gamma}{1 + (2\Gamma dz)^2} - i \frac{2\Gamma^2 dz}{1 + (2\Gamma dz)^2} \quad (3.31)$$

En séparant partie imaginaire et réelle dans l'exponentielle on obtient :

$$E(t, z) = E_0 \exp\left(i\omega_0 \left(t - \frac{z}{v_\phi}\right)\right) \exp\left(-\frac{\Gamma}{1 + (2\Gamma dz)^2} \left(t - \frac{z}{v_g}\right)^2\right) \quad (3.32)$$

$$\exp\left(i \frac{2\Gamma^2 dz}{1 + (2\Gamma dz)^2} \left(t - \frac{z}{v_g}\right)^2\right) \quad (3.33)$$

Le terme de phase  $\phi$  vaut :

$$\phi = \omega_0 \left(t - \frac{z}{v_\phi}\right) + \frac{2\Gamma^2 dz}{1 + (2\Gamma dz)^2} \left(t - \frac{z}{v_g}\right)^2 \quad (3.34)$$

Or la fréquence instantanée s'écrit  $\omega = d\phi/dt$ , on en déduit que celle ci varie linéairement en fonction du temps.

$$\omega = \omega_0 + 2 \frac{2\Gamma^2 dz}{1 + (2\Gamma dz)^2} t \quad (3.35)$$

La dispersion de vitesse de groupe induit un chirp en fréquence, le bleu arrive avant le rouge.

Il est nécessaire de mesurer le chirp seul pour corriger les spectres que l'on obtient. Nous avons utilisé un programme qui modélise le chirp par un polynôme du second degré et corrigé la dispersion en retranchant le retard temporel entre les différentes fréquences. Les spectres reconstruits sont représentés figure 3.11.b, à gauche le chirp brut et à droite le zéro temporel reconstruit. On observe pour le spectre reconstruit que toutes les longueurs d'onde absorbent au même retard  $t = 0$ .

### 3.2.6 Résultat des expériences d'absorption transitoire

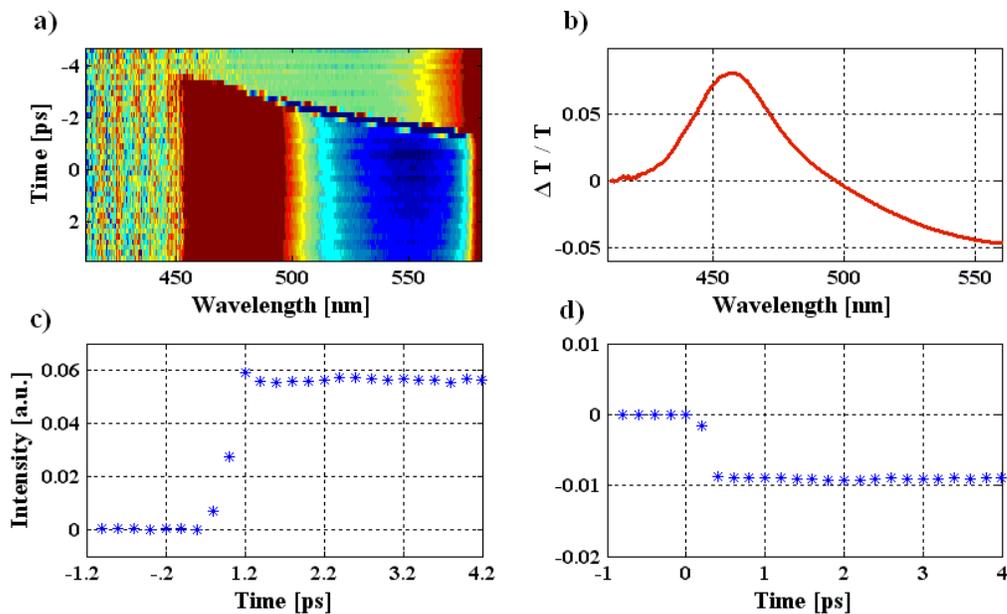


FIGURE 3.12 – (a) Spectre d'absorption transitoire 2D (b) Spectre d'absorption transitoire à 1 ps, (c) Évolution temporelle à 470 nm, (d) Évolution temporelle à 510 nm

Les expériences d'absorption transitoire ont été menées sur la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl). Nous avons souhaité nous assurer de la possibilité d'accéder à la dynamique de relaxation des états excités, en vue d'effectuer les expériences de dichroïsme circulaire résolues en temps. De plus, il est primordial de vérifier la stabilité du signal pompe sonde au cours du temps. Il est important de noter que ces spectres sont connus dans la littérature depuis les expériences de N. Damrauer et al [76], leur connaissance nous a servi de référence.

Nous présentons ici les résultats de ces expériences. Le spectre d'absorption transitoire représenté, figure 3.12, présente une bande positive de 400 nm à 500 nm. En outre, une deuxième bande négative est également observée au delà de 500 nm. En revanche, aucune dynamique n'est observée, puisque les deux bandes restent constantes entre 0 ps et 4 ps. Les expériences d'absorption transitoire ont également été menées avec une pompe à 266 nm. On accède à la partie du spectre en dessous de 400 nm, qui présente

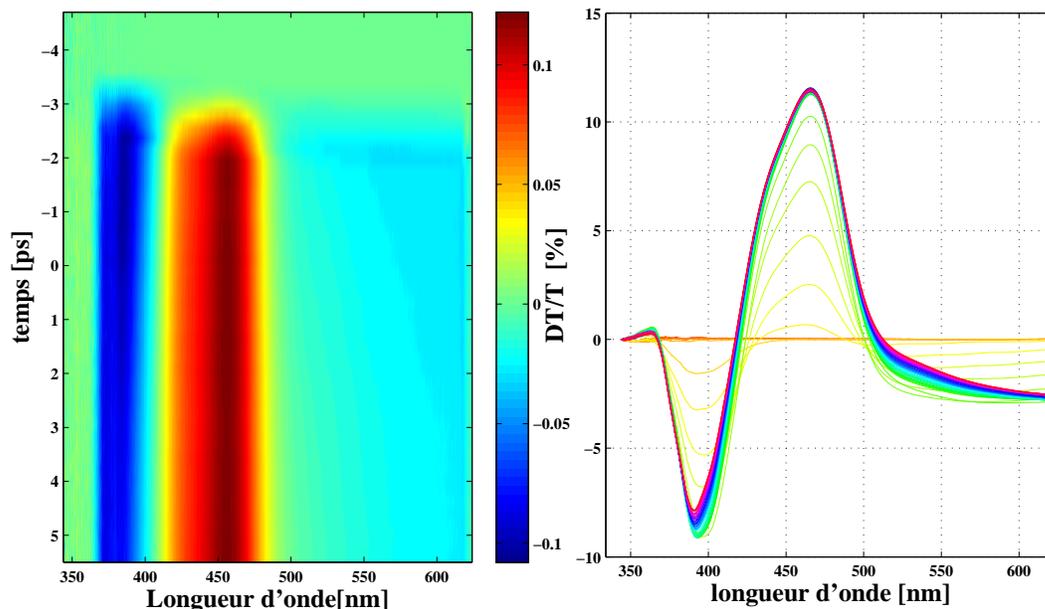


FIGURE 3.13 – (a) Spectre d’absorption transitoire 2D (b) Spectre d’absorption transitoire au cours du temps

une bande négative, voir figure 3.13.

### 3.2.7 Interprétation des expériences d’absorption transitoire

Comme nous l’avons déjà explicité plus tôt dans ce manuscrit, la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) absorbe très fortement dans le visible en raison du transfert de charge ayant lieu d’une orbitale  $d$  du métal vers les orbitales des ligands, on note  $^1MLCT$  cet état excité. En effet, l’électron est délocalisé sur l’ensemble des ligands du complexe [76]. Cependant cet état n’est pas observable expérimentalement, on observe en réalité l’état excité  $^3MLCT$ . Après la formation de l’état singulet  $^1MLCT$  par excitation laser, il y a relaxation ultrarapide, c’est à dire inférieur à  $300 fs$ , vers l’état triplet  $^3MLCT$ . L’apparition de cet état peut être lié à des relaxations vibrationnelles ou au couplage spin-orbite. Dans cet état l’électron serait délocalisé sur l’ensemble des ligands du complexe, puis se localiserait sur un des ligands, la symétrie  $D_3$  de la molécule devient  $C_2$ .

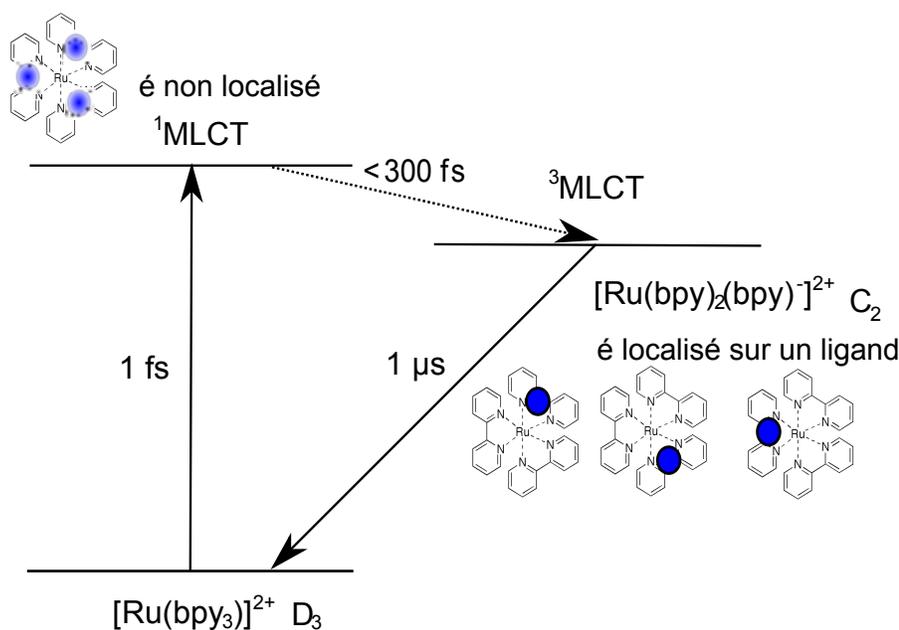


FIGURE 3.14 – Diagramme des niveaux électroniques

L'expérience d'absorption transitoire ne nous donne pas accès à cette échelle de temps et nous ne sommes pas en mesure d'observer la formation de  $^3\text{MLCT}$  à partir de  $^1\text{MLCT}$ .

La bande positive de  $400 \text{ nm}$  à  $500 \text{ nm}$  correspond ainsi au bleaching de l'état fondamental et aux absorptions liées à l'état  $^3\text{MLCT}$  [76]. Cet état triplet possède un très long temps de vie,  $600 \text{ ns}$  [77] [78] à température ambiante, dans l'eau. C'est pourquoi nos spectres ne montrent pas de dynamique temporelle, notre étude étant restreinte à quelques picosecondes. Pour des longueurs d'onde inférieures à  $400 \text{ nm}$ , on observe une bande négative due à l'absorption de l'état  $^3\text{MLCT}$  vers un l'état LC (Ligand centered) du au ligand [76]. La dynamique du processus de relaxation est récapitulé dans le diagramme [79] des niveaux électroniques, figure 3.14.

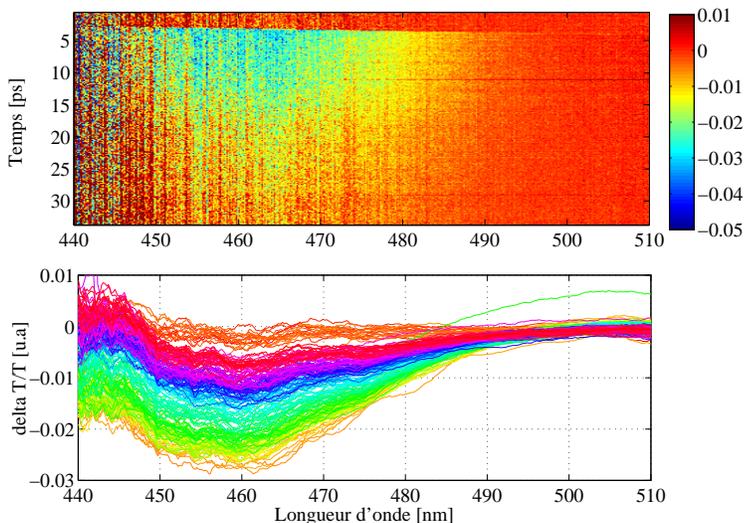


FIGURE 3.15 – (a) Spectres d’absorption transitoire 2D, (b) Spectres d’absorption transitoire de l’énantiomère delta

### 3.2.8 Artefact de mesure

Les expériences d’absorption transitoire ont été effectuées sur les deux énantiomères delta et lambda de la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl), ainsi que sur le mélange racémique. Nous avons constaté une meilleure stabilité des courbes enregistrées sur le mélange racémique. En effet, on obtient de très fortes instabilités de manière indifférenciée sur les énantiomères delta et lambda. On observe, sur la figure 3.15, la disparition du signal au cours du temps qui devrait pourtant rester constant sur ces échelles de temps. Ce phénomène est dû à un dépôt, qui se forme sur la cuve du fait de l’excitation laser. Or ce phénomène n’est pas présent lors des expériences sur le racémique. Le mélange racémique est un produit commercial, alors que les deux énantiomères sont obtenus par séparation du mélange racémique. On en conclut que l’étape de séparation est à l’origine de la formation de ce dépôt.

Pour éviter ce phénomène, il convient de bien nettoyer la cuve avec de l’acétone avant chaque expérience, car la présence d’un dépôt initial accélère le phénomène.

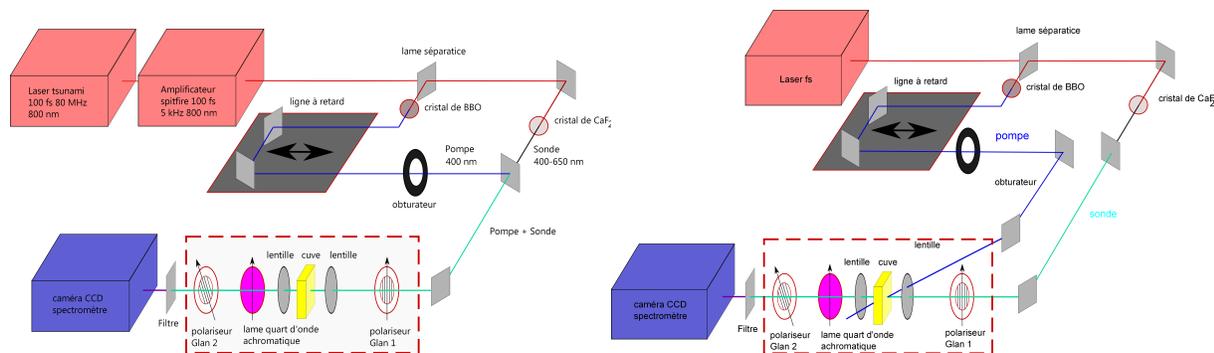


FIGURE 3.16 – Montage expérimental de l'expérience d'activité optique résolue temporellement en géométrie colinéaire et non-colinéaire.

### 3.3 Principe de l'expérience de l'activité optique résolue en temps

La technique de mesure de l'activité optique résolue temporellement reprend le principe des deux expériences expliquées ci-dessus. Les molécules sont excitées avec le faisceau pompe (technique pompe-sonde) et les changements d'activité optique induits sont enregistrés sur la sonde polarisée (technique ellipsométrique) pour des retards entre la pompe et la sonde variables  $\tau_j$ . Comme on l'a montré dans le chapitre 3, l'expérience statique permet de mesurer l'intensité de la sonde en fonction de l'angle de rotation de l'analyseur. Désormais, on mesure l'intensité de la sonde pour un retard donné  $\tau_j$ , pour la séquence *pompe + sonde* et la séquence *sonde*, en fonction de l'angle de rotation de l'analyseur  $\epsilon$ . Ceci nous permettra de remonter, après analyse, à la valeur de l'activité optique induite par la pompe.

En ce qui concerne le montage expérimental, représenté sur la figure 3.16, on peut voir simplement l'expérience de mesure de l'activité optique résolue temporellement, comme le couplage de la technique pompe sonde et de la technique ellipsométrique. La structure de l'expérience pompe sonde est conservée, seule la détection de la sonde est modifiée, puisque qu'on ajoute en sortie de l'échantillon le système de mesure ellipsométrique.

En outre, nous avons consacré une partie de ce chapitre à l'étude de la géométrie de la pompe. Nous avons envisagé une première approche, dans laquelle les chemins optiques de la pompe et la sonde forment un petit angle avant l'échantillon et les polarisations incidentes peuvent être différentes. Par la suite, nous discutons l'étude d'une géométrie dans laquelle les trajets de la pompe et de la sonde sont parallèles avant l'échantillon. Dans cette configuration, les polarisations incidentes de la pompe et de la sonde sont rendues identiques par l'utilisation d'un même polariseur de Glan.

## 3.4 La mesure de l'activité optique résolue temporellement en géométrie non-colinéaire

### 3.4.1 Montage expérimental

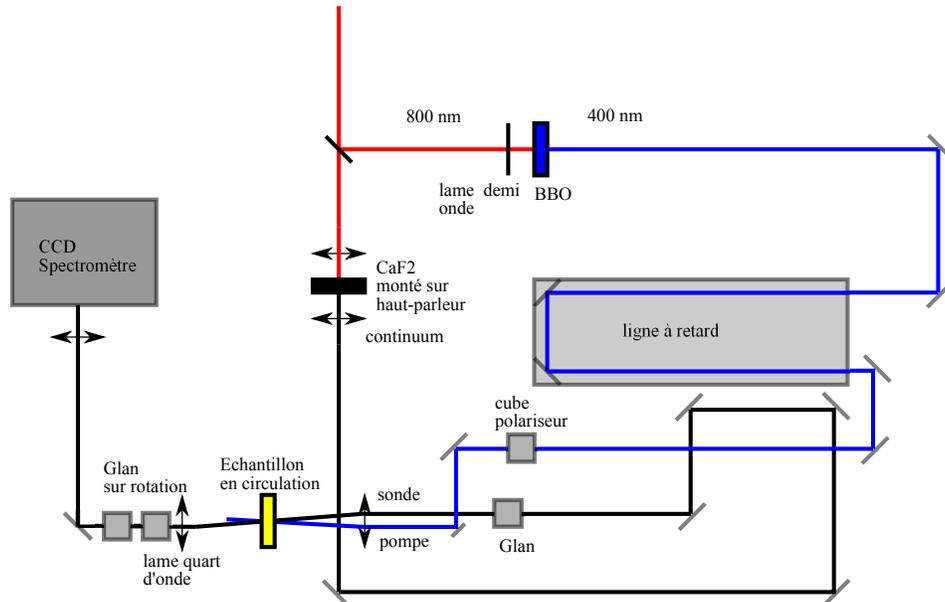


FIGURE 3.17 – Chemins optiques de l'expérience d'activité optique résolue temporellement en géométrie non-colinéaire.

Le montage expérimental en géométrie non-colinéaire est schématisé dans la figure 3.17. Nous utilisons un faisceau laser à 400 nm pour induire les modifications d'activité optique de notre échantillon. Il est obtenu par doublage de fréquence, dans un

cristal de BBO de type I d'épaisseur 1 mm, d'une impulsion laser à 800 nm. La sonde n'est autre que le continuum déjà utilisé auparavant, généré par automodulation de phase à partir d'un cristal de  $CaF_2$  d'épaisseur 1 mm. La pompe et la sonde sont retardées d'un temps  $\tau_j$ , à l'aide d'une ligne à retard située sur le trajet optique de la pompe. La ligne à retard est composée d'un système de miroirs positionnés sur une platine de translation motorisée et reliée à un contrôleur de translation, XPS Newport [47]. Un obturateur situé sur le parcours de la pompe, permet de générer les séquences *pompe+sonde* et *sonde*.

Les trajets optiques pompe et sonde arrivent avec un angle faible sur l'échantillon. Pour ce faire, ils sont rendus parallèles mais ne sont pas superposés, puis ils rencontrent une lentille de focale 10 cm. Les polarisations de la pompe et de la sonde peuvent être contrôlées indépendamment. Un polariseur de glan polarise le faisceau sonde linéairement avant la lentille. De même, un cube polariseur polarise linéairement le faisceau pompe. Il est suivi d'une lame demi-onde placée sur une platine rotative motorisée Newport [47], qui assure une précision de l'angle de rotation de  $0,1^\circ$ .

Lors d'une expérience, on effectue une mesure d'intensité lumineuse pour la séquence *sonde*, puis pour la séquence *pompe+sonde*, pour chaque angle de l'analyseur autour de l'extinction. On fait varier l'angle avec un pas 0.04 deg 60 fois. Les trajets de la pompe et de la sonde sont retardés, au moyen de la platine de translation, afin d'obtenir la résolution temporelle à un retard donné  $\tau_j$ . On réitère cette expérience pour les  $j$  retards pour reconstruire ensuite le spectre résolu en temps.

### 3.4.2 La biréfringence induite

Nous présentons une série d'expérience de dichroïsme circulaire résolue en temps en géométrie non-colinéaire sur le mélange racémique de la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl), dont les propriétés seront développées dans le chapitre suivant. Nous avons choisi de tester en premier lieu la réponse du mélange racémique, qui doit être

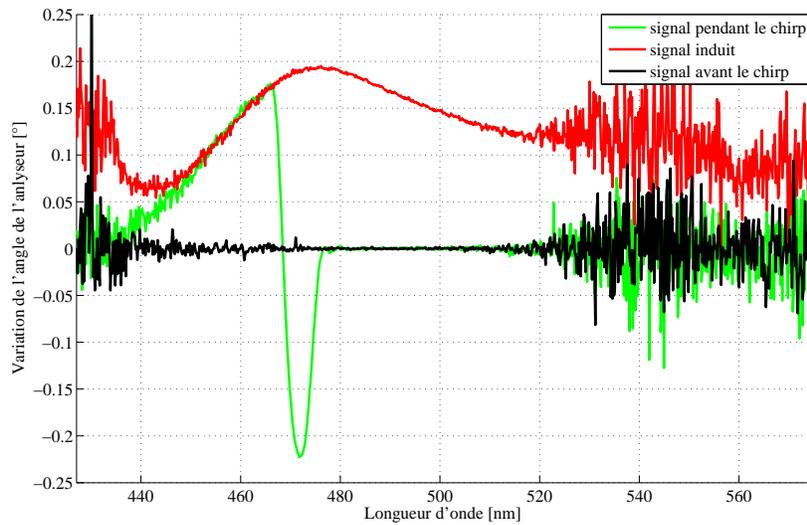


FIGURE 3.18 – Courbes variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique avant, pendant et après le chirp pour un angle de polarisation de la pompe arbitraire.

nulle, pour étalonner l'expérience de dichroïsme circulaire résolue en temps.

La première expérience est effectuée pour un angle de polarisation de la pompe arbitraire et à différents retards, avant, pendant et après le chirp. Les courbes rendant compte de ces expériences sont collectées dans la figure 3.18. Pour le mélange racémique aucun signal de dichroïsme circulaire n'est attendu. Pourtant, l'analyse des expériences indique un fort signal de 200 *mdeg* ne pouvant pas correspondre au signal de dichroïsme circulaire. Cependant, il est bien induit par la présence de la pompe. En effet, ce signal n'est pas présent avant la coïncidence temporelle de la pompe et de la sonde. On peut dès lors soupçonner un signal de biréfringence linéaire induit par la pompe.

Pour confirmer cette hypothèse, une deuxième série d'expérience a été menée pour des angles de polarisation de la pompe variables. Les courbes de dichroïsme circulaire induit, figure 3.19, sont enregistrées après le passage du chirp, pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement  $13^\circ$ ,  $33,8^\circ$  et  $58^\circ$ . Le signal est nul pour un angle de la lame demi-onde valant  $33,8^\circ$ , on peut en déduire que l'angle entre les polarisations de la pompe et la sonde est proche de  $0^\circ$ . Les angles de la lame demi-onde valant  $13^\circ$

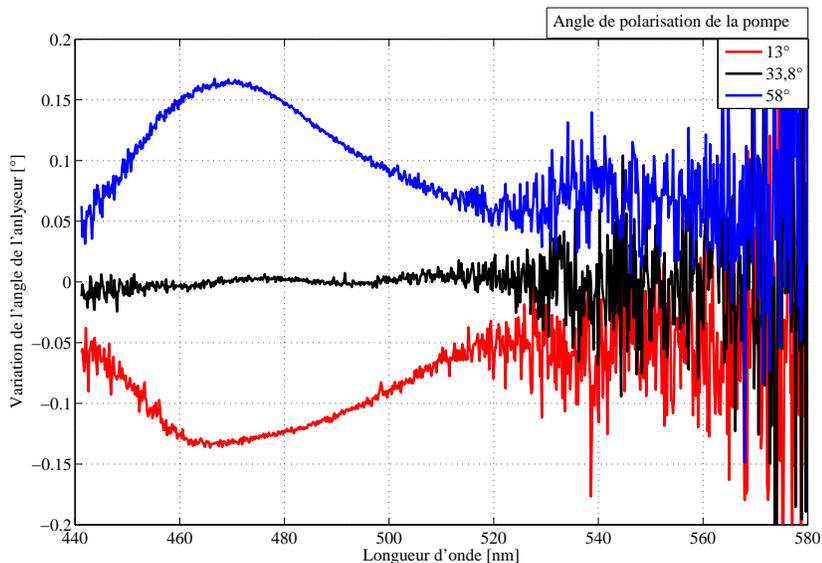


FIGURE 3.19 – Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement  $13^\circ$ ,  $33,8^\circ$  et  $58^\circ$ .

et  $58^\circ$  correspondent respectivement à des angles entre les polarisations de la pompe et la sonde égales à  $-45^\circ$  et  $45^\circ$ . Pour ces angles, les signaux sont extrémaux et de signes contraires, ils sont donc caractéristiques du phénomène de biréfringence linéaire induite. Ces expériences ont été réitérées, sans filtre *BG12* avant la détection, normalement présent pour supprimer le signal la luminescence du produit. Cette fois-ci, le phénomène de luminescence est enregistré dans le bruit, puis il est alors retranché à chaque spectre. On constate sur la figure 3.20, un signal plus net sur la plage spectrale considérée, mais le temps d'acquisition est deux fois plus long.

### 3.4.3 Le dichroïsme linéaire induit

Un phénomène similaire à la biréfringence linéaire induite est observé lors des expériences de pouvoir rotatoire résolu en temps. Les signaux de pouvoir rotatoire résolu en temps sont enregistrés pour des polarisations de la lame quart d'onde allant de  $255^\circ$  à  $315^\circ$  par pas de  $10^\circ$ . Les résultats de ces expériences sont collectés dans les figures 3.21 et 3.22. Tout comme lors de l'expérience de biréfringence induite, pour des angles entre les

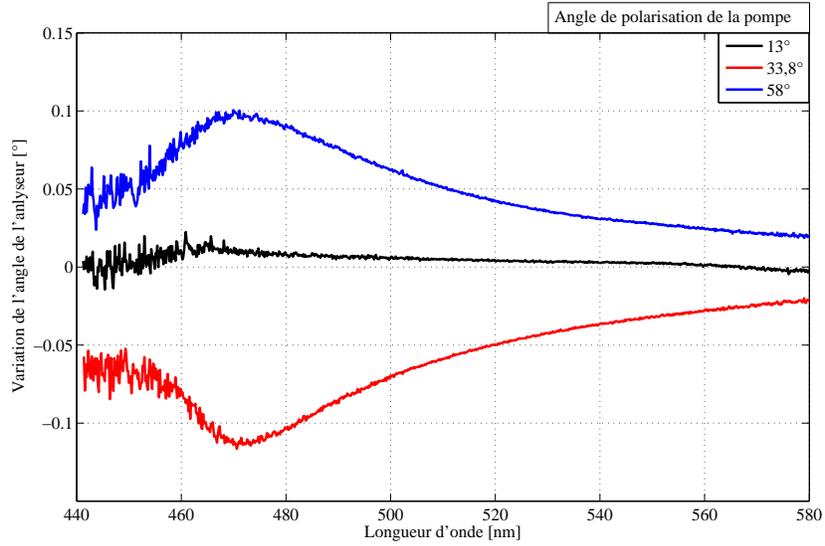


FIGURE 3.20 – Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement  $13^\circ$ ,  $33,8^\circ$  et  $58^\circ$ .

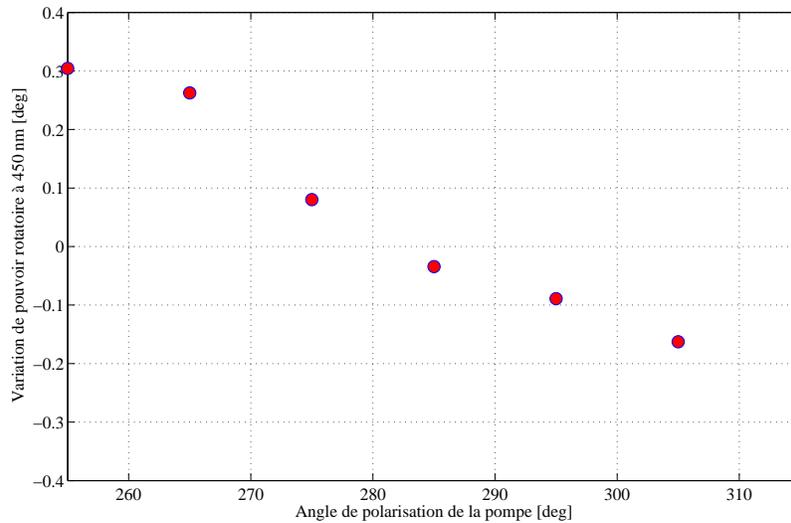


FIGURE 3.21 – Courbes de variation de l'angle d'extinction à  $450\text{ nm}$  pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe variable.

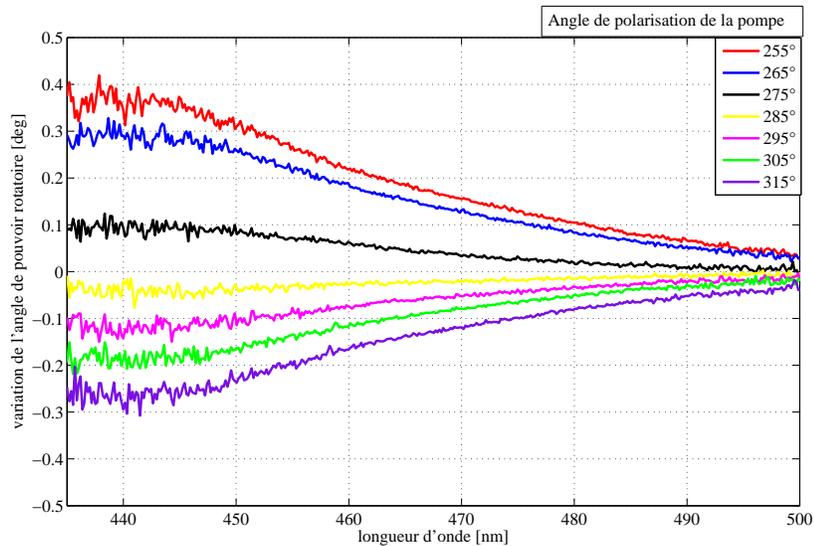


FIGURE 3.22 – Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe variable.

polarisations de la pompe et la sonde égales à  $-45^\circ$  et  $45^\circ$ , les signaux sont extrêmes et de signes contraires. Le signal tend à s'annuler également lorsque l'angle de polarisation entre la pompe et la sonde est proche de  $0^\circ$

### 3.4.4 Suppression des artefacts induits

Ces artefacts sont de nature à gêner les expériences d'activité optique résolue en temps de par l'intensité du phénomène. En effet, est attendue, pour le dichroïsme circulaire résolu en temps, une variation angulaire de l'ordre de  $0,01^\circ$ . De sorte qu'il est nécessaire de supprimer ces artefacts, tout au moins de réduire leur intensité afin qu'elle ne dépasse pas  $0,01^\circ$ . Nous avons déterminé expérimentalement l'angle de lame demi-onde d'onde correspondant au minimum du signal d'artefact dans le cas du dichroïsme circulaire et du pouvoir rotatoire résolu en temps. Dans la figure 3.23 sont collectées les courbes correspondant aux expériences dans la configuration dichroïsme circulaire, on observe la diminution du signal pour un angle de  $33,8^\circ$ . De même la figure 3.24 répertorie les courbes correspondant aux expériences dans la configuration pouvoir rotatoire, on observe la diminution du signal pour un angle de  $33,6^\circ$ . On peut conclure que les

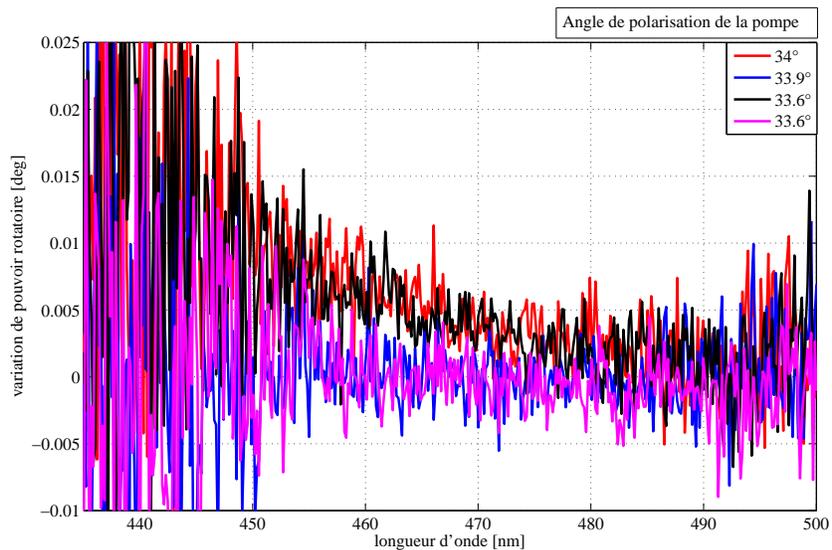


FIGURE 3.23 – Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement  $34^\circ$ ,  $33,9^\circ$ , et  $33,6^\circ$ .

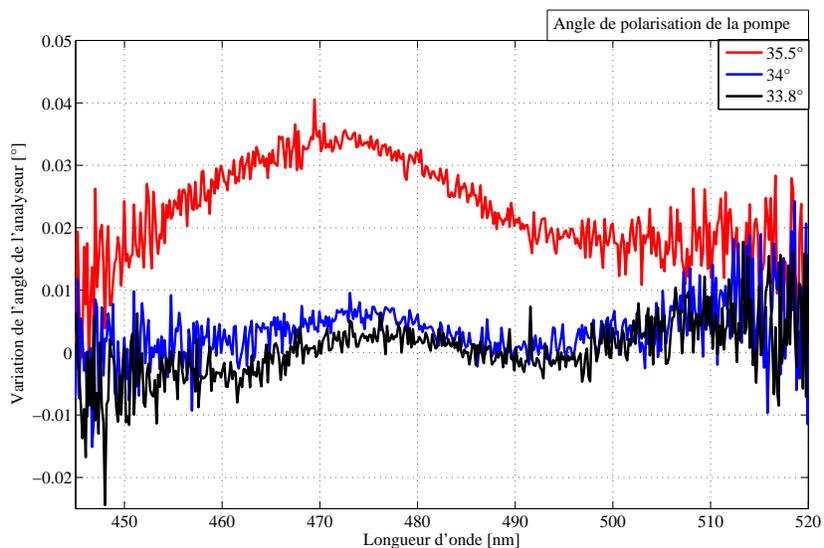


FIGURE 3.24 – Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement  $35,5^\circ$ ,  $34^\circ$  et  $33,8^\circ$ .

expériences résolues en temps en géométrie non-colinéaire devront être réalisées dans ces conditions, afin de distinguer les signaux liés à l'activité optique, des artefacts.

### 3.4.5 Analyse théorique de la biréfringence linéaire induite

La présence de la pompe peut induire sur l'échantillon de la biréfringence linéaire [80–82]. En effet, la polarisation de la pompe a pour effet de rendre notre échantillon anisotrope. La biréfringence peut gêner les mesures de dichroïsme circulaire. Cependant nous montrerons théoriquement que sous certaines conditions, il est possible de s'affranchir de cet effet.

Nous proposons de réaliser une analyse de ce phénomène à l'aide des matrices de Jones. La matrice de la biréfringence induite s'écrit d'après [83] :

$$M_{\text{biréfringence}} = \begin{pmatrix} \cos^2 T e^{ib} + \sin^2 T e^{-ib} & i \sin 2T \sin b \\ i \sin 2T \sin b & \cos^2 T e^{-ib} + \sin^2 T e^{ib} \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

avec  $b$  le retard et  $T$  l'angle entre la polarisation de la pompe et de la sonde. On peut déterminer l'expression de l'onde sortante pour le cas d'un échantillon présentant du dichroïsme circulaire et de la biréfringence induite :

$$E_{\text{sortant}} = M_{\text{analyseur}} M_{\lambda/4} M_{\text{biréfringence}} M_{\text{échantillon}} E_{\text{incident}} \quad (3.37)$$

$$E_{\text{sortant}} = E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos^2 T e^{ib} + \sin^2 T e^{-ib} & i \sin 2T \sin b \\ i \sin 2T \sin b & \cos^2 T e^{-ib} + \sin^2 T e^{ib} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta) & -i \sinh(\eta - i\theta) \\ i \sinh(\eta - i\theta) & \cosh(\eta - i\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

$$E_{sortant} = E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

$$\begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta)(\cos^2 T e^{ib} + \sin^2 T e^{-ib}) & -\sinh(\eta - i\theta) \sin 2T \sin b \\ i \cosh(\eta - i\theta) \sin 2T \sin b & i \sinh(\eta - i\theta)(\cos^2 T e^{-ib} + \sin^2 T e^{ib}) \end{pmatrix}$$

$$E_{sortant} = E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta)(\cos^2 T e^{ib} + \sin^2 T e^{-ib}) & -\sinh(\eta - i\theta) \sin 2T \sin b \\ \cosh(\eta - i\theta) \sin 2T \sin b & \sinh(\eta - i\theta)(\cos^2 T e^{-ib} + \sin^2 T e^{ib}) \end{pmatrix}$$

$$E_{sortant} = E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} \sin^2 \epsilon & \sin \epsilon \cos \epsilon \\ \sin \epsilon \cos \epsilon & \cos^2 \epsilon \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cosh(\eta - i\theta)(\cos^2 T e^{ib} + \sin^2 T e^{-ib}) & -\sinh(\eta - i\theta) \sin 2T \sin b \\ \cosh(\eta - i\theta) \sin 2T \sin b & \sinh(\eta - i\theta)(\cos^2 T e^{-ib} + \sin^2 T e^{ib}) \end{pmatrix}$$

Nous faisons l'hypothèse que  $\epsilon$ ,  $\theta$ ,  $\eta$  et  $T$  sont de petits angles. On obtient en développant au premier ordre

$$E_{sortant} = E_0 e^{in} e^{-a} e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} 0 \\ \epsilon + 2Tb + \eta - i\theta \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

L'intensité de l'onde sortante  $I_{sortante}$  s'écrit :

$$I_{sortante} = |E_0|^2 e^{-2a} \left( (\epsilon + 2Tb + \eta)^2 + (\theta)^2 \right) \quad (3.33)$$

L'intensité de l'onde sortante est fonction de l'angle de rotation  $\epsilon$  de l'analyseur,  $I(\epsilon)$

est un polynôme d'ordre 2. La détermination du minimum nous donne :

$$\epsilon_{min} = -\eta - 2Tb \quad (3.34)$$

On peut conclure, au vu de l'expression précédente, que lors d'une mesure de dichroïsme circulaire, il est également inclus dans ce signal de la biréfringence linéaire induite par la pompe. Comme nous montre la théorie, pour réduire cet effet, il faudra soit dépolariiser la pompe, soit faire tendre vers zéro l'angle entre la polarisation de la pompe et celle de la sonde. On choisira préférentiellement la deuxième solution, car expérimentalement il est très difficile de bien dépolariiser la pompe [83]. Comme nous l'avons montré dans les expériences de la partie précédente, dans ce cas l'angle entre les polarisations de la pompe et de la sonde doit être inférieur à 1 *mdeg*, qui est la limite de résolution de l'expérience, déterminée par les éléments techniques du montage. Au dessus de cet angle limite, on ne pourra plus être assuré que l'angle d'extinction mesuré corresponde au dichroïsme circulaire seul.

### 3.4.6 Résultats des expériences de pouvoir rotatoire résolu temporellement après suppression de l'artefact

Nous nous plaçons dans les conditions expérimentales où les polarisations de pompe et de sonde sont quasi parallèles, ce qui correspond à un angle de la lame demi-onde valant 33,6°.

La courbe de variation angulaire en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique est représentée figure 3.25, on observe la suppression de tout signal.

Puis on procède dans des conditions similaires aux expériences pour les énantiomères delta et lambda, figure 3.26. Contrairement à ce qui est escompté les signaux sont superposés pour les deux énantiomères. Cependant, les courbes ne s'annulent pas comme dans le cas du mélange racémique, un phénomène supplémentaire ni attribué au pouvoir rotatoire ni au dichroïsme induit est observé autour de 540 *nm*.

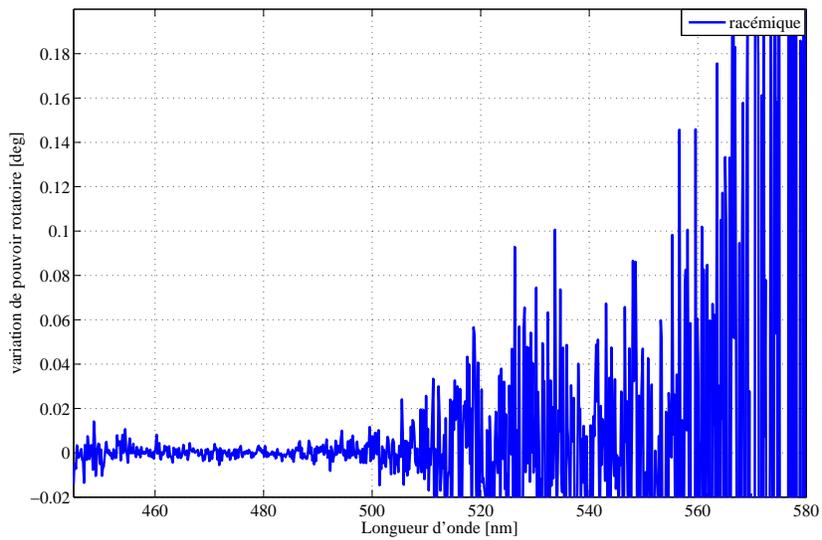


FIGURE 3.25 – Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour un angle de polarisation de la pompe valant  $33,6^\circ$ .

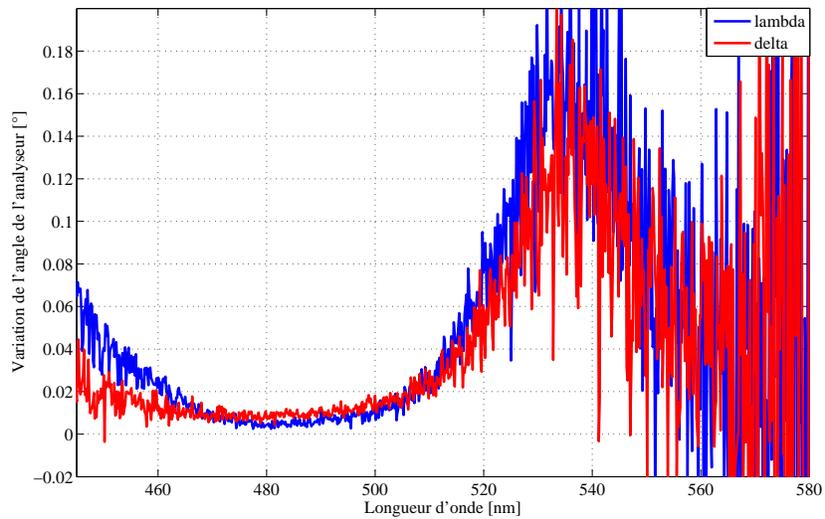


FIGURE 3.26 – Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour des énantiomères delta et lambda pour un angle de polarisation de la pompe valant  $33,6^\circ$ .

### 3.4.7 Résultats des expériences de dichroïsme circulaire résolu temporellement

#### 3.4.7.1 Observation de la biréfringence induite

Des expériences préliminaires de dichroïsme circulaire résolu en temps en géométrie non-colinéaire ont été menées sur l'échantillon delta. Les polarisations de la pompe et de la sonde sont arbitraires. Les résultats sont présentés dans la figure 3.27, on observe une bande positive entre 450 *nm* et 510 *nm* pour l'énantiomère delta. Les résultats sont reproductibles, deux courbes de la même expérience sont représentées.

En outre, des expériences de dichroïsme circulaire induit sur l'énantiomère lambda sont comparés à celle obtenus sur l'énantiomère delta dans la figure 3.28. Contrairement à ce qui est attendu, les courbes se superposent, laissant ainsi penser que le phénomène observé ne correspond pas au dichroïsme circulaire.

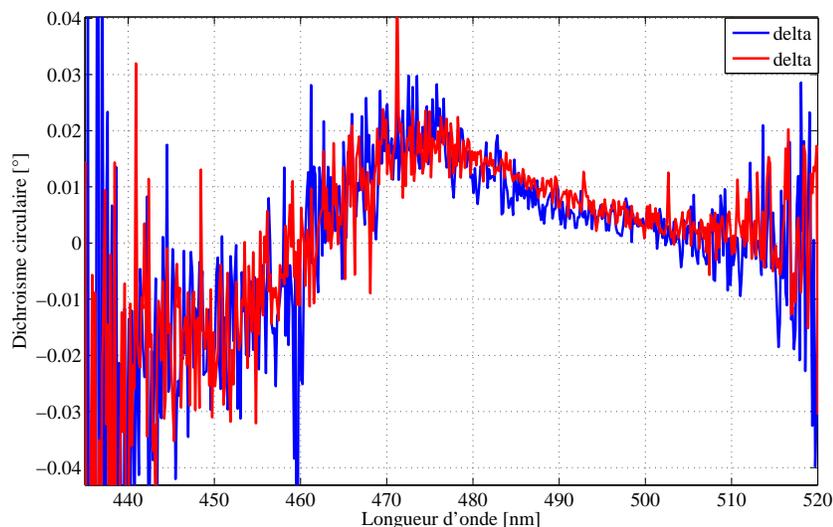


FIGURE 3.27 – Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour l'énantiomère delta pour un angle de polarisation de la pompe arbitraire.

Pour interpréter ces courbes, nous avons réalisé une expérience de biréfringence in-

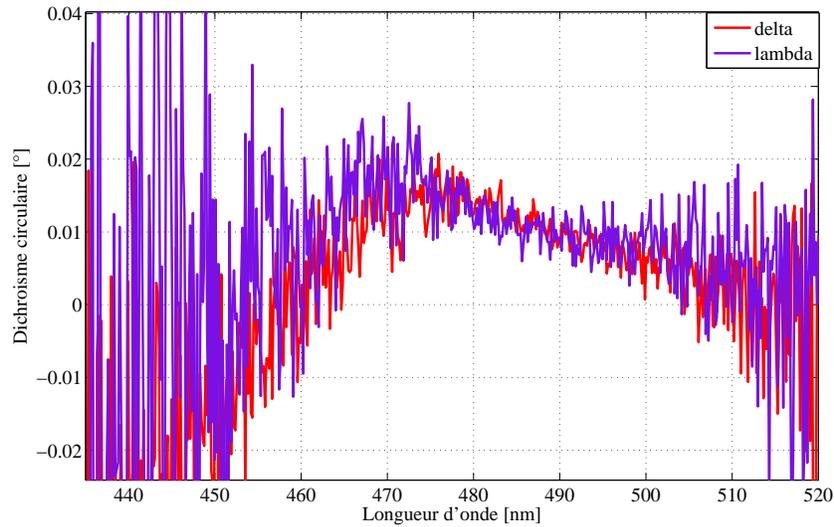


FIGURE 3.28 – Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour les énantiomères delta et lambda pour un angle de polarisation de la pompe arbitraire.

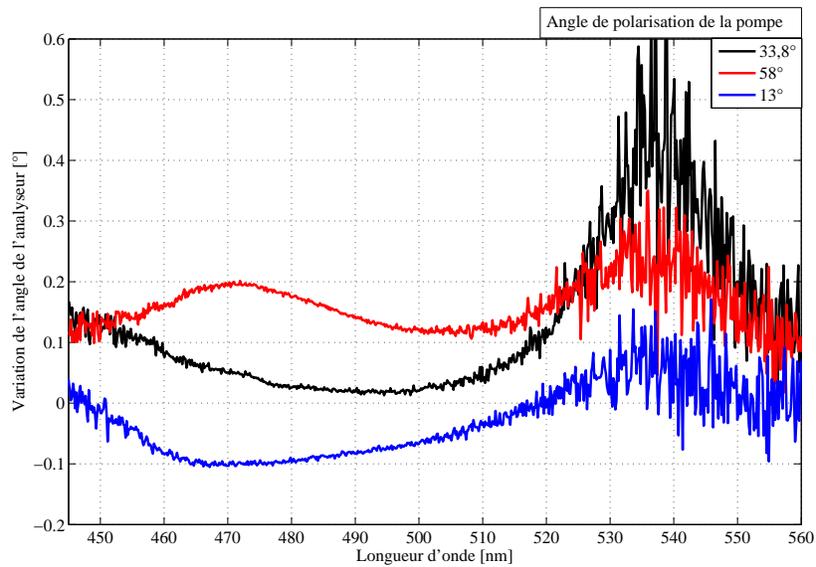


FIGURE 3.29 – Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour l'énantiomère lambda pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement  $13^\circ$ ,  $33,8^\circ$  et  $58^\circ$

duite sur l'énantiomère lambda, figure 3.29. Les signaux en présentent tous les caractéristiques, puisqu'ils s'annulent pour des polarisations de pompe et de sonde parallèles et sont de signes contraires et symétriques pour des angles valant  $+45^\circ$  et  $-45^\circ$ . En revanche, un signal supplémentaire autour de  $540 \text{ nm}$ , s'ajoute aux trois signaux que nous n'avons pu ni attribuer à la biréfringence induite ni au dichroïsme circulaire du fait de sa permanence. On peut souligner que ce signal n'est pas présent sur les courbes du mélange racémique.

### 3.4.7.2 Résultats des expériences après suppression de l'artefact

Dans cette dernière partie, nous présentons les résultats obtenus pour les expériences de dichroïsme circulaire résolu en temps en géométrie non-colinéaire pour des polarisations de pompe et de sonde parallèles. Nous avons prouvé qu'il était possible de s'affranchir partiellement des artefacts de biréfringence induite pour un angle de la lame demi-onde égal à  $33,8^\circ$ .

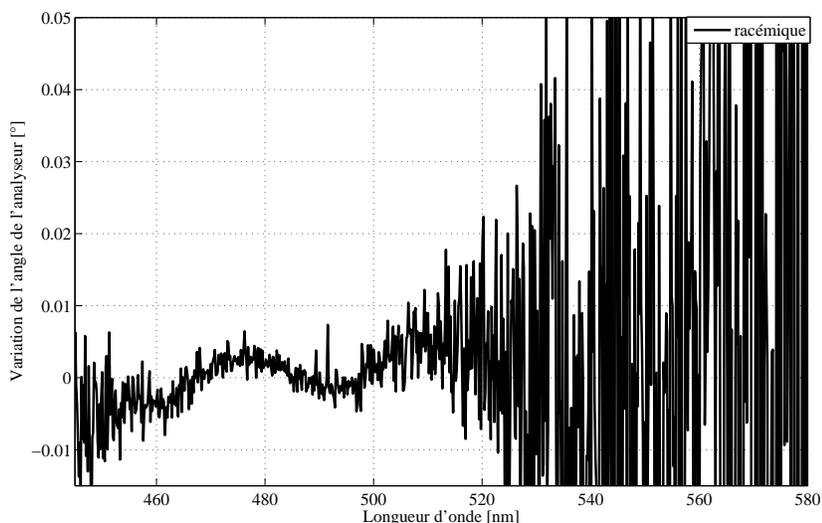


FIGURE 3.30 – Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour un angle de polarisation de la pompe valant  $33,8^\circ$ .

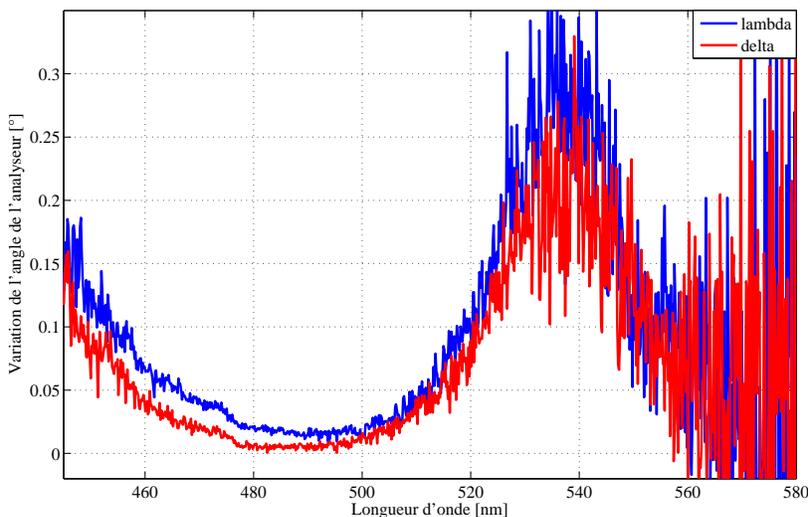


FIGURE 3.31 – Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour des énantiomères delta et lambda pour un angle de polarisation de la pompe valant  $33,8^\circ$ .

Dans la figure 3.30, nous montrons le résultat de l'expérience de dichroïsme circulaire résolu en temps réalisée sur le mélange racémique. La courbe de variation de l'angle de l'analyseur en fonction de la longueur évolue autour de zéro et n'est pas constante, contrairement aux courbes de pouvoir rotatoire résolu en temps. Ces deux expériences ne diffèrent que par l'ajout de la lame quart d'onde avant le polariseur de Glan. De fait, on peut conclure que ces ondulations sur le signal sont dues à l'imperfection de l'achromaticité de la lame quart d'onde, comme nous l'avons montré dans le chapitre 2.

Les expériences de dichroïsme circulaire résolu en temps sont effectuées sur les énantiomères delta et lambda dans des conditions identiques. Les résultats de celles-ci sont collectés dans la figure 3.31. Tout comme pour la configuration expérimentale en pouvoir rotatoire, les signaux des deux énantiomères sont identiques et ne présentent pas de signes opposés. Ceci indique qu'à priori aucun phénomène de dichroïsme résolu en temps n'est détecté. De plus, la comparaison, des courbes des énantiomères delta et lambda à celle du mélange racémique, montre l'apparition d'un nouveau phénomène déjà constaté

lors des expériences sur le pouvoir rotatoire qui ne présente ni les caractéristiques de l'activité optique ni de la biréfringence induite.

## 3.5 La mesure de l'activité optique résolue temporellement en géométrie colinéaire

### 3.5.1 Montage expérimental

Le dispositif détaillé dans la figure 3.32 est identique à celui détaillé dans la partie précédente, seule la géométrie des faisceaux de la pompe et de la sonde diffère. Les faisceaux pompe et sonde sont disposés en géométrie colinéaire à l'aide d'un miroir réfléchissant à 50%. Une fois les faisceaux rendus colinéaires, ils passent dans le premier polariseur de Glan. Ils sont ensuite focalisés sur l'échantillon, puis collimatés à l'aide d'une seconde lentille. Le faisceau rencontre alors la lame quart d'onde achromatique ou non, suivant que l'on est dans la configuration dichroïsme circulaire ou pouvoir rotatoire, puis l'analyseur qui n'est autre qu'un polariseur de Glan monté sur une rotation reliée à un contrôleur XPS *Newport* [47]. Le système de détection reste identique à celui du montage en géométrie non-colinéaire.

### 3.5.2 Analyse théorique de l'activité optique résolue temporellement

#### 3.5.2.1 La mesure de dispersion rotatoire optique induite

Nous avons montré précédemment que l'intensité à la sortie de l'analyseur vaut, dans le cas d'une expérience statique :

$$I^{sonde} = |E_0|^2 e^{-2a} \left( (\epsilon + \theta)^2 + (\eta)^2 \right) \quad (3.34)$$

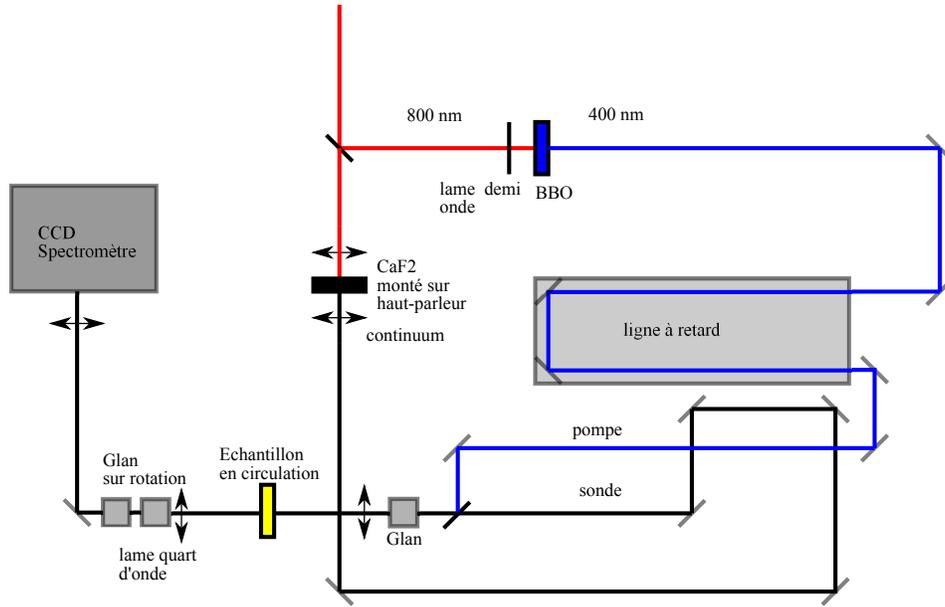


FIGURE 3.32 – Chemins optiques de l’expérience d’activité optique résolue temporellement en géométrie colinéaire.

et l’angle de rotation minimum :

$$\epsilon_{min}^{sonde} = -\theta \tag{3.34}$$

Désormais dans les termes de l’activité optique  $\eta$  et  $\theta$ , il faut tenir compte de la présence de la pompe qui induit des termes d’activité optique dépendant du retard  $\tau_j$  tel que :

$$\eta''(\tau_j) = \eta + \eta'(\tau_j) \tag{3.35}$$

$$\theta''(\tau_j) = \theta + \theta'(\tau_j) \tag{3.36}$$

L’intensité de la séquence *pompe + sonde* s’écrit donc :

$$I^{pompe+sonde}(\tau_j) = |E_0|^2 e^{-2a} \left( (\epsilon^{pompe+sonde}(\tau_j) + \theta''(\tau_j))^2 + (\eta''(\tau_j))^2 \right) \tag{3.36}$$

On en déduit que l’angle de rotation correspondant au minimum vaut :

$$\epsilon_{min}^{pompe+sonde}(\tau_j) = -\theta''(\tau_j) \tag{3.36}$$

Finalement, pour isoler le terme correspondant au pouvoir rotatoire induit, il suffit de retrancher les équations et on conclut :

$$\epsilon_{min}^{induit}(\tau_j) = -\theta'(\tau_j) \quad (3.36)$$

### 3.5.2.2 La mesure de dichroïsme circulaire induite

Pour déterminer la valeur du dichroïsme circulaire induit, on procède de la même manière. En effet, les intensités des séquences *sonde* et *pompe+sonde* s'écrivent :

$$I^{sonde} = |E_0|^2 e^{-2a} \left( (\epsilon + \theta)^2 + (\eta)^2 \right) \quad (3.37)$$

$$I^{pompe+sonde}(\tau_j) = |E_0|^2 e^{-2a} \left( (\epsilon + \theta''(\tau_j))^2 + (\eta''(\tau_j))^2 \right) \quad (3.38)$$

$$(3.39)$$

Et, on en déduit que le dichroïsme circulaire induit vaut :

$$\epsilon_{min}^{induit}(\tau_j) = -\eta'(\tau_j) \quad (3.39)$$

### 3.5.2.3 Analyse des données expérimentales

Les paramètres de mesure sont  $I^{pompe+sonde}(\epsilon, \lambda_n, \tau_j)$  et  $I^{sonde}(\epsilon, \lambda_n, \tau_j)$ . Par la méthode de recherche des minima, on peut déduire de ces données les valeurs de  $\epsilon_{min}^{sonde+pompe}(\lambda_n, \tau_j)$  et  $\epsilon_{min}^{sonde}(\lambda_n, \tau_j)$ . Finalement la différence nous donnera la valeur de l'activité optique induite telle que :

$$\epsilon_{min}^{induit}(\lambda_n, \tau_j) = \epsilon_{min}^{sonde+pompe}(\lambda_n, \tau_j) - \epsilon_{min}^{sonde}(\lambda_n, \tau_j) \quad (3.39)$$

## 3.5.3 Résultats des expériences de dichroïsme circulaire

Les résultats de nos expériences [84] de dichroïsme circulaire résolu en temps sont développés dans cette partie. Le dichroïsme circulaire induit par la présence de la pompe est représenté dans la figure 3.33 en fonction de la longueur d'onde et pour différents

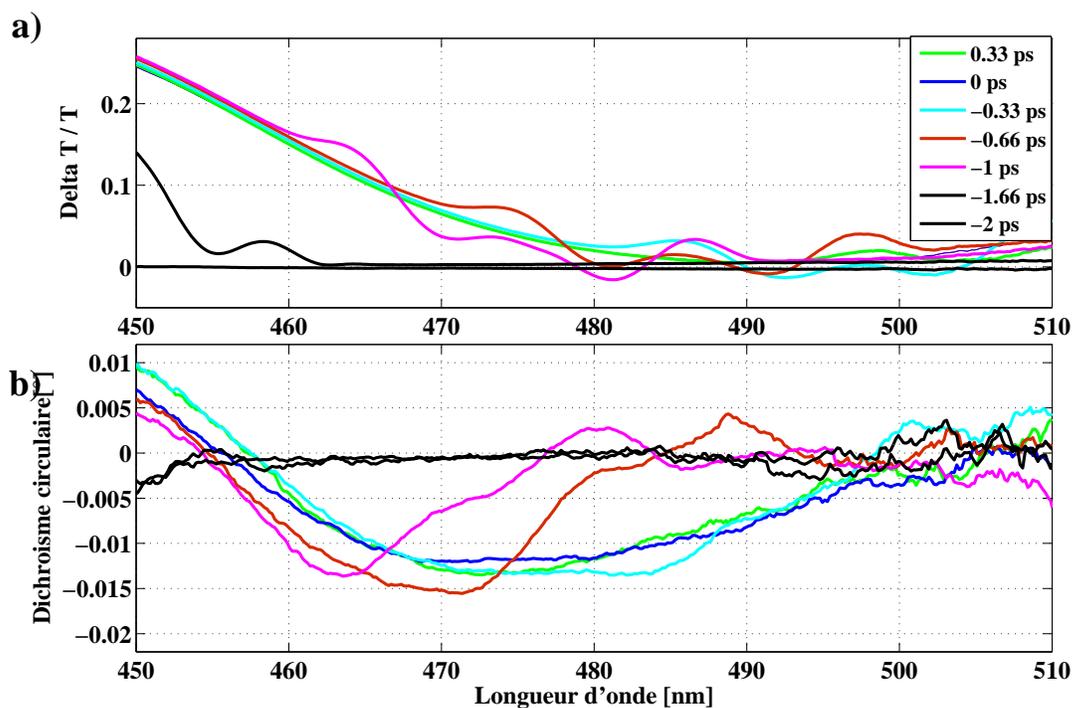


FIGURE 3.33 – (a) Spectres d'absorption transitoire, (b) Spectres de dichroïsme circulaire induit de l'énantiomère delta

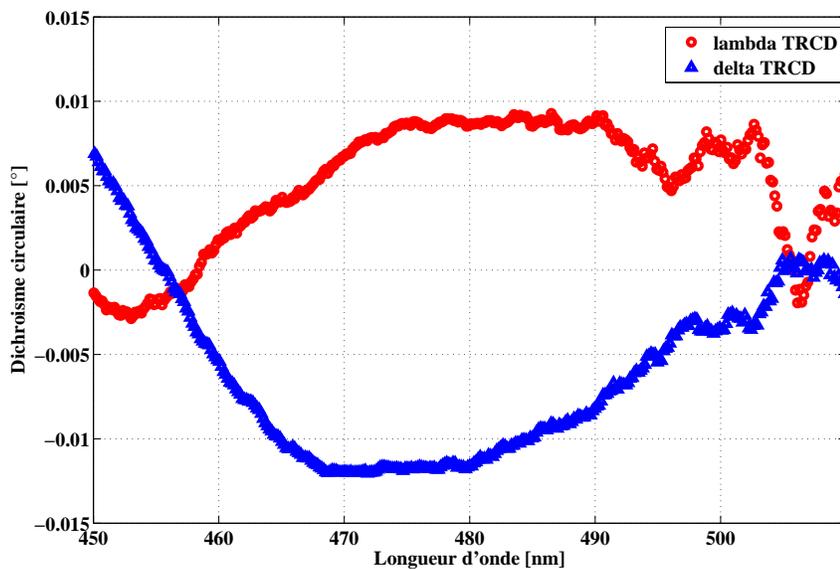


FIGURE 3.34 – Spectres de dichroïsme circulaire induit des énantiomères delta et lambda à 1 ps

retards entre la pompe et la sonde. On observe le décalage en fonction du temps des fréquences de la pompe. De plus, on retrouve ce phénomène simultanément dans les courbes d'absorption transitoire, signe que l'effet observé dans les courbes du dichroïsme circulaire est bien induit par la pompe. En outre, la courbe de dichroïsme de l'échantillon delta présente une large bande négative de 455 *nm* à 500 *nm*. Le dichroïsme circulaire induit reste constant sur une échelle de temps de quelques picosecondes, tout comme pour la courbe d'absorption transitoire.

Les courbes de la figure 3.34 nous révèlent le comportement des deux énantiomères après passage de la pompe. La symétrie miroir, caractéristique des courbes de dichroïsme circulaire, est respectée. Toutefois des irrégularités de symétrie peuvent être dues à des défauts de pureté des échantillons.

### 3.6 Conclusion

Nous avons montré, dans ce dernier chapitre, la faisabilité du montage de détection de l'activité optique large-bande résolue en temps. Dans un premier temps, nous avons développé le montage d'absorption transitoire qui a été testé sur la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl). Dans un second temps, nous avons couplé le montage d'absorption transitoire au montage ellipsométrique. Deux configurations ont été investiguées, pour la géométrie de la pompe à l'entrée de l'échantillon. La géométrie non-colinéaire permet de contrôler l'état de polarisation de la pompe. Au contraire, en géométrie colinéaire les polarisations de la pompe et de la sonde sont nécessairement parallèles. Cette dernière géométrie a l'avantage d'éviter la biréfringence et le dichroïsme induit. Nous avons donc choisi de retenir la géométrie colinéaire pour mesurer l'activité optique ultra-rapide de la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl). Finalement, les spectres de dichroïsme circulaire des deux énantiomères ont pu être enregistrés.

# Perspectives et conclusions

## Conclusions

Mes travaux de thèse ont permis de mettre au point un dispositif expérimental versatile, combinant mesures de dichroïsme circulaire et pouvoir rotatoire à différentes échelles temporelles ultra-courtes.

Nous avons montré la validité du dispositif ellipsométrique large-bande en régime statique. Ce montage a la particularité d'être composé de deux polariseurs de Glan et d'une lame quart d'onde achromatique. Ces composants possèdent un taux d'extinction très faible de l'ordre de  $10^{-6}$  et une réponse spectrale quasi-nulle. La mesure est faite en extinction, l'échantillon est placé entre les deux polariseurs de Glan pour les mesures de pouvoir rotatoire. On insère la lame quart d'onde après l'échantillon pour effectuer les mesures de dichroïsme circulaire. De plus, une platine rotative de grande précision et d'une répétabilité de  $0.1 \text{ mdeg}$ , permet de contrôler le positionnement du deuxième Glan. Elle nous a permis d'enregistrer des angles de l'ordre du  $\text{mdeg}$ . Enfin, ce montage nous a permis d'enregistrer les spectres d'activité optique des énantiomères de la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl). Les spectres présentent la symétrie miroir, caractéristique des signaux de pouvoir rotatoire et de dichroïsme circulaire, et sont en accord avec les spectres obtenus dans un appareil chiro-optique commercial.

Nous avons montré la possibilité de mesurer le dichroïsme circulaire induit à l'échelle de la femtoseconde. Cette expérience a été rendue possible grâce au couplage du mon-

tage ellipsométrique et d'une expérience d'absorption transitoire dite pompe-sonde. Différentes géométries de la pompe et de la sonde ont été testées afin de s'affranchir au maximum des artefacts de mesures. Enfin, la géométrie colinéaire a été retenue. Celle-ci a démontré sa performance, puisqu'elle supprime les problèmes liés à la biréfringence et au dichroïsme induit. Aussi nous a-t-elle permis d'enregistrer l'évolution, autour de quelques picosecondes, des spectres de dichroïsme circulaire des énantiomères de la molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl). Ces spectres possèdent les caractéristiques attendues pour les signaux d'activité optique, notamment la symétrie miroir. Pour conclure, ces expériences nous ont permis de valider l'efficacité de notre montage expérimental.

## Perspectives

Pour pouvoir mesurer l'activité optique de molécules biologiques, il faudra développer cette même expérience dans le domaine ultra-violet. En effet à ces mêmes longueurs d'onde le dichroïsme circulaire est très sensible aux structures secondaires des protéines (hélice alpha). On sera ainsi capable d'exciter les transitions UV au moyen d'une pompe dans ce domaine spectral. On peut par exemple obtenir par des effets non-linéaires dans un cristal de BBO une pompe à la longueur d'onde  $267\text{ nm}$ . Il suffit, à partir du second harmonique du laser titane saphir à  $400\text{ nm}$ , de procéder à un doublage de fréquence dans un cristal de BBO. En outre, il faudra porter une attention particulière aux optiques et notamment aux polariseurs afin qu'ils soient traités pour cette gamme spectrale. Cet outil, mieux adapté à l'étude des systèmes biologiques, permettra d'investiguer un grand nombre de thématiques actuelles. Notamment, elle permettra peut être la compréhension des mécanismes en jeu lors du mauvais repliement des protéines qui touche un large domaine de santé publique, puisqu'il est impliqué dans le développement de nombreuses maladies.

# Table des figures

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Expérience de François Arago sur le quartz, le cristal tourne le plan de polarisation de la lumière incidente vers la droite . . . . .   | 16 |
| 1.2 | Expérience de Aimé Cotton sur le dichroïsme circulaire, la lumière polarisée circulaire gauche ou circulaire droite n'est pas absorbée à l'identique par le milieu chiral. . . . .     | 18 |
| 1.3 | Carbone asymétrique et son image dans un miroir. . . . .   | 20 |
| 1.4 | Photographie d'un escargot et sa réflexion dans un miroir, une hélice est un objet chiral car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. . . . .                          | 20 |
| 1.5 | Schéma du montage de l'expérience d'activité optique résolue en temps. . . . .   | 23 |
| 1.6 | Onde électromagnétique, en rouge le champ électrique E, en bleu le champ magnétique H, se propageant dans le sens du vecteur d'onde k . . . . .  | 25 |
| 1.7 | Schémas des ondes polarisées circulaire gauche (a), droite (b) et elliptique (c) en rouge, vues comme la superposition de deux ondes polarisées rectilignes en bleue et noire. . . . . | 26 |
| 1.8 | Schéma d'une onde polarisée rectiligne subissant une déviation de son plan de polarisation d'un angle $\theta$ en traversant un milieu chiral. . . . .                                 | 28 |
| 1.9 | Schéma d'une onde polarisée rectiligne transformée en une onde elliptique à la sortie du milieu chiral. . . . .  | 30 |
| 2.1 | Schéma du montage de mesure de l'activité optique statique. . . . .  | 48 |
| 2.2 | Photographie de la cuve de chez <i>Hellma</i> , épaisseur 1 mm, volume 350 $\mu L$ . . . . .   | 48 |
| 2.3 | Schéma du montage de mesure de l'activité optique statique. . . . .  | 49 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.4  | Spectre d'absorption du filtre <i>Schott</i> BG18. . . . .  | 54 |
| 2.5  | Spectre des continuums générés par des cristaux de Saphir ou de $CaF_2$ ,<br>avec ou sans filtre BG18. . . . .  | 55 |
| 2.6  | Photographie du cristal de $CaF_2$ , monté sur un haut-parleur. . . . .   | 55 |
| 2.7  | Polariseur de glan. . . . .   | 65 |
| 2.8  | Courbe de l'angle d'extinction de l'analyseur en fonction de la longueur<br>d'onde sans échantillon et sans lentilles. . . . .  | 65 |
| 2.9  | Retard de la lame quart d'onde achromatique de quartz et de fluorure de<br>magnésium en fonction de la longueur d'onde. . . . .   | 67 |
| 2.10 | Courbes du taux d'extinction des polariseurs et de l'angle d'extinction de<br>l'analyseur (de gauche à droite, haut), Courbes du taux d'extinction des<br>polariseurs avec lame quart d'onde et de l'angle d'extinction de l'analyseur<br>avec lame quart d'onde en fonction de la longueur d'onde (de gauche à<br>droite, bas). . . . .      | 68 |
| 2.11 | Données brutes représentant l'intensité lumineuse en fonction de la lon-<br>gueur d'onde et de l'angle de rotation de l'analyseur. . . . .  | 69 |
| 2.12 | Traitement des données, (gauche) Parabole de la transmission en fonction<br>de l'angle de rotation de l'analyseur à une longueur d'onde donnée, en bleu<br>données expérimentales, en rouge données interpolées, (droite) Courbe de<br>l'angle de rotation de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde de la<br>solution lambda. . . . . | 70 |
| 2.13 | Courbe de l'angle de rotation de l'analyseur en fonction de la longueur<br>d'onde de la solution racémique. . . . .   | 71 |
| 2.14 | Courbe du pouvoir rotatoire en fonction de la longueur d'onde de l'énan-<br>tiomère lambda . . . . .  | 71 |
| 2.15 | Courbes de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde obtenus<br>en répétant 7 fois l'expérience. . . . .   | 73 |
| 2.16 | Courbes de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde obtenus<br>en répétant 9 fois l'expérience avec la nouvelle platine de rotation. . . . .  | 74 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.17 | La molécule de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) et ses énantiomères delta et lambda . . . . .  | 75 |
| 2.18 | Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) de concentration $0.75 \cdot 10^{-3} M$ dans une cuve de chemin optique 1 mm. . . . .   | 77 |
| 2.19 | Spectres de dichroïsme circulaire des solutions racémique, $\Delta$ et $\Lambda$ de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) obtenus avec l'appareil chiro-optique commercial. . . . .   | 78 |
| 2.20 | Spectre de dichroïsme circulaire des solutions $\Delta$ et $\Lambda$ de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) de concentration $1.5 \cdot 10^{-3} M$ dans une cuve de chemin optique 1 mm. . . . .                                      | 78 |
| 2.21 | Spectres de dichroïsme circulaire et de pouvoir rotatoire des solutions $\Delta$ et $\Lambda$ de ruthénium(II)-tris(bipyridyl) de concentration $1.5 \cdot 10^{-3} M$ dans l'eau, dans une cuve de chemin optique 1 mm. . . . . | 79 |
| 3.1  | Principe de l'expérience Pompe Sonde. . . . .   | 84 |
| 3.2  | Schéma de la dynamique des états excités et des variations de transmission différentielle. . . . .  | 85 |
| 3.3  | Principe du laser. . . . .  | 86 |
| 3.4  | Schéma de la source laser Tsunami. . . . .  | 87 |
| 3.5  | L'autocorrélateur : a. Schéma du montage, b. Recouvrement des intensités des deux faisceaux, c. Fonction d'autocorrélation mesurée sur l'oscilloscope. . . . .  | 90 |
| 3.6  | Signal simulé de la fonction d'autocorrélation . . . . .  | 92 |
| 3.7  | Signal mesuré de la fonction d'autocorrélation . . . . .  | 92 |
| 3.8  | Schéma de montage de l'expérience pompe sonde. . . . .  | 94 |
| 3.9  | Schémas du diagramme de bande de ZnS et des niveaux de ZnS expliquant l'absorption induite. . . . .   | 98 |
| 3.10 | Recherche de la coïncidence temporelle de la pompe et de la sonde. . . . .  | 98 |
| 3.11 | Dispersion de la coïncidence temporelle : a. Chirp brut et b. Chirp reconstruit. . . . .  | 99 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.12 (a) Spectre d'absorption transitoire 2D (b) Spectre d'absorption transitoire à 1 ps, (c) Evolution temporelle à 470 nm, (d) Evolution temporelle à 510 nm . . . . .  | 102 |
| 3.13 (a) Spectre d'absorption transitoire 2D (b) Spectre d'absorption transitoire au cours du temps . . . . .   | 103 |
| 3.14 Diagramme des niveaux électroniques . . . . .  | 104 |
| 3.15 (a) Spectres d'absorption transitoire 2D, (b) Spectres d'absorption transitoire de l'énantiomère delta . . . . .   | 105 |
| 3.16 Montage expérimental de l'expérience d'activité optique résolue temporellement en géométrie colinéaire et non-colinéaire. . . . .  | 106 |
| 3.17 Chemins optiques de l'expérience d'activité optique résolue temporellement en géométrie non-colinéaire. . . . .  | 107 |
| 3.18 Courbes variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique avant, pendant et après le chirp pour un angle de polarisation de la pompe arbitraire. . . . .       | 109 |
| 3.19 Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement 13°, 33, 8° et 58°. . . . .     | 110 |
| 3.20 Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement 13°, 33, 8° et 58°. . . . .     | 111 |
| 3.21 Courbes de variation de l'angle d'extinction à 450 nm pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe variable. . . . .  | 111 |
| 3.22 Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe variable. . . . .                                     | 112 |
| 3.23 Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement 34°, 33, 9°, et 33, 6°. . . . . | 113 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.24 | Courbes de variation de l'angle d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement $35,5^\circ$ , $34^\circ$ et $33,8^\circ$ . . . . . | 113 |
| 3.25 | Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour un angle de polarisation de la pompe valant $33,6^\circ$ . . . . .   | 117 |
| 3.26 | Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour des énantiomères delta et lambda pour un angle de polarisation de la pompe valant $33,6^\circ$ . . . . .                                   | 117 |
| 3.27 | Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour l'énantiomère delta pour un angle de polarisation de la pompe arbitraire. . . . .  | 118 |
| 3.28 | Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour les énantiomères delta et lambda pour un angle de polarisation de la pompe arbitraire. . . . .   | 119 |
| 3.29 | Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour l'énantiomère lambda pour des angles de polarisation de la pompe valant respectivement $13^\circ$ , $33,8^\circ$ et $58^\circ$ . . . . .   | 119 |
| 3.30 | Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour le mélange racémique pour un angle de polarisation de la pompe valant $33,8^\circ$ . . . . .   | 120 |
| 3.31 | Courbe de variation angulaire de l'analyseur en fonction de la longueur d'onde pour des énantiomères delta et lambda pour un angle de polarisation de la pompe valant $33,8^\circ$ . . . . .                                   | 121 |
| 3.32 | Chemins optiques de l'expérience d'activité optique résolue temporellement en géométrie colinéaire. . . . .  | 123 |
| 3.33 | (a)Spectres d'absorption transitoire,(b)Spectres de dichroïsme circulaire induit de l'énantiomère delta . . . . .  | 125 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.34 Spectres de dichroïsme circulaire induit des énantiomères delta et lambda |     |
| à 1 <i>ps</i> . . . . .  | 125 |

# Bibliographie

- [1] Robert Plant Jimmy Page. Stairway to heaven. 1971.
- [2] B. Nordén. *Circular dichroism and linear dichroism*, volume 1. Oxford University Press, USA, 1997.
- [3] G. Cohen-Tannoudji and Y. Sacquin. *Symétrie et brisure de symétrie*. L'Editeur : EDP Sciences, 1999.
- [4] A. Collet, J. Crassous, J.P. Dutasta, and L. Guy. *Molécules chirales : stéréochimie et propriétés*. Savoirs actuels. EDP Sciences, 2006.
- [5] G.H. Wagnière. *On chirality and the universal asymmetry : reflections on image and mirror image*. Wiley-VCH, 2007.
- [6] G.A. Petsko, D. Ringe, C. Sanlaville, and D. Charnot-Bensimon. *Structure et fonction des protéines*. De Boeck Supérieur, 2008.
- [7] G.M. Cooper. *La cellule : une approche moléculaire*. De Boeck Supérieur, 1999.
- [8] F. Hache. Application of time-resolved circular dichroism to the study of conformational changes in photochemical and photobiological processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 204(2-3) :137–143, 2009.
- [9] JB Biot. Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux. *Mém. Acad. R. Sci. Inst. Fr.*, 2 :41, 1817.
- [10] A. Fresnel. Mémoire sur la double réfraction que les rayons lumineux éprouvent en traversant les aiguilles de cristal de roche suivant des directions parallèles à l'axe. *Oeuvres*, 1 :731–751, 1822.

- [11] A. Cotton. Absorption Inegale des Rayons Circulaires Droit et Gauche dans Certains Corps Actifs. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 120 :989–991, 1895.
- [12] A. Cotton. Dispersion rotatoire anormale des corps absorbants. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 120 :1044–1046, 1895.
- [13] JB Biot. Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la Chimie organique. *Mém. Acad. R. Sci. Inst. Fr*, 13 :39–176, 1835.
- [14] L Pasteur. Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire. ». *Œuvres complètes de Pasteur*, 1 :61–64, 1848.
- [15] J.W. Lewis, R.A. Goldbeck, D.S. Kliger, X. Xie, R.C. Dunn, and J.D. Simon. Time-resolved circular dichroism spectroscopy : experiment, theory, and applications to biological systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(13) :5243–5254, 1992.
- [16] H. Kihara, E. Takahashi, K. Yamamura, and I. Tabushi. Kinetic study on the unfolding of apomyoglobin, detected by fluorescence-and circular dichroism-stopped-flow method. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 95(4) :1687–1694, 1980.
- [17] N. Berova and K. Nakanishi. *Circular dichroism : principles and applications*. Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 2000.
- [18] Y.G. Thomas, I. Szundi, J.W. Lewis, and D.S. Kliger. Microsecond time-resolved circular dichroism of rhodopsin photointermediates. *Biochemistry*, 48(51) :12283–12289, 2009.
- [19] JW Lewis, RF Tilton, CM Einterz, SJ Milder, ID Kuntz, and DS Kliger. New technique for measuring circular dichroism changes on a nanosecond time scale. Application to (carbonmonoxy) myoglobin and (carbonmonoxy) hemoglobin. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(2) :289–294, 1985.
- [20] R.A. Goldbeck and D.S. Kliger. [7] nanosecond time-resolved absorption and polarization dichroism spectroscopies. *Methods in enzymology*, 226 :147–177, 1993.

- [21] CF Zhang, JW Lewis, R. Cerpa, ID Kuntz, and DS Kliger. Nanosecond circular dichroism spectral measurements : extension to the far-ultraviolet region. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(21) :5499–5505, 1993.
- [22] Y.X. Wen, E. Chen, J.W. Lewis, and D.S. Kliger. Nanosecond time-resolved circular dichroism measurements using an upconverted ti : sapphire laser. *Review of scientific instruments*, 67(9) :3010–3016, 1996.
- [23] X. Xie and J.D. Simon. Picosecond time-resolved circular dichroism spectroscopy : experimental details and applications. *Review of Scientific Instruments*, 60 :2614, 1989.
- [24] H. Mesnil, M. C. Schanne-Klein, F. Hache, M. Alexandre, G. Lemerrier, and C. Andraud. Experimental observation of nonlinear circular dichroism in a pump-probe experiment. *Chemical Physics Letters*, 338(4-6) :269 – 276, 2001.
- [25] C. Niezborala and F. Hache. Measuring the dynamics of circular dichroism in a pump-probe experiment with a Babinet-Soleil Compensator. *Journal of the Optical Society of America B*, 23(11) :2418–2424, 2006.
- [26] C. Niezborala and F. Hache. Conformational changes in photoexcited (R)-(+)-1, 1'-bi-2-naphthol studied by time-resolved circular dichroism. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38) :12783–12786, 2008.
- [27] M. Bonmarin and J. Helbing. A picosecond time-resolved vibrational circular dichroism spectrometer. *Optics letters*, 33(18) :2086–2088, 2008.
- [28] C. Niezborala and F. Hache. Excited-state absorption and circular dichroism of ruthenium (ii) tris (phenanthroline) in the ultraviolet region. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(32) :7732–7735, 2007.
- [29] R.A. Goldbeck, D.B. Kim-Shapiro, and D.S. Kliger. Fast natural and magnetic circular dichroism spectroscopy. *Annual review of physical chemistry*, 48(1) :453–479, 1997.

- [30] E. Chen, R.A. Goldbeck, and D.S. Kliger. Nanosecond time-resolved spectroscopy of biomolecular processes. *Annual review of biophysics and biomolecular structure*, 26(1) :327–355, 1997.
- [31] F. Hache, M.T. Khuc, J. Brazard, P. Plaza, M.M. Martin, G. Checcucci, and F. Lenci. Picosecond transient circular dichroism of the photoreceptor protein of the light-adapted form of *blepharisma japonicum*. *Chemical Physics Letters*, 483(1-3) :133–137, 2009.
- [32] G.D. Fasman. *Circular dichroism and the conformational analysis of biomolecules*. Springer, 1996.
- [33] X. XIE and JD Simon. Protein conformational relaxation following photodissociation of co from carbonmonoxymyoglobin : picosecond circular dichroism and absorption studies. *Biochemistry*, 30(15) :3682–3692, 1991.
- [34] T. Dartigalongue and F. Hache. Observation of sub-100 ps conformational changes in photolyzed carbonmonoxy-myoglobin probed by time-resolved circular dichroism. *Chemical physics letters*, 415(4-6) :313–316, 2005.
- [35] T. Dartigalongue, C. Niezborala, and F. Hache. Subpicosecond uv spectroscopy of carbonmonoxy-myoglobin : absorption and circular dichroism studies. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 9 :1–5, 2007.
- [36] T. Dartigalongue and F. Hache. Calculation of the circular dichroism spectra of carbon monoxy-and deoxy myoglobin : Interpretation of a time-resolved circular dichroism experiment. *The Journal of chemical physics*, 123 :184901, 2005.
- [37] E. Chen, T. Gensch, A.B. Gross, J. Hendriks, K.J. Hellingwerf, and D.S. Kliger. Dynamics of protein and chromophore structural changes in the photocycle of photoactive yellow protein monitored by time-resolved optical rotatory dispersion. *Biochemistry*, 42(7) :2062–2071, 2003.
- [38] E. Chen, V. Van Vranken, and D.S. Kliger. The folding kinetics of the sds-induced molten globule form of reduced cytochrome c. *Biochemistry*, 47(19) :5450–5459, 2008.

- [39] E. Chen, M.J. Wood, A.L. Fink, and D.S. Kliger. Time-resolved circular dichroism studies of protein folding intermediates of cytochrome *c*. *Biochemistry*, 37(16) :5589–5598, 1998.
- [40] E. Chen, P. Wittung-Stafshede, and D.S. Kliger. Far-uv time-resolved circular dichroism detection of electron-transfer-triggered cytochrome *c* folding. *Journal of the American Chemical Society*, 121(16) :3811–3817, 1999.
- [41] H. Satzger, C. Root, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, J. Wachtveitl, and W. Zinth. Picosecond dynamics in water-soluble azobenzene-peptides. *Chemical physics letters*, 396(1-3) :191–197, 2004.
- [42] S.F. Mason. *Molecular optical activity and the chiral discriminations*. Cambridge Univ Pr, 1982.
- [43] L.D. Barron. *Molecular light scattering and optical activity*. Cambridge Univ Pr, 2004.
- [44] J.P. Mathieu. Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel. 1946.
- [45] C. Cohen-Tannoudji, B. Dui, and F. Laloë. Mécanique quantique. *Collection Enseignement des Sciences, Paris : Herman, 1973*, 1, 1973.
- [46] G. Grynberg, A. Aspect, C. Fabre, and C. Cohen-Tannoudji. *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*. ellipses, 1997.
- [47] Newport corporation.
- [48] G. Chartier. *Manuel d'optique*. Hermes, 1997.
- [49] R.R. Alfano. *The supercontinuum laser source : fundamentals with updated references*. Springer Verlag, 2006.
- [50] RR Alfano and SL Shapiro. Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses. *Physical Review Letters*, 24(11) :592–594, 1970.
- [51] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, and J. Wachtveitl. Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in *caf2*. *Optics communications*, 194(4-6) :443–448, 2001.

- [52] C. Nagura, A. Suda, H. Kawano, M. Obara, and K. Midorikawa. Generation and characterization of ultrafast white-light continuum in condensed media. *Applied optics*, 41(18) :3735–3742, 2002.
- [53] F.L. Pedrotti and L.S. Pedrotti. *Introduction to optics*. Prentice Hall, 1993.
- [54] T.S. Tkaczyk. *Field guide to microscopy*. Society of Photo Optical, 2010.
- [55] JM Beckers. Achromatic linear retarders. *Applied Optics*, 10(4) :973–975, 1971.
- [56] F. Boulvert, B. Boulbry, G.L. Brun, B.L. Jeune, S. Rivet, and J. Cariou. Analysis of the depolarizing properties of irradiated pig skin. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 7 :21, 2005.
- [57] H. Mesnil and F. Hache. Experimental evidence of third-order nonlinear dichroism in a liquid of chiral molecules. *Physical Review Letters*, 85(20) :4257–4260, 2000.
- [58] H. Mesnil, MC Schanne-Klein, F. Hache, M. Alexandre, G. Lemerrier, and C. Andraud. Wavelength dependence of nonlinear circular dichroism in a chiral ruthenium-tris (bipyridyl) solution. *Physical Review A*, 66(1) :013802, 2002.
- [59] JS Gold, SJ Milder, JW Lewis, and DS Klinger. Transient circular dichroism of the luminescent state of Ru (bpy)  $32+$ . *Journal of the American Chemical Society*, 107(26) :8285–8286, 1985.
- [60] S.J. Milder, J.S. Gold, and D.S. Klinger. Time-resolved circular dichroism of the lowest excited state of ([math>\delta]-ru (bpy)  $32+$ ). *Chemical physics letters*, 144(3) :269–272, 1988.
- [61] Alfa aesar company.
- [62] M. Alexandre. *Chiralité et optique non linéaire : synthèse de molécules modèles et études spectroscopiques*. Thèse de l'ENS Lyon, 2002.
- [63] V. Balzani and A. Juris. Photochemistry and photophysics of ru (ii)—polypyridine complexes in the bologna group. from early studies to recent developments. *Coordination Chemistry Reviews*, 211(1) :97–115, 2001.

- [64] M. Gratzel and K. Kalyanasundaram. Artificial photosynthesis : efficient dye-sensitized photoelectrochemical cells for direct conversion of visible light to electricity. *Current science*, 66(10) :706–714, 1994.
- [65] Fredrik Westerlund, Frédéric Pierard, Mattias P Eng, Bengt Nordén, and Per Lincoln. Enantioselective luminescence quenching of dna light-switch [ru(phen)2dppz]2+ by electron transfer to structural homologue [ru(phendione)2dppz]2+. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(36) :17327–17332, 2005.
- [66] M. Melchart, A. Habtemariam, and P.J. Sadler. Organometallic chemistry, biology and medicine : ruthenium arene anticancer complexes. *Chemical communications*, (38) :4764–4776, 2005.
- [67] P.C.A. Bruijninx and P.J. Sadler. New trends for metal complexes with anticancer activity. *Current opinion in chemical biology*, 12(2) :197–206, 2008.
- [68] J. Fan, J. Autschbach, and T. Ziegler. Electronic structure and circular dichroism of tris (bipyridyl) metal complexes within density functional theory. *Inorganic chemistry*, 49(4) :1355–1362, 2010.
- [69] G.J. Wilson and G.D. Will. Density-functional analysis of the electronic structure of tris-bipyridyl ru (ii) sensitizers. *Inorganica Chimica Acta*, 363(8) :1627–1638, 2010.
- [70] E.M. Kober and T.J. Meyer. Concerning the absorption spectra of the ions M (bpy) 32+(M= Fe, Ru, Os; bpy= 2, 2'-bipyridine). *Inorganic Chemistry*, 21(11) :3967–3977, 1982.
- [71] Jasco france.
- [72] A.M. Weiner. *Ultrafast optics*, volume 72. John Wiley & Sons Inc, 2009.
- [73] S. Mukamel. Principles of nonlinear optical spectroscopy (oxford series on optical & imaging science 6). 1999.

- [74] G. Stock and W. Domcke. Detection of ultrafast molecular-excited-state dynamics with time-and frequency-resolved pump-probe spectroscopy. *Physical Review A*, 45(5) :3032, 1992.
- [75] C. Rulliere. *Femtosecond laser pulses : principles and experiments*. Springer Verlag, 2005.
- [76] N.H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T.R. Boussie, C.V. Shank, and J.K. McCusker. Femtosecond dynamics of excited-state evolution in [Ru (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>. *Science*, 275(5296) :54, 1997.
- [77] A. Juris, S. Campagna, V. Balzani, G. Gremaud, and A. Von Zelewsky. Absorption spectra, luminescence properties, and electrochemical behavior of tris-heteroleptic ruthenium (II) polypyridine complexes. *Inorganic Chemistry*, 27(20) :3652–3655, 1988.
- [78] J. Van Houten and RJ Watts. Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the Tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) ion in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 98(16) :4853–4858, 1976.
- [79] B. Dietzek, D. Akimov, W. Kiefer, S. Rau, J. Popp, and M. Schmitt. Excited-state dynamics of Ru (tbbpy)<sup>+</sup> investigated by femtosecond time-resolved four-wave mixing. *Laser Physics Letters*, 4 :121–125, 2007.
- [80] S.C. Bjorling, R.A. Goldbeck, S.J. Milder, C.E. Randall, J.W. Lewis, and D.S. Kliger. Analysis of optical artifacts in ellipsometric measurements of time-resolved circular dichroism. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(12) :4685–4694, 1991.
- [81] D. Che, R.A. Goldbeck, S.W. McCauley, and D.S. Kliger. Optical analysis of an ellipsometric technique for time-resolved magnetic circular dichroism spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(14) :3601–3611, 1994.
- [82] D. Che, D.B. Shapiro, R.M. Esquerra, and D.S. Kliger. Ultrasensitive time-resolved linear dichroism spectral measurements using near-crossed linear polarizers. *Chemical physics letters*, 224(1-2) :145–154, 1994.

- 
- [83] X. Xie and J.D. Simon. Picosecond circular dichroism spectroscopy : a Jones matrix analysis. *JOSA B*, 7(8) :1673–1684, 1990.
- [84] L. Mangot, G. Taupier, M. Romeo, A. Boeglin, O. Cregut, and K.D. Dorkenoo. Broadband transient dichroism spectroscopy in chiral molecules. *Optics letters*, 35(3) :381–383, 2010.