

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE

présentée par :

Grégory TAUPIER

soutenue le : **29 novembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **PHYSIQUE**

**Microscopie par génération de somme de
fréquences optiques : application aux
polymères de coordination chiraux**

THÈSE dirigée par :

M. DORKENOO Kokou Dodzi
M. BOEGLIN Alex

Professeur, IPCMS, Université de Strasbourg
Chargé de recherche CNRS, IPCMS, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. HACHE François
M. RODRIGUEZ Vincent

Directeur de recherche CNRS, LOB, École Polytechnique
Professeur, ISM, Université de Bordeaux

EXAMINATEURS :

M. ASSFELD Xavier
M. GILLIOT Pierre

Professeur, SRSMC, Université de Lorraine
Directeur de recherche CNRS, IPCMS, Université de Strasbourg

MEMBRE INVITE :

M. BELLEMIN-LAPONNAZ Stéphane Directeur de recherche CNRS, IPCMS, Université de Strasbourg

A ma famille.

Remerciements

Cette thèse effectuée à l’Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), au sein du Département d’Optique ultra-rapide et de Nanophotonique (DON), est un projet que j’ai réalisé en parallèle de ma fonction d’Ingénieur d’études que j’exerce dans cet institut depuis décembre 2004. C’est après huit ans d’immersion dans le domaine de l’optique non linéaire que j’ai souhaité m’investir davantage dans la recherche fondamentale en préparant une thèse de doctorat sur un sujet qui m’a passionné durant ces toutes dernières années : la microscopie par génération de somme de fréquences optiques comme moyen d’étude des milieux isotropes chiraux.

J’adresse tout d’abord mes remerciements au Pr. Kokou Dodzi (Honorat) Dorkenoo (IPCMS, Université de Strasbourg) qui a permis la réalisation de cette thèse. Un grand merci également au Dr. Alex Boeglin (IPCMS, Université de Strasbourg) qui a codirigé cette thèse. Je tiens aussi à remercier le Dr. François Hache (LOB, École Polytechnique), le Pr. Vincent Rodriguez (ISM, Université de Bordeaux), le Pr. Xavier Assfeld (SRSMC, Université de Lorraine), le Dr. Pierre Gilliot (IPCMS, Université de Strasbourg) et le Dr. Stéphane Bellemin-Laponnaz (IPCMS, Université de Strasbourg) pour leur participation à ce jury de thèse.

Je remercie mes collègues de l’équipe NOMPOM (NOnlinear Microscopy and Processing of Organic Materials), Loïc Mager, Alberto Barsella pour leur entraide et en particulier Alain Fort pour son accueil au sein de l’équipe en 2004. Un grand merci à Olivier Crégut pour son soutien expérimental et théorique en optique qui fut d’une aide précieuse. Merci également à Émilie Voirin, Aline Maisse-François, Thierry Achard et Stéphane Bellemin-Laponnaz pour la synthèse des ligands ainsi qu’à Jean-Luc Rehspringer pour l’élaboration des sol-gels. J’exprime également ma gratitude à Émilie Couzigné pour son aide en chimie. Enfin merci à Sabrina Taupier, Laureen Mangot, Mathieu Gallart et Stéphane Klein pour leur soutien amical.

Table des matières

Remerciements	5
Table des matières	7
Introduction générale	11
1 Processus quadratiques dans un milieu isotrope chiral	17
1.1 Introduction	18
1.2 Polarisation non linéaire	19
1.2.1 Polarisation induite	19
1.3 Polarisation quadratique dans un milieu non centrosymétrique	20
1.3.1 Milieu non centrosymétrique	20
1.3.2 Polarisation quadratique	20
1.4 Polarisation quadratique dans un milieu isotrope chiral	24
1.4.1 Milieu isotrope chiral	24
1.4.2 Polarisation quadratique	25
1.4.3 Processus quadratiques permis dans un milieu isotrope chiral	29
1.5 Matrice densité d'une molécule dans un champ électromagnétique	30
1.5.1 Équation d'évolution de l'opérateur densité	30
1.5.2 Opérateur densité au 1 ^{er} ordre	32
1.5.3 Opérateur densité au 2 ^{ème} ordre	33
1.6 Susceptibilité quadratique d'un gaz dilué de molécules identiquement orientées	35
1.6.1 Détermination de la susceptibilité	35
1.6.2 Cas d'un système initialement dans l'état fondamental	39
1.7 Susceptibilité quadratique d'un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope	44
1.7.1 Détermination de la susceptibilité	44
1.7.2 Cas d'un système initialement dans l'état fondamental	47
1.8 Conclusion	51
2 Étude préliminaire	53
2.1 Introduction	54
2.2 Intensité SFG	55
2.2.1 Équation de propagation non linéaire	55

2.2.2	Amplitudes des champs pour l'interaction SFG	58
2.2.3	Intensité SFG à la sortie d'un milieu non linéaire	60
2.3	Dispositif expérimental	62
2.3.1	Montage optique	62
2.3.2	Modes d'acquisition du signal	64
2.3.3	Caractéristiques des faisceaux laser	65
2.4	Milieu liquide	68
2.4.1	Molécule de bi-2-naphtol	68
2.4.2	Procédure expérimentale	71
2.4.3	Spectres SFG	72
2.4.4	Puissance et corrélation croisée	73
2.5	Milieu sol-gel	75
2.5.1	Procédure expérimentale	75
2.5.2	Spectres SFG	76
2.5.3	Altération du signal SFG	76
2.5.4	Imagerie SFG	78
2.5.5	Imagerie de luminescence	82
2.6	Étude de la photo-luminescence	84
2.6.1	Photo-luminescence	84
2.6.2	Dynamique ultra-rapide des états excités	88
2.7	Conclusion	91
3	Étude des polymères de coordination chiraux	93
3.1	Introduction	94
3.2	Polymères et complexes de coordination	95
3.2.1	Principe de réalisation	95
3.2.2	Ligands chiraux	96
3.2.3	Chimie de coordination	97
3.3	Étude des polymères de coordination	99
3.3.1	Élaboration des polymères	99
3.3.2	Procédure expérimentale	100
3.3.3	Ligand ditopique chirale	101
3.3.4	Polymères de coordination chiraux	102
3.3.5	Complexes dinucléaires chiraux	108
3.4	Étude des complexes de coordination	111
3.4.1	Élaboration des complexes	111
3.4.2	Procédure expérimentale	112
3.4.3	Ligand monotopique chirale	112
3.4.4	Complexes de coordination chiraux	113
3.5	Étude en dichroïsme circulaire	117
3.5.1	Procédure expérimentale	117
3.5.2	Ellipticité et absorbance du polymère et du complexe dinucléaire	118

3.5.3	Ellipticité et absorbance des complexes mononucléaires	119
3.6	Calculs de chimie théorique	122
3.6.1	Ligand ditopique	122
3.6.2	Ligand ditopique coordiné avec deux ions Ni(II)	123
3.6.3	Ligand monotopique	125
3.6.4	Ligand monotopique coordiné avec un ion Ni(II)	125
3.6.5	Deux ligands monotopiques coordonnés avec un ion Ni(II)	126
3.7	Bilan et discussion	129
3.8	Conclusion	133
Conclusion générale		135
A Détails des calculs de la susceptibilité quadratique		141
A.1	Polarisation quadratique fréquentielle de l'équation 1.16	141
A.2	Produits tensoriels de l'équation 1.64	143
A.3	Comparaison des équations 1.67 et 1.68	144
A.4	Susceptibilité quadratique de l'équation 1.78	145
A.5	Susceptibilité quadratique de l'équation 1.82	146
B Calcul de la norme de la susceptibilité quadratique		149
B.1	Cas d'un gaz dilué de molécules identiquement orientées	149
B.1.1	Équation	149
B.1.2	Programme	151
B.2	Cas d'un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope	154
B.2.1	Équation	154
B.2.2	Programme	156
Bibliographie		159

Introduction générale

La microscopie optique non linéaire est un ensemble de techniques expérimentales ayant vu le jour au début des années 1990 [1,2] avec l'apparition de sources laser impulsionnelles brèves et intenses. Son développement est étroitement lié à l'essor de l'optique non linéaire et de ses différents aspects [3,4].

Le principe de cette microscopie relativement récente repose sur l'interaction simultanée de plusieurs photons avec la matière. Parmi les processus multiphotoniques les plus étudiés, citons par exemple l'absorption multiphotonique [5], la génération de second harmonique [6], la génération de somme de fréquences [7], la génération de troisième harmonique [8] ou encore la diffusion Raman anti-stokes cohérente (CARS : Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) [9]. Pour créer cette interaction, il est à la fois nécessaire d'utiliser des impulsions très brèves (généralement femtosecondes) et de focaliser à l'aide d'un objectif de microscope un ou plusieurs faisceaux laser selon le processus recherché. Seule la région autour du point focal (voxel) possède alors une densité spatiale et temporelle de photons suffisante pour établir un processus multiphotonique détectable. La nécessité de focalisation est liée au fait que l'intensité du signal non linéaire varie comme le produit des intensités des faisceaux incidents. La limitation de l'interaction à un volume très limité de l'espace permet à la microscopie optique non linéaire d'atteindre une résolution spatiale d'image de l'ordre du micromètre. A l'heure actuelle, ce n'est pas la meilleure résolution que l'on puisse obtenir en optique : il existe notamment la microscopie par déplétion par émission stimulée (STED : stimulated-emission-depletion) [10] ou encore d'autres techniques comme celles utilisant des profils de faisceaux particuliers ("laser beam shaping") [11] qui permettent de dépasser la limite de diffraction, mais cela n'est pas l'objet de cette étude. Dans notre travail, la résolution de la microscopie optique non linéaire est comparable à celle de la microscopie confocale en optique linéaire [12,13]. Cependant la microscopie optique non linéaire permet d'une part

de sonder les matériaux plus profondément que la microscopie classique (du fait de la possibilité d'utiliser des longueurs d'onde non absorbées par ces matériaux) et d'autre part de limiter son effet à un volume limité de matière autour du point focal (voxel). Ces deux caractéristiques sont particulièrement appréciables dans l'étude des tissus biologiques, en limitant en particulier leur possible dégradation au seul voxel [14]. L'écart important en longueurs d'onde entre excitation et émission est également avantageux pour la détection : la discrimination du signal en est rendue plus aisée et les problèmes de diffusion du faisceau excitateur sont mieux maîtrisés.

La microscopie optique non linéaire peut se diviser en deux catégories : la microscopie optique non linéaire incohérente (par fluorescence multiphotonique [15]) et la microscopie optique non linéaire cohérente (par génération de second harmonique [16], par génération de somme ou différence de fréquences [17], par génération de troisième harmonique [18], par CARS [19], etc..). La microscopie par fluorescence par absorption à deux photons et la microscopie par génération de second harmonique sont les techniques d'imagerie les plus répandues [20] et sont d'ailleurs souvent associées dans le cas de l'imagerie de cellules biologiques [21]. Le principe de réalisation d'une image en microscopie optique non linéaire consiste à focaliser le faisceau excitateur dans l'échantillon tout en effectuant un balayage 2D ou 3D permettant d'enregistrer une image point par point [22]. La microscopie optique non linéaire est également très utilisée en optique intégrée, notamment pour la photostructuration par polymérisation induite par absorption à deux photons dans des matériaux organiques [23–25].

Dans notre équipe, nous avons construit plusieurs microscopes non linéaires adaptés à l'étude des propriétés de composés moléculaires. Nous avons notamment utilisé l'absorption biphotonique pour induire un guide d'onde dans une matrice photopolymérisable [26] et photo-inscrire un motif dans un élastomère comme indiqué en figure 1(a). En comparaison, la figure 1(b) illustre une photopolymérisation à un photon réalisée en microscopie optique linéaire [27, 28]. Nous avons également développé un microscope dédié à la mesure du signal de génération de second harmonique pour l'étude de mémoires optiques [29, 30] de grande capacité de stockage d'information. Nous avons en outre mis en place un microscope original combinant la détection de la fluorescence par absorption biphotonique et le signal de génération de second harmonique pour l'étude de milieux biologiques (figure 1(c)) [31]. Plus récemment, nous nous sommes orientés

vers l'étude de la chiralité de composés moléculaires organiques. A cette fin, nous avons développé une technique pompe-sonde adaptée à la mesure du dichroïsme circulaire dans l'état excité [32]. Les travaux de l'équipe de Marco Finazzi portant sur l'imagerie de domaines chiraux dans un film de polyfluorène à l'aide d'un microscope confocal par absorption biphotonique sensible au dichroïsme circulaire [33], nous ont incités à nous intéresser à l'imagerie de domaines chiraux. Nous avons entrepris de développer la technique de microscopie par génération de somme de fréquences pour détecter la chiralité de molécules incorporées dans des milieux liquides/solides. Pour cela nous nous sommes évidemment inspirés des travaux pionniers de l'équipe de Shen illustrés par l'image de billes de silice plongées dans une solution de bi-2-naphtol [34].

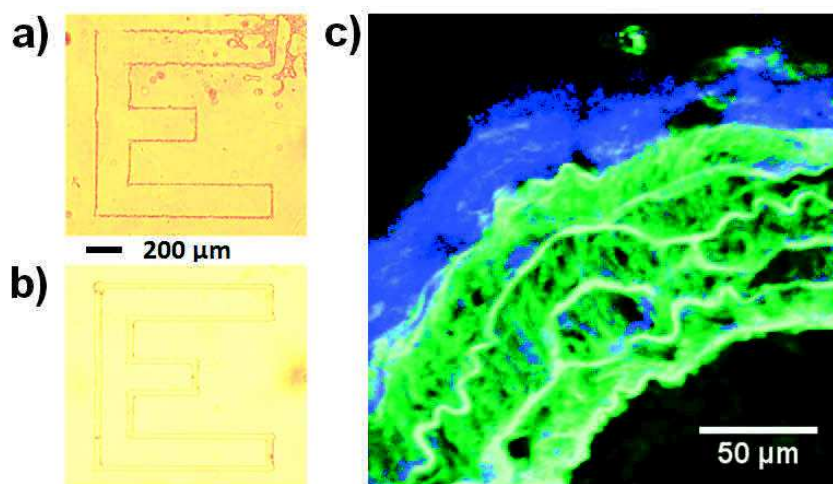


FIGURE 1 – Microscopie optique non linéaire développée dans notre équipe : (a) photopolymérisation biphotonique comparée à (b) une photopolymérisation à un photon obtenue en microscopie optique linéaire [27,28], (c) image de fluorescence par absorption biphotonique (en vert) enrichie du signal de génération de second harmonique (en bleu) de la paroi d'une artère de souris [31].

Le processus de génération de somme de fréquences est un processus d'optique non linéaire du second ordre où deux ondes électromagnétiques interagissent dans un milieu pour en générer une troisième à la fréquence somme des deux autres [35–37]. Il est observable dans les milieux non centrosymétriques [38] ainsi qu'au niveau de surfaces et interfaces où se produit une brisure de symétrie [39,40]. Le processus de génération de somme de fréquences est également permis dans un milieu isotrope chiral, cas particulier de milieu non centrosymétrique. Cette caractéristique singulière permet alors d'utiliser la génération de somme de fréquences en tant que sonde pour détecter la chiralité de ces milieux [41–46].

Dans ce travail de thèse, nous avons souhaité explorer les possibilités offertes par la microscopie par génération de somme de fréquences d'abord sur des molécules de bi-2-naphtol incorporées en sol-gel et par la suite sur des polymères de coordination chiraux. Les polymères auxquels nous nous sommes intéressés forment des chaînes alternant ligands organiques chiraux et ions métalliques. L'assemblage de deux ligands autour d'un centre métallique est rendu possible par les liaisons de coordination. Cet assemblage de deux chromophores nous fait espérer retrouver les propriétés qui font du bi-2-naphtol, également un assemblage de deux chromophores (naphtols), un candidat adapté aux expériences de génération de somme de fréquences. La différence avec le bi-2-naphtol réside dans les liaisons de coordination, entités dynamiques par rapport à la liaison covalente qui lie les deux naphtols. Les polymères de coordination sont donc potentiellement intéressants à étudier pour accéder à leur dynamique moléculaire via les techniques expérimentales que nous avons développées.

Ce manuscrit est divisé en trois parties : une étude théorique des processus quadratiques ayant lieu dans un milieu isotrope chiral, un travail préliminaire effectué sur la molécule de bi-2-naphtol en tant que molécule test pour valider notre dispositif expérimental, une étude des propriétés des polymères de coordination chiraux.

Dans le premier chapitre, nous développons une description théorique des processus quadratiques permis dans un milieu isotrope chiral. La théorie expliquant les processus quadratiques comme celui de génération de somme de fréquences est très bien énoncée dans de nombreux ouvrages [35–37]. Par contre celle décrivant les processus s'opérant dans un milieu isotrope chiral est moins commune. C'est la raison pour laquelle nous détaillons l'examen des processus permis dans un tel milieu. Nous verrons notamment que seuls les processus de génération de somme de fréquences, de génération de différence de fréquences et de rectification optique peuvent avoir lieu dans ces milieux isotropes chiraux ; la génération de second harmonique y étant interdite. Tous ces processus sont le résultat d'une polarisation quadratique induite par deux ondes électromagnétiques dans un milieu doté d'une susceptibilité quadratique non nulle. Notre développement théorique sera donc articulé autour d'une approche macroscopique décrivant la polarisation quadratique et d'une approche microscopique décrivant la susceptibilité quadratique. Pour la polarisation quadratique, nous avons d'abord examiné le cas général d'un

milieu non centrosymétrique pour passer ensuite au cas d'un milieu isotrope chiral. Pour la susceptibilité quadratique, nous avons fait l'hypothèse d'un milieu constitué d'un gaz dilué de molécules et nous avons traité les deux cas distincts : molécules identiquement orientées d'une part, molécules orientées de manière isotrope d'autre part.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude préliminaire réalisée avec la molécule chirale de bi-2-naphtol. Les microscopes dédiés à la mesure du signal de génération de somme de fréquences sont en général utilisés en mode réflexion pour étudier des surfaces organiques [47–50] ou biologiques [17, 51–53]. Les dispositifs de microscopie pour l'étude de volumes isotropes sont des systèmes beaucoup moins répandus. Tout d'abord parce que seuls les milieux isotropes dopés avec des molécules chirales sont capables d'exhiber un signal quadratique de somme de fréquences, ce qui réduit le champ d'étude. D'autre part ce domaine de recherche consacré aux milieux isotropes chiraux par microscopie est assez récent. Le premier dispositif a été développé par l'équipe de Shen en 2006 [34]. C'est pourquoi il nous a été nécessaire d'effectuer une étude préliminaire pour valider le dispositif expérimental que nous avons mis en place avant de pouvoir étudier les polymères de coordination chiraux. Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord le lien entre la polarisation quadratique associée à la somme de fréquences et l'intensité du champ électrique rayonné par un milieu non linéaire. En effet, l'intensité du champ rayonné est la grandeur physique à laquelle nous avons accès dans notre dispositif. Nous examinons ensuite de façon détaillée le système expérimental en décrivant notamment le montage optique, le microscope et le système de détection. Les premiers résultats expérimentaux réalisés avec la molécule chirale de bi-2-naphtol en solution liquide et incorporée en sol-gel de silice [54, 55] sont enfin décrits.

Nous présentons dans le troisième chapitre l'étude des polymères de coordination chiraux à l'aide de la technique de microscopie par génération de somme de fréquences. Les polymères de coordination générés par l'auto-assemblage de ligands organiques chiraux et d'ions métalliques en solution constituent des milieux chiraux si la solution de ligands est énantipure. Ces polymères de coordination chiraux présentent également la propriété de former des milieux isotropes et peuvent donc être étudiés par génération de somme de fréquences. Notre intérêt s'est porté sur un nouveau type de polymère de coordination synthétisé par les chimistes du Département des Matériaux Organiques de l'IPCMS [56–59]. Ces polymères sont intéressants pour nous car

ils présentent un spectre d'absorption adapté aux longueurs d'onde disponibles dans notre dispositif expérimental. D'une part, on évite les phénomènes d'absorption à un photon, du fait de la transparence du milieu avec les longueurs d'onde du système. D'autre part, il y a résonance avec la somme de fréquences, ce qui permet une exaltation du signal de génération de somme de fréquences. Les résultats obtenus dans cette étude sont confrontés avec ceux obtenus de façon classique par dichroïsme circulaire et permettent de souligner la nouveauté apportée par notre approche. Enfin, nous avons souhaité également présenter un certain nombre de résultats numériques issus de calculs de chimie quantique effectués au sein de l'équipe SMT (Spectroscopie Moléculaire et Théorique) pour simuler la structure électronique, l'absorbance et le pouvoir rotatoire des composés étudiés.

En résumé, avec ce travail de thèse, la microscopie par génération de somme de fréquences optiques apparaît comme un outil novateur et potentiellement prometteur pour l'étude des matériaux organiques amorphes contenant des chromophores chiraux.

Chapitre 1

Processus quadratiques dans un milieu isotrope chiral

Sommaire

1.1	Introduction	18
1.2	Polarisation non linéaire	19
1.2.1	Polarisation induite	19
1.3	Polarisation quadratique dans un milieu non centrosymétrique . . .	20
1.3.1	Milieu non centrosymétrique	20
1.3.2	Polarisation quadratique	20
1.4	Polarisation quadratique dans un milieu isotrope chiral	24
1.4.1	Milieu isotrope chiral	24
1.4.2	Polarisation quadratique	25
1.4.3	Processus quadratiques permis dans un milieu isotrope chiral	29
1.5	Matrice densité d'une molécule dans un champ électromagnétique	30
1.5.1	Équation d'évolution de l'opérateur densité	30
1.5.2	Opérateur densité au 1 ^{er} ordre	32
1.5.3	Opérateur densité au 2 ^{ème} ordre	33
1.6	Susceptibilité quadratique d'un gaz dilué de molécules identiquement orientées	35
1.6.1	Détermination de la susceptibilité	35
1.6.2	Cas d'un système initialement dans l'état fondamental	39
1.7	Susceptibilité quadratique d'un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope	44
1.7.1	Détermination de la susceptibilité	44
1.7.2	Cas d'un système initialement dans l'état fondamental	47
1.8	Conclusion	51

1.1 Introduction

Les processus quadratiques s'opérant dans un milieu isotrope chiral, comme ceux de génération de somme ou différence de fréquences [41–43] et de rectification optique [60–65], relèvent de l'optique non linéaire du second ordre. Ils sont la conséquence d'une polarisation quadratique $\mathbf{P}^{(2)}(t)$, induite par un champ électrique $\mathbf{E}(t)$ appliqué dans un milieu présentant une susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ non nulle [38]. Cette polarisation quadratique va être la source d'un nouveau champ électrique rayonné composé de fréquences différentes du champ électrique incident. Dans l'approximation dipolaire électrique, la réponse quadratique d'un milieu isotrope à une excitation optique est généralement nulle. Cependant, la présence de molécules chirales dans ce type de milieu induit une non centrosymétrie et de ce fait une susceptibilité quadratique non nécessairement nulle. L'intensité lumineuse $\mathbf{I}(t)$ associée au nouveau champ électrique rayonné sera alors la signature de la chiralité [44–46, 66–68].

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la description théorique des processus quadratiques permis dans un milieu isotrope chiral. Dans un premier temps, nous décrirons de manière macroscopique la polarisation quadratique induite par la lumière dans un milieu non centrosymétrique en examinant le cas particulier d'un milieu isotrope chiral. Puis dans un second temps, nous développerons de manière microscopique le calcul de la susceptibilité quadratique dans le cas d'un gaz dilué de molécules identiques. Nous traiterons les deux cas de figure suivants : dans le premier cas les molécules seront orientées de façon identique et dans le second cas les molécules seront orientées de manière isotrope. Cela nous permettra de comprendre l'origine purement dipolaire électrique des processus quadratiques qui nous concernent ici dans les milieux isotropes chiraux. Pour le calcul de la susceptibilité quadratique, nous utiliserons le formalisme de l'opérateur densité dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps.

Les développements théoriques de ce chapitre sont fondés principalement sur les ouvrages de Y. R. Shen (Principles Of Nonlinear Optics) [35], de Robert W. Boyd (Nonlinear Optics, Third Edition) [36] et de P. N. Butcher et D. Cotter (The Elements of Nonlinear Optics) [37]. Nous adopterons le système d'unités SI et la convention d'écriture utilisée dans l'ouvrage de Robert Boyd.

1.2 Polarisation non linéaire

Intéressons-nous premièrement à la description macroscopique de la polarisation induite par la lumière dans un milieu.

1.2.1 Polarisation induite

Lorsqu'un milieu est exposé à un champ électrique incident $\mathbf{E}(t)$ constitué d'une somme discrète de composantes fréquentielles :

$$\mathbf{E}(t) = \sum_p \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t}, \quad (1.1)$$

où la somme est effectuée sur les fréquences ω_p positives et négatives, une polarisation $\mathbf{P}(t)$ va être induite dans ce milieu. Cette polarisation $\mathbf{P}(t)$ se développe en une somme de n polarisations temporelles $\mathbf{P}^{(n)}(t)$:

$$\mathbf{P}(t) = \sum_n \mathbf{P}^{(n)}(t), \quad (1.2)$$

où n est l'ordre de la polarisation. Chaque polarisation temporelle $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ se décompose elle-même en une somme de s polarisations fréquentielles $\mathbf{P}^{(n)}(\omega_s)$:

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \sum_s \mathbf{P}^{(n)}(\omega_s) e^{-i\omega_s t}, \quad (1.3)$$

où la somme est effectuée sur les fréquences ω_s positives et négatives. La fréquence ω_s est une somme de n fréquences ($\omega_s = \omega_p + \omega_q + \dots + \omega_v$). Chaque polarisation fréquentielle $\mathbf{P}^{(n)}(\omega_s)$ est définie sous forme tensorielle par :

$$\mathbf{P}^{(n)}(\omega_p + \omega_q + \dots + \omega_v) = \epsilon_0 \chi^{(n)}(\omega_s, \omega_v, \dots, \omega_q, \omega_p) | \mathbf{E}(\omega_v) \dots \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p), \quad (1.4)$$

où $\chi^{(n)}$ est le tenseur de susceptibilité de rang $n+1$ et d'ordre n du milieu (le symbole $|$ représente un produit tensoriel contracté n fois). Sous forme de composantes, on écrit :

$$P_i^{(n)}(\omega_p + \omega_q + \dots + \omega_v) = \epsilon_0 \sum_{jk\dots o} \chi_{ijk\dots o}^{(n)}(\omega_s, \omega_v, \dots, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_v) \dots E_k(\omega_q) E_o(\omega_p). \quad (1.5)$$

1.3 Polarisation quadratique dans un milieu non centrosymétrique

Décrivons tout d'abord de manière générale la polarisation quadratique induite par un champ électrique dans un milieu non centrosymétrique.

1.3.1 Milieu non centrosymétrique

Un milieu non centrosymétrique est un milieu qui ne possède pas de centre d'inversion. La figure 1.1 compare une structure cristalline non centrosymétrique à une structure cristalline centrosymétrique. Le sulfure de zinc (figure 1.1(a)) présente une structure non centrosymétrique [69] : il est facile de constater l'absence de centre d'inversion sur une diagonale du cube par exemple. Le chlorure de sodium (figure 1.1(b)) présente quant à lui une structure centrosymétrique : il existe cette fois-ci un centre d'inversion. Seuls les milieux non centrosymétriques possèdent une susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ non nulle, au contraire des milieux centrosymétriques pour lesquels cette susceptibilité est nulle. Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un milieu non centrosymétrique, elle induit une polarisation quadratique qui va être la source de nouvelles ondes à des fréquences différentes de l'onde incidente.

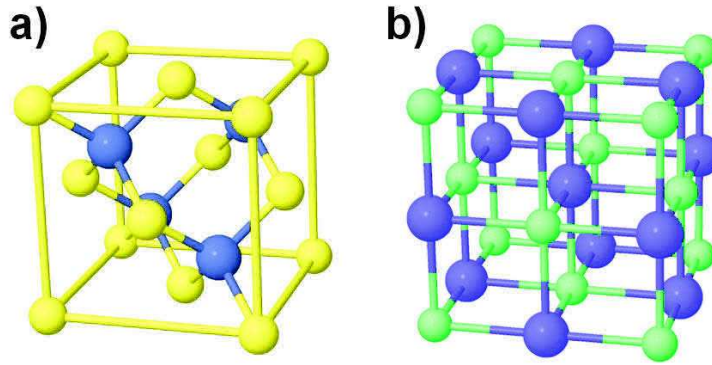


FIGURE 1.1 – (a) structure non centrosymétrique du sulfure de zinc (soufre en jaune et zinc en gris), (b) structure centrosymétrique du chlorure de sodium (chlore en vert et sodium en violet).

1.3.2 Polarisation quadratique

Au second ordre, la polarisation quadratique temporelle se décompose comme une somme de polarisations quadratiques fréquentielles :

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \sum_{pq} \mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} , \quad (1.6)$$

où la somme est effectuée sur les fréquences positives et négatives. Les polarisations quadratiques fréquentielles s'écrivent de manière tensorielle :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p) , \quad (1.7)$$

où le symbole $:$ représente un produit tensoriel contracté 2 fois. En termes de composantes, on écrit :

$$P_i^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_q) E_k(\omega_p) . \quad (1.8)$$

Si un milieu est exposé à un champ électrique $\mathbf{E}(t)$ constitué d'une somme de deux ondes planes monochromatiques de fréquences ω_1 et ω_2 , défini comme suit :

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}(-\omega_1) e^{i\omega_1 t} + \mathbf{E}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}(-\omega_2) e^{i\omega_2 t} , \quad (1.9)$$

la somme de la polarisation quadratique temporelle de l'équation 1.6 s'effectue alors sur 4 fréquences (ω_1 , $-\omega_1$, ω_2 et $-\omega_2$) pour chacun des indices p et q. On a donc 16 termes :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) = & \mathbf{P}_{(\omega_1+\omega_1)}^{(2)} e^{-i(\omega_1+\omega_1)t} + \mathbf{P}_{(\omega_2+\omega_1)}^{(2)} e^{-i(\omega_2+\omega_1)t} + \mathbf{P}_{(-\omega_1+\omega_1)}^{(2)} e^{-i(-\omega_1+\omega_1)t} + \mathbf{P}_{(-\omega_2+\omega_1)}^{(2)} e^{-i(-\omega_2+\omega_1)t} \\ & + \mathbf{P}_{(\omega_1-\omega_1)}^{(2)} e^{-i(\omega_1-\omega_1)t} + \mathbf{P}_{(\omega_2-\omega_1)}^{(2)} e^{-i(\omega_2-\omega_1)t} + \mathbf{P}_{(-\omega_1-\omega_1)}^{(2)} e^{-i(-\omega_1-\omega_1)t} + \mathbf{P}_{(-\omega_2-\omega_1)}^{(2)} e^{-i(-\omega_2-\omega_1)t} \\ & + \mathbf{P}_{(\omega_1+\omega_2)}^{(2)} e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + \mathbf{P}_{(\omega_2+\omega_2)}^{(2)} e^{-i(\omega_2+\omega_2)t} + \mathbf{P}_{(-\omega_1+\omega_2)}^{(2)} e^{-i(-\omega_1+\omega_2)t} + \mathbf{P}_{(-\omega_2+\omega_2)}^{(2)} e^{-i(-\omega_2+\omega_2)t} \\ & + \mathbf{P}_{(\omega_1-\omega_2)}^{(2)} e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + \mathbf{P}_{(\omega_2-\omega_2)}^{(2)} e^{-i(\omega_2-\omega_2)t} + \mathbf{P}_{(-\omega_1-\omega_2)}^{(2)} e^{-i(-\omega_1-\omega_2)t} + \mathbf{P}_{(-\omega_2-\omega_2)}^{(2)} e^{-i(-\omega_2-\omega_2)t} . \end{aligned} \quad (1.10)$$

Cette polarisation quadratique temporelle peut se développer sous une forme plus compacte.

Premièrement, grâce aux deux relations de conjugaisons suivantes [37] :

$$\chi^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p)^* = \chi^{(2)}(-\omega_p - \omega_q, -\omega_q, -\omega_p) , \quad (1.11)$$

$$\mathbf{E}(\omega_p)^* = \mathbf{E}(-\omega_p) , \quad (1.12)$$

on a :

$$\epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p)^* : \mathbf{E}(\omega_q)^* \mathbf{E}(\omega_p)^* = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_p - \omega_q, -\omega_q, -\omega_p) : \mathbf{E}(-\omega_q) \mathbf{E}(-\omega_p) . \quad (1.13)$$

D'où :

$$[\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}]^* = \mathbf{P}^{(2)}(-\omega_p - \omega_q) e^{-i(-\omega_p - \omega_q)t} . \quad (1.14)$$

En examinant l'équation 1.10, on remarque que la moitié des termes correspond au conjugué complexe des autres.

Deuxièmement, grâce à la propriété de symétrie de permutation intrinsèque des couples d'indices (j, q) et (k, p) de la susceptibilité quadratique [37] :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_q + \omega_p, \omega_p, \omega_q) , \quad (1.15)$$

le produit tensoriel de la susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ avec les champs $\mathbf{E}(\omega_q)$ et $\mathbf{E}(\omega_p)$ de l'équation 1.7, peut se réécrire comme suit (détail du calcul en Annexe A.1) :

$$\epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_q + \omega_p, \omega_p, \omega_q) : \mathbf{E}(\omega_p) \mathbf{E}(\omega_q) . \quad (1.16)$$

D'où :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} = \mathbf{P}^{(2)}(\omega_q + \omega_p) e^{-i(\omega_q + \omega_p)t} . \quad (1.17)$$

Il en résulte que certains termes de l'équation 1.10 sont identiques. En tenant compte des arguments des équations 1.14 et 1.17, on peut donc réécrire la polarisation quadratique temporelle de l'équation 1.10 sous cette forme plus compacte :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) = & 2 \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c. \text{ (SFG)} \\ & + \mathbf{P}^{(2)}(2\omega_1) e^{-i(2\omega_1)t} + c.c. \text{ (SHG)} \\ & + \mathbf{P}^{(2)}(2\omega_2) e^{-i(2\omega_2)t} + c.c. \text{ (SHG)} \\ & + 2 \mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1) e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} + c.c. \text{ (DFG)} \\ & + \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1) + c.c. \text{ (OR)} \\ & + \mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_2) + c.c. \text{ (OR)} . \end{aligned} \quad (1.18)$$

L'équation 1.18 fait apparaître différentes polarisations quadratiques fréquentielles $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p)$ qui sont la source de signaux optiques à différentes fréquences ω_p . Les processus identifiés entre parenthèses dans cette équation sont ceux de génération de somme de fréquences (SFG ou "Sum Frequency Generation"), de génération de second harmonique (SHG ou "Second Harmonic Generation"), de génération de différence de fréquences (DFG ou "Difference Frequency Generation") ainsi que de rectification optique (OR ou "Optical Rectification"). Le tableau 1.1 et la

figure 1.2 récapitulent les différents processus induits par deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ dans un milieu non centrosymétrique. On peut également identifier dans l'équation 1.18 les polarisations quadratiques temporelles $\mathbf{P}_{processus}^{(2)}(t)$ suivantes (résumées dans le tableau 1.2) :

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \mathbf{P}_{SFG}^{(2)}(t) + \mathbf{P}_{SHG,\omega_1}^{(2)}(t) + \mathbf{P}_{SHG,\omega_2}^{(2)}(t) + \mathbf{P}_{DFG}^{(2)}(t) + \mathbf{P}_{OR,\omega_1}^{(2)}(t) + \mathbf{P}_{OR,\omega_2}^{(2)}(t), \quad (1.19)$$

Processus	Polarisations quadratiques fréquentielles
SFG	$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2, \omega_1) : \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_1)$
SHG	$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_1, \omega_1, \omega_1) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_1)$
SHG	$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_2 + \omega_2, \omega_2, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_2)$
DFG	$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_2 - \omega_1, -\omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1)^* \mathbf{E}(\omega_2)$
OR	$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_1, -\omega_1, \omega_1) : \mathbf{E}(\omega_1)^* \mathbf{E}(\omega_1)$
OR	$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_2 - \omega_2, -\omega_2, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_2)^* \mathbf{E}(\omega_2)$

TABLE 1.1 – Polarisations quadratiques fréquentielles induites par deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ dans un milieu non centrosymétrique.

Processus	Polarisations quadratiques temporelles
SFG	$\mathbf{P}_{SFG}^{(2)}(t) = 2 \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c.$
SHG	$\mathbf{P}_{SHG,\omega_1}^{(2)}(t) = \mathbf{P}^{(2)}(2\omega_1) e^{-i(2\omega_1)t} + c.c.$
SHG	$\mathbf{P}_{SHG,\omega_2}^{(2)}(t) = \mathbf{P}^{(2)}(2\omega_2) e^{-i(2\omega_2)t} + c.c.$
DFG	$\mathbf{P}_{DFG}^{(2)}(t) = 2 \mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1) e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} + c.c.$
OR	$\mathbf{P}_{OR,\omega_1}^{(2)}(t) = \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1) + c.c.$
OR	$\mathbf{P}_{OR,\omega_2}^{(2)}(t) = \mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_2) + c.c.$

TABLE 1.2 – Polarisations quadratiques temporelles induites par deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ dans un milieu non centrosymétrique.

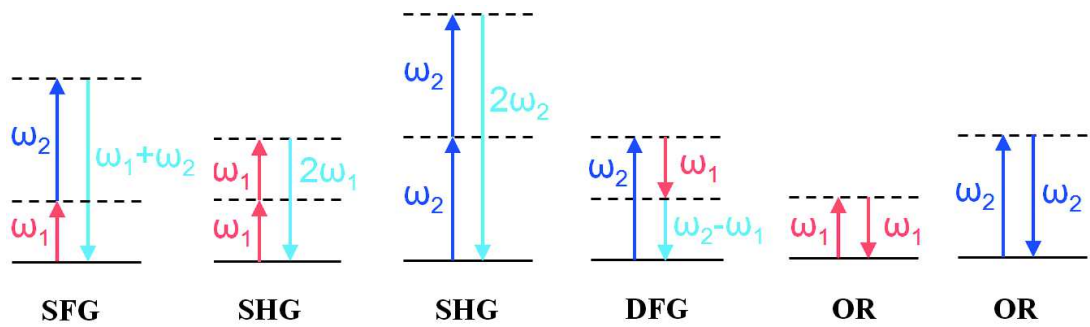


FIGURE 1.2 – Diagrammes des niveaux d'énergie décrivant les processus quadratiques induits par deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ dans un milieu non centrosymétrique.

1.4 Polarisation quadratique dans un milieu isotrope chiral

Examinons maintenant la polarisation quadratique dans un milieu isotrope chiral qui est un cas particulier de milieu non centrosymétrique.

1.4.1 Milieu isotrope chiral

Pour qu'un milieu soit isotrope et chiral, il faut tout d'abord que les entités qui le constituent soient réparties de manière uniforme et orientées de manière isotrope : toutes les propriétés physiques sont inchangées quelle que soit la direction d'observation. Ensuite, il faut que ces entités soient chirales : cela signifie qu'elles ne sont pas superposables à leur image dans un miroir (elles sont dépourvues de plan de symétrie, de centre de symétrie et d'axe de rotation-réflexion). La figure 1.3 illustre les deux types de chiralité moléculaire les plus rencontrés au travers de deux exemples de molécules chirales. La molécule de 1-bromo-1-chloroéthane présente une chiralité centrale autour d'un atome de carbone : l'énantiomère S est représenté en figure 1.3(a) et l'énantiomère R en figure 1.3(b). La molécule d'hexahélicène présente une chiralité axiale [70] : l'énantiomère tournant dans le sens gauche est noté M (figure 1.3(c)) et celui tournant dans le sens droit est noté P (figure 1.3(d)). La figure 1.4 illustre le cas de deux milieux isotropes

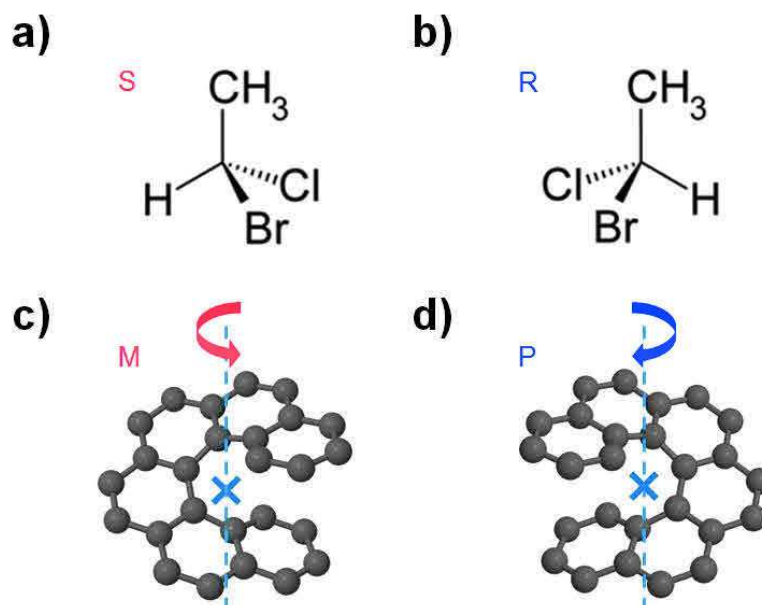


FIGURE 1.3 – Chiralité centrale : (a) énantiomère S et (b) énantiomère R de la molécule de 1-bromo-1-chloroéthane. Chiralité axiale : (c) énantiomère M et (d) énantiomère P de la molécule d'hexahélicène.

chiraux constitués uniquement d'énantiomères M ou P de la molécule d'hexahélicène.

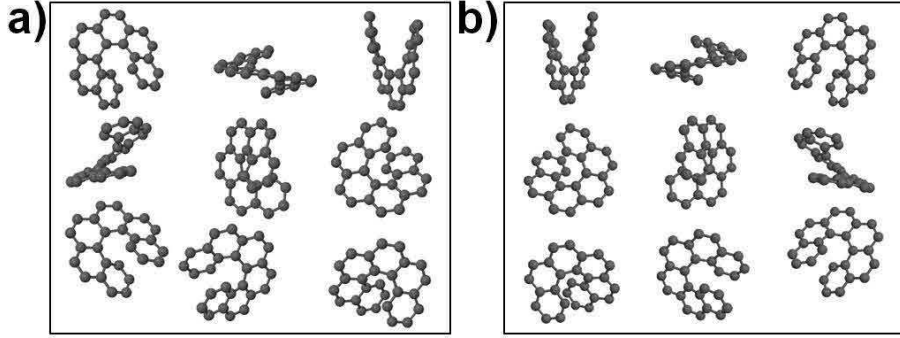


FIGURE 1.4 – Milieux isotropes chiraux constitués uniquement (a) d'énantiomères M ou (b) d'énantiomères P de la molécule d'hexahélicène.

1.4.2 Polarisation quadratique

1.4.2.1 Polarisation quadratique fréquentielle

Les composantes de la polarisation quadratique fréquentielle $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q)$ sont données par l'équation 1.8 :

$$P_i^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_q) E_k(\omega_p) . \quad (1.20)$$

Elles s'écrivent de manière détaillée :

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \left[\chi_{xxx}^{(2)} E_x(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{xxy}^{(2)} E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{xxz}^{(2)} E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) \right. \\ &\quad + \chi_{xyx}^{(2)} E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{xyy}^{(2)} E_y(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{xyz}^{(2)} E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ &\quad \left. + \chi_{xzx}^{(2)} E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{xzy}^{(2)} E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{xzz}^{(2)} E_z(\omega_q) E_z(\omega_p) \right] \\ P_y^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \left[\chi_{yxx}^{(2)} E_x(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{yxy}^{(2)} E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{yxz}^{(2)} E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) \right. \\ &\quad + \chi_{yyx}^{(2)} E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{yyy}^{(2)} E_y(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{yyz}^{(2)} E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ &\quad \left. + \chi_{yzx}^{(2)} E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{yzy}^{(2)} E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{yzz}^{(2)} E_z(\omega_q) E_z(\omega_p) \right] \\ P_z^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \left[\chi_{zxx}^{(2)} E_x(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{zxy}^{(2)} E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{zxz}^{(2)} E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) \right. \\ &\quad + \chi_{zyx}^{(2)} E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{zyy}^{(2)} E_y(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{zyz}^{(2)} E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ &\quad \left. + \chi_{zxx}^{(2)} E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{zzx}^{(2)} E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{zzz}^{(2)} E_z(\omega_q) E_z(\omega_p) \right] . \end{aligned} \quad (1.21)$$

La susceptibilité quadratique d'un milieu isotrope doit être indépendante du référentiel choisi. Mathématiquement cela revient à exiger que le tenseur $\chi^{(2)}$ soit "isotrope", c'est-à-dire que ses éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ doivent être invariants pour toute rotation des axes de référence. On peut alors démontrer que les seuls éléments non nuls $\chi_{ijk}^{(2)}$ doivent être égaux à $\pm\chi_{isotrope}^{(2)}$, un scalaire, selon Jeffreys [71] :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{isotrope}^{(2)} \epsilon_{ijk} , \quad (1.22)$$

où ϵ_{ijk} dénote le symbole de Levi-Civita :

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{si } (i, j, k) \text{ vaut } (x, y, z), \text{ ou } (y, z, x), \text{ ou } (z, x, y) \\ -1 & \text{si } (i, j, k) \text{ vaut } (z, y, x), \text{ ou } (x, z, y), \text{ ou } (y, x, z) \\ 0 & \text{pour toutes les autres valeurs de } (i, j, k) . \end{cases} \quad (1.23)$$

Pour les milieux isotropes chiraux, on déduit à l'aide de l'équation 1.22 que seuls les éléments suivants sont non nuls et de même norme [41, 43] :

$$\chi_{xyz}^{(2)} = -\chi_{xzy}^{(2)} = \chi_{yxz}^{(2)} = -\chi_{yzx}^{(2)} = \chi_{zxy}^{(2)} = -\chi_{zyx}^{(2)} = \chi_{chiral}^{(2)} . \quad (1.24)$$

Avec ces éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ non nuls, l'expression de la polarisation de l'équation 1.21 se simplifie alors :

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \left[\chi_{xyz}^{(2)} E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) + \chi_{xzy}^{(2)} E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) \right] \\ P_y^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \left[\chi_{yxz}^{(2)} E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) + \chi_{yzx}^{(2)} E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) \right] \\ P_z^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \left[\chi_{zxy}^{(2)} E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{zyx}^{(2)} E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) \right] . \end{aligned} \quad (1.25)$$

En utilisant le terme $\chi_{chiral}^{(2)}$ de l'équation 1.24 pour réécrire l'équation 1.25, on obtient :

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)} [E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) - E_z(\omega_q) E_y(\omega_p)] \\ P_y^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)} [E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) - E_x(\omega_q) E_z(\omega_p)] \\ P_z^{(2)}(\omega_p + \omega_q) &= \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)} [E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) - E_y(\omega_q) E_x(\omega_p)] . \end{aligned} \quad (1.26)$$

On constate que ces expressions font apparaître le produit vectoriel entre le champ $\mathbf{E}(\omega_q)$ et le champ $\mathbf{E}(\omega_p)$. Dans un milieu isotrope chiral, la polarisation quadratique fréquentielle s'écrit

donc finalement :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) [\mathbf{E}(\omega_q) \times \mathbf{E}(\omega_p)] . \quad (1.27)$$

Du fait du produit vectoriel entre le champ $\mathbf{E}(\omega_q)$ et le champ $\mathbf{E}(\omega_p)$, cette polarisation quadratique fréquentielle $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q)$ sera donc perpendiculaire au plan défini par les polarisations des deux ondes incidentes $\mathbf{E}(\omega_q)$ et $\mathbf{E}(\omega_p)$. Pour que le signal quadratique qui lui est associé soit non nul, il est nécessaire que les polarisations de ces deux ondes soient non colinéaires.

1.4.2.2 Polarisation quadratique SFG

Avec $\omega_p = \omega_1$ et $\omega_q = \omega_2$, la polarisation quadratique fréquentielle SFG s'écrit :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2, \omega_1) [\mathbf{E}(\omega_2) \times \mathbf{E}(\omega_1)] . \quad (1.28)$$

Dans un milieu isotrope chirale, la polarisation quadratique fréquentielle SFG sera dépendante du produit vectoriel entre le champ $\mathbf{E}(\omega_2)$ et le champ $\mathbf{E}(\omega_1)$. A partir de l'équation 1.18, la polarisation quadratique temporelle SFG s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{SFG}^{(2)}(t) &= 2 \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c.c. \\ &= 2 \epsilon_0 \left(\chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2, \omega_1) [\mathbf{E}(\omega_2) \times \mathbf{E}(\omega_1)] e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \right. \\ &\quad \left. + \chi_{chiral}^{(2)*}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2, \omega_1) [\mathbf{E}(\omega_2) \times \mathbf{E}(\omega_1)]^* e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} \right) . \end{aligned} \quad (1.29)$$

1.4.2.3 Polarisation quadratique SHG

Avec $\omega_p = \omega_1$ et $\omega_q = \omega_1$, la polarisation quadratique fréquentielle SHG s'écrit :

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega_1) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 + \omega_1, \omega_1, \omega_1) [\mathbf{E}(\omega_1) \times \mathbf{E}(\omega_1)] . \quad (1.30)$$

Il faut tenir compte de notre convention d'écriture du champ $\mathbf{E}(\omega_1)$ pour une lecture correcte du produit vectoriel $\mathbf{E}(\omega_1) \times \mathbf{E}(\omega_1)$ de cette équation 1.30. En effet, il s'agit d'un produit vectoriel entre deux champs distincts mais de même fréquence ($\mathbf{E}_1(\omega_1) \times \mathbf{E}_2(\omega_1)$) qui ne sont pas forcément colinéaires : le produit vectoriel n'est donc pas nul ! Cependant, nous verrons par la suite (équation 1.86) que le terme $\chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 + \omega_1, \omega_1, \omega_1)$ est nul dans un milieu isotrope chirale.

D'où :

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega_1) = \mathbf{0} . \quad (1.31)$$

La polarisation quadratique fréquentielle $\mathbf{P}^{(2)}(2\omega_1)$ est nulle dans un milieu isotrope chirale. Le processus SHG n'est donc pas permis dans ce type de milieu. C'est une différence notable par rapport au cas général d'un milieu non centrosymétrique.

1.4.2.4 Polarisation quadratique DFG

Avec $\omega_p = \omega_2$ et $\omega_q = -\omega_1$, la polarisation quadratique fréquentielle DFG s'écrit :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1, -\omega_1, \omega_2) [\mathbf{E}(\omega_1)^* \times \mathbf{E}(\omega_2)] . \quad (1.32)$$

Dans un milieu isotrope chirale, la polarisation quadratique fréquentielle DFG sera dépendante du produit vectoriel entre le conjugué du champ $\mathbf{E}(\omega_1)$ et le champ $\mathbf{E}(\omega_2)$. A partir de l'équation 1.18, la polarisation quadratique temporelle DFG s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{DFG}^{(2)}(t) &= 2 \mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1) e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} + c.c. \\ &= 2 \epsilon_0 \left(\chi_{chiral}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1, -\omega_1, \omega_2) [\mathbf{E}(\omega_1)^* \times \mathbf{E}(\omega_2)] e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} \right. \\ &\quad \left. + \chi_{chiral}^{(2)*}(\omega_2 - \omega_1, -\omega_1, \omega_2) [\mathbf{E}(\omega_1) \times \mathbf{E}(\omega_2)^*] e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \right) . \end{aligned} \quad (1.33)$$

1.4.2.5 Polarisation quadratique OR

Avec $\omega_p = \omega_1$ et $\omega_q = -\omega_1$, la polarisation quadratique fréquentielle OR s'écrit :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1, -\omega_1, \omega_1) [\mathbf{E}(\omega_1)^* \times \mathbf{E}(\omega_1)] . \quad (1.34)$$

Dans un milieu isotrope chirale, la polarisation quadratique fréquentielle OR sera dépendante du produit vectoriel entre le conjugué du champ $\mathbf{E}(\omega_1)$ et le champ $\mathbf{E}(\omega_1)$. A partir de l'équation 1.18, la polarisation quadratique temporelle OR, pour le champ $\mathbf{E}(\omega_1)$, s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{OR, \omega_1}^{(2)}(t) &= \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1) + c.c. \\ &= \epsilon_0 \left(\chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1, -\omega_1, \omega_1) [\mathbf{E}(\omega_1)^* \times \mathbf{E}(\omega_1)] \right. \\ &\quad \left. + \chi_{chiral}^{(2)*}(\omega_1 - \omega_1, -\omega_1, \omega_1) [\mathbf{E}(\omega_1) \times \mathbf{E}(\omega_1)^*] \right) . \end{aligned} \quad (1.35)$$

1.4.3 Processus quadratiques permis dans un milieu isotrope chiral

Les processus quadratiques permis dans un milieu isotrope chiral sont ceux de génération de somme de fréquences et de génération de différence de fréquences, ainsi que ceux de rectification optique. Contrairement au cas général d'un milieu non centrosymétrique, le processus de génération de second harmonique n'est pas permis dans un milieu isotrope chiral. Seules les polarisations SFG et DFG vont être la source de deux nouvelles ondes oscillant à la fréquence $\omega_1 + \omega_2$ et $\omega_2 - \omega_1$ respectivement. Le tableau 1.3 et la figure 1.5 récapitulent les différents processus quadratiques induits par deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ dans un milieu isotrope chiral.

Processus	Polarisations quadratiques fréquentielles
SFG	$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2, \omega_1)[\mathbf{E}(\omega_2) \times \mathbf{E}(\omega_1)]$
DFG	$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_2 - \omega_1, -\omega_1, \omega_2)[\mathbf{E}(\omega_1)^* \times \mathbf{E}(\omega_2)]$
OR	$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 - \omega_1, -\omega_1, \omega_1)[\mathbf{E}(\omega_1)^* \times \mathbf{E}(\omega_1)]$
OR	$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_2 - \omega_2) = \epsilon_0 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_2 - \omega_2, -\omega_2, \omega_2)[\mathbf{E}(\omega_2)^* \times \mathbf{E}(\omega_2)]$

TABLE 1.3 – Polarisations quadratiques fréquentielles induites par deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ dans un milieu isotrope chiral.

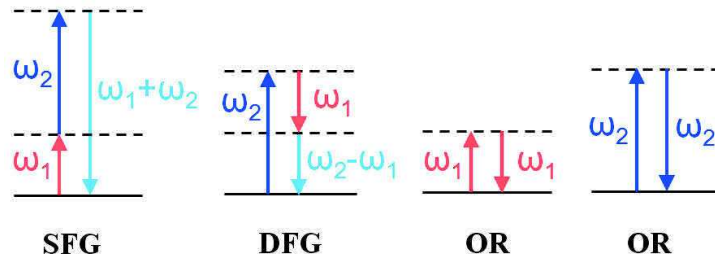


FIGURE 1.5 – Diagrammes des niveaux d'énergie décrivant les processus quadratiques induits par deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ dans un milieu isotrope chiral.

1.5 Matrice densité d'une molécule dans un champ électromagnétique

Afin d'établir l'expression microscopique de la susceptibilité quadratique, nous allons tout d'abord calculer la matrice densité d'une molécule en interaction avec un champ électromagnétique. Pour cela, nous utiliserons le formalisme de l'opérateur densité dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps.

1.5.1 Équation d'évolution de l'opérateur densité

L'opérateur densité $\hat{\rho}$, permettant de décrire l'état d'un système qui peut être un mélange statistique de plusieurs états purs quantiques possibles $|\psi_k\rangle$, est défini comme suit :

$$\hat{\rho} = \sum_k P_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| , \quad (1.36)$$

avec P_k la probabilité que le système soit dans l'état $|\psi_k\rangle$. L'équation d'évolution des éléments ρ_{nm} de la matrice de l'opérateur densité $\hat{\rho}$ s'écrit :

$$\frac{d\rho_{nm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} - \Gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{(eq)}) , \quad (1.37)$$

où $\Gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{(eq)})$ est un terme d'amortissement indiquant que l'élément ρ_{nm} relaxe vers sa valeur d'équilibre $\rho_{nm}^{(eq)}$ avec un taux de relaxation Γ_{nm} . Lorsqu'une molécule est en interaction avec un champ électromagnétique, son hamiltonien se décompose en deux termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) , \quad (1.38)$$

où $\hat{H}_0$ est l'hamiltonien de la molécule libre et $\hat{V}(t)$ est l'hamiltonien d'interaction avec le champ électromagnétique. L'équation d'évolution de l'opérateur densité de cette molécule devient alors :

$$\frac{d\rho_{nm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{nm} - \frac{i}{\hbar} [\hat{V}, \hat{\rho}]_{nm} - \Gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{(eq)}) , \quad (1.39)$$

avec les éléments de la matrice du commutateur des opérateurs $\hat{H}_0$ et $\hat{\rho}$ donnés par :

$$[\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{nm} = (\hat{H}_0 \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_0)_{nm} = \sum_l (H_{0,nl} \rho_{lm} - \rho_{nl} H_{0,lm}) . \quad (1.40)$$

Comme les éléments de la matrice de l'opérateur $\hat{H}_0$ sont diagonaux, c'est-à-dire $H_{0,nm} = E_n \delta_{nm}$, les éléments de la matrice du commutateur deviennent :

$$[\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{nm} = (E_n - E_m) \rho_{nm} = \hbar \omega_{nm} \rho_{nm} , \quad (1.41)$$

avec ω_{nm} la fréquence de transition entre les niveaux d'énergie E_n et E_m . L'équation d'évolution des éléments de la matrice de l'opérateur densité, pour une molécule en interaction avec un champ électromagnétique, s'écrit alors :

$$\frac{d\rho_{nm}}{dt} = -i\omega_{nm}\rho_{nm} - \frac{i}{\hbar} [\hat{V}, \hat{\rho}]_{nm} - \Gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{(eq)}) . \quad (1.42)$$

Nous allons utiliser un traitement perturbatif dépendant du temps pour résoudre l'équation d'évolution de l'opérateur densité de l'équation 1.42. Pour cela, nous allons remplacer dans cette équation l'hamiltonien d'interaction $\hat{V}(t)$ par $\lambda \hat{V}(t)$, où nous assumons ici que la perturbation $\lambda \hat{V}(t)$ est suffisamment faible devant l'hamiltonien $\hat{H}_0$. Nous recherchons donc maintenant une solution sous la forme d'une série en puissance de λ :

$$\rho_{nm} = \rho_{nm}^{(0)} + \lambda \rho_{nm}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{nm}^{(2)} + \dots . \quad (1.43)$$

L'équation 1.42 devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{nm}^{(0)}}{dt} + \lambda \frac{d\rho_{nm}^{(1)}}{dt} + \lambda^2 \frac{d\rho_{nm}^{(2)}}{dt} + \dots = & -i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(0)} - i\lambda\omega_{nm}\rho_{nm}^{(1)} - i\lambda^2\omega_{nm}\rho_{nm}^{(2)} - \dots \\ & - \frac{i}{\hbar} \lambda [\hat{V}, \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} - \frac{i}{\hbar} \lambda^2 [\hat{V}, \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} - \frac{i}{\hbar} \lambda^3 [\hat{V}, \hat{\rho}^{(2)}]_{nm} - \dots \\ & - \Gamma_{nm}(\rho_{nm}^{(0)} - \rho_{nm}^{(eq)}) - \lambda \Gamma_{nm} \rho_{nm}^{(1)} - \lambda^2 \Gamma_{nm} \rho_{nm}^{(2)} - \dots . \end{aligned} \quad (1.44)$$

Par identification des termes en λ^n situés du côté gauche et du côté droit de l'équation précédente, on obtient ce jeu d'équations à l'ordre 0, 1 et 2 :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{nm}^{(0)}}{dt} &= -i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(0)} - \Gamma_{nm}(\rho_{nm}^{(0)} - \rho_{nm}^{(eq)}) \\ \frac{d\rho_{nm}^{(1)}}{dt} &= -(i\omega_{nm} + \Gamma_{nm})\rho_{nm}^{(1)} - \frac{i}{\hbar} [\hat{V}, \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} \\ \frac{d\rho_{nm}^{(2)}}{dt} &= -(i\omega_{nm} + \Gamma_{nm})\rho_{nm}^{(2)} - \frac{i}{\hbar} [\hat{V}, \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} . \end{aligned} \quad (1.45)$$

A l'ordre 0 : $\rho_{nm}^{(0)}$ vaut $\rho_{nm}^{(eq)}$, c'est-à-dire sa valeur d'équilibre en l'absence de champ. Ensuite, après intégration des deux autres équations du jeu d'équations 1.45, les éléments de la matrice de l'opérateur densité, pour une molécule en interaction avec un champ électromagnétique, s'écrivent au premier ordre :

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = -e^{-(i\omega_{nm} + \Gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \Gamma_{nm})t'} dt' , \quad (1.46)$$

et au deuxième ordre :

$$\rho_{nm}^{(2)}(t) = -e^{-(i\omega_{nm} + \Gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \Gamma_{nm})t'} dt' . \quad (1.47)$$

1.5.2 Opérateur densité au 1^{er} ordre

Déterminons maintenant les éléments $\rho_{nm}^{(1)}$ de la matrice de l'opérateur densité au 1^{er} ordre de la théorie des perturbations. Les éléments de la matrice du commutateur des opérateurs $\hat{V}(t')$ et $\hat{\rho}^{(0)}$ de l'équation 1.46 sont donnés par :

$$[\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} = \sum_l (V(t')_{nl} \rho_{lm}^{(0)} - \rho_{nl}^{(0)} V(t')_{lm}) . \quad (1.48)$$

En introduisant dans cette équation l'hamiltonien d'interaction $V(t')_{nm}$ qui a pour expression :

$$V(t')_{nm} = -\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(t') , \quad (1.49)$$

on obtient :

$$[\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} = -\sum_l (\boldsymbol{\mu}_{nl} \rho_{lm}^{(0)} - \rho_{nl}^{(0)} \boldsymbol{\mu}_{lm}) \cdot \mathbf{E}(t') . \quad (1.50)$$

Si on suppose que $\hat{\rho}^{(0)}$ correspond à un mélange purement statistique d'états stationnaires, alors $\rho_{nm}^{(0)} = 0$ si $n \neq m$. Les éléments de la matrice du commutateur de l'équation 1.50 se simplifient :

$$[\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} = -(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(t') . \quad (1.51)$$

En introduisant le champ électrique $\mathbf{E}(t')$ constitué d'une somme discrète de composantes fréquentielles :

$$\mathbf{E}(t') = \sum_p \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t'} , \quad (1.52)$$

où la somme est effectuée sur les fréquences ω_p positives et négatives, les éléments du commutateur s'écrivent :

$$[\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} = -(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \cdot \sum_p \boldsymbol{\mu}_{nm} \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t'} . \quad (1.53)$$

En insérant ces éléments dans l'équation 1.46, les éléments de la matrice de l'opérateur densité, pour une molécule en interaction avec un champ électromagnétique, deviennent après intégration :

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = \frac{\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}}{\hbar} \sum_p \frac{\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t}}{\omega_{nm} - \omega_p - i\Gamma_{nm}} . \quad (1.54)$$

1.5.3 Opérateur densité au 2^{ème} ordre

Après avoir déterminé les éléments $\rho_{nm}^{(1)}$ de la matrice de l'opérateur densité au 1^{er} ordre de la théorie des perturbations, nous pouvons maintenant déterminer les éléments $\rho_{nm}^{(2)}$ au 2^{ème} ordre. Les éléments de la matrice du commutateur des opérateurs $\hat{V}(t')$ et $\hat{\rho}^{(1)}$ de l'équation 1.47 sont donnés par :

$$[\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} = \sum_l (V(t')_{nl} \rho_{lm}^{(1)} - \rho_{nl}^{(1)} V(t')_{lm}) . \quad (1.55)$$

De même qu'au 1^{er} ordre, en introduisant dans cette équation l'hamiltonien d'interaction on peut écrire :

$$[\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} = - \sum_l (\boldsymbol{\mu}_{nl} \rho_{lm}^{(1)} - \rho_{nl}^{(1)} \boldsymbol{\mu}_{lm}) \cdot \mathbf{E}(t') . \quad (1.56)$$

En introduisant le champ électrique $\mathbf{E}(t')$ constitué d'une somme discrète de composantes fréquentielles :

$$\mathbf{E}(t') = \sum_q \mathbf{E}(\omega_q) e^{-i\omega_q t'} , \quad (1.57)$$

où la somme est effectuée sur les fréquences ω_q positives et négatives, et en y remplaçant les éléments $\rho_{lm}^{(1)}$ et $\rho_{nl}^{(1)}$ par leurs expressions déterminées à partir de l'équation 1.54, on obtient :

$$\begin{aligned} [\hat{V}(t'), \hat{\rho}^{(1)}]_{nm} = & - \sum_l \frac{\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}}{\hbar} \sum_{pq} \frac{(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)) (\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t'}}{\omega_{lm} - \omega_p - i\Gamma_{lm}} \\ & + \sum_l \frac{\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}}{\hbar} \sum_{pq} \frac{(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)) (\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t'}}{\omega_{nl} - \omega_p - i\Gamma_{nl}} . \end{aligned} \quad (1.58)$$

En insérant ces éléments du commutateur dans l'équation 1.47, les éléments de la matrice de l'opérateur densité, pour une molécule en interaction avec un champ électromagnétique, deviennent après intégration :

$$\rho_{nm}^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_l \sum_{pq} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \frac{(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_q))(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p))}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_p))(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q))}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right]. \quad (1.59)$$

1.6 Susceptibilité quadratique d'un gaz dilué de molécules identiquement orientées

Nous allons établir l'expression microscopique de la susceptibilité quadratique pour un gaz de molécules identiquement orientées. Afin de simplifier la démonstration théorique, nous ferons l'hypothèse que le milieu étudié est un gaz dilué de molécules identiques (assemblée de molécules indépendantes).

1.6.1 Détermination de la susceptibilité

Nous allons calculer la polarisation quadratique induite par un champ électromagnétique dans un gaz dilué de molécules identiques et nous en déduirons alors la susceptibilité quadratique. Sous l'hypothèse que toutes les molécules de ce gaz sont orientées de la même façon, la polarisation quadratique temporelle est définie par :

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = N \langle \boldsymbol{\mu}^{(2)}(t) \rangle, \quad (1.60)$$

où N est la densité moléculaire et $\langle \boldsymbol{\mu}^{(2)}(t) \rangle$ est le moment dipolaire quadratique induit par le champ électromagnétique sur une molécule. Le symbole $\langle \rangle$ représente la valeur moyenne de l'observable au sens de la mécanique quantique. Au deuxième ordre de la théorie des perturbations, $\langle \boldsymbol{\mu}^{(2)}(t) \rangle$ est défini comme la trace du produit entre la matrice de l'opérateur densité $\hat{\rho}^{(2)}$ et la matrice de l'opérateur moment dipolaire $\hat{\mu}$:

$$\langle \boldsymbol{\mu}^{(2)}(t) \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}^{(2)} \hat{\mu}), \quad (1.61)$$

d'où :

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = N \text{tr}(\hat{\rho}^{(2)} \hat{\mu}) = N \sum_{nm} \rho_{nm}^{(2)} \boldsymbol{\mu}_{mn}. \quad (1.62)$$

En remplaçant $\rho_{nm}^{(2)}$ par son expression déterminée avec l'équation 1.59, $\mathbf{P}^{(2)}(t)$ devient :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) = \frac{N}{\hbar^2} \sum_{lmn} \sum_{pq} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} & \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \frac{(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_q))(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p))}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ & \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_p))(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q))}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right] \boldsymbol{\mu}_{mn}. \end{aligned} \quad (1.63)$$

En réécrivant les produits tensoriels (détail du calcul en Annexe A.2), on obtient :

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \frac{N}{\hbar^2} \sum_{lmn} \sum_{pq} e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \frac{\boldsymbol{\mu}_{mn} \boldsymbol{\mu}_{nl} \boldsymbol{\mu}_{lm} : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\boldsymbol{\mu}_{mn} \boldsymbol{\mu}_{lm} \boldsymbol{\mu}_{nl} : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right]. \quad (1.64)$$

Selon les équations 1.6 et 1.7, la polarisation quadratique temporelle est définie comme suit :

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \sum_{pq} \chi^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}, \quad (1.65)$$

où la somme est effectuée sur les fréquences positives et négatives. D'où, avec les équations 1.64 et 1.65, on déduit une solution possible de la susceptibilité quadratique sous forme tensorielle :

$$\chi_{N^o 1}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \frac{\boldsymbol{\mu}_{mn} \boldsymbol{\mu}_{nl} \boldsymbol{\mu}_{lm}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\boldsymbol{\mu}_{mn} \boldsymbol{\mu}_{lm} \boldsymbol{\mu}_{nl}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right], \quad (1.66)$$

et sous forme d'éléments :

$$\chi_{N^o 1,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right]. \quad (1.67)$$

Ce n'est toutefois pas la seule solution. En effet si l'on permute les champs $\mathbf{E}(\omega_q)$ et $\mathbf{E}(\omega_p)$ dans le développement des équations précédentes, on trouve une nouvelle expression de la susceptibilité quadratique :

$$\chi_{N^o 2,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right]. \quad (1.68)$$

Les expressions des équations 1.67 et 1.68 sont équivalentes si on les utilise dans l'équation 1.65 (détail du calcul en Annexe A.3). Néanmoins, ces deux solutions ne satisfont pas à la propriété de symétrie de permutation intrinsèque des couples d'indices (j, q) et (k, p) que doit posséder la susceptibilité quadratique (équation 1.15). En effet, elles donnent ceci :

$$\chi_{N^o 1,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) \neq \chi_{N^o 1,ikj}^{(2)}(\omega_q + \omega_p, \omega_p, \omega_q) , \quad (1.69)$$

$$\chi_{N^o 2,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) \neq \chi_{N^o 2,ikj}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) . \quad (1.70)$$

Comme on ne contrôle pas quel champ incident interagit avec quel moment dipolaire, le processus physique correspond à la superposition des deux cas. Ainsi, on moyenne les deux expressions des équations 1.67 et 1.68 :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{1}{2} \left(\chi_{N^o 1,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) + \chi_{N^o 2,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) \right) . \quad (1.71)$$

D'où l'expression de la susceptibilité quadratique suivante :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{2\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \left(\frac{\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\mu_{mn}^i \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right) \right. \\ \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \left(\frac{\mu_{mn}^i \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right) \right] . \end{aligned} \quad (1.72)$$

Ensuite, pour avoir un terme de différence de population unique, les indices l, m, n sont remplacés par m, n, l seulement pour les termes de la somme contenant $(\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)})$:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{2\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} (\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \\ \left[\frac{\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} + \frac{\mu_{mn}^i \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ \left. - \frac{\mu_{nl}^i \mu_{mn}^j \mu_{lm}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\mu_{nl}^i \mu_{lm}^j \mu_{mn}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right] . \end{aligned} \quad (1.73)$$

De même, pour avoir un terme de population $\rho_{ll}^{(0)}$ unique, les indices m et l sont permutés seulement pour les termes de la somme contenant $\rho_{mm}^{(0)}$:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{2\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \\ &\left[\frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^j \mu_{ml}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \frac{\mu_{ln}^i \mu_{nm}^k \mu_{ml}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_q - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right. \\ &+ \frac{\mu_{lm}^k \mu_{mn}^j \mu_{nl}^i}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} + \frac{\mu_{lm}^j \mu_{mn}^k \mu_{nl}^i}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \\ &- \frac{\mu_{lm}^k \mu_{mn}^i \mu_{nl}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\mu_{lm}^j \mu_{mn}^i \mu_{nl}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \\ &\left. - \frac{\mu_{ln}^j \mu_{nm}^i \mu_{ml}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} - \frac{\mu_{ln}^k \mu_{nm}^i \mu_{ml}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_q - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right] . \end{aligned} \quad (1.74)$$

Les termes aux numérateurs ont été rangés de telle manière que leurs indices l, m, n soient enchaînés. Les lignes 2 et 4 ont été permutées afin de faire ressortir la relation de conjugaison (les lignes impaires sont le conjugué des lignes paires pour lesquelles on aurait changé le signe des fréquences) :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p)^* = \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_p - \omega_q, -\omega_q, -\omega_p) . \quad (1.75)$$

On remarque également que chaque terme d'une colonne est égal à celui de l'autre colonne après échange des couples d'indices (j, q) et (k, p) . Il s'agit de la propriété de symétrie de permutation intrinsèque des couples d'indices (j, q) et (k, p) :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_q + \omega_p, \omega_p, \omega_q) . \quad (1.76)$$

1.6.2 Cas d'un système initialement dans l'état fondamental

Si les molécules du gaz dilué sont identiquement orientées et sont initialement dans l'état fondamental $|g\rangle$, alors pour $l = g : \rho_{gg}^{(0)} = 1$ et pour $l \neq g : \rho_{ll}^{(0)} = 0$. La triple somme de l'équation 1.74 se simplifie donc en double somme :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{2\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{mn} \left[\frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} + \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^k \mu_{mg}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_q - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right. \\ + \frac{\mu_{gm}^k \mu_{mn}^j \mu_{ng}^i}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{gn} + i\Gamma_{gn})(\omega_p - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} + \frac{\mu_{gm}^j \mu_{mn}^k \mu_{ng}^i}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{gn} + i\Gamma_{gn})(\omega_q - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ - \frac{\mu_{gm}^k \mu_{mn}^i \mu_{ng}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} - \frac{\mu_{gm}^j \mu_{mn}^i \mu_{ng}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ \left. - \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^i \mu_{mg}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} - \frac{\mu_{gn}^k \mu_{nm}^i \mu_{mg}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_q - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right]. \quad (1.77)$$

Pour un système à trois niveaux $|g\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ initialement dans l'état fondamental $|g\rangle$, la double somme de l'équation 1.77 s'effectue sur 4 combinaisons d'indices m et n : m=1 n=1, m=1 n=2, m=2 n=1, m=2 n=2 (détail de l'expression en Annexe B.1.1).

• **Norme des éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ en fonction des fréquences optiques incidentes.**

La figure 1.6(a) représente la norme des éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ de la susceptibilité quadratique tracée en fonction des fréquences ω_p et ω_q , à l'aide d'un programme écrit en langage Matlab (code source en Annexe B.1.2) pour les conditions et paramètres suivants :

- système à trois niveaux $|g\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ initialement dans l'état fondamental,
- les fréquences de transition ω_{1g} et ω_{2g} correspondant à 300 nm et 200 nm respectivement,
- une concentration moléculaire de $0.45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- chaque moment dipolaire μ^i valant $1 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$,
- chaque taux de relaxation Γ_{mn} valant $50 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Ce tracé de la norme de la susceptibilité quadratique est conforme à celui présenté dans le cours "d'Optique non linéaire en régimes continu et femtoseconde (Master Concepts Fondamentaux de la Physique, option Optique non linéaire et optique quantique)" dispensé par Manuel

Joffre (www.enseignement.polytechnique.fr/profs/physique/Manuel.Joffre/onl/cours.pdf). La figure 1.6(b) illustre la même situation, mais où cette fois-ci la norme de la susceptibilité quadratique est représentée en fonction des longueurs d'onde λ_p et λ_q (uniquement pour les valeurs positives).

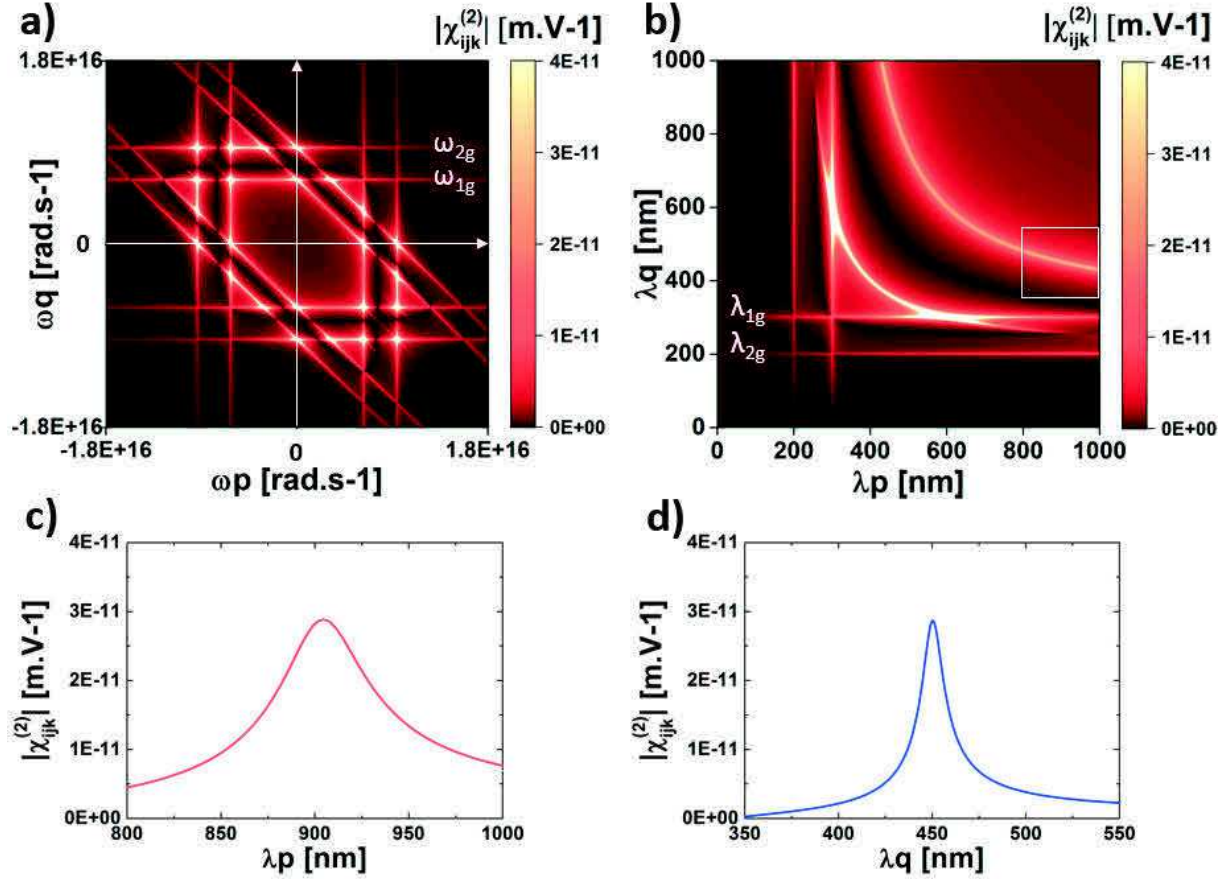


FIGURE 1.6 – Norme des éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ pour un système (gaz dilué de molécules identiquement orientées) à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ initialement dans l'état fondamental : en fonction (a) des fréquences ω_p et ω_q , (b) des longueurs d'onde λ_p et λ_q (valeurs positives), (c) de la longueur d'onde λ_p (λ_q fixé à 450 nm), (d) de la longueur d'onde λ_q (λ_p fixé à 900 nm).

Ces deux figures mettent en évidence les différents types de résonance de l'expression de la susceptibilité quadratique (équation 1.77). Le premier type de résonance correspond aux lignes verticales et horizontales des figures 1.6(a) et 1.6(b). Il est induit par les termes $(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})$ lorsqu'ils minimisent le dénominateur, c'est-à-dire lorsque l'une des fréquences optiques incidentes ω_p ou ω_q est égale à l'une des fréquences de transition ω_{mg} . Le deuxième type de résonance, correspond aux lignes diagonales de la figure 1.6(a) et aux courbes hyperboliques de la figure 1.6(b). Il est induit par les éléments $(\omega_p + \omega_q - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})$ lorsqu'ils minimisent

le dénominateur, c'est-à-dire lorsque la somme de fréquences ($\omega_p + \omega_q$) est égale à l'une des fréquences de transition ω_{ng} . Il est également possible d'avoir une double résonance lorsque les deux types de résonances coïncident, ce qui correspond aux pics intenses sur les figures 1.6(a) et 1.6(b), lieux des intersections des lignes horizontales ou verticales avec des lignes diagonales ou courbes hyperboliques.

Dans le cas d'une expérience SFG, où les fréquences optiques incidentes ω_p et ω_q sont positives, la norme de la susceptibilité est décrite par la partie en haut à droite de la figure 1.6(a) ou encore par la figure 1.6(b) en termes de longueur d'onde. Cette dernière figure expose les différentes résonances atteintes dans les situations suivantes (de gauche à droite) :

- la longueur d'onde incidente λ_p est égale à l'une ou l'autre des longueurs d'onde de transition λ_{1g} et λ_{2g} (2 lignes verticales),
- l'autre longueur d'onde incidente λ_q est égale à l'une ou l'autre des longueurs d'onde de transition λ_{1g} et λ_{2g} (2 lignes horizontales),
- la longueur d'onde λ_{SFG} est égale à la longueur d'onde de transition λ_{2g} (courbe hyperbolique intercédant une ligne horizontale et une ligne verticale),
- la longueur d'onde λ_{SFG} est égale à la longueur d'onde de transition λ_{1g} (courbe hyperbolique en haut à droite).

Dans une expérience SFG, afin d'éviter les phénomènes d'absorption à un photon, il est nécessaire de s'éloigner de la zone de résonance de λ_p et λ_q avec λ_{1g} et λ_{2g} . Il faut également éviter la zone de résonance de λ_{SFG} avec λ_{2g} du fait de sa coïncidence avec la première zone. Dans ces conditions, la zone adéquate pour profiter d'une exaltation du signal SFG est celle de la résonance de λ_{SFG} avec λ_{1g} . Pour illustrer cette situation, les figures 1.6(c) et 1.6(d) examinent le jeu de longueurs d'onde des faisceaux incidents suivants : 900 nm pour λ_p et 450 nm pour λ_q . Il s'agit de la zone symbolisée par le carré blanc en figure 1.6(b). En figure 1.6(c), λ_p varie autour de 900 nm (tout en ayant λ_q fixé à 450 nm) et en figure 1.6(d) λ_q varie autour de 450 nm (tout en ayant λ_p fixé à 900 nm).

Ce jeu de longueurs d'onde, à 900 nm et 450 nm, permet donc de réaliser une expérience SFG résonante dans un gaz dilué de molécules identiquement orientées présentant deux transitions électroniques à 300 nm et 200 nm tout en s'affranchissant des phénomènes d'absorption à un photon.

- Norme des éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ en fonction des longueurs d'onde de transition.

Examinons la dépendance en longueur d'onde de transition des éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ pour un gaz dilué de molécules identiquement orientées (système à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ initialement dans l'état fondamental). La figure 1.7 montre le tracé de la norme des éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ en fonction des longueurs d'onde de transition λ_{1g} et λ_{2g} pour des longueurs d'onde des faisceaux incidents λ_p et λ_q fixées à 900 nm et 450 nm respectivement.

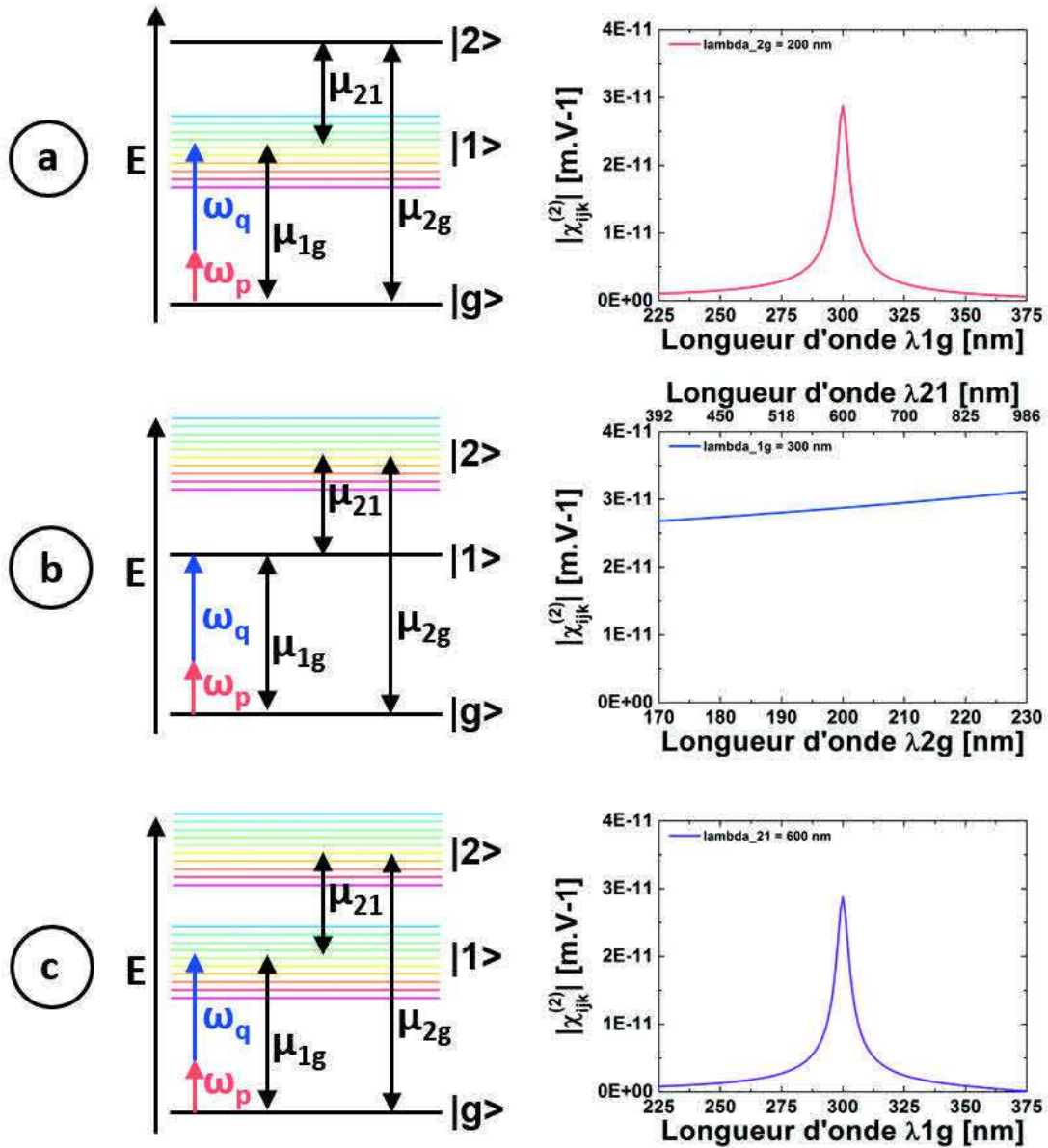


FIGURE 1.7 – Norme des éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ pour un système (gaz dilué de molécules identiquement orientées) à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ initialement dans l'état fondamental : en fonction (a) de λ_{1g} pour λ_{2g} fixé à 200 nm, (b) de λ_{2g} pour λ_{1g} fixé à 300 nm, (c) de λ_{1g} pour λ_{21} fixé à 600 nm.

En figure 1.7(a), le tracé est réalisé en fonction de λ_{1g} pour λ_{2g} fixé à 200 nm. En figure 1.7(b) le tracé est réalisé en fonction de λ_{2g} pour λ_{1g} fixé à 300 nm et en figure 1.7(c) le tracé est réalisé en fonction de λ_{1g} pour λ_{21} fixé à 600 nm. On constate que la résonance de λ_{1g} avec λ_{SFG} observée en figure 1.7(a) n'est pas affectée lorsque λ_{2g} balaye la plage de longueur d'onde allant de 170 nm à 230 nm, comme indiqué en figure 1.7(b). La concordance de λ_{2g} avec les longueurs d'onde incidentes (450 nm et 900 nm), dont la lecture s'effectue en haut de la figure 1.7(b), ne permet pas d'exalter la norme de la susceptibilité quadratique. Ce résultat est d'ailleurs attendu, puisque l'expression de l'équation 1.77 ne contient pas de termes du type $(\omega_p - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})$. En figure 1.7(c) la résonance de λ_{1g} avec λ_{SFG} est aussi observée en conservant λ_{21} constant à 600 nm.

Une expérience SFG réalisée avec les longueurs d'onde à 900 nm et 450 nm dans un gaz dilué de molécules identiquement orientées (système à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ initialement dans l'état fondamental) est simplement résonante avec la première transition si cette transition correspond à 300 nm. La longueur d'onde de la deuxième transition peut varier sensiblement sans que cela n'affecte drastiquement le signal SFG détecté.

1.7 Susceptibilité quadratique d'un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope

Examinons maintenant la susceptibilité quadratique d'un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope. Nous pourrions ainsi la comparer à celle d'un gaz dilué de molécules identiquement orientées.

1.7.1 Détermination de la susceptibilité

Nous allons exprimer la susceptibilité quadratique d'un gaz dilué de molécules identiques en fonction de l'hyperpolarisabilité moléculaire. Dans l'hypothèse d'un gaz dilué de molécules (où l'on peut alors négliger les facteurs de correction du champ local), les éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ du tenseur de susceptibilité quadratique sont reliés aux éléments $\beta_{i'j'k'}$ du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire par la relation suivante [72] (expression détaillée en Annexe A.4) :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = N \sum_{i'j'k'} \beta_{i'j'k'}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{i}}') (\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{j}}') (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \right\rangle, \quad (1.78)$$

où N est la densité moléculaire. Les indices (i, j, k) et (i', j', k') sont associés au référentiel du laboratoire et au référentiel de la molécule respectivement. Le symbole $\left\langle \right\rangle$ représente une moyenne sur les orientations moléculaires. Les éléments $\beta_{i'j'k'}$ de l'hyperpolarisabilité moléculaire ont pour expression :

$$\begin{aligned} \beta_{i'j'k'}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = & \frac{1}{2\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \\ & \left[\frac{\mu_{ln}^{i'} \mu_{nm}^{j'} \mu_{ml}^{k'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \frac{\mu_{ln}^{i'} \mu_{nm}^{k'} \mu_{ml}^{j'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_q - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right. \\ & + \frac{\mu_{lm}^{k'} \mu_{mn}^{j'} \mu_{nl}^{i'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} + \frac{\mu_{lm}^{j'} \mu_{mn}^{k'} \mu_{nl}^{i'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \\ & - \frac{\mu_{lm}^{k'} \mu_{mn}^{i'} \mu_{nl}^{j'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\mu_{lm}^{j'} \mu_{mn}^{i'} \mu_{nl}^{k'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \\ & \left. - \frac{\mu_{ln}^{j'} \mu_{nm}^{i'} \mu_{ml}^{k'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} - \frac{\mu_{ln}^{k'} \mu_{nm}^{i'} \mu_{ml}^{j'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_q - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right]. \end{aligned} \quad (1.79)$$

Si toutes les molécules du gaz dilué sont orientées de manière isotrope, alors les éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ de l'équation 1.78 deviennent [73, 74] :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{6} \sum_{i'j'k'} \beta_{i'j'k'}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) \epsilon_{i'j'k'} , \quad (1.80)$$

avec $\epsilon_{i'j'k'}$ dénotant le symbole de Levi-Civita (déjà défini avec l'équation 1.23). A l'aide de l'équation 1.80, on déduit que les éléments non nuls et de même norme d'un milieu isotrope chiral (équation 1.24) s'expriment ainsi :

$$\chi_{chiral}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{6} [\beta_{x'y'z'} - \beta_{x'z'y'} + \beta_{y'z'x'} - \beta_{y'x'z'} + \beta_{z'x'y'} - \beta_{z'y'x'}] . \quad (1.81)$$

Après sommation des 6 termes $\beta_{i'j'k'}$ de l'équation 1.81 (détail du calcul en Annexe A.5), $\chi_{chiral}^{(2)}$ devient :

$$\begin{aligned} \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{12\epsilon_0\hbar^2} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \\ &\left[\left(\frac{\mu_{ln}^{x'} \mu_{nm}^{y'} \mu_{ml}^{z'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \dots + \dots + \dots - \dots - \dots - \dots - \dots \right) \right. \\ &- \left(\frac{\mu_{ln}^{x'} \mu_{nm}^{z'} \mu_{ml}^{y'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \dots + \dots + \dots - \dots - \dots - \dots - \dots \right) \\ &+ \left(\frac{\mu_{ln}^{y'} \mu_{nm}^{z'} \mu_{ml}^{x'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \dots + \dots + \dots - \dots - \dots - \dots - \dots \right) \\ &- \left(\frac{\mu_{ln}^{y'} \mu_{nm}^{x'} \mu_{ml}^{z'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \dots + \dots + \dots - \dots - \dots - \dots - \dots \right) \\ &+ \left(\frac{\mu_{ln}^{z'} \mu_{nm}^{x'} \mu_{ml}^{y'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \dots + \dots + \dots - \dots - \dots - \dots - \dots \right) \\ &\left. - \left(\frac{\mu_{ln}^{z'} \mu_{nm}^{y'} \mu_{ml}^{x'}}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} + \dots + \dots + \dots - \dots - \dots - \dots - \dots \right) \right] . \end{aligned} \quad (1.82)$$

Dans cette expression, on peut identifier quatre fois le produit mixte suivant :

$$\boldsymbol{\mu}_{ln} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{ml}) = \mu_{ln}^{x'} (\mu_{nm}^{y'} \mu_{ml}^{z'} - \mu_{nm}^{z'} \mu_{ml}^{y'}) + \mu_{ln}^{y'} (\mu_{nm}^{z'} \mu_{ml}^{x'} - \mu_{nm}^{x'} \mu_{ml}^{z'}) + \mu_{ln}^{z'} (\mu_{nm}^{x'} \mu_{ml}^{y'} - \mu_{nm}^{y'} \mu_{ml}^{x'}) , \quad (1.83)$$

ainsi que quatre fois cet autre produit mixte :

$$\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{nl}) = \mu_{lm}^{x'} (\mu_{mn}^{y'} \mu_{nl}^{z'} - \mu_{mn}^{z'} \mu_{nl}^{y'}) + \mu_{lm}^{y'} (\mu_{mn}^{z'} \mu_{nl}^{x'} - \mu_{mn}^{x'} \mu_{nl}^{z'}) + \mu_{lm}^{z'} (\mu_{mn}^{x'} \mu_{nl}^{y'} - \mu_{mn}^{y'} \mu_{nl}^{x'}) . \quad (1.84)$$

L'écriture de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ de la susceptibilité quadratique se simplifie alors :

$$\begin{aligned} \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{12\epsilon_0\hbar^2} \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \\ &\left[\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{ln} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{ml})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} - \frac{\boldsymbol{\mu}_{ln} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{ml})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_q - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right) \right. \\ &- \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{nl})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{nl})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right) \\ &- \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{nl})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} - \frac{\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{nl})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right) \\ &\left. + \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{ln} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{ml})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} - \frac{\boldsymbol{\mu}_{ln} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{ml})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_q - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.85)$$

Sous une forme encore plus compacte, dans laquelle le terme $(\omega_q - \omega_p)$ apparaît en facteur, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{12\epsilon_0\hbar^2} (\omega_q - \omega_p) \sum_{lmn} \rho_{ll}^{(0)} \\ &\left[\frac{\boldsymbol{\mu}_{ln} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{ml})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})(\omega_q - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right. \\ &- \frac{\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{nl})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ln} + i\Gamma_{ln})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \\ &- \frac{\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{nl})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \\ &\left. + \frac{\boldsymbol{\mu}_{ln} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{ml})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_q - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})(\omega_p - \omega_{ml} + i\Gamma_{ml})} \right]. \end{aligned} \quad (1.86)$$

Il est à noter que pour le cas du processus SHG, c'est-à-dire avec $\omega_p = \omega_1$ et $\omega_q = \omega_1$, $\chi_{chiral}^{(2)}(2\omega_1) = 0$ à cause du terme $(\omega_1 - \omega_1)$ au numérateur. Le processus SHG n'est donc pas permis dans un milieu isotrope chiral.

1.7.2 Cas d'un système initialement dans l'état fondamental

Si les molécules du gaz dilué sont orientées de manière isotrope et sont initialement dans l'état fondamental $|g\rangle$, alors pour $l = g : \rho_{gg}^{(0)} = 1$ et pour $l \neq g : \rho_{ll}^{(0)} = 0$. La triple somme de l'équation 1.86 se simplifie donc en double somme :

$$\begin{aligned} \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = & \frac{N}{12\epsilon_0\hbar^2}(\omega_q - \omega_p) \sum_{mn} \\ & \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{mg})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_q - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right. \\ & - \frac{\boldsymbol{\mu}_{gm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{ng})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{gn} + i\Gamma_{gn})(\omega_q - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})(\omega_p - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ & - \frac{\boldsymbol{\mu}_{gm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{ng})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})(\omega_p - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ & \left. + \frac{\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{mg})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_q - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right]. \end{aligned} \quad (1.87)$$

Pour un système à trois niveaux $|g\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ initialement dans l'état fondamental $|g\rangle$, la double somme de l'équation 1.87 s'effectue sur 4 combinaisons d'indices m et n : m=1 n=1, m=1 n=2, m=2 n=1, m=2 n=2 (détail de l'expression en Annexe B.2.1).

• **Norme de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ en fonction des fréquences optiques incidentes.**

La figure 1.8(a) représente la norme de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ de la susceptibilité quadratique tracée en fonction des fréquences ω_p et ω_q , à l'aide d'un programme écrit en langage Matlab (code source en Annexe B.2.2) pour les conditions et paramètres suivants :

- système à trois niveaux $|g\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ initialement dans l'état fondamental,
- les fréquences de transition ω_{1g} et ω_{2g} correspondant à 300 nm et 200 nm respectivement,
- une concentration moléculaire de $0.45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- les moments dipolaires $\boldsymbol{\mu}_{nm}$ de norme $1 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$ et formant un trièdre direct pour maximiser le produit mixte ($\boldsymbol{\mu}_{1g}$ selon x, $\boldsymbol{\mu}_{2g}$ selon y, $\boldsymbol{\mu}_{21}$ selon z),
- chaque taux de relaxation Γ_{mn} valant $50 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

La figure 1.8(b) illustre la même situation, mais cette fois-ci la norme de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ de la susceptibilité quadratique est représentée en fonction des longueurs d'onde λ_p et λ_q (uniquement pour les valeurs positives).

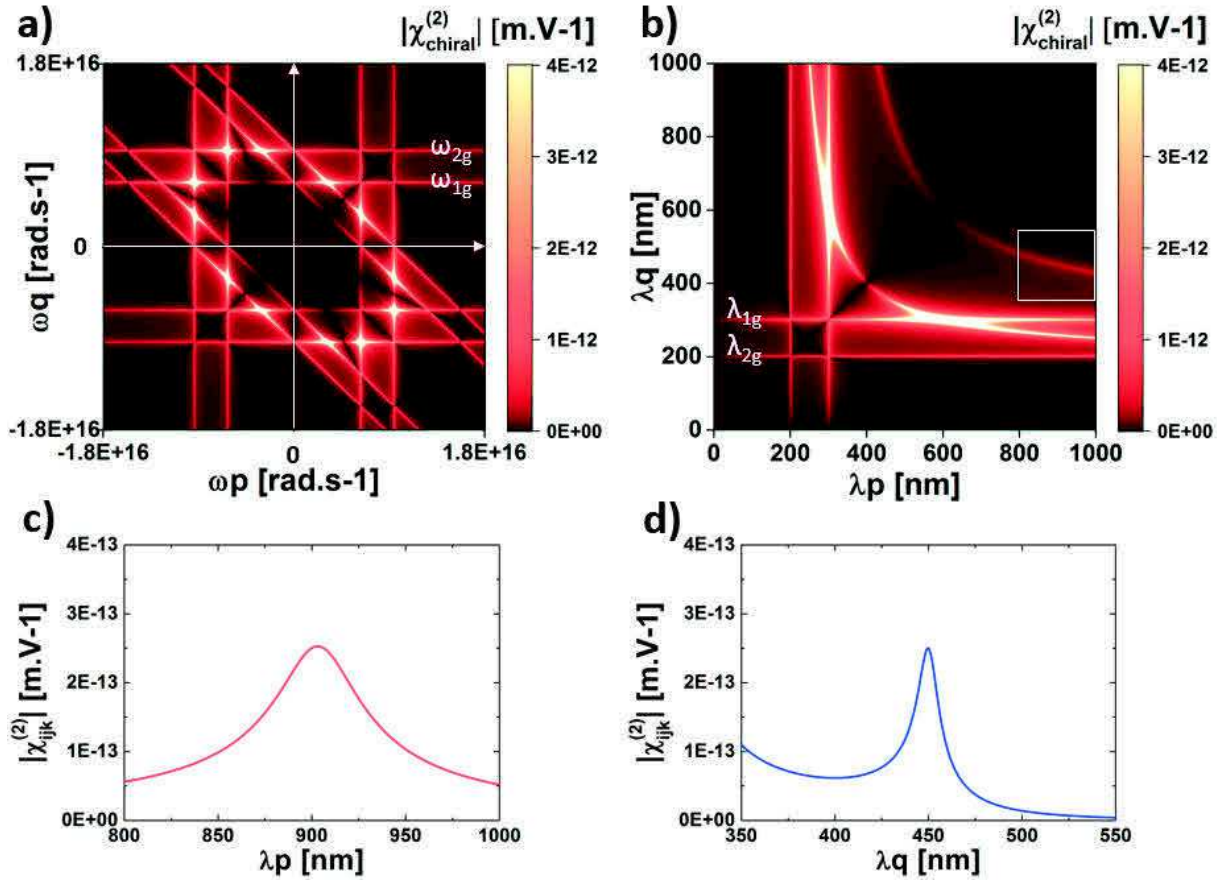


FIGURE 1.8 – Norme de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ pour un système (gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope) à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ initialement dans l'état fondamental : en fonction (a) des fréquences ω_p et ω_q , (b) des longueurs d'onde λ_p et λ_q (valeurs positives), (c) de la longueur d'onde λ_p (λ_q fixé à 450 nm), (d) de la longueur d'onde λ_q (λ_p fixé à 900 nm).

On constate quelques différences par rapport au cas du gaz dilué de molécules identiquement orientées. D'une part, quelques pics intenses ont disparu, notamment sur la diagonale passant par zéro et de pente -45° (lieu du processus OR). D'autre part, les valeurs situées sur les diagonales passant par zéro et de pente $+45^\circ$ des figures 1.8(a) et 1.8(b) sont nulles : cela correspond à l'impossibilité du processus SHG dans un milieu isotrope. Plus on s'éloigne de la diagonale, plus la norme augmente ainsi qu'on peut le remarquer dans le carré blanc de la figure 1.8(b). Cela provient du terme $(\omega_q - \omega_p)$ en facteur de l'expression de la susceptibilité de l'équation 1.86 : plus l'écart entre les deux longueurs d'onde sera élevé, plus le signal SFG sera intense. On remarque également que la norme est globalement plus faible que dans le cas du gaz dilué de molécules identiquement orientées : pour $\lambda_p = 900$ nm et $\lambda_q = 450$ nm (figure 1.8(c) et 1.8(d)) la norme de la susceptibilité est 2 ordres de grandeur plus faible.

- Norme de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ en fonction des longueurs d'onde de transition.

De même que dans le cas d'un gaz dilué de molécules orientées, étudions la dépendance en longueur d'onde de transition de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ pour un gaz de molécules orientées de manière isotrope (système à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ initialement dans l'état fondamental). La figure 1.9 montre le tracé de la norme de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ en fonction des longueurs d'onde de transition λ_{1g} et λ_{2g} pour des longueurs d'onde des faisceaux incidents λ_p et λ_q fixées à 900 nm et 450 nm.

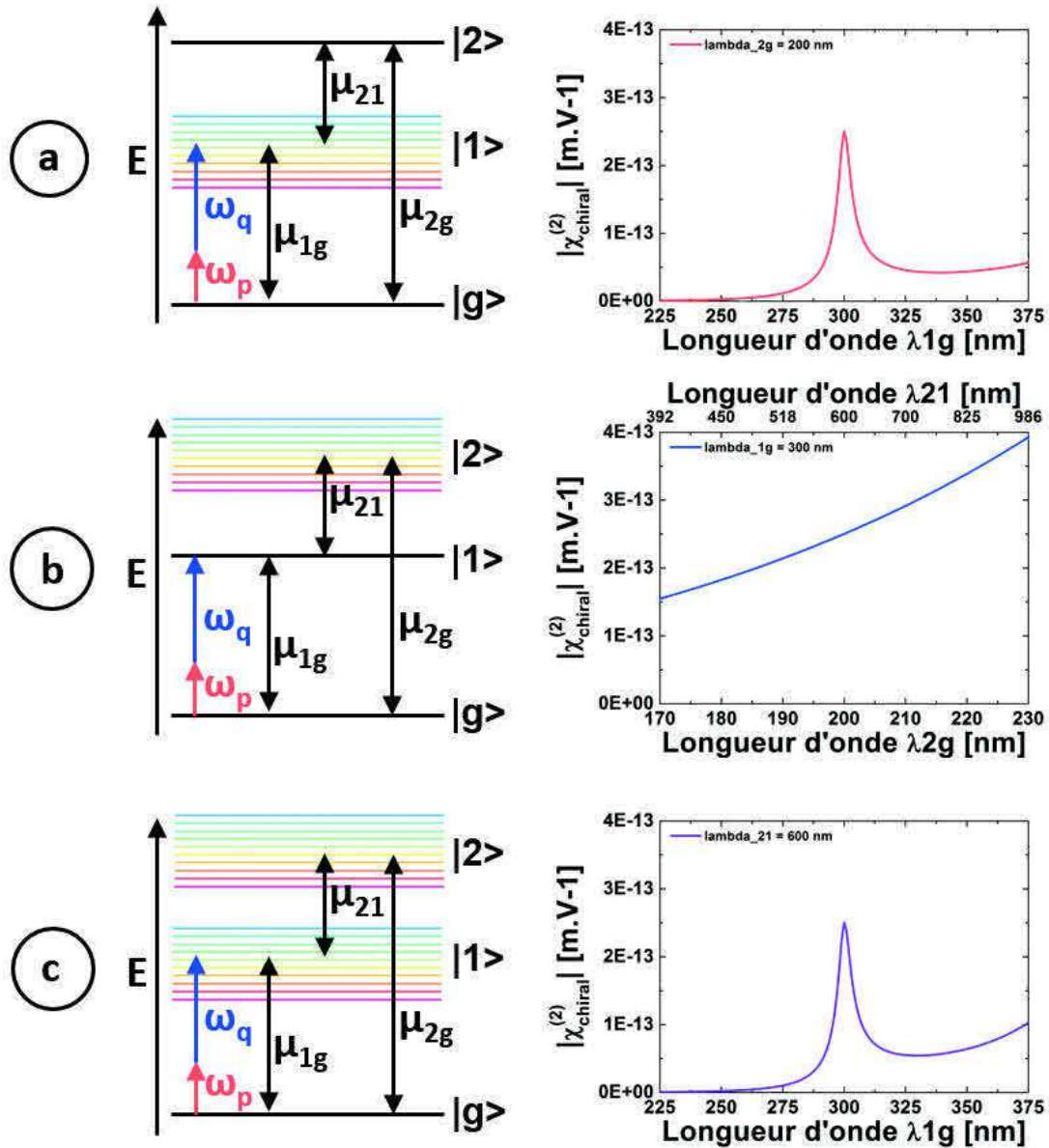


FIGURE 1.9 – Norme de l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ pour un système (gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope) à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ initialement dans l'état fondamental : en fonction (a) de λ_{1g} pour λ_{2g} fixé à 200 nm, (b) de λ_{2g} pour λ_{1g} fixé à 300 nm, (c) de λ_{1g} pour λ_{21} fixé à 600 nm.

En figure 1.9(a), le tracé est réalisé en fonction de λ_{1g} pour λ_{2g} fixé à 200 nm. En figure 1.9(b), le tracé est réalisé en fonction de λ_{2g} pour λ_{1g} fixé à 300 nm. En figure 1.9(c), le tracé est réalisé en fonction de λ_{1g} pour λ_{21} fixé à 600 nm. Il n'y a pas de changements majeurs par rapport au cas du gaz dilué de molécules identiquement orientées.

Un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope (système à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ initialement dans l'état fondamental) sondé avec un jeu de longueurs d'onde de 900 nm et 450 nm dans une expérience SFG présentera un signal SFG résonant avec la première transition à 300 nm.

1.8 Conclusion

En décrivant macroscopiquement la susceptibilité quadratique, nous avons démontré que certains processus d'optique non linéaire du second ordre sont possibles dans un milieu isotrope chiral. Ces processus quadratiques sont ceux de génération de somme de fréquences (SFG), de génération de différence de fréquences (DFG) et de rectification optique (OR). La génération de second harmonique (SHG) est interdite dans ce type de milieu. Les signaux quadratiques émis par un milieu isotrope chiral vont être spécifiques de la chiralité. En effet la polarisation des champs électriques générés (SFG, DFG, OR) aura une direction bien particulière, ce qui permettra d'isoler un signal chiral parmi d'autres signaux quadratiques d'origine non chirale. Cela a des conséquences déterminantes pour détecter la chiralité dans un milieu isotrope.

En appliquant la théorie microscopique de la susceptibilité quadratique à un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope (nous servant ici de modèle pour le milieu isotrope chiral), nous avons confirmé qu'il est tout à fait possible de réaliser une expérience SFG dans ce type de milieu. En simulant un système à trois niveaux ($|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$) initialement dans l'état fondamental, nous avons conclu qu'il est préférable que la somme de fréquences soit en résonance avec la première transition électronique. A la fois pour exalter le signal SFG mais aussi pour éviter les processus d'absorption à un photon avec les deux transitions électroniques. Nous avons également démontré que le signal SFG est néanmoins plusieurs ordres de grandeur plus faible que dans le cas d'un gaz dilué de molécules identiquement orientées.

Par ailleurs, dans la description théorique des processus quadratiques de ce chapitre, nous n'avons pas tenu compte des processus d'ordre supérieur. Il y a notamment le processus du troisième ordre de fluorescence par absorption biphotonique qui peut perturber l'acquisition du signal SFG dans une expérience SFG dédiée aux milieux isotropes chiraux. D'une part, parce que l'absorption en jeu met le système dans un état excité et d'autre part, parce que la fluorescence émise peut gêner l'acquisition du signal SFG. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'il est néanmoins possible de réaliser une détection correcte du signal SFG dans un milieu isotrope chiral en prenant certaines précautions.

Chapitre 2

Étude préliminaire

Sommaire

2.1	Introduction	54
2.2	Intensité SFG	55
2.2.1	Équation de propagation non linéaire	55
2.2.2	Amplitudes des champs pour l'interaction SFG	58
2.2.3	Intensité SFG à la sortie d'un milieu non linéaire	60
2.3	Dispositif expérimental	62
2.3.1	Montage optique	62
2.3.2	Modes d'acquisition du signal	64
2.3.3	Caractéristiques des faisceaux laser	65
2.4	Milieu liquide	68
2.4.1	Molécule de bi-2-naphtol	68
2.4.2	Procédure expérimentale	71
2.4.3	Spectres SFG	72
2.4.4	Puissance et corrélation croisée	73
2.5	Milieu sol-gel	75
2.5.1	Procédure expérimentale	75
2.5.2	Spectres SFG	76
2.5.3	Altération du signal SFG	76
2.5.4	Imagerie SFG	78
2.5.5	Imagerie de luminescence	82
2.6	Étude de la photo-luminescence	84
2.6.1	Photo-luminescence	84
2.6.2	Dynamique ultra-rapide des états excités	88
2.7	Conclusion	91

2.1 Introduction

Les toutes premières expériences SFG, réalisées à partir du milieu des années 1980, ont permis d'étudier les transitions vibrationnelles [75–79]. Ces expériences présentaient l'intérêt de pouvoir étudier ces transitions non pas en travaillant dans l'infrarouge mais à une longueur d'onde située dans le visible plus commode à détecter, ceci grâce au processus SFG mixant deux longueurs d'onde dans l'infrarouge [80–84]. Ces expériences SFG se sont montrées particulièrement propices à l'étude de surfaces et d'interfaces pour lesquelles le processus SFG peut se manifester du fait d'une susceptibilité quadratique non nulle induite par la brisure de symétrie [39, 40]. La spectroscopie SFG a alors donné naissance à d'innombrables expériences SFG dédiées tout d'abord aux surfaces et interfaces de milieux [72, 85–87] mais également aux volumes dans le cas bien particulier des milieux liquides dopés avec des molécules chirales [66–68, 88–90]. Plus récemment, les expériences de spectroscopie SFG consacrées aux volumes chiraux ont également évolué vers des expériences de microscopie SFG pour imager des liquides chiraux [34].

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à une étude préliminaire réalisée avec une molécule chirale test. Mais avant cela, nous allons faire le lien entre la théorie développée précédemment et les résultats expérimentaux. Dans le premier chapitre nous nous sommes focalisés sur la description de la polarisation quadratique dans un milieu isotrope chirale. Cependant, d'un point de vue expérimental ce n'est pas la polarisation quadratique $\mathbf{P}_{SFG}^{(2)}(t)$ que l'on mesure dans notre dispositif de microscopie SFG, mais l'intensité du champ électrique rayonné $\mathbf{E}_{SFG}(t)$. C'est pourquoi nous calculerons d'abord l'intensité I_{SFG} à la sortie d'un milieu non linéaire dans lequel une polarisation quadratique $\mathbf{P}_{SFG}^{(2)}(t)$ est induite par deux ondes incidentes. Ensuite, nous décrirons le dispositif expérimental en détaillant le montage optique, le mode d'acquisition du signal, ainsi que les caractéristiques des faisceaux laser dans l'échantillon. Nous exposerons ensuite les premières mesures SFG spécifiques des milieux isotropes chiraux que nous avons réalisées avec des molécules chirales de bi-2-naphtol incorporées d'abord en liquide puis en sol-gel de silice. Nous montrerons que cette molécule, déjà testée dans d'autres expériences d'optique non linéaire [66, 68, 81, 89–91], nous a permis de valider le dispositif expérimental et de déterminer ainsi les conditions expérimentales pour une mesure correcte du signal SFG d'origine chirale.

2.2 Intensité SFG

Afin de faire le lien entre la théorie développée précédemment sur la polarisation quadratique $\mathbf{P}_{SFG}^{(2)}(t)$ et les résultats expérimentaux qui traitent de l'intensité du champ électrique rayonné $\mathbf{E}_{SFG}(t)$, nous allons développer le calcul de l'intensité I_{SFG} à la sortie d'un milieu non linéaire soumis à deux ondes incidentes. Nous ferons l'hypothèse d'un milieu isotrope non dissipatif. Nous commencerons par établir l'équation de propagation non linéaire, puis nous déterminerons les amplitudes des champs qui règnent dans ce milieu pour l'interaction SFG. Nous en déduirons alors l'intensité SFG à la sortie de ce milieu.

2.2.1 Équation de propagation non linéaire

Tout d'abord, établissons l'équation de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu à partir des deux équations de Maxwell suivantes :

$$\nabla \times \mathbf{E}(t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(t)}{\partial t} , \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(t) = \frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} + \mathbf{J}(t) . \quad (2.2)$$

En prenant le rotationnel de l'équation 2.1, puis en inversant l'ordre des dérivées spatiale et temporelle pour le terme de droite, on obtient :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(t) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{B}(t)) . \quad (2.3)$$

En supposant que le milieu est dépourvu de courant libre :

$$\mathbf{J}(t) = 0 , \quad (2.4)$$

et qu'il est non magnétique :

$$\mathbf{B}(t) = \mu_0 \mathbf{H}(t) , \quad (2.5)$$

l'équation 2.2 devient :

$$\nabla \times \mathbf{B}(t) = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} . \quad (2.6)$$

Avec les équations 2.3 et 2.6, on en déduit l'équation de propagation suivante :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(t) + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}(t)}{\partial t^2} = 0 . \quad (2.7)$$

En remplaçant dans cette équation 2.7 l'induction électrique $\mathbf{D}(t)$ par son expression :

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}(t) , \quad (2.8)$$

et μ_0 par $\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2}$, l'équation de propagation se reformule comme suit :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}(t)}{\partial t^2} . \quad (2.9)$$

L'opérateur $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(t)$ se décompose en deux termes :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(t) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}(t)) - \nabla^2 \mathbf{E}(t) . \quad (2.10)$$

Dans l'hypothèse d'une onde plane, le premier terme $\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}(t))$ est nul. Dans ce cas, l'équation de propagation 2.9 dans un milieu non magnétique et dépourvu de courant libre s'écrit :

$$\nabla^2 \mathbf{E}(t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}(t)}{\partial t^2} . \quad (2.11)$$

• *Équation de propagation non linéaire*

En décomposant la polarisation $\mathbf{P}(t)$ en une partie linéaire et une partie non linéaire :

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{NL}(t) , \quad (2.12)$$

l'équation de propagation 2.11 devient :

$$\nabla^2 \mathbf{E}(t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(t)}{\partial t^2} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(1)}(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}(t)}{\partial t^2} . \quad (2.13)$$

L'induction électrique $\mathbf{D}(t)$ peut également se décomposer en une partie linéaire et une partie non linéaire :

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{NL}(t) = \mathbf{D}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{NL}(t) , \quad (2.14)$$

où $\mathbf{D}^{(1)}(t)$ est la partie linéaire :

$$\mathbf{D}^{(1)}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}^{(1)}(t) . \quad (2.15)$$

En identifiant $\mathbf{D}^{(1)}(t)$ dans l'équation de propagation 2.13, l'équation de propagation non linéaire s'exprime donc ainsi :

$$\nabla^2 \mathbf{E}(t) - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(1)}(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}(t)}{\partial t^2} . \quad (2.16)$$

Le champ électrique $\mathbf{E}(t)$, l'induction électrique linéaire $\mathbf{D}^{(1)}(t)$ et la polarisation non linéaire $\mathbf{P}^{NL}(t)$ peuvent se décomposer en une somme de composantes fréquentielles comme suit :

$$\mathbf{E}(t) = \sum_n \mathbf{E}_n(t) = \sum_n \left(\mathbf{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} + c.c. \right) , \quad (2.17)$$

$$\mathbf{D}^{(1)}(t) = \sum_n \mathbf{D}_n^{(1)}(t) = \sum_n \left(\mathbf{D}^{(1)}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} + c.c. \right) , \quad (2.18)$$

$$\mathbf{P}^{NL}(t) = \sum_n \mathbf{P}_n^{NL}(t) = \sum_n \left(\mathbf{P}^{NL}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} + c.c. \right) , \quad (2.19)$$

où les sommes sont effectuées sur les fréquences ω_n positives. En insérant les expressions de ces trois dernières équations dans l'équation 2.16, on obtient l'équation de propagation non linéaire suivante :

$$\nabla^2 \mathbf{E}_n(t) - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_n^{(1)}(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_n^{NL}(t)}{\partial t^2} . \quad (2.20)$$

Cette équation est valable pour toutes les composantes fréquentielles du champ électrique.

• Équation de propagation non linéaire pour un milieu isotrope non dissipatif

Dans le cas d'un milieu isotrope non dissipatif, l'induction électrique $\mathbf{D}_n^{(1)}(t)$ s'exprime par :

$$\mathbf{D}_n^{(1)}(t) = \epsilon_0 \epsilon^{(1)}(\omega_n) \mathbf{E}_n(t) , \quad (2.21)$$

l'équation de propagation non linéaire 2.20 devient alors :

$$\nabla^2 \mathbf{E}_n(t) - \frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n)}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_n(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_n^{NL}(t)}{\partial t^2} . \quad (2.22)$$

Nous allons utiliser cette équation de propagation non linéaire 2.22, valable pour un milieu isotrope non dissipatif, pour calculer les amplitudes des champs du processus SFG dans un milieu non linéaire.

2.2.2 Amplitudes des champs pour l'interaction SFG

Nous allons déterminer les amplitudes des champs dans un milieu où se produit l'interaction SFG. Pour cela nous utiliserons l'équation de propagation non linéaire que nous venons d'établir dans le cas d'un milieu isotrope non dissipatif pour le processus SFG. Pour simplifier la démonstration, nous ferons l'hypothèse que les deux ondes planes monochromatiques se propagent selon l'axe z , comme indiqué sur la figure 2.1.

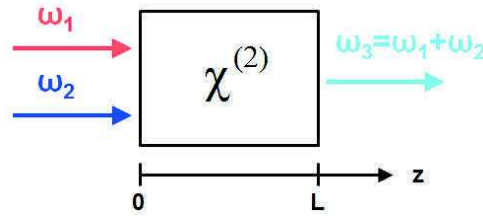


FIGURE 2.1 – Interaction SFG dans un milieu non linéaire.

En utilisant l'équation de propagation 2.22 dans le cas du processus SFG et en se plaçant dans le cadre de l'approximation du champ scalaire (propagation selon l'axe z), on obtient cette équation pour le champ $E_3(t)$:

$$\frac{d^2 E_3(t)}{dz^2} - \frac{\epsilon^{(1)}(\omega_3)}{c^2} \frac{\partial^2 E_3(t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P_3^{(2)}(t)}{\partial t^2} . \quad (2.23)$$

Nous allons remplacer dans cette équation les expressions du champ électrique $E_3(t)$ et de la polarisation quadratique $P_3^{(2)}(t)$. Premièrement, le champ électrique $E_3(t)$ défini par :

$$\mathbf{E}_3(t) = \mathbf{E}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + c.c. = \mathbf{A}_3 e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega_3 t} + c.c. , \quad (2.24)$$

s'écrit dans le cadre de l'approximation du champ scalaire (propagation selon l'axe z) :

$$E_3(t) = A_3 e^{ik_3 z} e^{-i\omega_3 t} + c.c. . \quad (2.25)$$

Deuxièmement, selon les définitions de la polarisation quadratique temporelle SFG et de la polarisation quadratique fréquentielle SFG des tableaux 1.1 et 1.2 :

$$\mathbf{P}_3^{(2)}(t) = 2\mathbf{P}^{(2)}(\omega_3) e^{-i(\omega_3)t} + c.c. , \quad (2.26)$$

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_3) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) : \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_1) , \quad (2.27)$$

ainsi que la définition des champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$:

$$\mathbf{E}(\omega_1) = \mathbf{A}_1 e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} , \quad (2.28)$$

$$\mathbf{E}(\omega_2) = \mathbf{A}_2 e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} , \quad (2.29)$$

on en déduit l'expression de $P_3^{(2)}(t)$ dans le cadre de l'approximation du champ scalaire :

$$P_3^{(2)}(t) = 4\epsilon_0 d_{eff} A_1 A_2 e^{i((k_1+k_2)z - \omega_3 t)} + c.c. , \quad (2.30)$$

où $d_{eff} = \frac{1}{2}\chi^{(2)}$. En insérant l'expression du champ électrique $E_3(t)$ de l'équation 2.25 et l'expression de la polarisation quadratique $P_3^{(2)}(t)$ de l'équation 2.30 dans l'équation 2.23, on obtient :

$$\left(\frac{d^2 A_3}{dz^2} + 2ik_3 \frac{dA_3}{dz} - k_3^2 A_3 + \frac{\epsilon^{(1)}(\omega_3) \omega_3^2 A_3}{c^2} \right) e^{ik_3 z} = -\frac{4d_{eff} \omega_3^2}{c^2} A_1 A_2 e^{i(k_1+k_2)z} . \quad (2.31)$$

En remplaçant k_3^2 dans l'équation 2.31 à l'aide des deux expressions suivantes :

$$k_3 = \frac{n(\omega_3) \omega_3}{c} , \quad n^2(\omega_3) = \epsilon^{(1)}(\omega_3) , \quad (2.32)$$

on obtient :

$$\frac{d^2 A_3}{dz^2} + 2ik_3 \frac{dA_3}{dz} = -\frac{4d_{eff} \omega_3^2}{c^2} A_1 A_2 e^{i\Delta k z} , \quad (2.33)$$

où $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$ est le désaccord de phase entre les trois ondes. En faisant l'approximation de l'enveloppe lentement variable, c'est-à-dire en supposant que l'amplitude A_3 varie très lentement par rapport à la longueur d'onde optique :

$$\left| \frac{d^2 A_3}{dz^2} \right| \ll \left| k_3 \frac{dA_3}{dz} \right| , \quad (2.34)$$

on peut négliger le premier terme de l'équation 2.33 qui devient :

$$\frac{dA_3}{dz} = \frac{2id_{eff} \omega_3^2}{k_3 c^2} A_1 A_2 e^{i\Delta k z} . \quad (2.35)$$

En répétant le calcul de la même manière pour les amplitudes A_1 et A_2 des champs $E_1(t)$ et

$E_2(t)$ depuis l'équation 2.23, on obtient ces deux équations :

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{2id_{eff}\omega_1^2}{k_1c^2}A_3A_2^*e^{-i\Delta kz} , \quad (2.36)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{2id_{eff}\omega_2^2}{k_2c^2}A_3A_1^*e^{-i\Delta kz} . \quad (2.37)$$

Les équations 2.35, 2.36 et 2.37 montrent le couplage qui existe entre les amplitudes des champs $E_1(t)$, $E_2(t)$ et $E_3(t)$ dans le milieu non linéaire. L'équation 2.35 qui relie l'amplitude A_3 du champ $E(\omega_3)$ rayonné avec les amplitudes A_1 et A_2 des champs $E(\omega_1)$ et $E(\omega_2)$ des deux ondes à l'origine de l'interaction SFG va nous permettre de calculer l'intensité du champ $E(\omega_3)$ à la sortie du milieu non linéaire.

2.2.3 Intensité SFG à la sortie d'un milieu non linéaire

A partir de l'équation 2.35 de l'amplitude A_3 , déterminée précédemment pour le processus SFG, nous allons calculer l'intensité I_3 du champ $E(\omega_3)$ rayonné à la sortie d'un milieu non linéaire (isotrope et non dissipatif). Nous ferons l'hypothèse que les amplitudes A_1 et A_2 sont constantes (cette hypothèse reste valable tant que la conversion des champs $E(\omega_1)$ et $E(\omega_2)$ dans le champ $E(\omega_3)$ est négligeable). L'amplitude $A_3(L)$ s'obtient en intégrant l'équation 2.35 entre $z = 0$ et $z = L$:

$$\int_0^L dA_3 = \int_0^L \frac{2id_{eff}\omega_3^2}{k_3c^2}A_1A_2e^{i\Delta kz}dz = A_3(L) - A_3(0) . \quad (2.38)$$

Comme l'amplitude $A_3(0)$ est nulle à l'entrée du milieu, $A_3(L)$ a pour valeur :

$$A_3(L) = \frac{2d_{eff}\omega_3^2}{k_3c^2}A_1A_2 \left(\frac{e^{i\Delta kL} - 1}{\Delta k} \right) . \quad (2.39)$$

L'intensité I_i du champ $E(\omega_i)$ est reliée à son amplitude A_i par la relation suivante :

$$I_i = 2n(\omega_i)\epsilon_0c|A_i|^2 . \quad (2.40)$$

A l'aide des équations 2.39 et 2.40, on obtient l'intensité $I_3(L)$ en sortie du milieu :

$$I_3(L) = \frac{2d_{eff}^2\omega_3^2}{n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)\epsilon_0c^3}I_1I_2L^2\text{sinc}^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right) , \quad (2.41)$$

où le terme k_3 de l'équation 2.39 a été remplacé par son expression $k_3 = n(\omega_3)\omega_3/c$. L'intensité SFG à la sortie du milieu non linéaire dépend donc linéairement de l'intensité de chacune des deux ondes incidentes et du carré de d_{eff} (c'est-à-dire du carré de la susceptibilité). Elle est maximale lorsque le désaccord de phase Δk entre les trois ondes est nul. Cette condition est difficile à réaliser dans la plupart des milieux. En effet, comme la norme du vecteur d'onde dépend de l'indice $n(\omega_i)$ du milieu et qu'en général $n(\omega_1) \neq n(\omega_2) \neq n(\omega_3)$, l'accord de phase est alors impossible [36]. Il existe néanmoins une longueur de cohérence l_c définie comme l'inverse du désaccord de phase :

$$l_c = \frac{1}{|\Delta k|} = \frac{1}{|k_1 + k_2 - k_3|} , \quad (2.42)$$

où le signal SFG n'est pas nul. L'intensité SFG mesurée à la sortie du milieu non linéaire sera donc limitée par ce paramètre l_c . Il est donc tout à fait pertinent d'utiliser la microscopie SFG pour réaliser une expérience SFG qui tienne compte de ce paramètre. En effet, nous le verrons en détail par la suite, la focalisation des faisceaux laser incidents induit une zone d'interaction SFG limitée dans l'espace qui est compatible avec cette longueur de cohérence.

2.3 Dispositif expérimental

Nous avons choisi d'étudier les milieux isotropes chiraux en utilisant la technique de microscopie par génération de somme de fréquences optiques. Le choix de la microscopie est pertinent pour plusieurs raisons. Premièrement, elle répond à la contrainte de la longueur de cohérence évoquée précédemment (équation 2.42) et permet de réaliser des images SFG avec une résolution micrométrique. Deuxièmement, la forte intensité laser obtenue par focalisation permet de compenser la faiblesse de la susceptibilité quadratique d'un milieu isotrope chiral (section 1.7.2).

Dans la section qui suit, nous allons décrire le dispositif expérimental en détaillant tout d'abord le montage optique, puis les deux modes d'acquisition du signal SFG ainsi que les caractéristiques des faisceaux laser dans l'échantillon.

2.3.1 Montage optique

Le dispositif de microscopie SFG, que nous avons mis en place pour détecter le signal SFG d'origine chirale (figure 2.2), est inspiré de celui proposé par Shen [34].

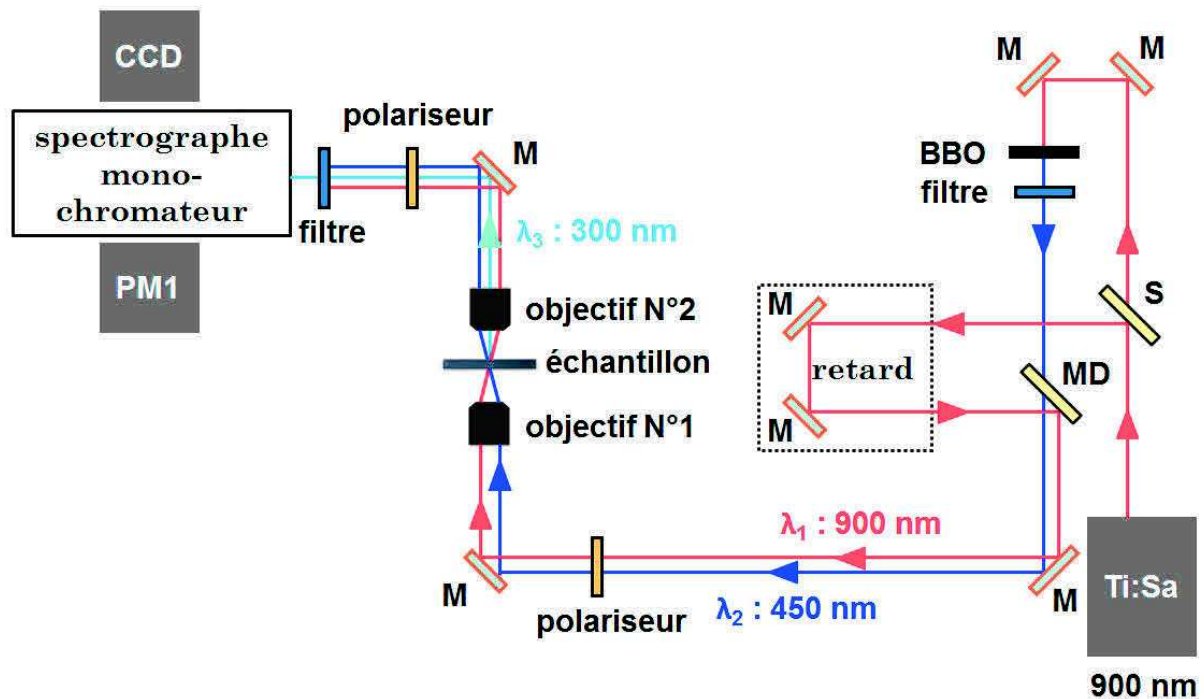


FIGURE 2.2 – Schéma du dispositif expérimental (M : miroir, S : séparatrice, MD : miroir dichroïque).

La génération de somme de fréquences est réalisée en sommant dans l'échantillon deux faisceaux laser. Le premier faisceau (900 nm) provient d'un laser impulsif titane saphir (Tsunami, Spectra-Physics) délivrant des impulsions laser d'une durée de 80 fs à un taux de répétition de 80 MHz. Le second faisceau (450 nm) est produit par génération de second harmonique dans un cristal de BBO (bêta borate de baryum) d'une partie du premier faisceau. La coïncidence temporelle est réalisée à l'aide d'une ligne à retard située sur le trajet du faisceau à 900 nm. Les deux faisceaux sont ensuite collimatés et dirigés vers un microscope inversé (Olympus IX71) avec un écartement de faisceaux de 4 mm (figure 2.3). Les deux faisceaux sont alors focalisés sur l'échantillon à travers un objectif de microscope à immersion (Olympus, 60x, ON 1,42). La détection du signal SFG émis à 300 nm est réalisée en transmission à l'aide d'un objectif en CaF_2 (LMU UVB 40x) ayant une bonne transmission de l'UV et d'un polariseur sélectionnant la configuration de polarisation souhaitée. Après filtrage, le signal SFG est alors mesuré par le système de détection, composé d'une caméra CCD et d'un photomultiplicateur couplés tous les deux à un spectromètre.

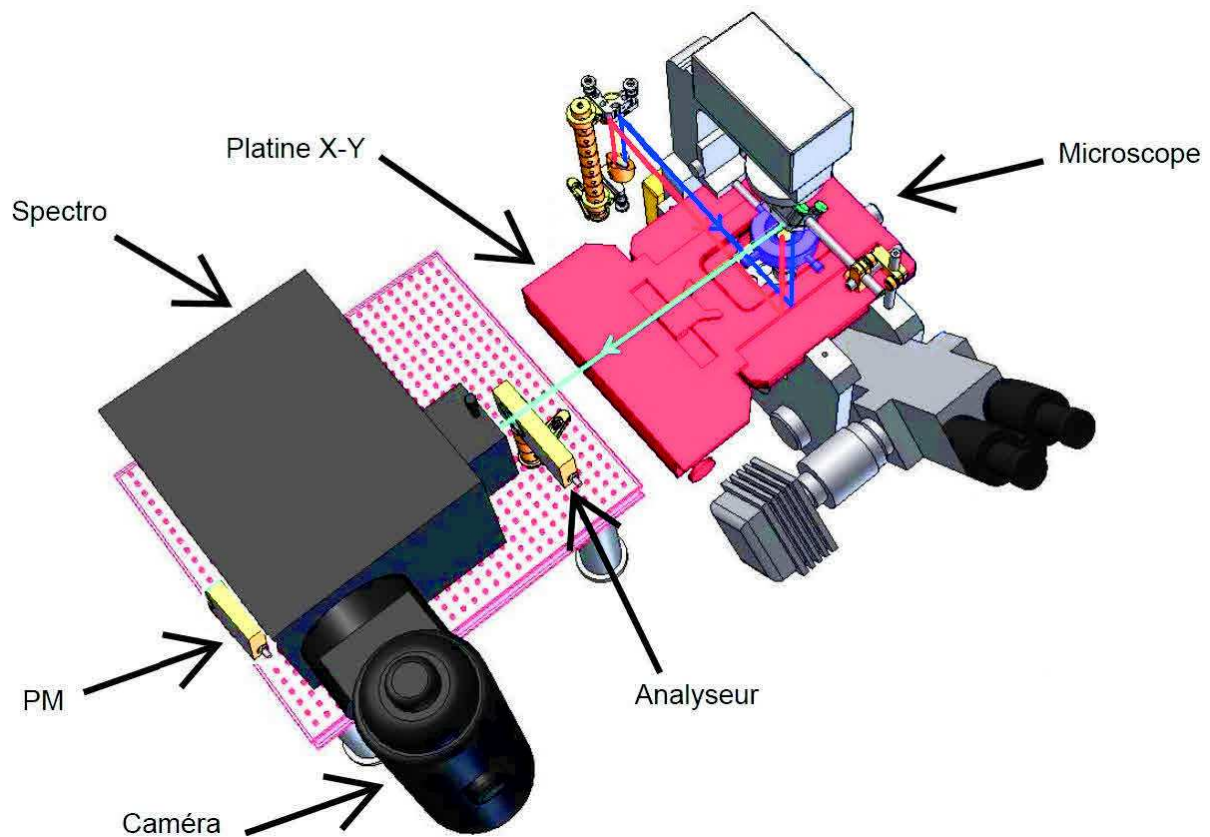


FIGURE 2.3 – Microscope et système de détection.

2.3.2 Modes d'acquisition du signal

L'acquisition du signal SFG peut s'effectuer selon deux modes : un mode spectroscopie et un mode imagerie. Pour l'analyse spectrale du signal, une caméra refroidie à l'azote (Princeton Instruments : Spec-10:400F), couplée à un spectrographe (Acton Research, SP2300), est utilisée. L'acquisition d'un spectre est réalisée en intégrant durant trois minutes le signal SFG provenant du voxel d'interaction balayant en continu une zone homogène de l'échantillon de $135 \times 135 \mu\text{m}^2$ à la vitesse de $100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est en effet nécessaire d'acquérir le spectre durant une durée suffisamment longue à cause de la faible valeur de la susceptibilité quadratique d'un milieu isotrope chiral, comme évoqué dans le chapitre précédent. Cette contrainte implique de ne pas rester au même endroit durant l'acquisition pour ne pas endommager l'échantillon à cause de l'intensité élevée des faisceaux incidents (indispensable pour observer un effet non linéaire). La figure 2.4(a) montre l'exemple d'un spectre superposant le signal SFG et la fluorescence émis simultanément par des molécules de bi-2-naphtol diluées dans le tétrahydrofurane.

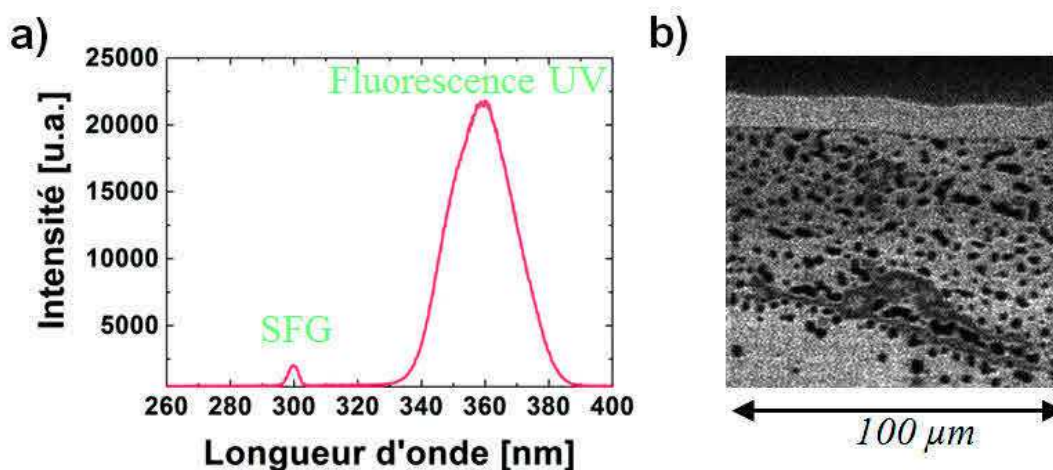


FIGURE 2.4 – Modes d'acquisition spectroscopie et imagerie : (a) signal SFG et fluorescence du bi-2-naphtol dilué dans le tétrahydrofurane, (b) image SFG de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ d'un film de polymère de coordination chiral.

Pour l'imagerie, un photomultiplicateur (Hamamatsu, H7467-03) couplé également au même spectrographe est sélectionné grâce à un miroir à bascule situé dans le spectrographe. Une fente micrométrique placée devant ce photomultiplicateur permet de réduire à $\pm 5 \text{ nm}$ la fenêtre spectrale mesurée autour de la longueur d'onde désirée. Le photomultiplicateur est combiné avec des platines de translation XYZ (Märzhäuser) et le tout est piloté par ordinateur. Ainsi l'acquisition du signal SFG est réalisée point par point et ligne par ligne en comptage de photons :

typiquement plusieurs dizaines de millisecondes par point. Ensuite l'image est reconstruite numériquement : la figure 2.4(b) montre l'exemple d'une image SFG de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ d'un film de polymère de coordination chiral.

2.3.3 Caractéristiques des faisceaux laser

A l'entrée de l'objectif (figure 2.5(a)), dont la pupille d'entrée mesure 11 mm de diamètre, les deux faisceaux incidents (de longueur d'onde 900 nm et 450 nm) mesurent 4 mm de diamètre. Ils sont collimatés et séparés de 4 mm (figure 2.5(b)) de manière à ce qu'ils se croisent dans l'échantillon avec un angle le plus proche possible de 90° (figure 2.5(c)). Ces deux faisceaux incidents sont polarisés dans le plan d'incidence (P) comme indiqué en figure 2.5(d). Un polariseur motorisé sélectionne la polarisation du signal émis par l'échantillon dans la direction parallèle (P) ou perpendiculaire (S) au plan d'incidence.

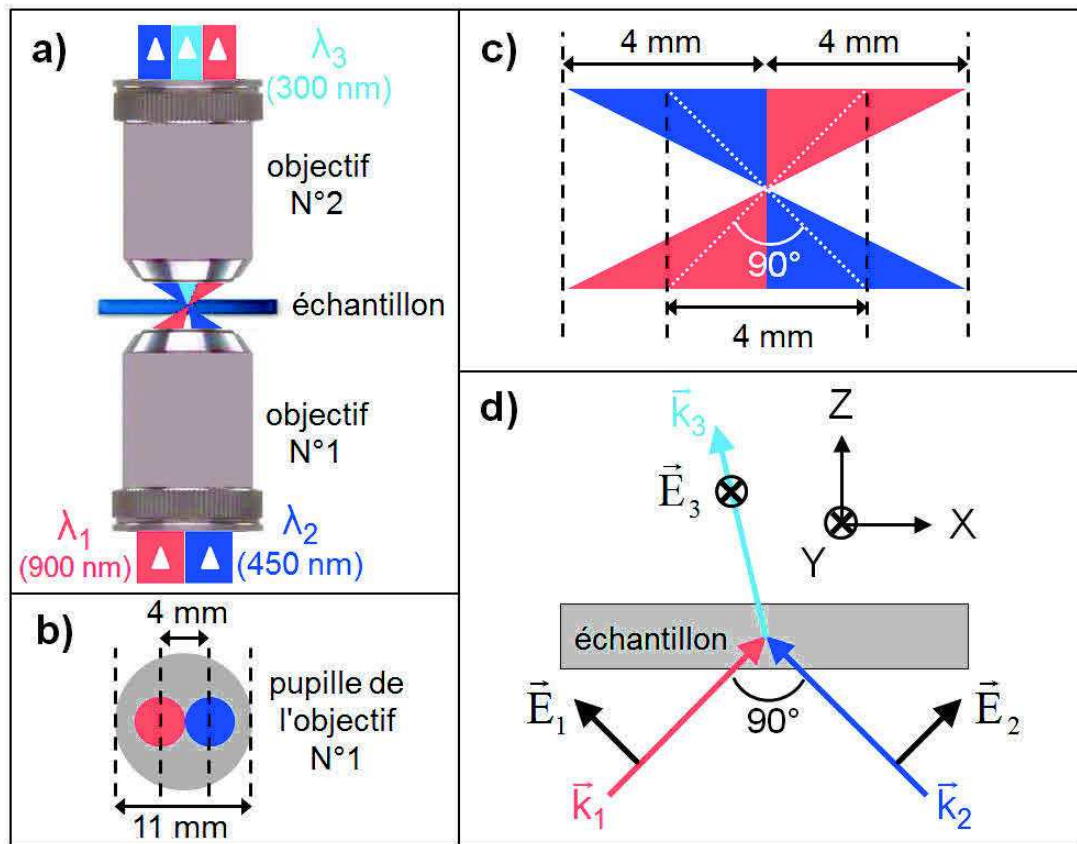


FIGURE 2.5 – Géométrie et polarisation des faisceaux : (a) vue d'ensemble des faisceaux avec les deux objectifs, (b) faisceaux à la pupille d'entrée de l'objectif N°1, (c) géométrie des faisceaux au point focal, (d) configuration de polarisation SPP.

Le signal d'origine chirale est, selon l'équation 1.28, émis dans la configuration SPP (S pour ω_3 , P pour ω_2 et P pour ω_1). Le but de cette géométrie est de maximiser l'intensité SFG dépendant du produit vectoriel entre les deux champs $\mathbf{E}(\omega_1)$ et $\mathbf{E}(\omega_2)$ (équation 1.28).

• *Voxel d'interaction SFG*

L'intensité SFG est proportionnelle au produit des intensités des deux faisceaux incidents (équation 2.41). Le volume dans lequel aura lieu le processus SFG, ou encore le voxel SFG, est l'intersection des deux faisceaux qui se croisent avec un angle de 90° dans l'échantillon, comme indiqué précédemment en figure 2.5. Pour évaluer la forme et la taille de ce voxel SFG, nous pouvons calculer le produit des intensités de ces deux faisceaux en modélisant chaque faisceau avec un faisceau gaussien dans l'approximation paraxiale. Pour que l'approximation soit valable, l'angle θ que fait le front d'onde du faisceau avec la direction de propagation doit être suffisamment petit pour satisfaire $\sin(\theta) \propto \theta$. Dans la géométrie de l'expérience cet angle est de $31,5^\circ$ (0.55 radian), soit $\sin(0.55) = 0.52$. Bien que cet angle soit à la limite de la validité de l'approximation, nous allons quand même utiliser l'approximation pour simuler le plus simplement possible le voxel d'interaction. L'intensité d'un faisceau gaussien se propageant selon l'axe z , s'exprime en fonction du waist ω_0 et du rayon du faisceau gaussien $\omega(z)$:

$$I(x, y, z) \propto E_0^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 e^{-2 \frac{(x^2+y^2)}{\omega(z)^2}} . \quad (2.43)$$

Le rayon du faisceau gaussien $\omega(z)$ a pour expression :

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z^2 \lambda^2}{\pi^2 \omega_0^4}} . \quad (2.44)$$

Le waist ω_0 est déterminé à partir du critère de Rayleigh en microscopie dépendant de la longueur d'onde λ et de l'ouverture numérique ON :

$$\omega_0 = \frac{0.61 \lambda}{ON} . \quad (2.45)$$

L'ouverture numérique ON est définie par : $ON = n \sin(\theta)$, avec n l'indice du milieu et θ l'angle que fait le front d'onde du faisceau avec la direction de propagation. La figure 2.6 montre deux simulations numériques effectuées avec le logiciel Matlab pour deux faisceaux gaussiens, l'un à

900 nm (ω_1) et l'autre à 450 nm (ω_2), se croisant avec un angle de 90° dans une huile à immersion d'indice $n = 1.515$. Chacune de ces deux simulations trace les lieux d'égale intensité (isosurface). Le premier tracé (figure 2.6(a)) représente la somme des intensités $I(\omega_1)$ et $I(\omega_2)$: il correspond à la visualisation des deux faisceaux gaussiens à proximité du point focal (l'isosurface est tracée à 0.5% de l'intensité maximale). Le faisceau $I(\omega_1)$ est incliné de $+45^\circ$ et le faisceau $I(\omega_2)$ est incliné à -45° . Le deuxième tracé (figure 2.6(b)) représente le produit des intensités $I(\omega_1)$ et $I(\omega_2)$: il correspond au voxel SFG (l'isosurface est tracée à 50% de l'intensité maximale). Le voxel SFG a une forme de ballon de rugby incliné de -45° dont la dimension caractéristique est de l'ordre de $0.5 \mu\text{m}$ selon les axes x et z . Sa forme non sphérique provient du fait que les deux faisceaux incidents n'ont pas le même waist car ils possèdent des longueurs d'onde différentes.

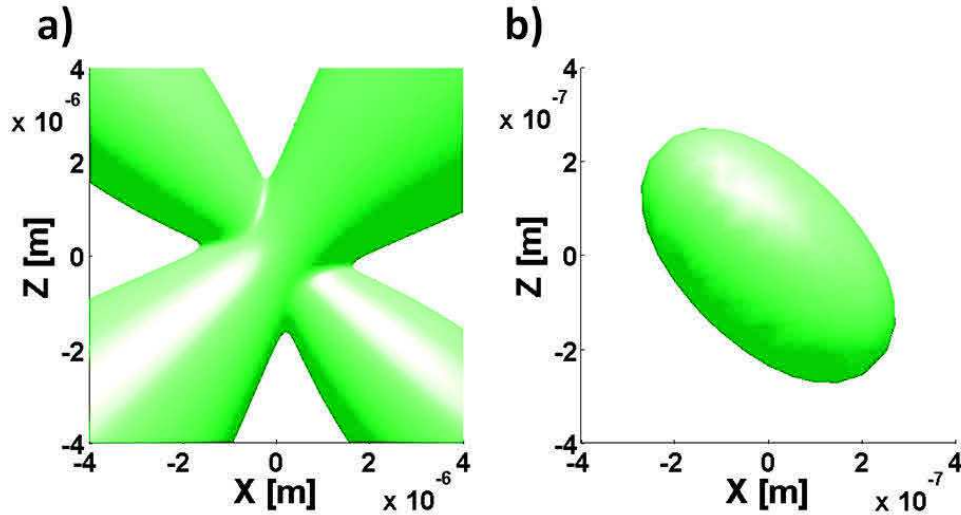


FIGURE 2.6 – Simulation du voxel SFG : (a) somme des intensités $I(\omega_1)$ et $I(\omega_2)$ correspondant à la visualisation des deux faisceaux gaussiens à proximité du point focal, (b) produit des intensités $I(\omega_1)$ et $I(\omega_2)$ correspondant au voxel SFG.

La forme et la taille du voxel sont donc particulièrement bien adaptées à l'imagerie SFG. On pourra ainsi réaliser des images SFG point par point en comptage de photons. Avec les conditions expérimentales énoncées précédemment, la meilleure résolution que l'on puisse obtenir en réalisant une image SFG dans le plan xy est de l'ordre de $0.5 \mu\text{m}$. Cette configuration est également pertinente pour tenir compte de la longueur de cohérence (équation 2.42) qui limite l'acquisition du signal SFG (sur quelques micromètres [88]).

2.4 Milieu liquide

La molécule chirale de bi-2-naphtol (figure 2.7(a)) a été abondamment étudiée dans des expériences d'optique non linéaire quadratique. C'est pour cette raison que nous l'avons choisie pour valider le dispositif expérimental. Nous commencerons par décrire cette molécule, puis nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus en milieu liquide.

2.4.1 Molécule de bi-2-naphtol

Le groupe de Shen a été pionnier dans le développement d'expériences SFG pour sonder la chiralité dans les milieux isotropes chiraux. Dans ses expériences développées depuis les années 2000, il a notamment travaillé avec la molécule chirale de bi-2-naphtol en solution liquide. Il a mesuré le spectre de la susceptibilité quadratique en fonction de la longueur d'onde dans le proche UV, en ayant la fréquence SFG en résonance avec une transition électronique [90], que ce soit dans le cas de surface ou bien dans le cas de volume [72]. Il a de même utilisé la double résonance pour réaliser ces spectres en ayant, en plus de la fréquence SFG en résonance avec une transition électronique, une des fréquences incidentes en résonance avec une transition vibrationnelle [79]. Il a également discriminé les énantiomères de chiralité *S* et *R* par référence au quartz [92]. Ses travaux en spectroscopie ont également évolué récemment vers la microscopie SFG chirale. Il a ainsi démontré la possibilité d'imager par microscopie SFG des billes plongées dans une solution liquide de molécules de bi-2-naphtol diluées dans le tétrahydrofurane (THF). Les billes sont visualisées par contraste avec le liquide chiral émettant le signal SFG à 277nm [34]. L'originalité de cette expérience SFG, où le signal SFG est mesuré en volume, est que la somme de fréquences est résonante avec une transition électronique.

- *Transparence avec les faisceaux incidents*

La molécule de bi-2-naphtol présente une absorbance intéressante au regard des longueurs d'onde disponibles de notre dispositif de microscopie SFG décrit précédemment. Son spectre d'absorption UV réalisé dans le THF ($C = 50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est représenté en figure 2.7(b). Il permet de constater la transparence du bi-2-naphtol avec les longueurs d'onde de l'expérience (900 nm et 450 nm). On évite ainsi l'absorption à un photon de l'un ou l'autre des deux faisceaux laser incidents et tous les phénomènes résultants qui pourraient gêner l'acquisition du

signal SFG (fluorescence, échauffement, photo-dégradation...).

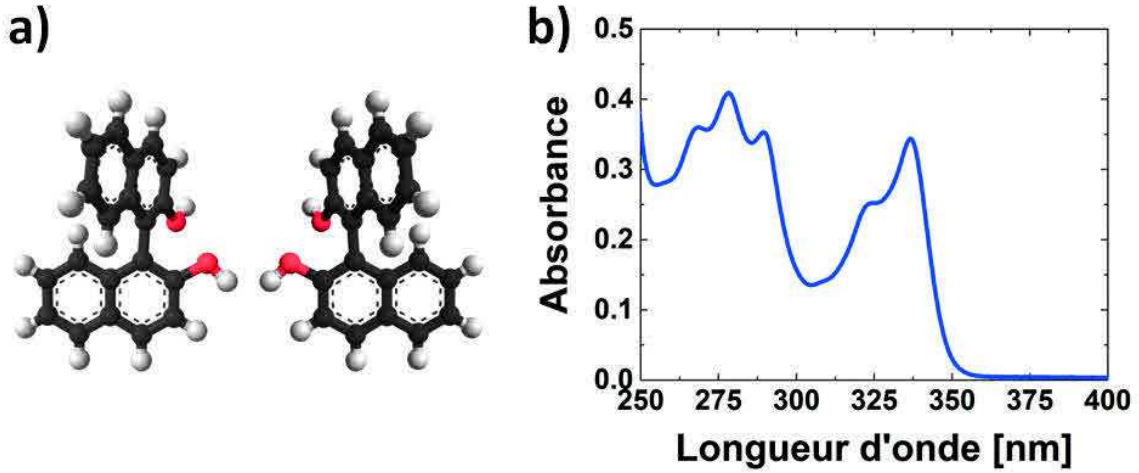


FIGURE 2.7 – Molécule chirale de bi-2-naphtol : (a) énantiomère S (à gauche) et R (à droite), (b) spectre d'absorption du bi-2-naphtol dilué dans le THF ($C = 50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

• Résonance avec la somme de fréquences

La deuxième caractéristique intéressante de la molécule de bi-2-naphtol est la présence d'une bande d'absorption à 300 nm, la longueur d'onde de la somme de fréquences. L'intensité SFG mesurée à 300 nm est proportionnelle au carré de la norme de la susceptibilité quadratique (équation 2.41). Au premier chapitre, nous avons démontré que pour un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope, initialement dans l'état fondamental, nous avons l'expression de la susceptibilité quadratique suivante (équation 1.87) :

$$\begin{aligned} \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2, \omega_1) = & \frac{N}{12\epsilon_0 \hbar^2} (\omega_2 - \omega_1) \sum_{mn} \\ & \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{mg})}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_2 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})(\omega_1 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right. \\ & - \frac{\boldsymbol{\mu}_{gm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{ng})}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{gn} + i\Gamma_{gn})(\omega_2 - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})(\omega_1 - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ & - \frac{\boldsymbol{\mu}_{gm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{ng})}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_2 - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})(\omega_1 - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ & \left. + \frac{\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{mg})}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_2 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})(\omega_1 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right]. \end{aligned} \quad (2.46)$$

On constate avec cette équation que le signal SFG sera exalté lorsque la fréquence $(\omega_1 + \omega_2)$ est égale à une transition électronique ω_{ng} (entre l'état excité $|n\rangle$ et l'état fondamental $|g\rangle$)

c'est-à-dire lorsque les éléments $(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})$ minimisent le dénominateur du premier terme. Ce qui est le cas dans notre situation : la somme de fréquences est en résonance avec une transition électronique à 300 nm de la molécule de bi-2-naphtol. De plus, comme seule la fréquence SFG est en résonance, les trois autres termes de cette expression peuvent être négligés. La susceptibilité quadratique peut alors être approximée comme suit :

$$\chi_{chiral}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2, \omega_1) = \frac{N}{12\epsilon_0\hbar^2} \sum_{mn} \frac{(\omega_2 - \omega_1) (\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{mg}))}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_2 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})(\omega_1 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})}. \quad (2.47)$$

• Moments dipolaires de transition

Pour que l'expression de la susceptibilité quadratique de l'équation 2.47 soit non nulle, il est nécessaire d'avoir, dans la somme sur tous les états m et n , un jeu de trois moments dipolaires de transition $\boldsymbol{\mu}_{gn}, \boldsymbol{\mu}_{nm}, \boldsymbol{\mu}_{mg}$ qui ne soient pas coplanaires. A l'aide de calculs semi-empiriques INDO/S (Intermediate Neglect of Differential Overlap), on peut obtenir les états électroniques excités d'une molécule et déterminer ainsi les moments dipolaires de transition. La figure 2.8 montre l'exemple d'un jeu de trois moments dipolaires de transition que nous avons calculé pour la molécule de bi-2-naphtol : cycle $|S_0\rangle \rightarrow |S_7\rangle \rightarrow |S_3\rangle \rightarrow |S_0\rangle$. Ce résultat confirme la possibilité d'avoir au moins une configuration favorable de moments dipolaires de transition pour mesurer un signal SFG d'origine chirale.

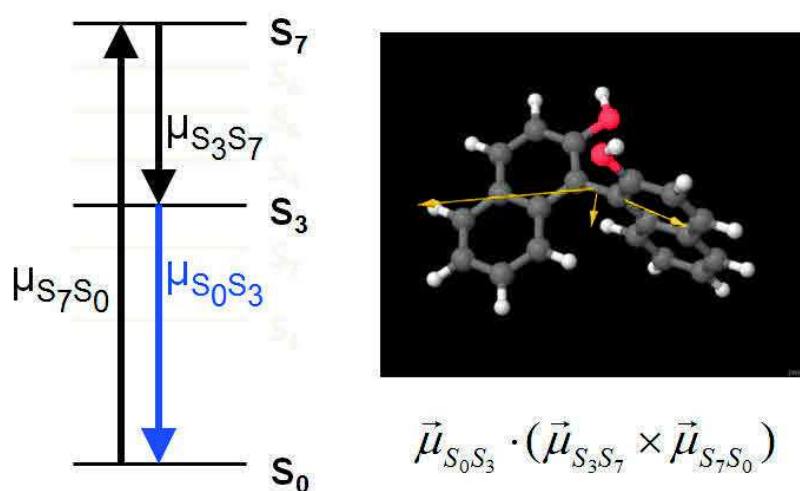


FIGURE 2.8 – Jeu de trois moments dipolaires de transition calculé pour la molécule de bi-2-naphtol avec la méthode INDO/S : exemple du cycle $|S_0\rangle \rightarrow |S_7\rangle \rightarrow |S_3\rangle \rightarrow |S_0\rangle$.

L'utilisation de la molécule chirale de bi-2-naphtol pour valider notre dispositif de microscopie SFG est donc motivée par plusieurs raisons. Tout d'abord elle n'absorbe pas les longueurs d'onde disponibles du dispositif, évitant ainsi les problèmes liés à l'absorption à un photon. Ensuite, la somme de fréquences est en résonance avec une bande d'absorption à 300 nm de la molécule permettant l'exaltation du signal SFG. Enfin, il existe au moins un jeu de moments dipolaires favorables pour un signal SFG non nul.

2.4.2 Procédure expérimentale

La réalisation des échantillons est similaire à celle décrite par le groupe de Shen [34] : 5 μL d'une solution de molécules de bi-2-naphtol diluées dans le THF ($0.45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sont déposés en sandwich entre une lame de microscope en silice et une lame couvre-objet. Les deux lames sont ensuite jointes à l'aide d'une résine. Une fois la résine séchée (quelques minutes), l'échantillon est alors positionné sur le porte échantillon du microscope en intercalant une goutte d'huile à immersion entre l'échantillon et l'objectif de microscope N°1 comme indiqué en figure 2.9. La lame de microscope en silice, ayant une bonne transmission dans l'UV, est dirigée vers le haut pour permettre une bonne transmission du signal SFG à 300 nm via l'objectif de microscope N°2. Les acquisitions spectrales SFG sont alors réalisées dans les conditions expérimentales décrites à la section 2.3.2.

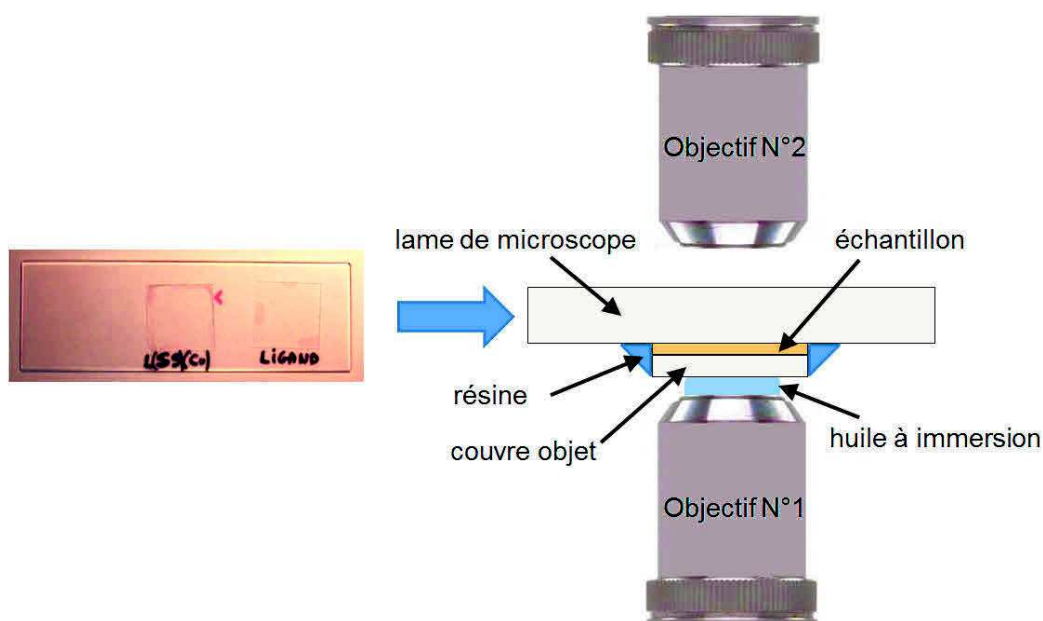


FIGURE 2.9 – L'échantillon est positionné avec une goutte d'huile à immersion.

2.4.3 Spectres SFG

Les premières mesures SFG ont été réalisées dans une solution liquide de bi-2-naphtol. Les signaux SFG détectés par le spectromètre pour les deux énantiomères S et R et le mélange racémique sont représentés en figure 2.10, où la courbe rouge correspond à la configuration chirale (SPP) et la courbe bleue correspond à la configuration achirale (PPP). Les diagrammes polaires mesurés à 300 nm avec le photomultiplicateur pour les deux énantiomères sont représentés en encart de leurs spectres respectifs. Ces spectres sont réalisés avec des puissances incidentes de 30 mW pour ω_1 et 1.3 mW pour ω_2 . Le signal SFG, observé à 300 nm à l'intérieur de la bande d'absorption du bi-2-naphtol, est détecté pour les énantiomères S et R dans la configuration chirale (SPP) uniquement. Le mélange racémique ne donne aucun signal (comme attendu dans un milieu où la susceptibilité quadratique est nulle). Ces résultats, conformes à ceux obtenus dans d'autres expériences d'optique non linéaire, montrent bien la signature de la chiralité.

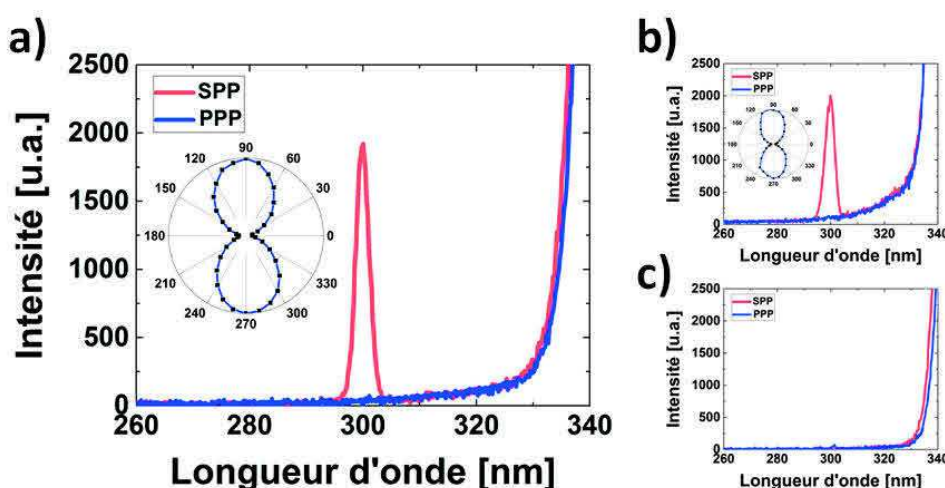


FIGURE 2.10 – Bi-2-naphtol en solution liquide : spectres SFG en configurations chirale SPP et achirale PPP pour (a) l'énantiomère S, (b) l'énantiomère R, (c) le mélange racémique. En encart, le diagramme polaire SFG correspondant.

Pour chacun de ces spectres, on observe la fluorescence UV du bi-2-naphtol pour les longueurs d'onde supérieures à 330 nm. Cette fluorescence ne peut pas être induite par absorption à un photon car la molécule présente une transparence pour les faisceaux à 900 nm et 450 nm (figure 2.7). Elle est induite par absorption biphotonique (processus d'optique non linéaire du troisième ordre) soit de deux photons du faisceau à 450 nm soit d'un photon du faisceau à 450 nm et d'un photon du faisceau à 900 nm.

2.4.4 Puissance et corrélation croisée

Pour s'assurer que le signal suit la relation d'intensité $I(\omega_1 + \omega_2) \propto I(\omega_1) \times I(\omega_2)$ caractérisant le processus SFG d'origine quadratique (équation 2.41), l'intensité SFG a été mesurée en fonction de l'intensité $I(\omega_2)$ (avec une puissance incidente de 38 mW pour ω_1). La figure 2.11 montre que l'intensité SFG vérifie cette relation. Il s'agit donc bien d'un signal SFG d'origine quadratique variant linéairement avec l'intensité de chaque onde. Il n'y a pas d'autre processus d'ordre supérieur, comme notamment celui du troisième ordre de mélange à quatre ondes :

$$\mathbf{P}^{(3)}(2\omega_2 - \omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(2\omega_2 - \omega_1, -\omega_1, \omega_2, \omega_2) : \mathbf{E}(-\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2)\mathbf{E}(\omega_2), \quad (2.48)$$

où l'on aurait un signal émis à la même fréquence que le signal SFG quadratique dont l'intensité varierait avec le carré de l'intensité $I(\omega_2)$ vérifiant alors la relation $I(2\omega_2 - \omega_1) \propto I(\omega_1) \times I(\omega_2)^2$.

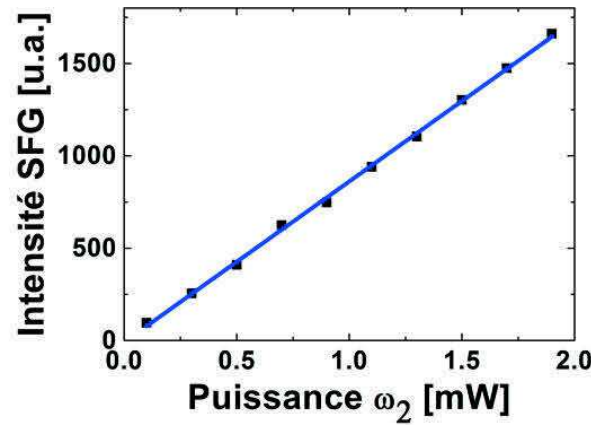


FIGURE 2.11 – Bi-2-naphtol en solution liquide : intensité SFG mesurée à 300 nm en configuration chirale SPP pour l'énantiomère R en fonction de la puissance de ω_2 .

Pour chaque spectre SPP, la coïncidence temporelle entre les deux impulsions incidentes est vérifiée. En effet, grâce à la ligne à retard du montage optique, la longueur du trajet du faisceau laser à 900 nm est réglée de manière à maximiser l'intensité SFG. On peut également mesurer le signal SFG en faisant varier le retard entre les deux impulsions laser incidentes. Cette mesure correspond alors à la corrélation croisée des deux impulsions. Le résultat obtenu est présenté en figure 2.12 où la largeur à mi-hauteur de cette courbe vaut 340 fs. Il s'agit donc de la durée pendant lequel le processus SFG peut avoir lieu.

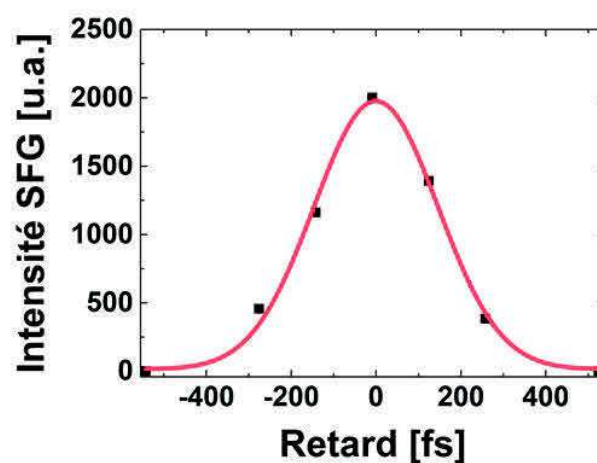


FIGURE 2.12 – Bi-2-naphtol en solution liquide : intensité SFG mesurée à 300 nm en configuration chirale SPP pour l'énantiomère R en fonction du retard entre les deux impulsions (corrélacion croisée).

Le signal SFG mesuré est donc bien un signal d'origine quadratique. Le processus SFG est un processus cohérent qui se déroule pendant la coïncidence temporelle des deux impulsions.

2.5 Milieu sol-gel

Après la validation du dispositif expérimental en milieu liquide, nous avons souhaité effectuer une étude supplémentaire en milieu sol-gel. En effet, l'objectif de ce travail de recherche étant d'étudier les polymères de coordination chiraux, il nous a paru nécessaire de déterminer les conditions expérimentales pour réaliser une mesure correcte du signal SFG en milieu solide. Pour cela, nous avons incorporé des molécules de bi-2-naphtol dans un sol-gel de silice.

2.5.1 Procédure expérimentale

Le sol-gel est tout d'abord préparé en utilisant du tétraéthoxysilane (TEOS) en solution dans du n-butanol à une concentration molaire de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ensuite, 60 mg de bi-2-naphtol sont ajoutés dans 1 mL de sol-gel. Après dissolution, 5 μL de la solution réalisée sont déposés sur une lame de microscope en silice, recouverte par une lame couvre-objet. L'échantillon est séché lentement pendant une semaine à température ambiante avant d'être utilisé pour les expériences SFG. On obtient un composite vitreux dans lequel se forme un réseau Si-O-Si solide dont le spectre d'absorbance est présenté en figure 2.13. Pour réaliser ce spectre, la préparation encore liquide a été mise en sandwich entre deux lames de silice d'épaisseur 1 mm (transmettant correctement l'UV), et séchée pendant une semaine. Le spectre mesuré en milieu sol-gel est identique à celui obtenu en milieu liquide (figure 2.7(b)). L'incorporation des molécules de bi-2-naphtol dans le sol-gel de silice n'a donc pas changé leurs propriétés spectrales.

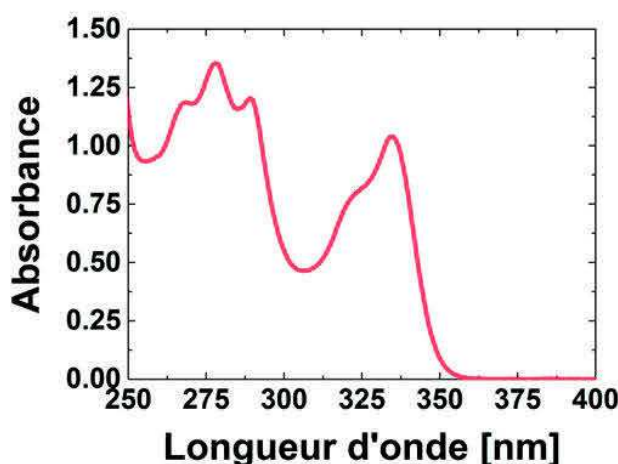


FIGURE 2.13 – Spectre d'absorption du bi-2-naphtol incorporé en sol-gel.

2.5.2 Spectres SFG

Les acquisitions spectrales SFG sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles en milieu liquide, notamment en utilisant les mêmes puissances ($P_{\omega_1} = 30$ mW, $P_{\omega_2} = 1.3$ mW). La figure 2.14 montre les spectres SFG obtenus avec les configurations chirale SPP et achirale PPP pour les deux énantiomères R et S et avec le mélange racémique. Le signal SFG mesuré à 300 nm est détecté uniquement pour les énantiomères S et R dans la configuration chirale SPP, le mélange racémique ne donnant pas de signal. Ces résultats, confirmant la signature de la chiralité, sont similaires à ceux obtenus en milieu liquide. On note toutefois une différence relative dans les intensités. Bien que les conditions expérimentales soient reproduites le plus fidèlement possible, les mesures effectuées ne sont pas quantitatives.

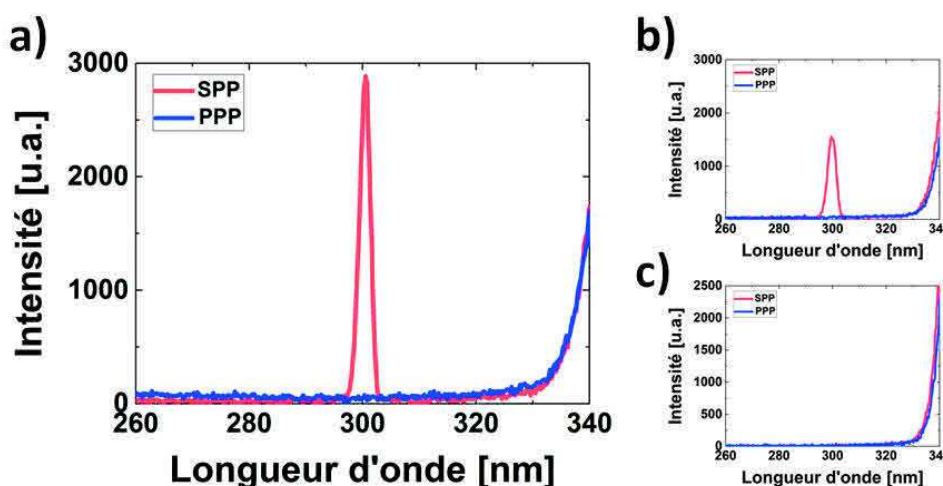


FIGURE 2.14 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : spectres SFG en configurations chirale SPP et achirale PPP pour (a) l'énantiomère R, (b) l'énantiomère S, (c) le mélange racémique.

2.5.3 Altération du signal SFG

Après plusieurs passages sur la même zone dans les conditions d'acquisition d'un spectre (balayage d'une zone de $135 \times 135 \mu\text{m}^2$ à la vitesse de $100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), nous avons constaté que l'intensité SFG diminue au cours de l'illumination. La figure 2.15 montre cette diminution du signal pour l'énantiomère R en fonction du temps d'irradiation. Pour obtenir ce résultat 9 passages ont été réalisés sur la même zone (chaque passage correspond à 10 ms d'irradiation laser). On constate qu'au bout d'une centaine de millisecondes le signal a totalement disparu. Pendant l'irradiation, les chromophores sont aussi soumis aux processus d'absorption à deux photons qui

peuvent être éventuellement responsables de la diminution (irréversible) du signal SFG.

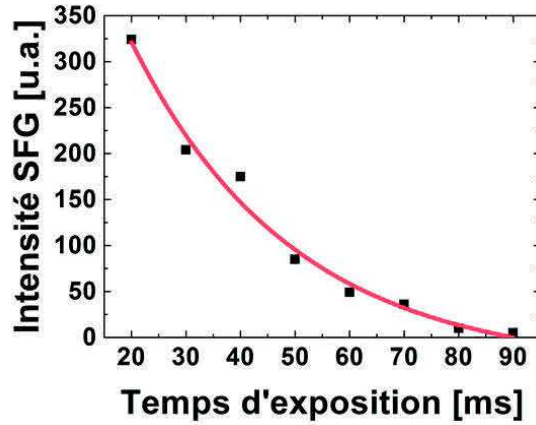


FIGURE 2.15 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : intensité SFG mesurée à 300 nm en configuration chirale SPP pour l'énantiomère S en fonction du temps d'exposition.

• Seuil d'altération

Afin de déterminer les seuils des puissances laser à partir desquels le signal SFG est irrémédiablement altéré, l'intensité SFG est mesurée en fonction de la puissance laser pour chacun des deux faisceaux. La figure 2.16(a) montre le signal SFG en fonction de la puissance du faisceau ω_1 (avec $P_{\omega_2} = 0.73$ mW) et la figure 2.16(b) montre le signal SFG en fonction de la puissance du faisceau ω_2 (avec $P_{\omega_1} = 30$ mW). A partir des puissances incidentes $P_{\omega_1} = 100$ mW et $P_{\omega_2} = 1$ mW le signal SFG est irrémédiablement altéré.

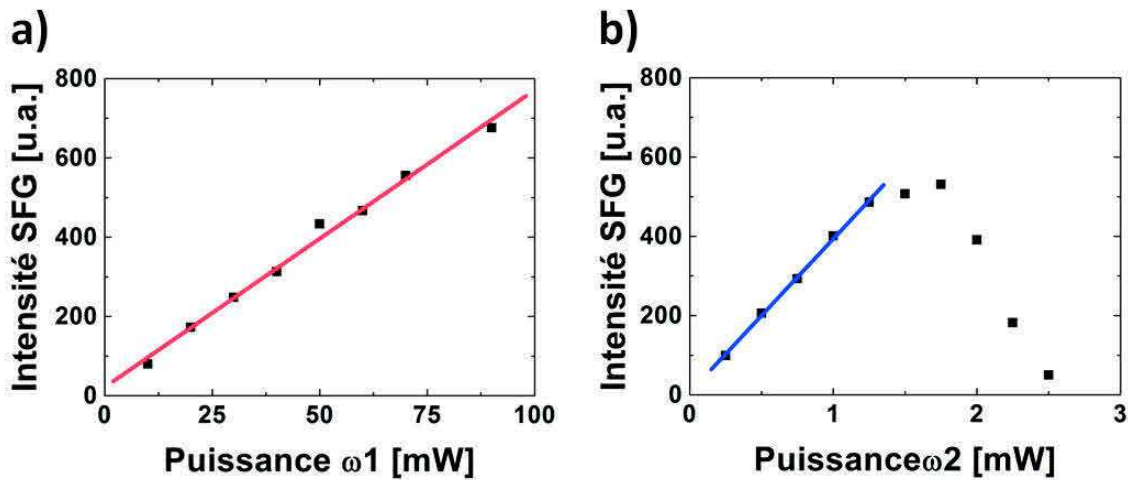


FIGURE 2.16 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : intensité SFG mesurée à 300 nm en configuration chirale SPP pour l'énantiomère R en fonction (a) de la puissance du faisceau ω_1 et (b) de la puissance du faisceau ω_2 .

- *Détermination des conditions optimales*

Afin de déterminer les puissances d'irradiation pour lesquelles l'altération du signal SFG reste limitée, l'intensité SFG a été mesurée dans une zone homogène de $135 \times 135 \mu\text{m}^2$ de la matrice en fonction de l'intensité $I(\omega_2)$, tout en ayant un produit des intensités $I(\omega_1)$ et $I(\omega_2)$ constant. La figure 2.17 montre que l'intensité SFG vérifie la relation d'intensité $I(\omega_1 + \omega_2) \propto I(\omega_1) \times I(\omega_2)$ caractérisant le processus SFG, pour des puissances des faisceaux incidents inférieures à 100 mW pour le faisceau ω_1 et 1 mW pour le faisceau ω_2 . Pour la suite des études SFG, plus particulièrement au troisième chapitre, nous nous limiterons à la moitié de ces puissances tout en respectant un produit des puissances de l'ordre de 25 (mW)^2 .

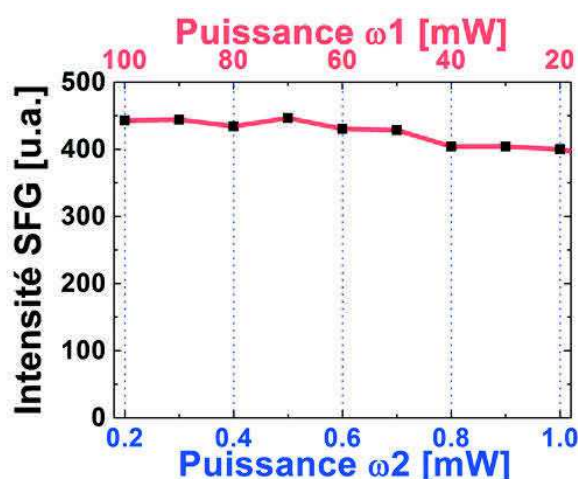


FIGURE 2.17 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : intensité SFG en fonction de $I(\omega_2)$ en gardant un produit des intensités $I(\omega_1)$ et $I(\omega_2)$ constant.

2.5.4 Imagerie SFG

En mode imagerie, le photomultiplicateur situé à la sortie du spectromètre est utilisé avec sa fente micrométrique réglée à 300 nm. Une image SFG est réalisée en déplaçant l'échantillon point par point et ligne par ligne grâce à des platines de translation XYZ (Märzhäuser). Pour chacun de ces points le photomultiplicateur compte le nombre de photons émis par le voxel d'interaction SFG pendant une durée de comptage. Dans ce mode imagerie on ne peut pas intégrer le signal SFG sur des durées aussi longues que pour le mode spectroscopie. Si l'on reste trop longtemps sur le même point le signal SFG finit par s'altérer. La durée d'acquisition par point étant limitée, la dynamique en intensité des images SFG sera donc faible. La figure 2.18(a) montre un exemple

d'image SFG de $150 \times 100 \mu\text{m}^2$ réalisée à 300 nm en configuration chirale, pour l'énantiomère S ($P_{\omega_1} = 80 \text{ mW}$, $P_{\omega_2} = 0.6 \text{ mW}$). Il s'agit d'une image effectuée sur le bord de l'échantillon où l'on observe des trous qui révèlent le séchage non uniforme du sol-gel. Un profil en intensité symbolisé par le trait rouge est représenté en figure 2.18(b). On y remarque l'absence de signal SFG aux emplacements des trous. La dynamique du signal SFG est assez faible : l'intensité varie seulement entre 5 et 25 photons/pixel.

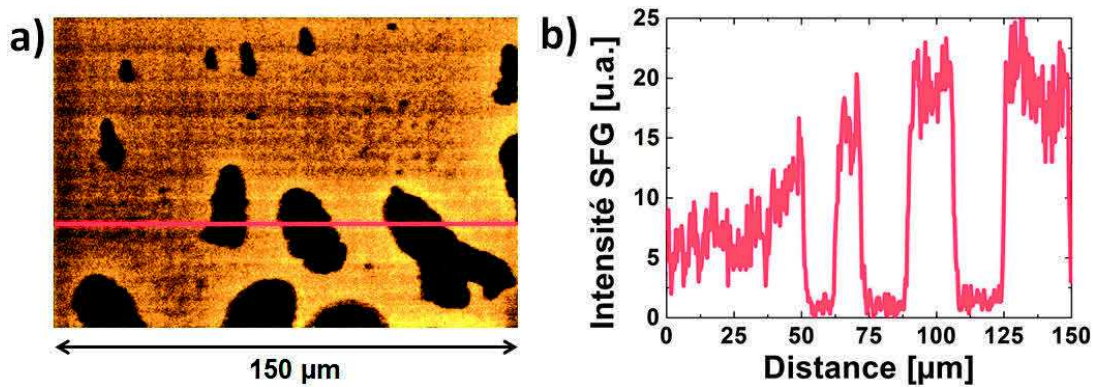


FIGURE 2.18 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : (a) image SFG de $150 \times 100 \mu\text{m}^2$ mesurée à 300 nm en configuration chirale SPP pour l'énantiomère S, (b) profil d'intensité SFG correspondant au trait rouge sur l'image SFG.

• Codage SFG à 2 niveaux

On peut exploiter le phénomène d'altération du signal SFG par forte irradiation afin de photo-inscrire un motif que l'on peut ensuite détecter par imagerie SFG. La figure 2.19 montre l'exemple du codage SFG pour le motif "Yin Yang". La gravure du motif a été réalisée sur une zone de $233 \times 233 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $0.5 \mu\text{m}$ en irradiant chaque pixel noir du motif avec 50 ms d'exposition laser et sans irradier les pixels blancs. Pour la lecture des images SFG en configuration chirale SPP (figure 2.19(a)) et en configuration achirale PPP (figure 2.19(b)) le temps d'exposition laser a été réduit à 20 ms par pixel ($P_{\omega_1} = 38 \text{ mW}$, $P_{\omega_2} = 2 \text{ mW}$). La figure 2.19(c) représente le profil SFG des traits rouge et bleu de ces images. Comme attendu, on observe un signal SFG uniquement en configuration chirale SPP. La figure 2.19(d) correspond à l'image de la même zone prise en lumière blanche. Il est intéressant de noter qu'elle ne présente aucune trace visible du codage réalisé dans l'échantillon.

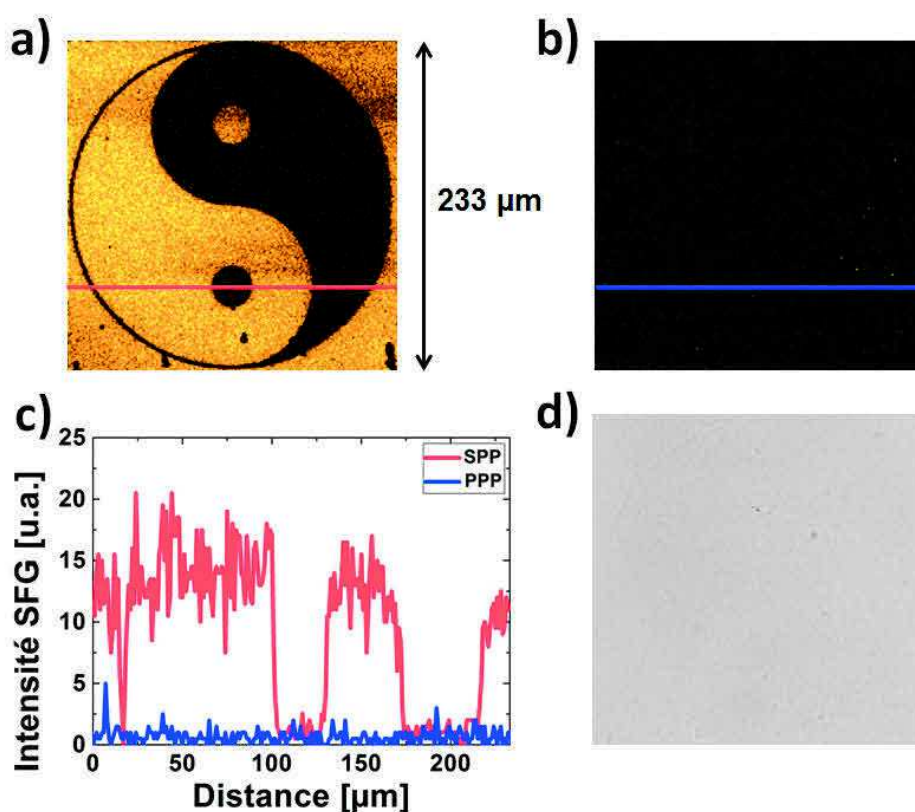


FIGURE 2.19 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : images SFG de $233 \times 233 \mu\text{m}^2$ du motif photo-inscrit, mesur es à 300 nm pour l'énantiomère R (a) en configuration chirale SPP et (b) en configuration achirale PPP, (c) profils d'intensité SFG correspondant aux traits rouge et bleu, (d) image de la même zone obtenue en lumière blanche.

• Codage SFG à plusieurs niveaux

La figure 2.20 montre la photo-inscription d'un autre motif dans la matrice sol-gel dop e au bi-2-naphtol, mais cette fois-ci en modulant le temps d'irradiation. La gravure du motif (quatre carrés de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) a été r alis e sur une zone de $200 \times 50 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $0.5 \mu\text{m}$ en irradiant chaque pixel avec différents temps d'exposition selon le carré : 0 ms (pas d'irradiation), 5 ms, 15 ms et 40 ms (carré le plus noir). Pour la lecture des images SFG ($220 \times 70 \mu\text{m}^2$) en configuration chirale SPP (figure 2.20(a)) et en configuration achirale PPP (figure 2.20(b)) le temps d'exposition laser a été fixé à 20 ms par pixel ($P_{\omega_1} = 38 \text{ mW}$, $P_{\omega_2} = 2 \text{ mW}$). La figure 2.20(c) représente le profil SFG des traits rouge et bleu de ces images. La figure 2.21 montre un autre exemple de photo-inscription en modulant le temps d'irradiation inversement proportionnellement avec les valeurs des pixels d'une image d'un disque d'Airy. Plus la valeur du pixel est faible (pixel noir) plus la durée d'irradiation est conséquente. La gravure de l'image a

été réalisée sur une zone de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $0.5 \mu\text{m}$ et pour la lecture des images SFG en configuration chirale SPP (figure 2.21(a)) et en configuration achirale PPP (figure 2.21(b)) le temps d'exposition laser a été fixé à 20 ms par pixel ($P_{\omega_1} = 38 \text{ mW}$, $P_{\omega_2} = 2 \text{ mW}$). La figure 2.21(c) représente le profil SFG des traits rouge et bleu de ces images SFG.

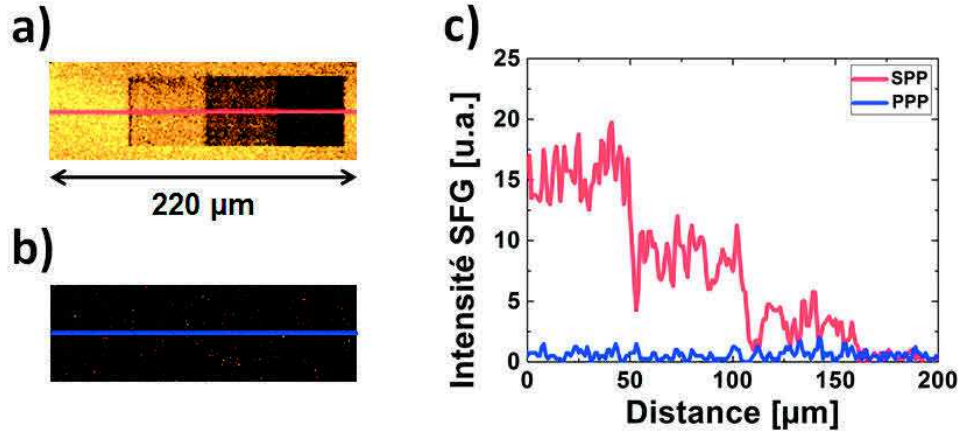


FIGURE 2.20 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : image SFG de $220 \times 70 \mu\text{m}^2$ du motif photo-inscrit, mesurée à 300 nm pour l'énantiomère R (a) en configuration chirale SPP et (b) en configuration achirale PPP, (c) profils d'intensité SFG correspondant aux traits rouge et bleu.

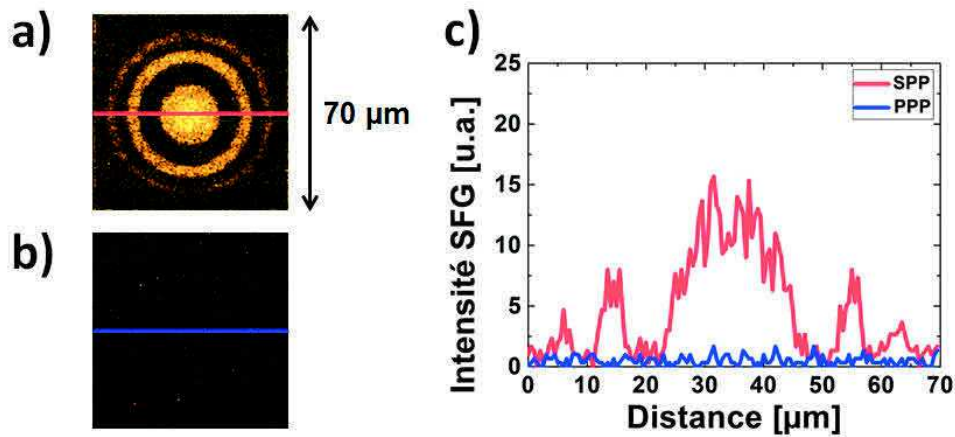


FIGURE 2.21 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : image SFG de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ du motif photo-inscrit, mesurée à 300 nm pour l'énantiomère R (a) en configuration chirale SPP et (b) en configuration achirale PPP, (c) profils d'intensité SFG correspondant aux traits rouge et bleu.

2.5.5 Imagerie de luminescence

En plus de la diminution du signal SFG, les zones irradiées montrent également une altération de la fluorescence UV (figure 2.22(a)) associée à l'apparition d'une nouvelle luminescence dans le visible (figure 2.22(b)). Les différentes courbes de ces deux figures sont des spectres acquis de la même façon que pour les spectres SFG, à savoir en intégrant durant trois minutes le signal provenant du voxel d'interaction balayant en continu une zone homogène de l'échantillon de $135 \times 135 \mu\text{m}^2$ à la vitesse de $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le temps d'exposition en ms est la durée pendant laquelle une zone de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ est irradiée (10 ms à chaque passage, soit 10 ms après le premier passage, 20 ms après le second passage et ainsi de suite...). La fluorescence UV et la luminescence visible sont induites par absorption multiphotonique. Pour observer la fluorescence UV autour de 360 nm, les deux faisceaux incidents (900 nm et 450 nm) sont présents. Par contre pour observer la luminescence visible autour de 530 nm, seul le faisceau à 900 nm est présent. Après plusieurs semaines passées dans l'obscurité, les zones irradiées de l'échantillon n'émettent toujours pas de fluorescence UV et continuent à émettre la luminescence visible. La perte de la fluorescence dans l'UV et l'apparition de la luminescence dans le visible sont donc irréversibles.

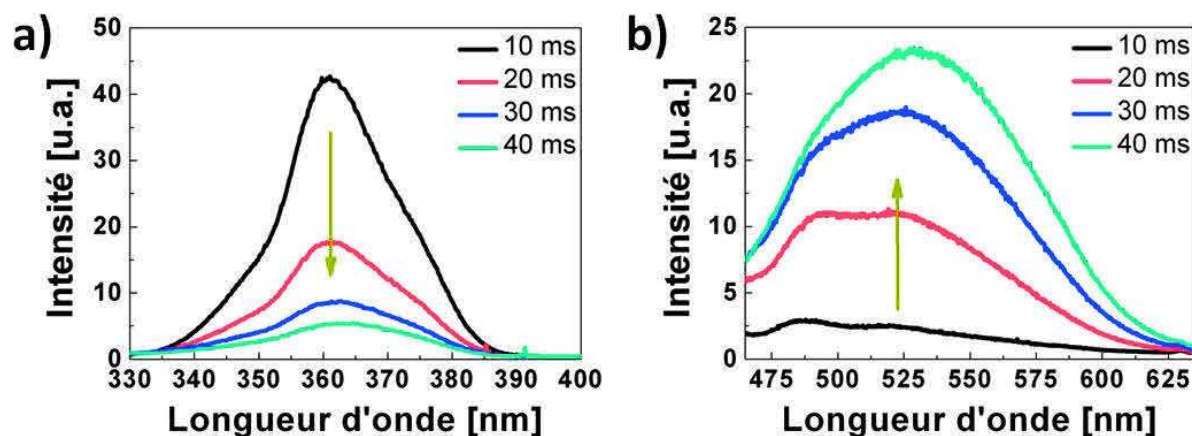


FIGURE 2.22 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : (a) spectres de décroissance de la fluorescence UV, (b) spectres de croissance de la luminescence visible.

De la même façon que pour le codage du motif "Yin Yang" de la figure 2.19(d), un motif "Yin Yang" a été réalisé sur une zone de $466 \times 466 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $1 \mu\text{m}$ en irradiant chaque pixel noir du motif avec 50 ms d'exposition laser et en n'irradiant pas les pixels blancs. Ensuite des images de fluorescence UV mesurée à 360 nm (figure 2.23(a)) et de luminescence visible mesurée à 530 nm (figure 2.23(b)) ont été réalisées à l'aide du photomultiplicateur et en abaissant le temps

d'exposition laser à 10 ms par pixel ($P_{\omega_1} = 40$ mW, $P_{\omega_2} = 2.5$ mW). Les jeux de faisceaux utilisés pour observer la fluorescence UV et la luminescence visible sont les mêmes que pour les spectres de la figure 2.22. On observe donc le même comportement que pour les spectres de la figure 2.22.

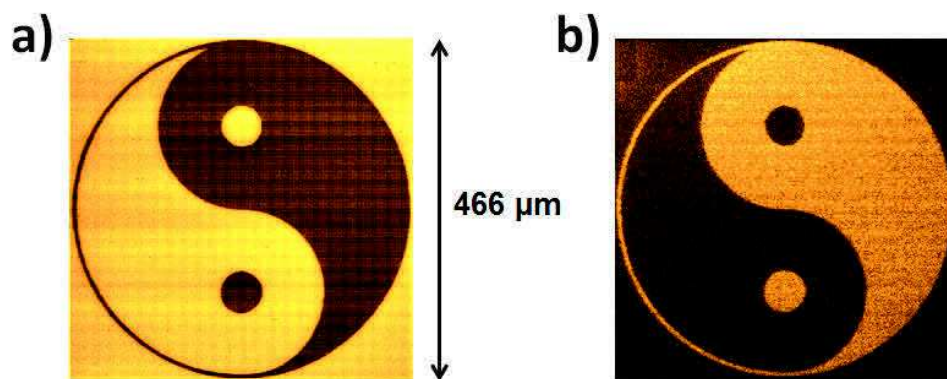


FIGURE 2.23 – Bi-2-naphtol incorporé en sol-gel : images de photoluminescence de $466 \times 466 \mu\text{m}^2$ du motif photo-inscrit, mesurées pour l'énantiomère R (a) à 360 nm et (b) à 530 nm.

2.6 Étude de la photo-luminescence

Nous avons voulu comprendre quelle était la nature de la nouvelle luminescence constatée lors de l'irradiation laser des molécules de bi-2-naphtol incorporées en sol-gel. Pour cela, nous avons mené deux études sur de la poudre de bi-2-naphtol. Pour la première étude, nous avons irradié cette poudre avec une lampe UV et mesuré la luminescence, le spectre RMN du proton, l'absorbance et le temps de vie de la luminescence. Pour la deuxième étude, nous avons mesuré la dynamique ultra-rapide des états excités du bi-2-naphtol.

2.6.1 Photo-luminescence

A la section précédente nous avons constaté que lorsque le bi-2-naphtol incorporé en sol-gel est soumis à une irradiation laser intense, sa fluorescence UV propre diminuait en fonction du temps d'illumination en même temps qu'apparaissait une nouvelle luminescence dans le domaine visible. Ces changements irréversibles, dus à des processus d'absorption biphotonique, se rencontrent lorsque les molécules de bi-2-naphtol sont immobilisées dans la matrice sol-gel. Notre première interrogation a été de se demander si l'apparition d'une nouvelle luminescence dans le domaine visible se vérifiait également avec des molécules de bi-2-naphtol sous forme de poudre irradiée avec un rayonnement UV. Pour cela nous avons irradié la poudre de bi-2-naphtol avec une lampe UV (lampe à mercure Osram HBO 103W/2) et enregistré l'évolution de la luminescence avec un microscope commercial (Olympus IX71). La poudre étalée sur une plaque de verre est irradiée au point focal de l'objectif du microscope (Zeiss LD Achroplan 40x, 0,6 NA). Un cube de fluorescence (Olympus U-MWU2) composé d'un filtre d'excitation (BP 330-385), d'un miroir dichroïque (400 DM) et d'un filtre d'émission (LP 420) est utilisé à la fois pour exciter l'échantillon et collecter la luminescence. Cette luminescence est ensuite dirigée vers un spectromètre (Acton Research SP2300) à l'aide d'une fibre optique.

Nous avons observé l'apparition d'une nouvelle luminescence dans le domaine visible similaire à celle déjà détectée pour les molécules de bi-2-naphtol incorporées en sol-gel. Cette luminescence croît en intensité en fonction du temps d'irradiation. Nous avons également testé cinq autres molécules organiques dont l'organisation aromatique est voisine et constaté le même phénomène. Les courbes de luminescence de ces molécules sont représentées en figure 2.24(a-f) où sont également tracés les spectres d'absorbance et de fluorescence UV correspondants.

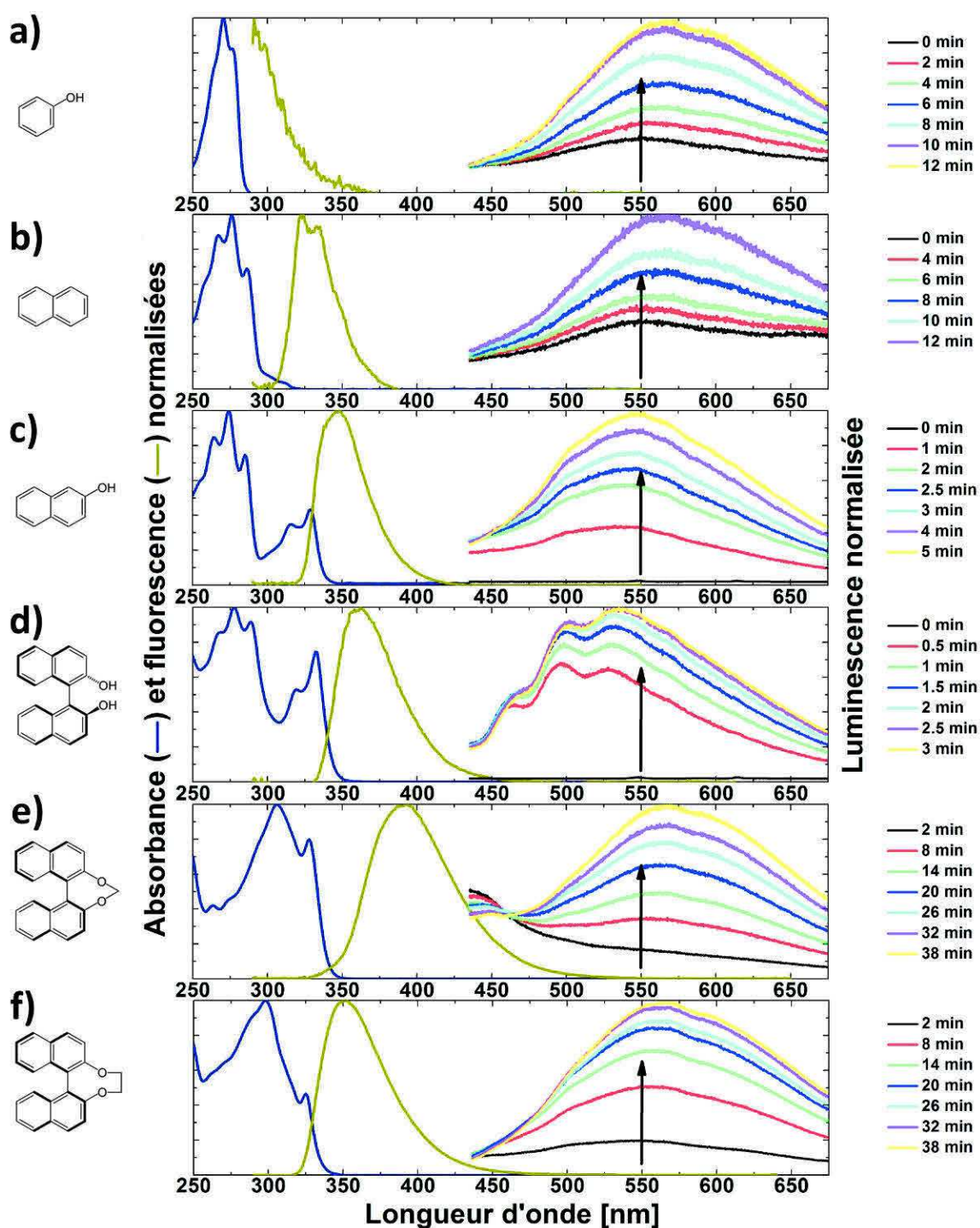


FIGURE 2.24 – Absorbance, fluorescence et luminescence (a) du phénol, (b) du naphthalène, (c) du 2-naphtol, (d) du bi-2-naphtol, (e) du PL1, (f) du PL2. De gauche à droite : absorbance normalisée (courbe bleue) du composé dilué dans le dichlorométhane ($C = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), fluorescence normalisée (courbe verte) obtenue par excitation à 250 nm du composé dilué dans le dichlorométhane ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), luminescence normalisée (courbe colorée) obtenue par irradiation UV entre 330 nm et 385 nm du composé sous forme de poudre pour différents temps d'illumination.

De haut en bas, on relève les molécules suivantes : le phénol (figure 2.24(a)), le naphthalène (figure 2.24(b)), le 2-naphtol (figure 2.24(c)), le bi-2-naphtol (figure 2.24(d)), deux composés "PL1" et "PL2" dérivés d'un bi-2-naphtol ponté respectivement avec un carbone (figure 2.24(e)) et deux carbones (figure 2.24(f)) au niveau des oxygènes. A gauche, la courbe bleue représente l'absorbance normalisée du composé dilué dans le dichlorométhane ($C = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : elle est réalisée avec le spectromètre "Agilent Cary 100". Au centre, la courbe verte représente la fluorescence normalisée obtenue par excitation à 250 nm du composé dilué dans le dichlorométhane ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : elle est réalisée avec le spectromètre "Horiba Jobin Yvon FL3-22". A droite, la courbe colorée représente la luminescence normalisée obtenue par irradiation UV entre 330 nm et 385 nm du composé sous forme de poudre pour différents temps d'illumination : elle est réalisée avec le spectromètre "Acton Research SP2300". Bien que les spectres de luminescence puissent différer dans certains détails, les aspects généraux sont tout à fait similaires. Il s'agit de la même luminescence que celle détectée pour les molécules de bi-2-naphtol sous irradiation laser.

• RMN du proton

Pour savoir si des changements chimiques étaient intervenus lors de l'irradiation de la poudre, nous avons analysé par RMN ^1H la poudre de bi-2-naphtol pour les deux cas de figure : sans et avec irradiation UV (avec la même lampe UV que précédemment). La figure 2.25 montre les spectres RMN ^1H réalisés avec le spectromètre RMN Bruker 300 MHz pour la poudre de bi-2-naphtol irradiée et non irradiée dissoute dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Les spectres et les

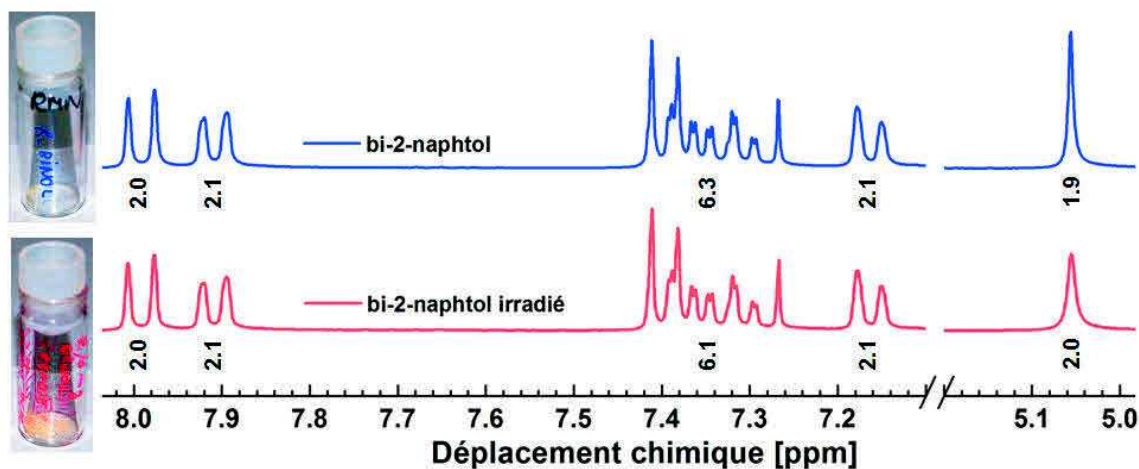


FIGURE 2.25 – Spectres RMN ^1H du bi-2-naphtol dissous dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) : sans irradiation UV (courbe bleue) et avec irradiation UV (courbe rouge).

intégrales des signaux des protons sont identiques. Avec ces spectres RMN nous ne constatons donc pas de changement chimique entre la poudre irradiée et celle non irradiée.

• Évolution de l'absorbance

Après avoir mis en évidence l'apparition d'une nouvelle luminescence dans le domaine visible pour des molécules de bi-2-naphtol en forme de poudre sous irradiation UV, nous avons voulu tester également l'irradiation UV de ces molécules en milieu liquide. Nous avons donc irradié une cuve en quartz de 1 mm d'épaisseur contenant les molécules de bi-2-naphtol diluées dans le dichlorométhane en utilisant le même dispositif qu'au paragraphe précédent. Nous avons enregistré cette fois-ci l'évolution de l'absorbance avec le spectromètre "Agilent Cary 100". La figure 2.26 montre l'absorbance du bi-2-naphtol dilué dans le dichlorométhane ($C = 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) pour différents temps d'irradiation UV. Les spectres d'absorption montrent une augmentation totale de l'absorption, un décalage des pics vers les plus grandes longueurs d'onde ainsi qu'une queue se développant également vers les plus grandes longueurs d'onde. Ces changements dans le spectre d'absorbance sont irréversibles : même après une semaine passé dans l'obscurité, le spectre reste inchangé. L'accroissement de l'absorbance et le décalage des pics pourraient être dus à la dispersion de la lumière apparaissant dans la cuve. Dans ce cas, ce ne serait plus uniquement l'absorption qui serait mesurée mais l'extinction de la lumière due à la formation d'agrégats. Le décalage des maximums vers le rouge irait alors dans le sens de la formation d'agrégats de type J.

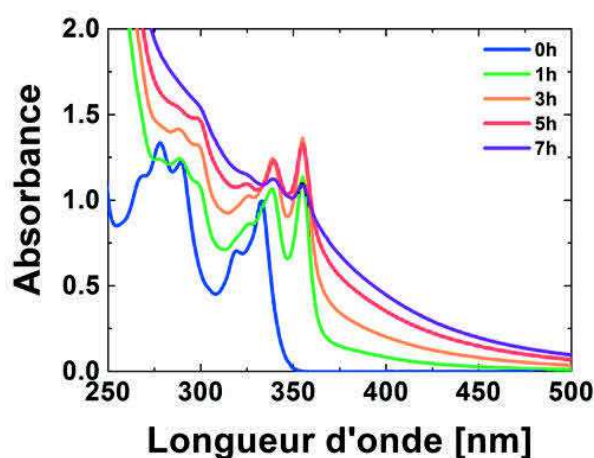


FIGURE 2.26 – Spectres d'absorption du bi-2-naphtol dilué dans le dichlorométhane ($C = 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) pour différents temps d'irradiation UV.

- *Temps de vie de la luminescence*

En parallèle des mesures d'absorbance du bi-2-naphtol dilué dans le dichlorométhane sous irradiation UV, nous avons également mesuré le temps de vie de la luminescence. Pour cela, nous avons comme précédemment irradié la cuve de 1 mm d'épaisseur contenant les molécules de bi-2-naphtol diluées dans le dichlorométhane avec une lampe UV pendant une durée de 14 heures et enregistré la luminescence avec une caméra à balayage de fente (Hamamatsu Photonics). La figure 2.27(a) montre les spectres de luminescence du bi-2-naphtol irradié et dilué dans le dichlorométhane ($C = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) avec une excitation à 343 nm et la figure 2.27(b) montre la décroissance de cette luminescence pour 530 nm. La courbe de la luminescence à 530 nm ajustée avec une double exponentielle donne une durée de vie t_2 de 1.7 ns, ce qui est compatible avec un phénomène de fluorescence.

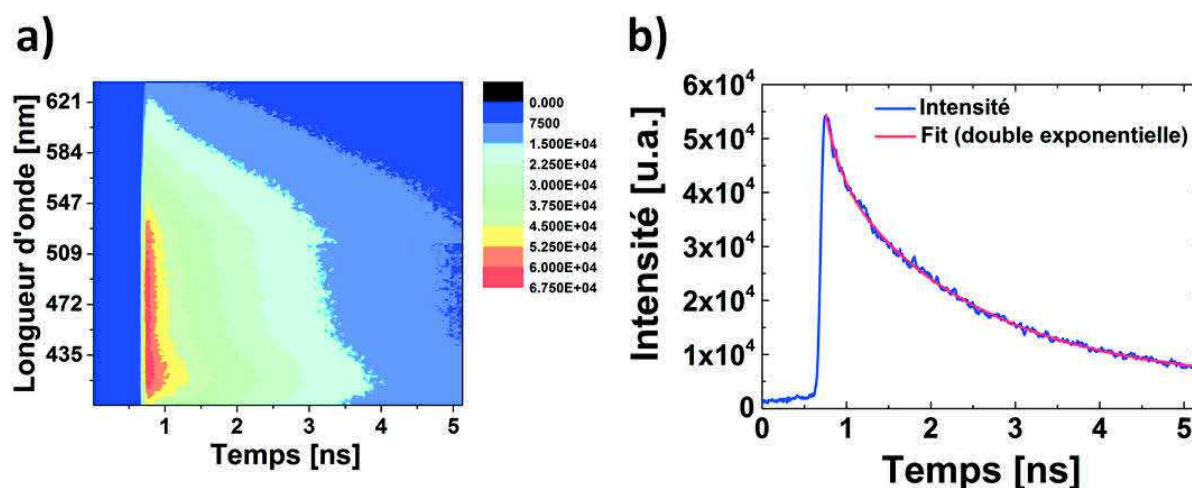


FIGURE 2.27 – Luminescence du bi-2-naphtol irradié et dilué dans le dichlorométhane ($C = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) avec une excitation à 343 nm : (a) spectres en fonction du temps de décroissance, (b) décroissance à 530 nm.

2.6.2 Dynamique ultra-rapide des états excités

Afin de compléter notre étude sur la photo-luminescence, nous avons souhaité étudier la dynamique ultra-rapide des états excités de la molécule de bi-2-naphtol à l'aide de la technique dite "pompe-sonde". Le principe de cette technique est de mesurer les changements relatifs dans la transmission optique d'un faisceau laser super-continuum (faisceau sonde) au travers de l'échantillon en présence d'un deuxième faisceau laser excitateur (faisceau pompe). Les faisceaux

pompe et sonde sont générés à partir d'un laser amplificateur régénératif titane saphir (Spitfire, Spectra-Physics) qui fournit des impulsions laser à 800 nm d'une durée de 100 fs, à la cadence de 5 kHz. A l'entrée du dispositif (figure 2.28), le faisceau issu de la source laser est divisé en deux faisceaux distincts à l'aide d'une lame séparatrice. Le premier faisceau est alors injecté dans une unité de génération de somme de fréquences (unité SFG) pour générer le faisceau laser d'excitation à 266 nm (par mélange du 800 nm et de son second harmonique à 400 nm). Le faisceau sonde est généré quant à lui en focalisant dans un cristal CaF_2 le deuxième faisceau pour générer un super-continuum qui couvre la gamme complète de 375 à 620 nm. Les deux faisceaux sont transmis de façon colinéaire dans une cellule de 1 mm d'épaisseur contenant les molécules en solution. La cellule est agitée pour éviter des effets de chauffage et de blanchiment des chromophores. Le faisceau sonde est centré sur la fente d'entrée d'un spectrographe (Acton Sp2300, Princeton Instruments), et les intensités spectrales sont enregistrées par une caméra CCD (PIXIS-400B, Princeton Instruments) en fonction du retard entre les impulsions du faisceau pompe et du faisceau sonde qui est incrémenté grâce à une ligne à retard placée sur le faisceau sonde.

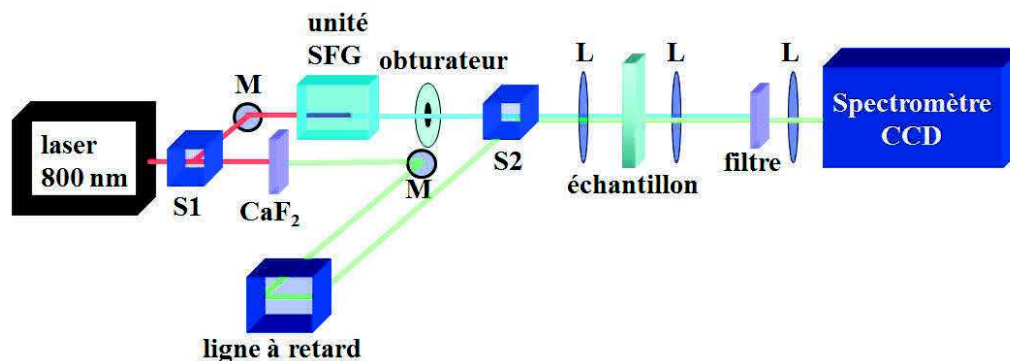


FIGURE 2.28 – Dispositif pompe-sonde (M : miroir, S : séparatrice, L : lentille) : le faisceau sonde (375 à 620 nm) est créé en focalisant une partie du faisceau laser dans un cristal de CaF_2 et le faisceau pompe (266 nm) en envoyant le reste dans une unité de somme de fréquences (unité SFG).

Une solution du mélange racémique de bi-2-naphtol dilué dans le THF ($C = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est versée dans une cellule de quartz de 1 mm d'épaisseur et de volume $400 \mu\text{L}$. La cellule est ensuite excitée grâce au faisceau pompe à 266 nm réglé avec une puissance de 0.8 mW (soit 160 nJ/impulsion). La figure 2.29 montre les changements relatifs de la transmission optique induite par l'impulsion de la pompe. Ces résultats d'absorption transitoire pour cette solution

sont tracés en fonction de la longueur d'onde (figure 2.29(a)), du retard et de la longueur d'onde (figure 2.29(b)), du retard pour 435 nm et 600 nm (figure 2.29(c)) et du retard à 435 nm pour différentes puissances (figure 2.29(d)). La bande allant de 375 à 620 nm, avec un maximum (en valeur absolue) à 435 nm et 600 nm, révèle une absorption induite d'un état excité S_1 vers un état S_n : ce processus ayant une durée de vie de 0.5 ns. Avec cette étude de l'absorption transitoire, nous ne mesurons pas d'émission pour les molécules de bi-2-naphtol diluées dans le THF.

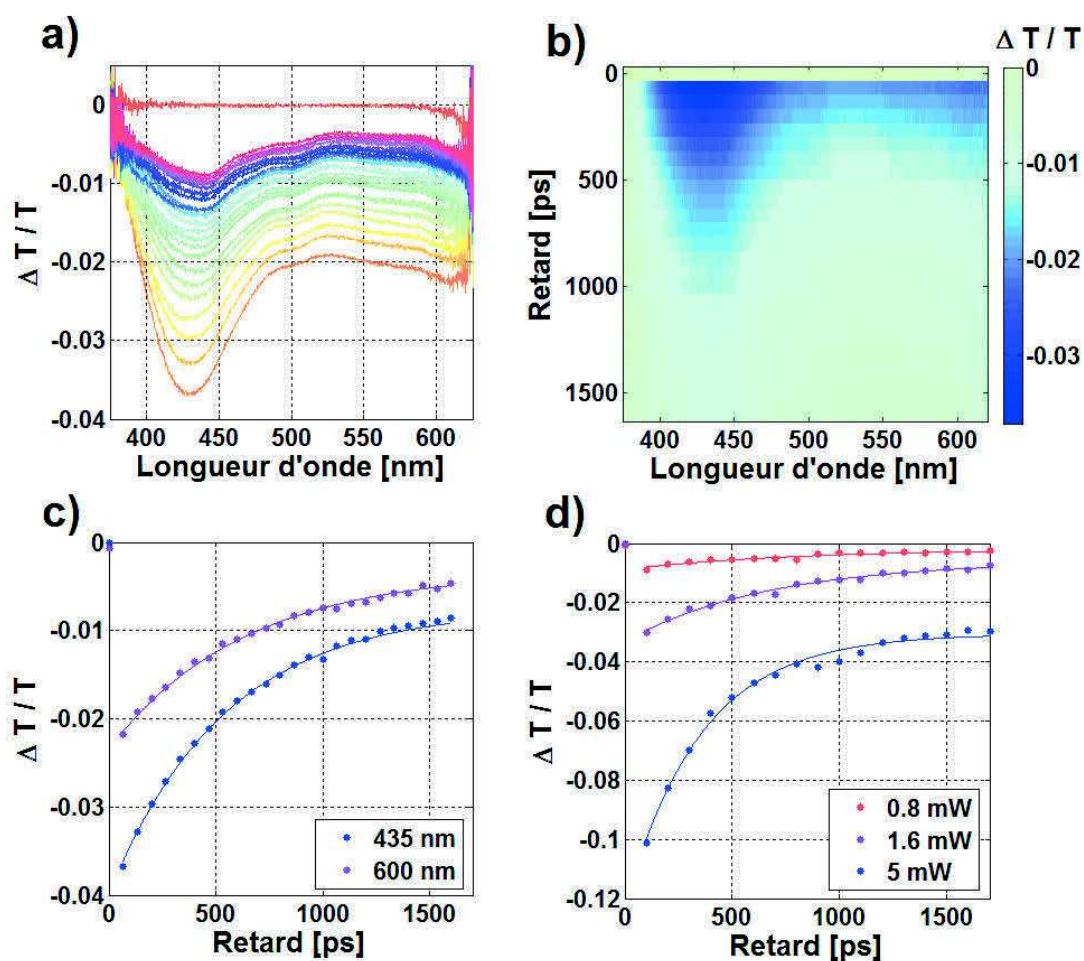


FIGURE 2.29 – Bi-2-naphtol en solution liquide : absorption transitoire pour le mélange racémique dilué dans le THF ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en fonction (a) de la longueur d'onde, (b) du retard et de la longueur d'onde, (c) du retard pour 435 nm et 600 nm, (d) du retard à 435 nm pour différentes puissances.

2.7 Conclusion

Nous avons mis en place un dispositif expérimental pour étudier les milieux isotropes chiraux à l'aide de la technique de microscopie par génération de somme de fréquences optiques. Nous avons choisi la molécule chirale de bi-2-naphtol pour valider le dispositif expérimental. Notre intérêt pour cette molécule provient du fait qu'elle a déjà été utilisée dans de nombreuses expériences d'optique non linéaire et qu'elle présente une signature spectrale intéressante du point de vue des longueurs d'onde laser disponibles de notre dispositif expérimental. Il y a tout d'abord la transparence avec les faisceaux incidents, évitant ainsi l'absorption à un photon. D'autre part, la longueur d'onde de la somme de fréquences est située dans la bande d'absorption de la molécule, ce qui permet une exaltation du signal SFG. Nous avons ainsi mesuré un signal SFG spécifique de la chiralité induite par cette molécule en solution liquide. Ce signal SFG est en effet émis dans la configuration de polarisation chirale attendue. De plus, l'intensité du signal varie bien linéairement avec l'intensité des deux ondes incidentes, confortant ainsi l'origine quadratique du signal mesuré.

Dans un second temps, nous avons incorporé cette molécule en milieu sol-gel afin de déterminer les conditions expérimentales pour réaliser une mesure correcte du signal SFG en milieu solide. Ceci dans l'objectif de préparer l'étude des polymères de coordination chiraux. Nous avons mesuré un signal SFG chirale de la même façon qu'en milieu liquide. Cependant nous avons constaté une baisse du signal SFG en cas de forte exposition laser ou lors de passages répétés sur la même zone d'étude. Nous avons néanmoins pu déterminer les conditions expérimentales permettant de limiter l'altération du signal SFG qui est due à des processus d'absorption biphotonique du chromophore. Nous avons utilisé le phénomène d'altération du signal SFG par forte irradiation pour photo-inscrire un motif dans la matrice sol-gel et ensuite imager ce motif par microscopie SFG. Nous avons ainsi pu réaliser des images SFG d'origine chirale où la fréquence SFG est en résonance avec une transition électronique de la molécule. En même temps que la chute du signal SFG, qui s'accompagne également d'une baisse de la fluorescence de la molécule, nous avons observé l'apparition d'une nouvelle luminescence dans le visible dont la durée de vie est compatible avec un phénomène de fluorescence.

Chapitre 3

Étude des polymères de coordination chiraux

Sommaire

3.1	Introduction	94
3.2	Polymères et complexes de coordination	95
3.2.1	Principe de réalisation	95
3.2.2	Ligands chiraux	96
3.2.3	Chimie de coordination	97
3.3	Étude des polymères de coordination	99
3.3.1	Élaboration des polymères	99
3.3.2	Procédure expérimentale	100
3.3.3	Ligand ditopique chirale	101
3.3.4	Polymères de coordination chiraux	102
3.3.5	Complexes dinucléaires chiraux	108
3.4	Étude des complexes de coordination	111
3.4.1	Élaboration des complexes	111
3.4.2	Procédure expérimentale	112
3.4.3	Ligand monotopique chirale	112
3.4.4	Complexes de coordination chiraux	113
3.5	Étude en dichroïsme circulaire	117
3.5.1	Procédure expérimentale	117
3.5.2	Ellipticité et absorbance du polymère et du complexe dinucléaire	118
3.5.3	Ellipticité et absorbance des complexes mononucléaires	119
3.6	Calculs de chimie théorique	122
3.6.1	Ligand ditopique	122
3.6.2	Ligand ditopique coordonné avec deux ions Ni(II)	123
3.6.3	Ligand monotopique	125
3.6.4	Ligand monotopique coordonné avec un ion Ni(II)	125
3.6.5	Deux ligands monotopiques coordonnés avec un ion Ni(II)	126
3.7	Bilan et discussion	129
3.8	Conclusion	133

3.1 Introduction

Les polymères de coordination réalisés simplement par l’auto-assemblage de ligands organiques chiraux et d’ions métalliques en solution [93–97] offrent la possibilité de construire des matériaux ayant des propriétés intéressantes à la fois pour la recherche fondamentale [98–103] et pour le développement de nouvelles technologies [104]. En fonction du choix du métal et du ligand, ces assemblages supramoléculaires peuvent être dynamiques car ils contiennent des liaisons non covalentes [105–108]. Il est alors envisageable de modifier leurs propriétés par un stimulus extérieur (lumière, température...) [109–112]. Les polymères de coordination sont bien caractérisés en solution [113] mais sont plus difficilement caractérisables à l’état solide. Notre motivation dans ce travail de thèse est d’explorer les possibilités offertes par la microscopie SFG pour étudier les polymères de coordination chiraux.

Dans le chapitre précédent, le bi-2-naphtol qui nous a permis de valider le dispositif expérimental présentait une chiralité axiale [114]. Les polymères de coordination chiraux étudiés dans ce nouveau chapitre présentent également une chiralité axiale : les ligands chiraux peuvent s’arranger de façon chirale autour d’un axe le long du polymère. A la différence du bi-2-naphtol qui cristallise à l’état solide, les polymères de coordination chiraux peuvent offrir la possibilité de réaliser des matériaux isotropes et transparents. Ces polymères chiraux sont donc des candidats intéressants pour être étudiés en microscopie SFG. D’un point de vue expérimental, ils offrent les mêmes caractéristiques que le bi-2-naphtol en milieu liquide et sol-gel : transparence avec les faisceaux incidents, résonance avec la somme de fréquences.

Dans ce chapitre, nous allons présenter l’étude des polymères de coordination chiraux réalisée grâce à notre technique de microscopie SFG. Notre but premier a été de s’intéresser à ces nouveaux polymères car ils permettent en principe de réaliser des films de bonne qualité optique. Cependant pour approfondir nos études, nous avons souhaité nous intéresser également à des complexes de coordination chiraux. Nous commencerons tout d’abord par décrire comment les polymères et les complexes sont générés, nous exposerons ensuite les résultats obtenus par SFG de même que ceux obtenus par dichroïsme circulaire en optique linéaire.

3.2 Polymères et complexes de coordination

Dans cette section, nous allons décrire les polymères et complexes de coordination chiraux synthétisés par les chimistes du Département des Matériaux Organiques de l'IPCMS [56–59]. Ces composés métallo-organiques allient les propriétés physiques des métaux (électriques, magnétiques, optiques) à celles de molécules organiques [115]. Pour les chimistes, ces composés métallo-organiques sont intéressants pour la catalyse asymétrique car les ligands chiraux qui les constituent jouent le rôle de catalyseurs énantiosélectifs [58, 59]. Nous verrons tout d'abord le principe de réalisation de ces composés, puis nous décrirons le type de ligands utilisés pour les réaliser ainsi que la liaison de coordination qui est à l'œuvre dans le processus d'auto-assemblage des ligands et des ions métalliques.

3.2.1 Principe de réalisation

Les polymères et complexes de coordination sont réalisés par l'auto-assemblage de ligands organiques et d'ions métalliques en solution. C'est une liaison dite de coordination entre un ligand et un ion métallique qui va permettre la génération de ces macromolécules [116–118]. La figure 3.1 illustre le processus de coordination s'opérant entre un ligand ditopique ou monotopique (L) et un ion métallique (M). En fonction du ligand utilisé, il est possible d'obtenir soit un polymère de coordination (figure 3.1(a)) si le ligand est pourvu de deux sites de coordination (ligand ditopique), soit un complexe de coordination (figure 3.1(b)) si le ligand est pourvu d'un seul site de coordination (ligand monotopique) [119]. La liaison de coordination étant réversible, le polymère ou le complexe sont alors dynamiques : un processus de polymérisation/dépolymérisation se déroule en permanence dans la solution [120].

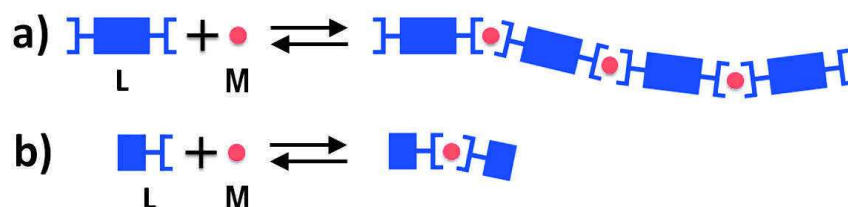


FIGURE 3.1 – Processus de coordination entre un ligand L et un ion métallique M : (a) obtention d'un polymère de coordination à partir de ligands ditopiques, (b) obtention d'un complexe de coordination à partir de ligands monotopiques.

3.2.2 Ligands chiraux

- *Site de coordination des ligands chiraux*

Les polymères et complexes de coordination sont générés à partir de ligands ditopiques et monotopiques ayant des sites de coordination constitués par des bisoxazolines chirales. Ces bisoxazolines sont des ligands bidentates, c'est-à-dire capables de se lier avec deux de leurs atomes (les atomes d'azote). Elles-mêmes sont l'association de deux oxazolines chirales ayant chacune un centre de chiralité S ou R (un carbone asymétrique sur lequel est greffé un groupe isopropyle : $R = iPr$). Par souci de simplicité, l'énantiomère S,S d'une bisoxazoline représenté en figure 3.2(a) sera dénommé S et l'énantiomère R,R représenté en figure 3.2(b) sera dénommé R .



FIGURE 3.2 – Bisoxazolines chirales : (a) ligand S : énantiomère S,S , (b) ligand R : énantiomère R,R .

- *Ligands ditopiques*

Les ligands ditopiques chiraux, nommés DiVinylBox, sont constitués de deux bisoxazolines "attachées" de part et d'autre d'un groupement phényle par le biais de doubles liaisons C-C. Ils possèdent quatre centres de chiralité S (respectivement R). L'énantiomère S,S,S,S représenté en figure 3.3(a) est dénommé S , et l'énantiomère R,R,R,R représenté en figure 3.3(b) est dénommé R . Le ligand ditopique chiral DiVinylBox est une molécule conjuguée et devant manifester une certaine planéité. Ce ligand présente un spectre d'absorption intéressant par rapport aux longueurs d'onde de notre dispositif expérimental de microscopie SFG. En effet, il présente une bande d'absorption à 290 nm qui est probablement due aux deux doubles liaisons situées entre le phényle et les bisoxazolines [121]. Cette absorbance proche de la longueur d'onde de la somme de fréquences (300 nm) autorisera une exaltation du signal SFG.

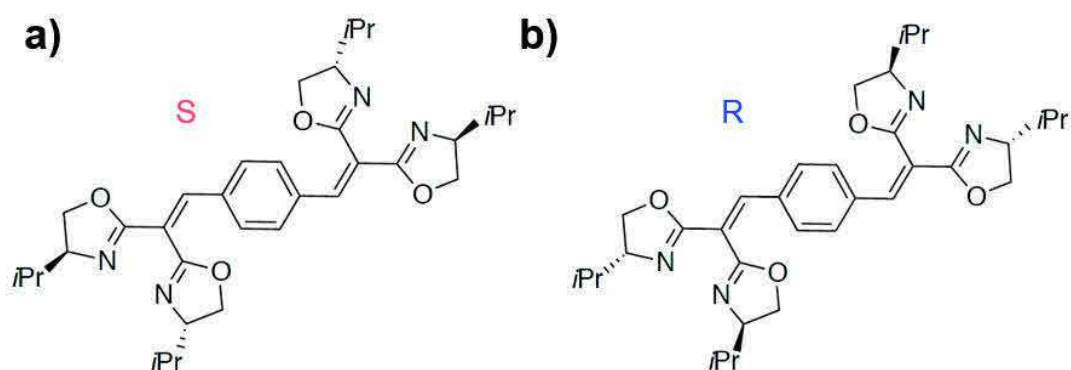


FIGURE 3.3 – Ligands ditopiques chiraux DiVinylBox : (a) ligand S : énantiomère S,S,S,S , (b) ligand R : énantiomère R,R,R,R

3.2.3 Chimie de coordination

• *Liaison de coordination*

Après avoir examiné en détail le ligand, intéressons-nous maintenant à la liaison de coordination de deux ligands bidentates autour d'un centre métallique. L'ion métallique en jeu dans le processus de coordination est un métal de transition [122], c'est-à-dire un atome qui fait partie du bloc d du tableau périodique des éléments. C'est la sous-couche de valence d incomplète de cet ion qui va participer à la liaison de coordination. L'ion chargé deux fois positivement va se lier aux ligands par le biais des atomes d'azote. Chacun des atomes d'azote va fournir deux électrons aux orbitales d de l'ion métallique. C'est la théorie des champs des ligands qui permet de décrire les interactions ligand-métal des complexes de coordination [123]. En fonction du ligand et de l'ion métallique utilisés, on obtiendra une géométrie moléculaire différente.

• *Environnement de l'ion métallique*

Compte tenu de l'expertise des chimistes ayant réalisé les ligands chiraux, nous avons sélectionné trois ions métalliques : Ni(II), Cu(II), et Zn(II). En effet, le choix de l'ion métallique est important dans l'élaboration de la structure polymérique. Les ions Ni(II) et Cu(II) vont offrir une configuration octaédrique (figure 3.4(a)) et favoriser la coordination de ligands de même chiralité et donc permettre l'élaboration d'un polymère chiral [124]. Alors que l'ion Zn(II) va pour sa part offrir une configuration tétraédrique et devrait favoriser la coordination de ligands de chiralité différente menant à un copolymère hétérochiral (figure 3.4(b)) [57, 125].

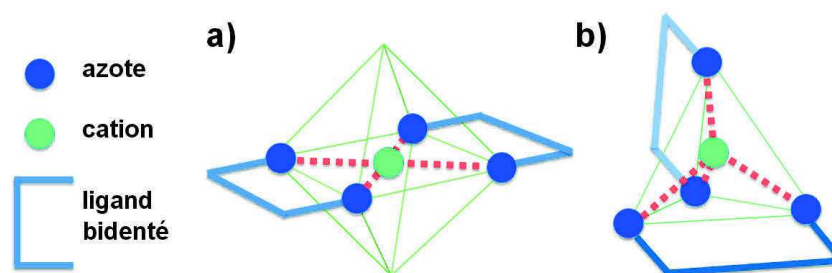


FIGURE 3.4 – Coordination de deux ligands bidentates autour d'un centre métallique : (a) environnement octaédrique, (b) environnement tétraédrique.

• *Chiralité supramoléculaire*

Le mélange d'ions métalliques à une solution énantiopure de ligands ditopiques chiraux va générer un polymère de coordination chiral. La figure 3.5(a) schématise le processus de coordination de deux ligands ditopiques S autour d'un ion métallique. Il est très probable que l'enchaînement des ligands en forme d'hélice génère une structure supramoléculaire chirale (figure 3.5(b)).

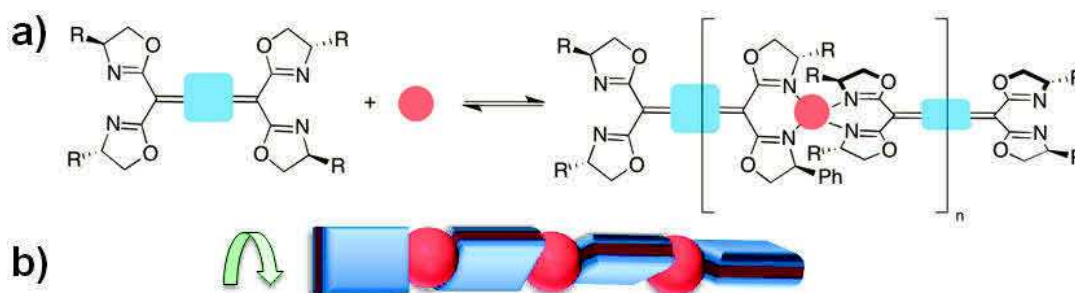


FIGURE 3.5 – Chiralité supramoléculaire : (a) processus de coordination de deux ligands ditopiques S autour d'un ion métallique, (b) structure supramoléculaire chirale résultante.

3.3 Étude des polymères de coordination

Nous allons maintenant présenter les études SFG des polymères de coordination chiraux. Les ligands ont été synthétisés par les chimistes du Département des Matériaux Organiques de l'IPCMS. Les polymères de coordination sont ensuite réalisés simplement par auto-assemblage. Après avoir décrit la façon dont les polymères sont réalisés et la procédure expérimentale, nous exposerons l'étude SFG du ligand ditopique chiral, des polymères de coordination chiraux réalisés avec trois sels métalliques, et enfin des complexes dinucléaires chiraux.

3.3.1 Élaboration des polymères

Les polymères que nous avons étudiés par microscopie SFG sont réalisés simplement par mélange d'ions métalliques et de ligands ditopiques. La réalisation d'une structure polymérique alternant successivement un ligand et un métal nécessite un rapport ligand/métal égal à un. A partir d'une solution énantiopure de ligands ditopiques chiraux DiVinylBox S ou R (figure 3.6(a)), nous obtiendrons un polymère de coordination chiral S ou R (figure 3.6(b)). Le polymère ainsi formé est dénommé S ou R : cela signifie qu'il ne contient que des centres de chiralité *S* ou *R*. Dans le cas d'une solution racémique de ligands ditopiques chiraux, on génère un copolymère de coordination racémique (figure 3.6(c)). Avec un rapport ligand/métal égal à 0.5, chaque ligand ditopique est coordonné à deux ions métalliques et forme un complexe dinucléaire S ou R (figure 3.6(d)), empêchant alors la formation d'une structure polymérique.

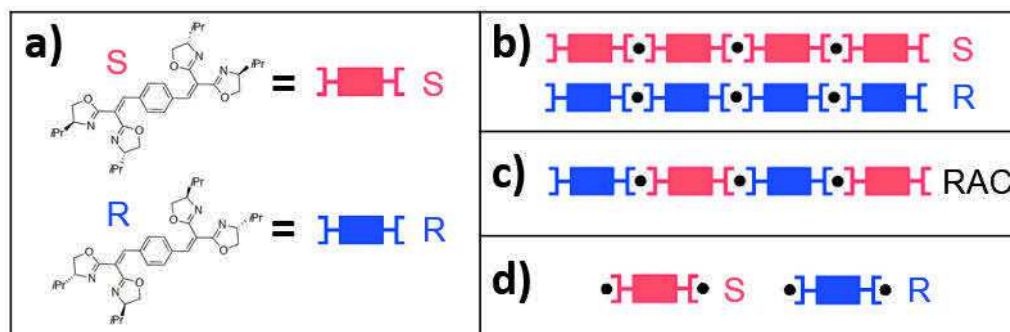


FIGURE 3.6 – Réalisation des polymères : (a) ligands ditopiques chiraux DiVinylBox S et R, (b) polymères chiraux S et R, (c) copolymère racémique, (d) complexes dinucléaires chiraux S et R.

3.3.2 Procédure expérimentale

Pour réaliser les polymères et les complexes dinucléaires, les ligands ditopiques chiraux DiVinylBox et le sel métallique sont mélangés dans le méthanol, avec un rapport ligand/métal choisi de manière à obtenir une concentration de l'espèce visée de $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour les polymères de coordination chiraux, le rapport ligand/métal est égal à 1 et pour les complexes dinucléaires chiraux, ce rapport est égal à 0.5. Par évaporation de quelques μL des solutions sur une lame de verre à l'air libre (figure 3.7(a)), il n'est pas possible d'obtenir un film de bonne qualité optique pour réaliser des études SFG correctes.

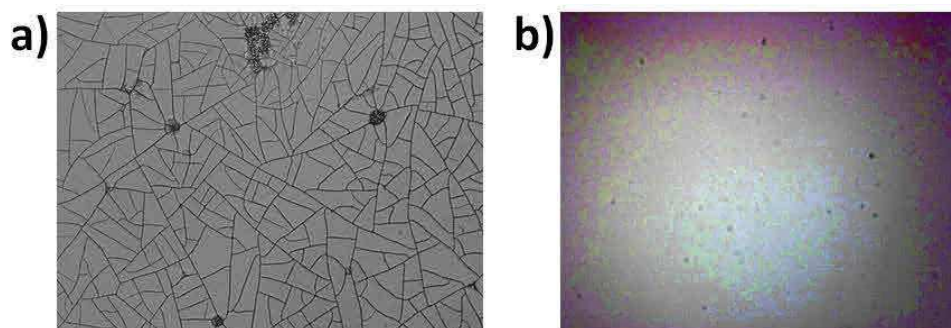


FIGURE 3.7 – Séchage du polymère de coordination : (a) à l'air libre, (b) par évaporation lente entre une lame de microscope et une lame couvre-objet.

C'est pourquoi nous avons procédé de la même façon que pour l'étude du bi-2-naphtol : $5 \mu\text{L}$ de la solution contenant le ligand et le sel métallique sont déposés en sandwich entre une lame de microscope et une lame couvre-objet. Les bords de la lame couvre-objet sont ensuite colmatés à l'aide d'une résine afin de disposer d'un film liquide. Le solvant s'évapore lentement pendant plusieurs jours favorisant ainsi la formation d'un film isotrope de quelques microns d'épaisseur entre les deux lames (figure 3.7(b)).

• Acquisition du signal SFG

L'acquisition du signal SFG est réalisée avec le même mode opératoire que pour l'étude du bi-2-naphtol (section 2.3.2). De plus, une acquisition SHG est également réalisée avec le faisceau à 900 nm seul, en configuration SP (S : 450 nm, P : 900 nm) et PP (P : 450 nm, P : 900 nm), avec le même temps d'intégration que pour l'acquisition SFG (3 minutes). Cela permet de vérifier que le milieu ne produit pas de signal SHG, comme attendu dans un milieu isotrope

chiral (équation 1.31). Pour éviter l'altération du signal SFG mentionnée au chapitre précédent, les puissances des faisceaux incidents sont réglées à l'entrée du système à 50 mW pour le faisceau à 900 nm et à 0.5 mW pour le faisceau à 450 nm. Pour chaque échantillon testé, les acquisitions SFG et SHG sont effectuées juste après la fabrication des films, c'est-à-dire pendant qu'ils sont encore liquides, puis au cours de leur séchage qui s'opère durant quelques jours.

3.3.3 Ligand ditopique chiral

Avant d'étudier les polymères, nous avons commencé par le ligand ditopique seul. L'absorbance de ce ligand mesurée dans le méthanol à une concentration de $25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est représentée en figure 3.8 : on observe une bande d'absorption à 289 nm. Le ligand présente un spectre d'absorption adéquat pour les fréquences laser en jeu dans notre dispositif de microscopie SFG : il y a transparence pour les fréquences laser incidentes, évitant ainsi les problèmes liés à l'absorption à un photon, et la fréquence SFG est en résonance avec une transition électronique ω_{ng} (équation 1.87).

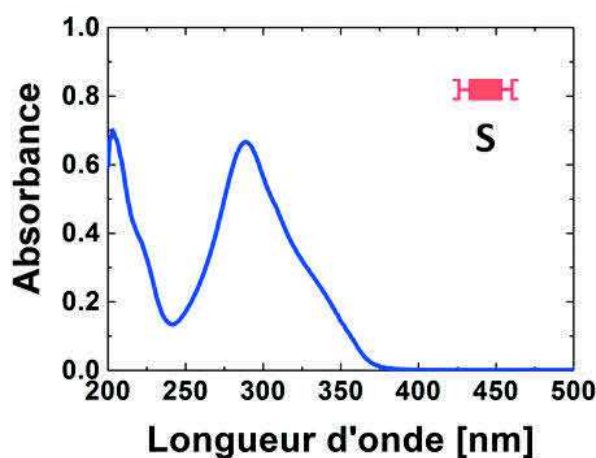


FIGURE 3.8 – Spectre d'absorption du ligand ditopique chiral S DiVinylBox dans le méthanol ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les mesures SFG et SHG réalisées sur les ligands ditopiques chiraux S DiVinylBox seuls n'ont révélé aucun signal en solution dans le méthanol (figure 3.9(a)) ou à l'état solide (figure 3.9(b)). La phase solide aboutit à une huile consistante après l'évaporation du solvant. Nous avons également effectué des mesures de dichroïsme circulaire en solution : aucun signal n'est détecté. La chiralité de ce ligand, portée par les carbones asymétriques sur lesquels sont greffés les groupes isopropyles, ne s'exprime pas en dichroïsme circulaire.

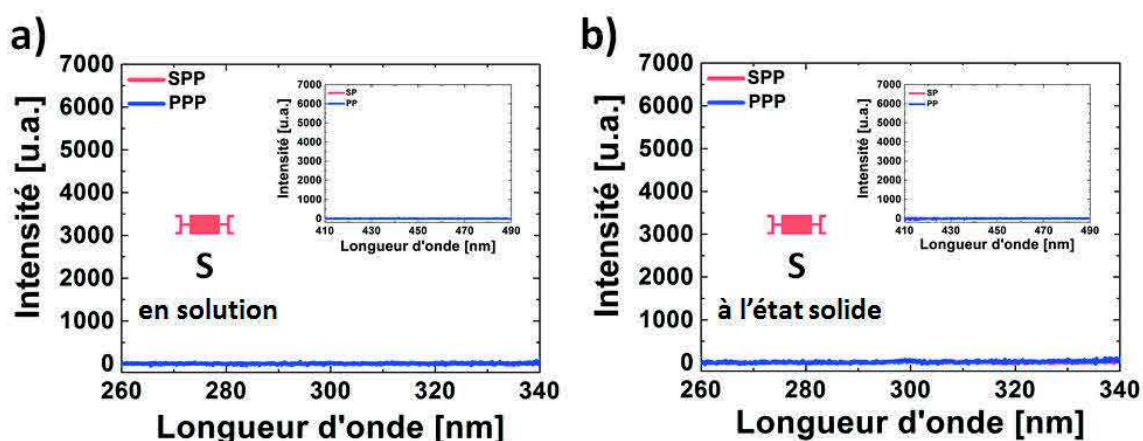


FIGURE 3.9 – Ligand ditopique chiral S DiVinylBox : (a) spectres SFG et SHG (en encart) en solution dans le méthanol ($C = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), (b) spectres SFG et SHG (en encart) à l'état solide.

3.3.4 Polymères de coordination chiraux

Pour l'élaboration des polymères de coordination chiraux, nous avons testé le ligand ditopique chiral DiVinylBox avec trois sels métalliques comportant des anions BF_4^- non coordonnants : le tétrafluoroborate de nickel(II) $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, le tétrafluoroborate de cuivre(II) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ et le tétrafluoroborate de zinc(II) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$. Le rapport ligand/métal est égal à 1 pour favoriser la construction de brins polymériques. Les spectres d'absorption de ces trois polymères de coordination chiraux, obtenus dans le méthanol à une concentration de $25 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sont représentés en figure 3.10. Ces spectres révèlent une bande d'absorption à 285 nm.

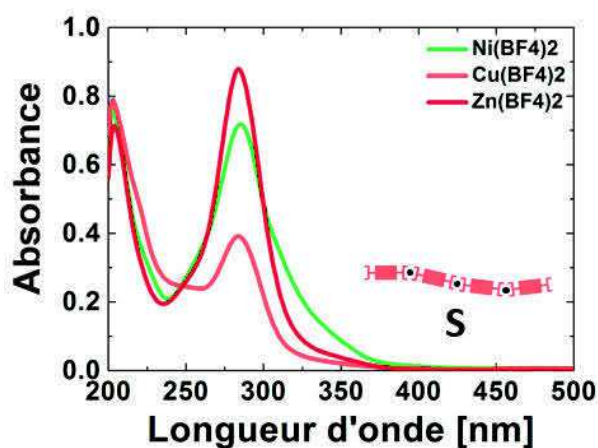


FIGURE 3.10 – Spectres d'absorption des polymères de coordination chiraux S dans le méthanol ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) avec les sels métalliques $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ et $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

• *Polymère de coordination avec l'ion Ni(II)*

Intéressons-nous tout d'abord au polymère de coordination chiral réalisé avec l'ion Ni(II) et le ligand ditopique chiral DiVinylBox S. Dans le méthanol, il n'y a aucun signal SFG ou SHG détecté (figure 3.11(a)). Lorsque le solvant commence à s'évaporer, un signal SFG mesuré en configuration chirale SPP apparaît au bout de 24h et croît lentement jusqu'au séchage complet du film au bout de quatre jours (figure 3.11(b)). La figure 3.11(c) montre les spectres SFG et SHG (encart droit) mesurés à l'état solide au bout de quatre jours. Le diagramme polaire du signal SFG (encart gauche) démontre qu'il est polarisé linéairement selon un angle de 90° correspondant à la configuration chirale SPP. La figure 3.11(d) représente les profils d'intensité SFG des images ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) mesurées à 300 nm à l'état solide, avec le photomultiplicateur en configurations chirale SPP et achirale PPP respectivement.

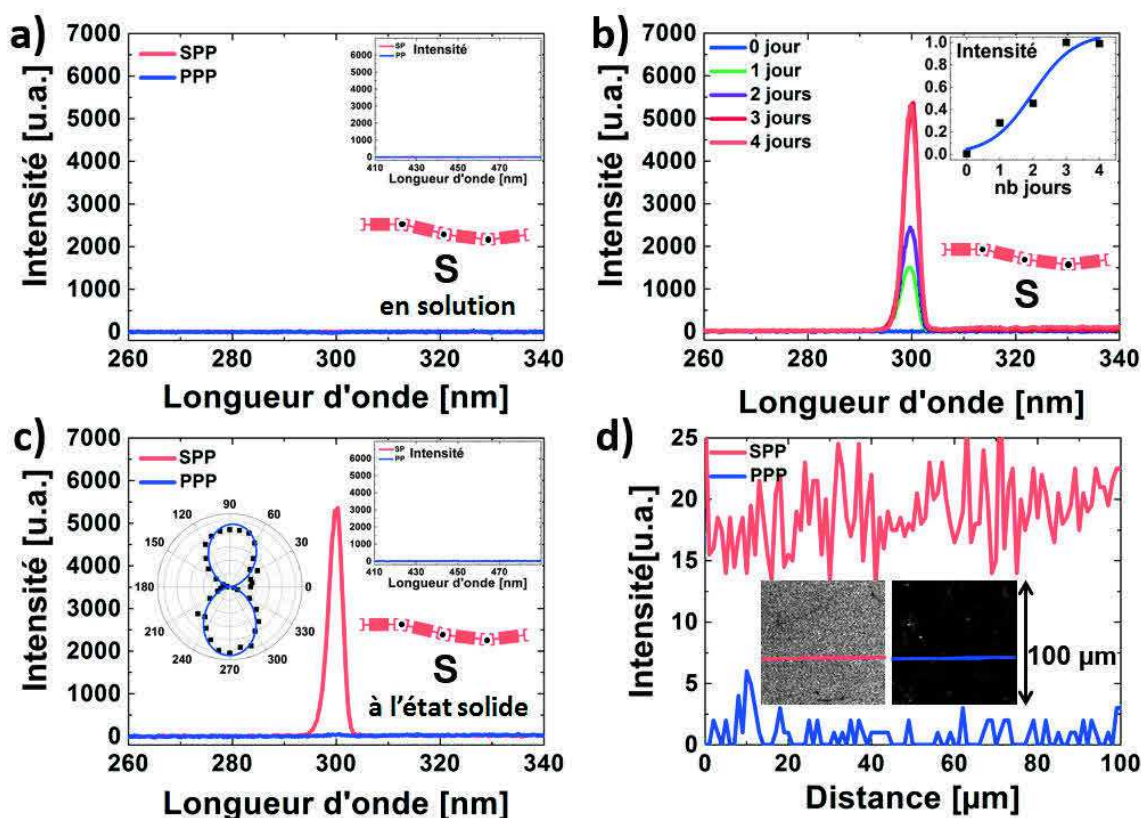


FIGURE 3.11 – Polymère de coordination chiral S avec l'ion Ni(II) : (a) spectres SFG en solution dans le méthanol ($C = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), (b) spectres SFG en configuration chirale SPP durant le séchage (en encart : maximum en fonction du temps), (c) spectres SFG à l'état solide (en encart droit : diagramme polaire SFG, en encart gauche : spectres SHG), (d) profils d'intensité SFG des images ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) mesurées à 300 nm en configurations chirale SPP et achirale PPP à l'état solide.

La variation de l'intensité SFG en fonction de la puissance des faisceaux incidents est également vérifiée. Cette intensité, mesurée à 300 nm en configuration chirale SPP, est tracée en fonction de la puissance du faisceau ω_1 ($P(\omega_2) = 0.5$ mW) en figure 3.12(a) et en fonction de la puissance du faisceau ω_2 ($P(\omega_1) = 50$ mW) en figure 3.12(b). Ces deux figures montrent que l'intensité SFG vérifie la relation d'intensité $I(\omega_1 + \omega_2) \propto I(\omega_1) \times I(\omega_2)$. Cela est cohérent avec un processus SFG d'origine quadratique (équation 2.41).

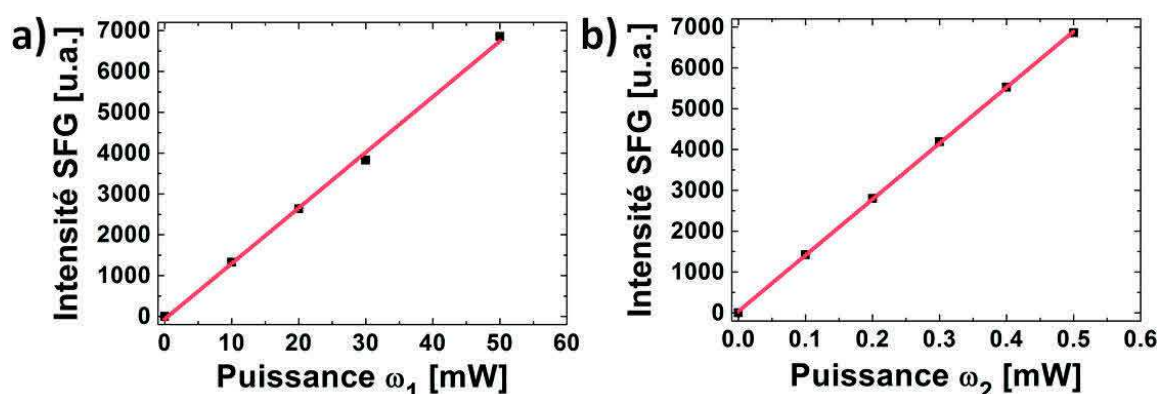


FIGURE 3.12 – Polymère de coordination chirale S avec l'ion Ni(II) : intensité SFG mesurée à 300 nm en configuration chirale SPP (a) en fonction de la puissance de ω_1 (avec $P(\omega_2) = 0.5$ mW) et (b) en fonction de la puissance de ω_2 (avec $P(\omega_1) = 50$ mW).

De même que pour l'étude avec le bi-2-naphtol, la coïncidence temporelle de chaque spectre SFG est vérifiée en changeant la longueur du trajet du faisceau laser à 900 nm, grâce à la ligne à retard du montage optique. Le tracé de l'intensité SFG en fonction du retard entre les deux impulsions est représentée en figure 3.13 où la largeur à mi-hauteur vaut 430 fs.

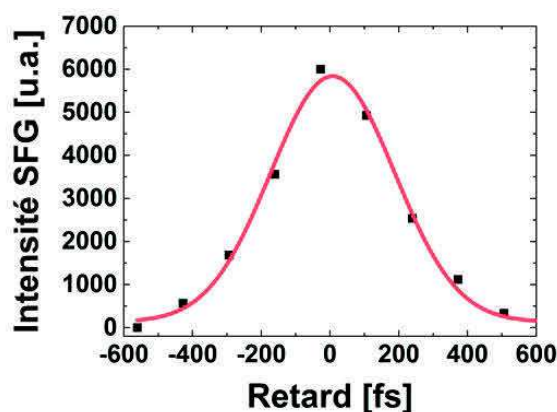


FIGURE 3.13 – Polymère de coordination chirale S avec l'ion Ni(II) : intensité SFG mesurée à 300 nm en configuration chirale SPP en fonction du retard entre les deux impulsions.

Afin d'évaluer l'épaisseur du film du polymère, une image SFG de taille $100 \times 20 \mu\text{m}^2$ selon les axes X et Z a été réalisée avec le photomultiplicateur à 300 nm en configuration chirale SPP (figure 3.14(a)). Le profil d'intensité SFG de cette image selon l'axe Z (figure 3.14(b)) conduit à estimer l'épaisseur à $2 \mu\text{m}$, valeur à prendre avec précaution à cause de la longueur de cohérence (équation 2.42) et de la taille du voxel SFG (figure 2.6).

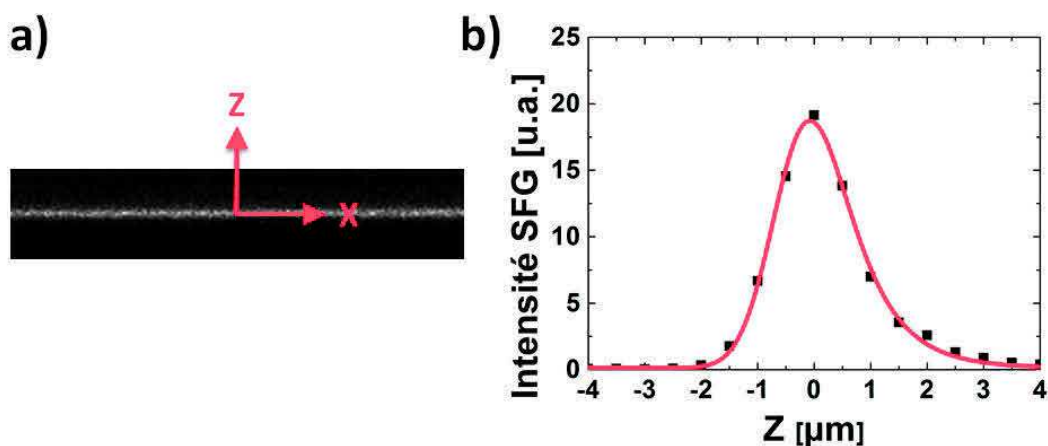


FIGURE 3.14 – Polymère de coordination chirale S avec l'ion Ni(II) : (a) image SFG selon les axes X et Z ($100 \times 20 \mu\text{m}^2$) à 300 nm en configuration chirale SPP, (b) profil d'intensité SFG de cette image selon l'axe Z.

L'absence de signal SFG pour la phase solide des ligands ditopiques chiraux S (figure 3.9(b)) et la présence d'un signal SFG chirale pour la phase solide du polymère de coordination chirale S avec l'ion Ni(II) (figure 3.11(c)) permettent donc de déduire que la microscopie SFG est capable de détecter le processus de coordination à l'état solide. D'autre part, à cause du transport de matière qui peut être inhomogène lors du séchage du film, l'intensité SFG va être sensible à la position où est effectuée la mesure. Cela est d'autant plus marqué que cette intensité étant proportionnelle au carré de la norme de la susceptibilité (équation 2.41), elle est aussi proportionnelle au carré de la concentration N de l'entité chirale présente dans le volume SFG d'interaction, car $\chi_{chiral}^{(2)}$ dépend de N (équation 1.87). La technique de microscopie SFG est donc également sensible à la variation de densité de coordination à l'état solide.

• Polymère de coordination avec l'ion Cu(II)

Le deuxième polymère de coordination chirale testé est celui réalisé avec l'ion Cu(II) et les deux énantiomères du ligand ditopique chirale DiVinylBox. Les acquisitions SFG et SHG abou-

tissent aux mêmes résultats que ceux du polymère de coordination chiral S avec l'ion Ni(II). Pour les deux énantiomères, il n'y a aucun signal SFG ou SHG en solution dans le méthanol. En phase solide, lorsque le solvant s'est évaporé au bout de quatre jours, un signal SFG est détecté en configuration chirale SPP pour l'énantiomère S (figure 3.15(a)) et pour l'énantiomère R (figure 3.15(b)). Le copolymère réalisé avec l'ion Cu(II) et le mélange racémique des deux énantiomères S et R du ligand ditopique chiral est également testé. Il n'y a aucun signal SFG ou SHG en solution dans le méthanol. En phase solide un signal SFG en configuration chirale SPP est détecté (figure 3.15(c)). Ce signal plus faible par rapport aux deux autres énantiomères ne devrait théoriquement pas être détecté. Il est néanmoins possible qu'un faible excès énantiomérique dans le voxel d'interaction SFG dû à des domaines chiraux soit à l'origine de ce signal.

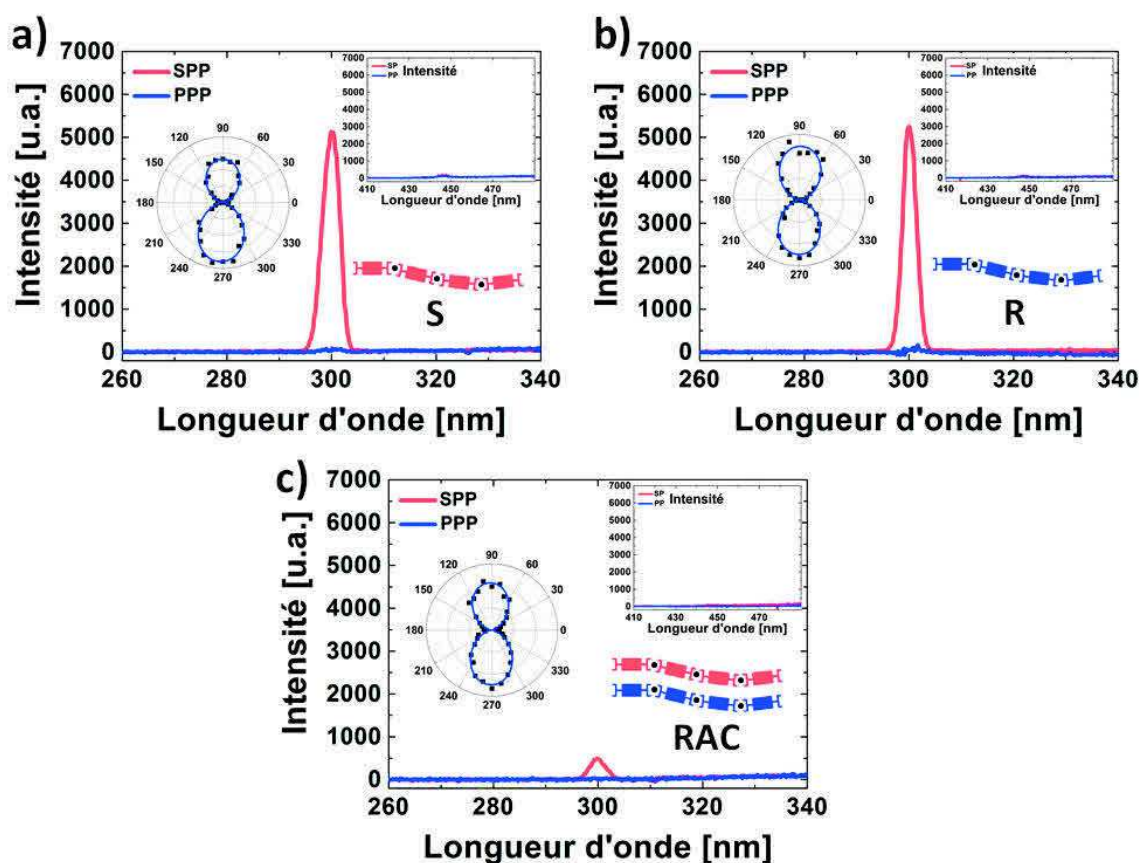


FIGURE 3.15 – Polymère de coordination avec l'ion Cu(II) : (a) spectres SFG pour le mélange énantiopur S à l'état solide, (b) spectres SFG pour le mélange énantiopur R à l'état solide, (c) spectres SFG pour le mélange racémique à l'état solide (en encart : diagrammes polaires SFG et spectres SHG correspondants).

• *Polymère de coordination avec l'ion Zn(II)*

La troisième et dernière série de polymères/copolymères est celle réalisée avec l'ion Zn(II). Les résultats obtenus avec le ligand ditopique chiral DiVinylBox sont identiques à ceux obtenus avec le Ni(II) et le Cu(II). Il n'y a aucun signal SFG ou SHG en solution dans le méthanol. En phase solide, un signal SFG se manifeste en configuration chirale SPP à la fois pour le mélange racémique (signal faible) (figure 3.16(a)) et pour l'énantiomère S (figure 3.16(b)). Tout comme le copolymère racémique avec l'ion Cu(II), le faible signal SFG observé en configuration chirale SPP pour le copolymère racémique de Zn(II) peut être imputable à un excès énantiomérique dans le voxel d'interaction SFG.

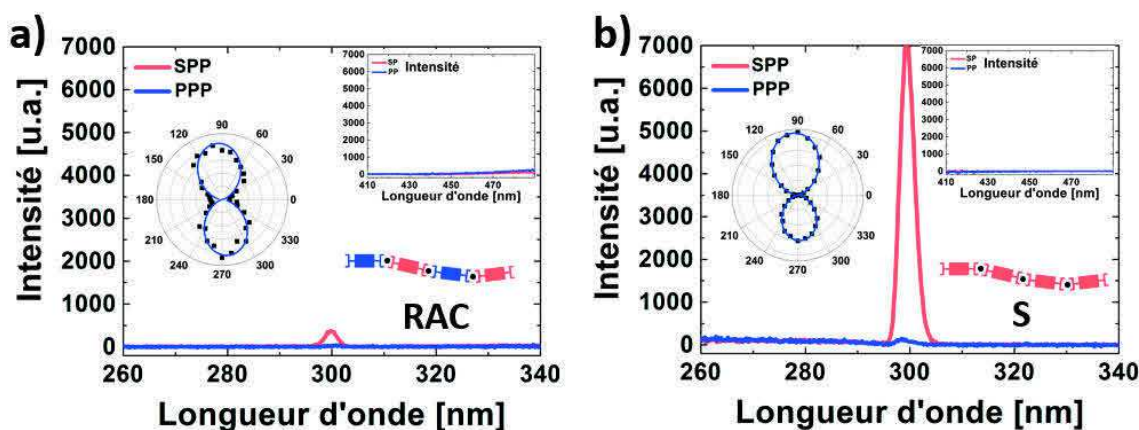


FIGURE 3.16 – Polymère de coordination avec l'ion Zn(II) : (a) spectres SFG pour le mélange racémique à l'état solide, (b) spectres SFG pour le mélange énantiopur S à l'état solide (en encart : diagrammes polaires SFG et spectres SHG correspondants).

Les études SFG réalisées pour les polymères de coordination chiraux avec les ions Ni(II), Cu(II) et Zn(II) aboutissent aux mêmes résultats. Il n'y a pas de signal SFG détecté en solution. Ce n'est qu'après l'évaporation du solvant qu'un signal SFG apparaît uniquement en configuration chirale. Ce signal vérifie bien la loi en intensité d'un processus quadratique. L'absence de signal SFG pour le ligand ditopique chiral seul à l'état solide permet donc d'en déduire que la microscopie SFG est sensible au processus de coordination à l'état solide. Les copolymères racémiques présentent un signal beaucoup plus faible que les polymères chiraux. Il ne devrait en principe pas être détecté, mais il est possible qu'il soit dû à un léger excès énantiomérique dans le voxel SFG de la mesure. Enfin, nous ne constatons pas de différence notable entre les trois sels métalliques utilisés.

3.3.5 Complexes dinucléaires chiraux

Les études conjointes des ligands ditopiques chiraux et des polymères de coordination chiraux ont montré que nous étions en mesure de détecter le processus de coordination à l'état solide. Néanmoins, ces études ne nous permettent pas de comprendre les conditions de coordination nécessaires à l'obtention d'un signal SFG. En d'autres termes, nous ne savons pas si l'émission d'un signal SFG nécessite la coordination d'un ligand avec un seul ion métallique, ou bien s'il est indispensable d'avoir deux ligands coordonnés autour d'un centre métallique. C'est pourquoi nous avons souhaité approfondir nos études en nous intéressant tout d'abord à des complexes dinucléaires chiraux, c'est-à-dire des ligands ditopiques coordonnés avec deux ions métalliques. Pour la réalisation de ces complexes, nous avons testé le ligand ditopique chiral DiVinylBox S avec les mêmes sels métalliques que pour les polymères de coordination chiraux : $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ et $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$. Les ligands sont mélangés avec le sel métallique en choisissant un rapport ligand/métal égal à 0.5 de manière à favoriser la formation de complexes dinucléaires. Cette stoechiométrie permet normalement à chaque ligand d'être coordonné avec deux ions métalliques (néanmoins, il est possible d'avoir des chaînes oligomériques). Les spectres d'absorption de ces trois complexes dinucléaires chiraux, mesurés dans le méthanol à une concentration de $25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sont représentés en figure 3.17 : ils révèlent une bande d'absorption à 283 nm.

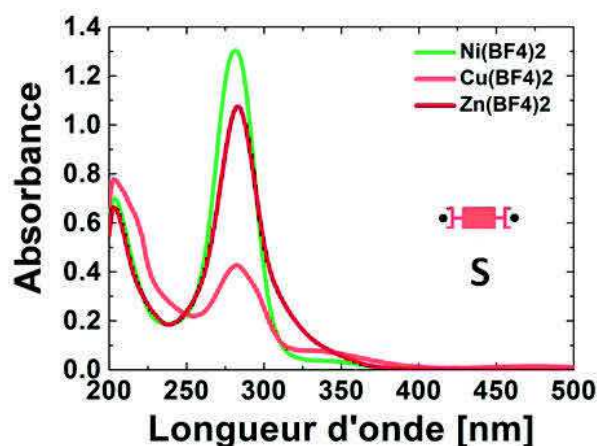


FIGURE 3.17 – Spectres d'absorption des complexes dinucléaires chiraux S dans le méthanol ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) avec les sels métalliques $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ et $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

De même que pour les polymères de coordination chiraux, les films liquides sont réalisés en mélangeant les ligands ditopiques chiraux DiVinylBox S avec le sel métallique dans le méthanol à une concentration de $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les mesures SFG et SHG sur les trois complexes

dinucléaires chiraux S montrent le même comportement que pour les polymères de coordination chiraux (figure 3.18(a-f)). Il n'y a pas de signal SFG ou SHG en solution dans le méthanol et un signal SFG est détecté uniquement en configuration chirale SPP à l'état solide. Par rapport aux polymères de coordination chiraux obtenus avec les ions Ni(II) et Cu(II) (figures 3.11(c) et 3.15(a) respectivement), le signal SFG est deux fois moins intense à la fois pour le complexe avec l'ion Ni(II) (figure 3.18(a)) et pour le complexe avec l'ion Cu(II) (figure 3.18(b)). Contre toute attente, le signal SFG est deux fois plus intense pour le complexe avec l'ion Zn(II) (figure 3.18(c)) qu'avec le polymère obtenu avec ce même ion (figure 3.16(b)).

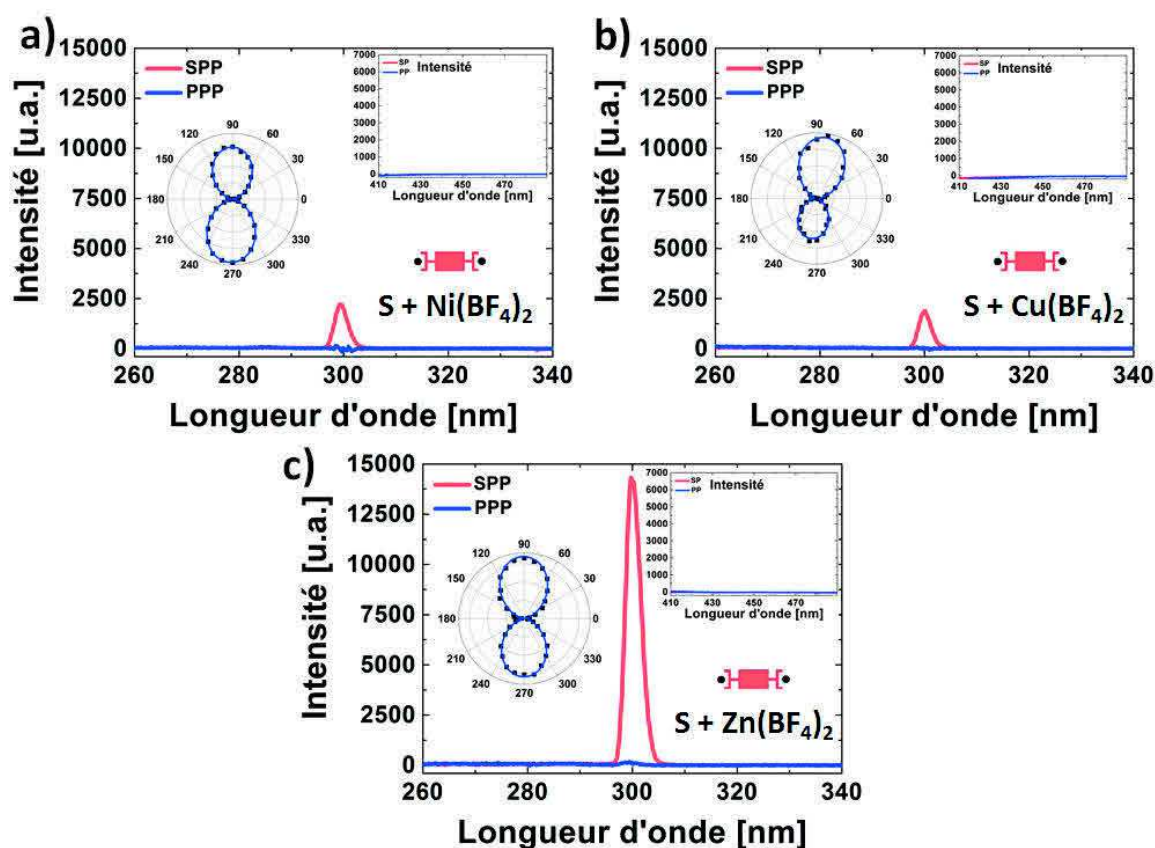


FIGURE 3.18 – Complexes dinucléaires chiraux S : (a) spectres SFG avec l'ion Ni(II) à l'état solide, (b) spectres SFG avec l'ion Cu(II) à l'état solide, (c) spectres SFG avec l'ion Zn(II) à l'état solide (en encart : diagrammes polaires SFG et spectres SHG correspondants).

De même que pour les polymères, le signal SFG est détecté en configuration chirale SPP lors de l'établissement de la phase solide. Si tous les ligands sont coordonnés avec deux ions métalliques, alors l'origine du signal SFG provient uniquement des complexes dinucléaires. Mais comme pour les ions Ni(II) et Cu(II) on observe une baisse du signal, on peut être tenté d'attribuer l'origine du signal SFG à l'interaction de deux ligands autour d'un même ion métallique.

En effet, la possibilité d'avoir des ligands formant des chaînes oligomériques empêcherait la disparition complète du signal : une diminution du signal d'un facteur deux pourrait correspondre à une distribution d'oligomères ayant à peu près la même réponse qu'une assemblée de trimères. Malheureusement, l'intensité SFG double générée par le complexe dinucléaire de l'ion Zn(II) vient contredire complètement cette manière de raisonner. Il ne nous est donc pas possible de conclure sur les conditions de coordination nécessaires à l'obtention d'un signal SFG.

3.4 Étude des complexes de coordination

A la section précédente, nous avons montré qu'il est possible de détecter le processus de coordination à l'œuvre dans un film solide de polymère de coordination chiral grâce à la microscopie SFG. Cependant il ne nous a pas été possible de déterminer les conditions de coordination nécessaires à la production d'un signal SFG. Afin d'empêcher la formation de brins polymériques, nous nous sommes orientés vers des complexes réalisés à partir de ligands monotopiques. Comme ces ligands n'ont qu'un seul site de coordination, ils ne peuvent pas générer des polymères comme dans le cas des ligands ditopiques. Ces ligands peuvent être considérés comme des modèles simples des complexes présents dans les polymères de coordination. Après avoir énoncé la méthode pour réaliser les complexes et la procédure expérimentale, nous exposerons l'étude du ligand monotopique chiral, puis celle des complexes mononucléaires chiraux.

3.4.1 Élaboration des complexes

Nous nous sommes intéressés aux complexes de coordination chiraux réalisés à partir de ligands monotopiques. Tout comme les polymères de coordination, ils sont simplement générés par mélange en solution de l'ion métallique et du ligand. Les ligands chiraux, nommés Vinyl-Box, sont constitués d'une seule bisoxazoline S attachée autour d'un phényle par le biais d'une double liaison C-C possédant 2 centres de chiralité *S* ou *R*. L'énantiomère *S,S* représenté en figure 3.19(a) est dénommé S, et l'énantiomère *R,R* représenté en figure 3.19(b) est dénommé R. Tout comme le ligand ditopique DiVinylBox, il s'agit d'une molécule conjuguée et devant manifester une certaine planéité.

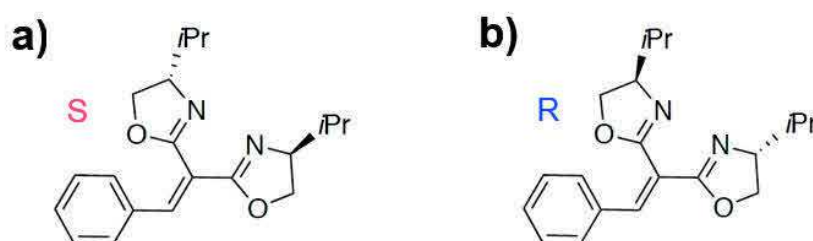


FIGURE 3.19 – Ligands monotopiques chiraux VinylBox : (a) ligand S : énantiomère *S,S*, (b) ligand R : énantiomère *R,R*.

La génération des complexes de coordination se produit lors du mélange des ligands mono-

topiques chiraux VinylBox S, ou R (figure 3.20(a)) avec les ions métalliques. Quel que soit le rapport ligand/métal, nous aboutissons toujours à un complexe mononucléaire. Dans le cas d'un rapport ligand/métal égal à 1, on obtient un complexe mononucléaire S, ou R (figure 3.20(b)). Avec un rapport ligand/métal égal à 2, on obtient soit un complexe mononucléaire homoleptique chiral S, ou R (figure 3.20(c)) si la solution de ligand monotopique chiral est énantiotpure, soit un complexe mononucléaire hétéroleptique (figure 3.20(d)) si la solution est racémique.

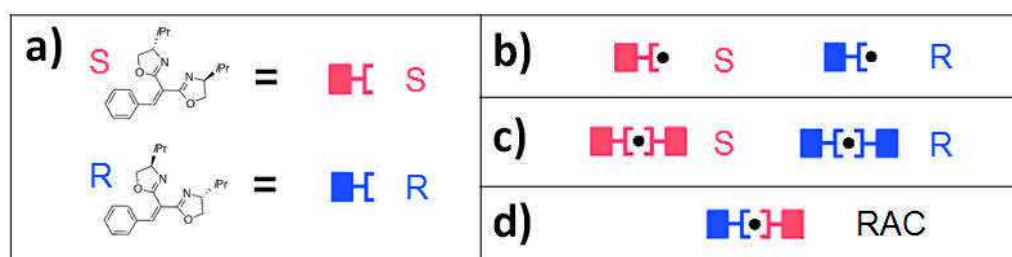


FIGURE 3.20 – Réalisation des complexes mononucléaires : (a) ligands monotopiques chiraux VinylBox S et R, (b) complexes mononucléaires chiraux S et R, (c) complexes mononucléaires homoleptiques chiraux S et R, (d) complexe mononucléaire hétéroleptique.

3.4.2 Procédure expérimentale

De la même manière que pour les polymères de coordination chiraux, les échantillons sont élaborés en mélangeant les ligands monotopiques chiraux VinylBox et le sel métallique dans 0.5 mL de méthanol, avec un rapport ligand/métal choisi de manière à obtenir une concentration de l'espèce visée de $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour les complexes mononucléaires chiraux, deux rapports ligand/métal sont choisis : 1 et 2.

• Acquisition du signal SFG

Le mode d'acquisition du signal SFG ou SHG est le même que pour l'étude des polymères de coordination chiraux.

3.4.3 Ligand monotopique chiral

Nous avons commencé les études SFG par le ligand monotopique seul. Son absorbance mesurée dans le méthanol à une concentration de $25 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (figure 3.21) présente une bande

d'absorption à 283 nm. De même que pour le ligand ditopique, cette absorption proche de 300 nm permet également la nécessaire exaltation du signal SFG.

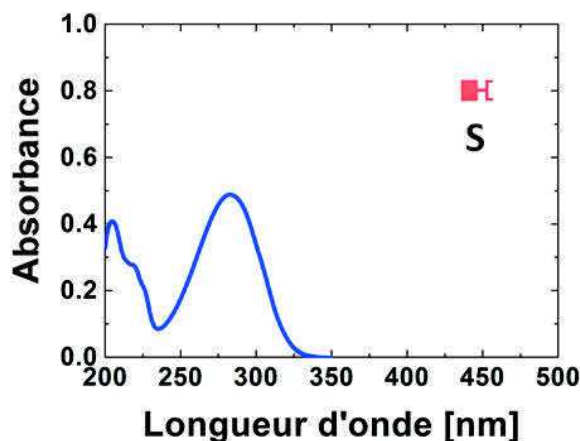


FIGURE 3.21 – Spectre d’absorption du ligand monotopique chiral S VinylBox dans le méthanol ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

De la même manière que pour les mesures SFG et SHG effectuées sur les ligands chiraux ditopiques DiVinylBox, celles sur les ligands chiraux monotopiques VinylBox ne donnent pas de signal SFG ou SHG en solution dans le méthanol ou en phase solide. Nous avons également effectué des mesures de dichroïsme circulaire sur ces ligands seuls : aucun signal en solution n’est observé. De même que pour les polymères de coordination chiraux, la chiralité portée par les carbones asymétriques de la bisoxazoline ne s’exprime pas en dichroïsme circulaire.

3.4.4 Complexes de coordination chiraux

Pour la réalisation des complexes mononucléaires chiraux, nous avons testé le ligand monotopique chiral VinylBox S avec deux sels métalliques : le tétrafluoroborate de nickel(II) ($\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$) dans deux rapports ligand/métal (1 et 2) et le chlorure de nickel(II) (NiCl_2) dans un rapport ligand/métal égal à 1. Les spectres d’absorption de ces trois complexes mononucléaires sont représentés en figure 3.22. Ils sont mesurés dans le méthanol à une concentration de $25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour l’espèce visée. On observe deux bandes d’absorption à 285 nm et 200 nm similaires à celles observées pour le polymère de coordination réalisé avec l’ion $\text{Ni}(\text{II})$ (figure 3.10). Pour le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, il est à noter que l’absorbance du complexe mononucléaire avec un rapport ligand/métal égal à 2 est plus élevée que celle avec un rapport ligand/métal égal à 1.

Cela s'explique par le fait que le mélange avec un rapport ligand/métal égal à 2 possède deux fois plus de ligands que le mélange avec un rapport ligand/métal égal à 1 pour satisfaire à une même concentration de l'espèce visée (les mélanges ont donc la même quantité d'ions métalliques).

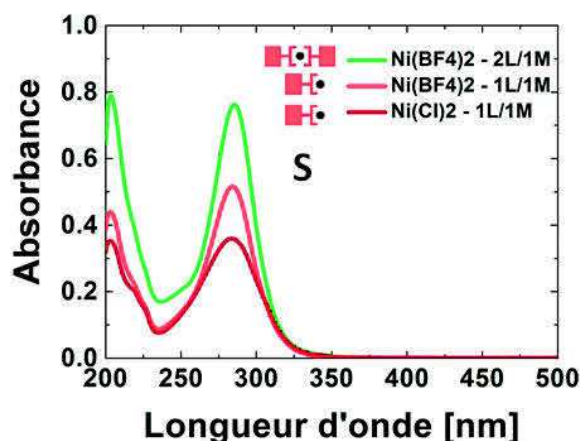


FIGURE 3.22 – Spectres d'absorption des complexes mononucléaires chiraux S avec $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ pour deux rapports ligand/métal (1 et 2) et NiCl_2 dans le méthanol ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Dans un premier temps, nous avons souhaité étudier les complexes mononucléaires réalisés avec le ligand monotopique chiral VinylBox S et le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ pour les deux rapports ligand/métal 1 et 2. Le rapport ligand/métal égal à 2 favorise la coordination de deux ligands autour d'un ion métallique et le rapport ligand/métal égal à 1 favorise la coordination d'un seul ligand autour d'un ion métallique. De la même manière que pour les polymères de coordination, il n'y a pas de signal SFG en solution. Ce n'est qu'après l'évaporation du solvant menant à la formation d'un film de moins bonne qualité optique que celui obtenu pour le polymère, qu'un signal SFG apparaît en configuration chirale SPP pour les deux rapports ligand/métal (figures 3.23(a) et 3.23(b)). Bien que ces deux complexes n'aient pas le même niveau d'absorption (figure 3.22), les signaux SFG sont de même intensité. De plus, le signal SFG du complexe mononucléaire homoleptique (figure 3.23(a)) est trois fois plus important que celui du polymère de coordination réalisé avec le même sel métallique (figure 3.11(c)) qui est censé contenir la même quantité de liaisons ligand-métal-ligand. Cela donne à penser que ces liaisons ne peuvent pas se former de manière aussi optimale dans le cas du polymère que dans celui des complexes. Cependant, le signal SFG du complexe mononucléaire homoleptique est du même niveau que celui du complexe dinucléaire avec l'ion $\text{Zn}(\text{II})$ (figure 3.18(c)), une autre situation où la concentration en groupes bisoxazolines était la même dans la solution de départ. Par ailleurs,

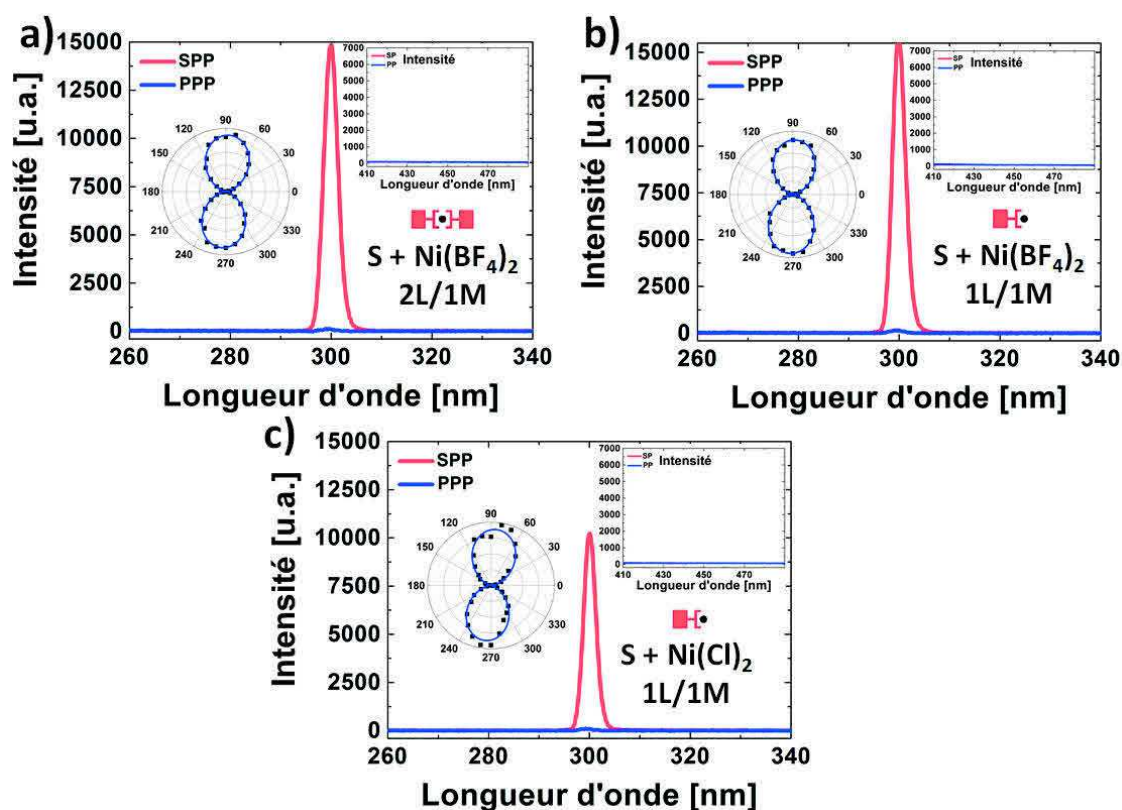


FIGURE 3.23 – Complexes mononucléaires chiraux S : (a) spectres SFG avec $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ à l'état solide (2L/1M), (b) spectres SFG avec $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ à l'état solide (1L/1M), (c) spectres SFG avec NiCl_2 à l'état solide (en encart : diagrammes polaires SFG et spectres SHG correspondants).

nous ne détectons pas de différence d'intensité SFG entre les deux rapports ligand/métal. Si on suppose que les ions BF_4^- ne sont pas dans l'environnement immédiat de l'ion $\text{Ni}(\text{II})$, il est tout à fait possible d'avoir deux ligands coordonnés autour d'un ion $\text{Ni}(\text{II})$ même avec un rapport ligand/métal égal à 1, mais ceci ne devrait pas conduire au même niveau de signal qu'avec une concentration double de ligands.

Nous avons également sélectionné un autre sel métallique qui devrait favoriser la coordination d'un seul ligand autour d'un ion métallique. Notre choix s'est porté sur NiCl_2 , car en principe l'utilisation de ce sel empêche deux ligands de se coordonner autour de l'ion $\text{Ni}(\text{II})$. En effet, les anions Cl_2^- restent dans l'environnement de l'ion $\text{Ni}(\text{II})$ et gênent ainsi la coordination d'un deuxième ligand autour de lui. Nous avons alors mélangé le ligand monotopique chiral VinylBox S avec le sel métallique NiCl_2 pour le rapport ligand/métal égal à 1. Les spectres SFG et SHG montrent le même comportement que pour les deux autres complexes mononucléaires :

pas de signal SFG en solution et croissance du signal SFG en configuration chirale SPP lors du séchage du film (figure 3.23(c)). Par contre, on remarque que le signal SFG est plus faible de 30% par rapport à celui des complexes avec le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$. Cet effet de l'anion Cl_2^- , à savoir la baisse du signal SFG par rapport à l'anion BF_4^- , peut correspondre à une diminution du nombre de ligands coordonnés deux fois autour d'un centre métallique. En effet, il doit être possible d'avoir deux ligands coordonnés autour d'un ion $\text{Ni}(\text{II})$ avec le sel métallique NiCl_2 , même si cela est moins probable qu'avec le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$. Il n'est donc pas étonnant que l'utilisation de l'anion Cl_2^- ne conduise pas à une disparition complète du signal SFG. La baisse de seulement 30% du signal pourrait s'expliquer par l'apparition de deux complexes homoleptiques, l'un avec nos ligands, l'autre avec des anions Cl_2^- avec des concentrations à l'équilibre peu différentes de celles des complexes mononucléaires homoleptiques dans le cas des anions BF_4^- .

Force est de constater qu'il nous est donc impossible de réaliser une solution de complexes mononucléaires contenant uniquement des ligands monotopiques coordonnés une seule fois et de conclure sur les conditions de coordination nécessaires à l'obtention d'un signal SFG. Nous pouvons seulement supposer qu'au cours du séchage, le transport de matière implique une réorganisation des ligands qui aboutit à une chimie supramoléculaire différente de celle escomptée. Malgré tout, nous pouvons affirmer que le dispositif de microscopie SFG est sensible au processus de coordination s'opérant à l'état solide pour des complexes de coordination chiraux.

3.5 Étude en dichroïsme circulaire

Comparons maintenant les résultats obtenus en optique non linéaire avec ceux de l'optique linéaire de dichroïsme circulaire. Nous décrirons la procédure expérimentale pour effectuer les mesures d'ellipticité, puis nous exposerons les mesures réalisées pour quatre composés chiraux déjà testés en microscopie SFG.

3.5.1 Procédure expérimentale

• Préparation des échantillons

Nous avons sélectionné quatre composés chiraux parmi ceux déjà testés en microscopie SFG (tableau 3.1). Pour chacun d'entre eux, l'ellipticité ainsi que l'absorbance ont été mesurées en solution et à l'état solide.

	Ligand	Sel métallique	Rapport ligand/métal
polymère	DiVinylBox	Ni(BF ₄) ₂	1:1
complexe dinucléaire	DiVinylBox	Ni(BF ₄) ₂	1:2
complexe mononucléaire homoleptique	VinylBox	Ni(BF ₄) ₂	2:1
complexe mononucléaire	VinylBox	Ni(BF ₄) ₂	1:1

TABLE 3.1 – Composés testés.

• Mesure en solution

En solution, l'ellipticité a été mesurée avec le spectropolarimètre "Jasco J-810 L" et l'absorbance avec le spectromètre "Agilent Cary 100". Les différentes solutions de ligands chiraux et de sels métalliques ont été préparées dans le méthanol avec une concentration de l'espèce visée de $25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les mesures d'ellipticité et d'absorbance ont été réalisées avec une cuve d'épaisseur de 1 cm en soustrayant la référence du méthanol.

• Mesure à l'état solide

Pour la phase solide, l'ellipticité et l'absorbance de films minces d'épaisseur 70 nm élaborés par spin-coating ont été mesurées avec les mêmes spectromètres que précédemment. Des solutions contenant les ligands chiraux et le sel métallique sont tout d'abord préparées dans le méthanol avec une concentration de l'espèce visée de $0.012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ensuite pour réaliser les

films, 150 μL de la solution appropriée sont déposés sur une lame de silice en rotation avec une vitesse de 1500 tours/min et une accélération de 500 tours/min/s² pendant une durée de 60 s (tableau 3.2). Comme pour les mesures en liquide, une référence (lame en silice sans composé) est soustraite aux mesures d'ellipticité et d'absorbance.

	Paramètres
volume	150 μL
vitesse	1500 tours/min
accélération	500 tours/min/s ²
durée	60 s

TABLE 3.2 – Paramètres du spin-coating.

3.5.2 Ellipticité et absorbance du polymère et du complexe dinucléaire

La première série de mesures d'ellipticité et d'absorbance concerne le polymère et le complexe dinucléaire réalisés avec le ligand ditopique DiVinylBox S et le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$. Pour le polymère DiVinylBox $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (1L/1M), l'ellipticité a sensiblement le même aspect en solution ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou à l'état solide (figure 3.24(a)). L'ellipticité du ligand DiVinylBox S en solution ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est également représentée sur la figure 3.24(a). Cette ellipticité est nulle parce qu'il n'y a pas de ligands coordonnés autour d'un ion métallique dans la solution. En absorbance, il apparaît à l'état solide une nouvelle bande d'absorption entre 300 et 450 nm centrée à 335 nm (figure 3.24(b)). Pour le complexe dinucléaire DiVinylBox $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (1L/2M), l'ellipticité change entre la solution ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et la phase solide : la bande à 300 nm est remplacée par une nouvelle bande à 360 nm de signe opposé (figure 3.24(c)). En absorbance, on voit apparaître à l'état solide le même type de bande d'absorption que pour le polymère mais centrée à 350 nm avec également un affaiblissement de la bande d'absorption à 290 nm (figure 3.24(d)). En partant d'un mélange de ligands ditopiques DiVinylBox et d'un sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, on peut donc déduire le rapport ligand/métal à l'aide des spectres d'ellipticité à l'état solide. Si l'on observe une bande à 300 nm le rapport est égal à 1 (polymère) alors que s'il s'agit d'une bande à 360 nm de signe opposé le rapport est égal à 0.5 (complexe dinucléaire).

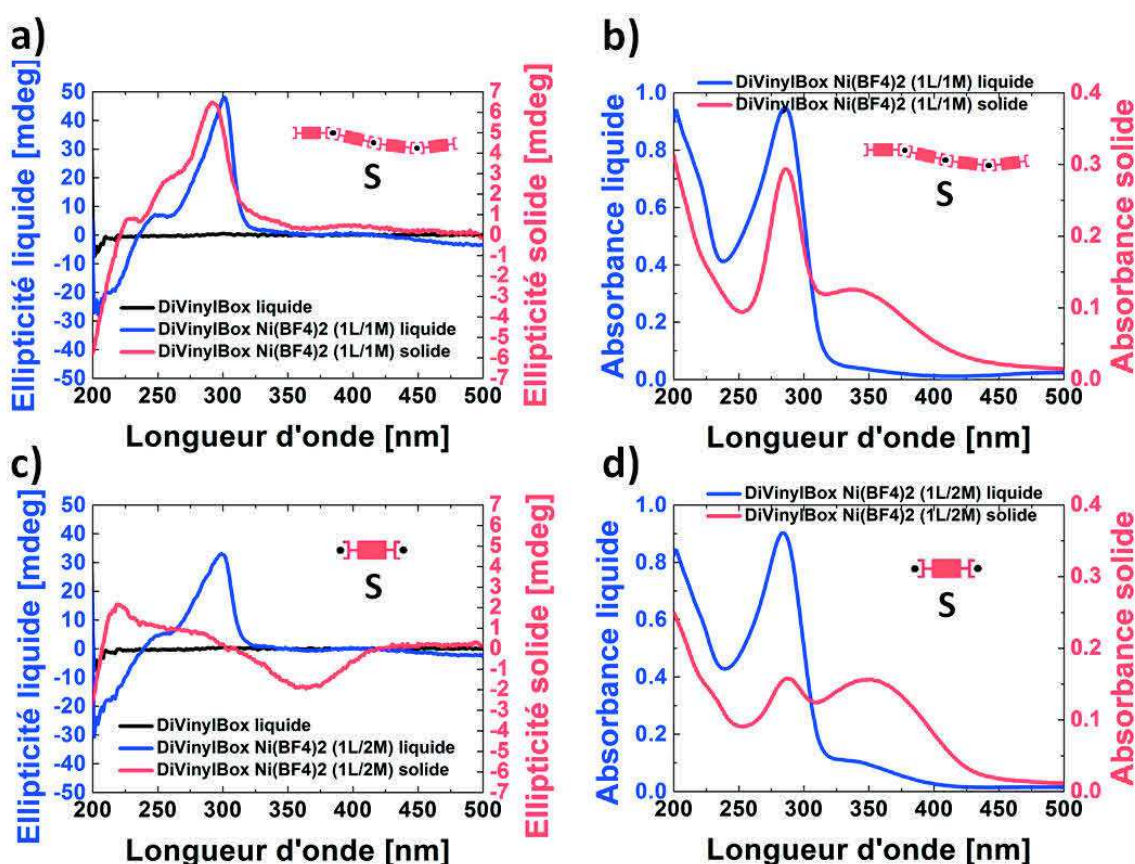


FIGURE 3.24 – Polymère de coordination chiral S avec $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$: (a) ellipticité en solution (courbe bleue, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à l'état solide (courbe rouge), (b) absorbance en solution (courbe bleue, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à l'état solide (courbe rouge). Complexe dinucléaire chiral S avec $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$: (c) ellipticité en solution (courbe bleue, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à l'état solide (courbe rouge), (d) absorbance en solution (courbe bleue, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à l'état solide (courbe rouge). La courbe d'ellipticité du ligand ditopique DiVinylBox S est également représentée pour la solution (courbe noire, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

3.5.3 Ellipticité et absorbance des complexes mononucléaires

La deuxième série de mesures d'ellipticité et d'absorbance concerne les complexes mononucléaires réalisés avec le ligand monotopique VinylBox S et le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$. Pour le complexe mononucléaire homoleptique VinylBox $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (2L/1M), on a le même type de comportement que pour le polymère (figure 3.25(a-b)). Pour le complexe mononucléaire VinylBox $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (1L/1M), l'ellipticité change entre la solution ($C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et la phase solide : le maximum positif à 292 nm est remplacé par un minimum négatif à 345 nm (figure 3.25(c)). En absorbance, une unique bande d'absorption à 325 nm est présente à l'état solide (figure 3.25(d)). On peut également faire le même type de déduction que pour la première série de mesures avec le polymère et le complexe dinucléaire. A l'aide des spectres d'ellipticité,

si l'on observe une bande à 295 nm le rapport ligand/métal est égal à 2 (complexe mononucléaire homoleptique) et s'il s'agit d'une bande à 345 nm de signe opposé le rapport est égal à 1 (complexe mononucléaire).

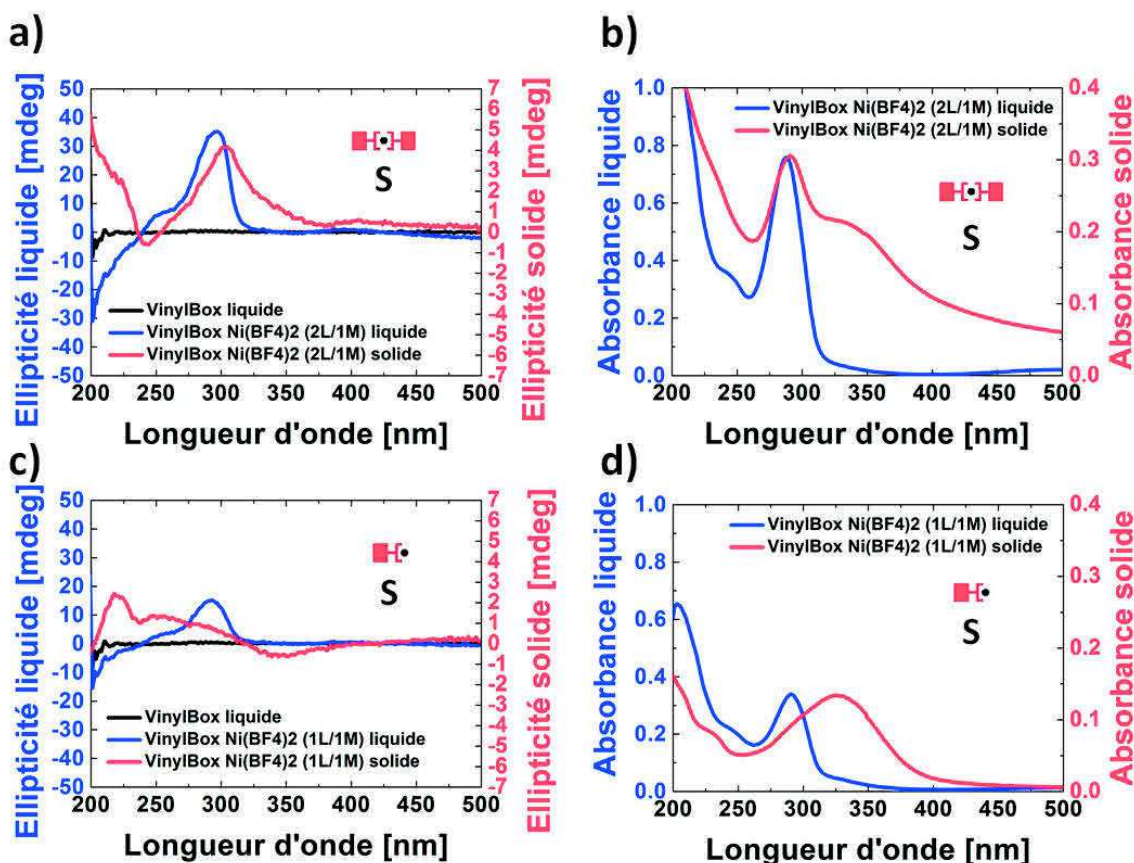


FIGURE 3.25 – Complexe mononucléaire homoleptique chiral S avec $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (2L/1M) : (a) ellipticité en solution (courbe bleue, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à l'état solide (courbe rouge), (b) absorbance en solution (courbe bleue, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à l'état solide (courbe rouge). Complexe mononucléaire chiral S avec $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (1L/1M) : (c) ellipticité en solution (courbe bleue, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à l'état solide (courbe rouge), (d) absorbance en solution (courbe bleue, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et à l'état solide (courbe rouge). La courbe d'ellipticité du ligand monotopique VinylBox S est également représentée pour la solution (courbe noire, $C = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les mesures d'ellipticité en solution pour le ligand ditopique DiVinylBox S et le ligand VinylBox S ne montrent pas de signal en l'absence de sel métallique. L'ajout du sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ permet d'induire une ellipticité positive autour de 300 nm pour les quatre composés chiraux testés (polymère, complexe dinucléaire, complexe mononucléaire homoleptique, complexe mononucléaire). Une mesure d'ellipticité permet donc de détecter le processus de coordination en solution.

Pour la phase solide, il ne nous a pas été possible de réaliser un film par spin-coating du ligand seul (formation d'une huile). Cependant, les mesures d'ellipticité montrent un bon accord de comportement entre les composés réalisés avec les ligands ditopiques et ceux réalisés avec les ligands monotopiques vis-à-vis de la stœchiométrie en ion métallique. Pour le polymère (figure 3.24(a)) et le complexe mononucléaire homoleptique (2L/1M) (figure 3.25(a)) qui contiennent essentiellement des liaisons ligand-métal-ligand, on observe une ellipticité positive vers 300 nm. Pour le complexe dinucléaire (figure 3.24(c)) et le complexe mononucléaire (1L/1M) (figure 3.25(c)) ayant une majorité de liaisons ligand-métal, on a une ellipticité négative vers 350 nm. La mesure d'ellipticité est donc sensible au rapport ligand/métal à l'état solide.

Pour l'absorbance en phase solide, il y a également un bon accord de comportement entre les quatre composés : on remarque une nouvelle bande d'absorption apparaissant dans la zone de 350 nm. Le séchage par spin-coating semble donc bien conduire à des modifications spectrales notables qui doivent correspondre à des changements structuraux au niveau de la sphère de coordination.

Malheureusement, les films réalisés par spin-coating et mesurés en dichroïsme circulaire pour le polymère et les complexes n'ont pas pu être étudiés en microscopie SFG. D'une part, l'épaisseur des films (de l'ordre de 70 nm) n'est pas suffisante pour donner un signal SFG détectable dans notre dispositif. D'autre part, la configuration de l'expérimentation nécessite de mettre de l'huile à immersion entre l'objectif et l'échantillon (cf. figure 2.9) : cela a pour conséquence de dissoudre le mince dépôt sur la lame de verre.

3.6 Calculs de chimie théorique

Dans cette section, nous allons présenter des calculs de chimie théorique réalisés par l'équipe SMT (Spectroscopie Moléculaire et Théorique) de notre département. Nous confrontons ainsi nos résultats expérimentaux avec les calculs de géométrie moléculaire et d'états excités (avec leur force d'oscillateur et leur pouvoir rotatoire) réalisés pour les ligands seuls (ditopiques et monotopiques) ou coordonnés avec l'ion Ni(II). Tous les calculs qui suivent sont réalisés avec le logiciel de chimie numérique Gaussian 09 (Revision B.01) [126]. Pour chaque composé, la géométrie moléculaire est tout d'abord optimisée par DFT (Density Functional Theory) avec la fonctionnelle PBE (échange et corrélation), puis ensuite les états excités avec leur force d'oscillateur et leur pouvoir rotatoire sont obtenus par TD-DFT (Time Dependent - Density Functional Theory) avec la fonctionnelle B3LYP. Dans les deux cas, un modèle de solvation en milieu polarisable PCM (Polarizable Continuum Model) est utilisé avec la constante diélectrique du méthanol.

3.6.1 Ligand ditopique

- *Géométrie moléculaire*

Nous avons commencé par calculer la géométrie moléculaire du ligand ditopique DiVinylBox S en solution dans le méthanol. La figure 3.26(a) montre le résultat du calcul (par DFT avec PBE/PBE/6-31G(d,p)). Afin d'évaluer la validité de ce résultat, nous avons déterminé la structure de ce ligand à l'état cristallin par diffraction aux rayons X (figure 3.26(b)). On constate que la structure optimisée par DFT est similaire à celle obtenue par diffraction aux rayons X.

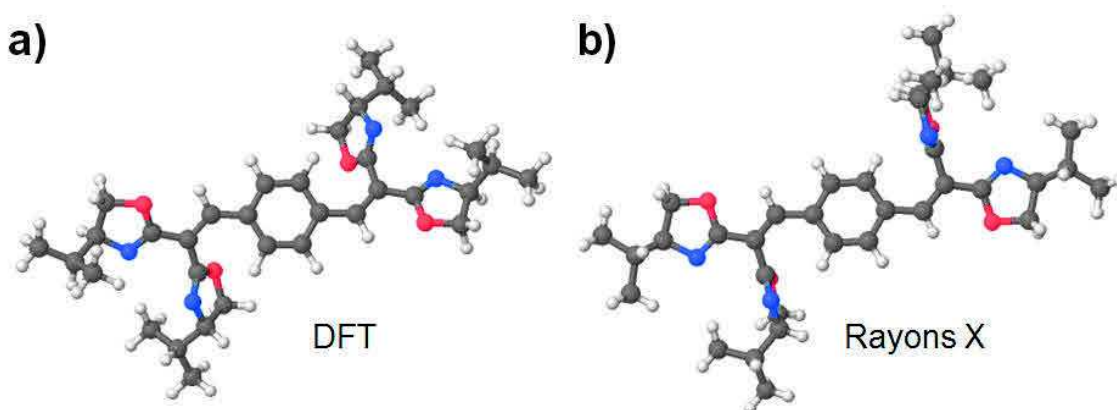


FIGURE 3.26 – Structure du ligand ditopique chiral DiVinylBox S : (a) calculée par DFT, (b) déterminée par diffraction aux rayons X.

- *Absorption et pouvoir rotatoire*

En adoptant la géométrie moléculaire du ligand ditopique en solution dans le méthanol, obtenue précédemment par calcul DFT, nous avons ensuite effectué les calculs d'états électroniques excités (par TD-DFT avec B3LYP/6-31G(d,p)). Sur 24 états excités, on remarque la transition à 388 nm qui a une force d'oscillateur de 1.5 et un pouvoir rotatoire de 159×10^{-40} erg.esu.cm.gauss⁻¹. Ces résultats ne correspondent ni aux mesures d'absorbance (bande d'absorption à 290 nm : figure 3.8) ni aux mesures d'ellipticité (ellipticité nulle : figure 3.24(a)). Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences. Il y a tout d'abord les cycles des oxazolines qui ne sont pas statiques mais au contraire dynamiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent tourner autour des axes C-C les reliant au reste de la molécule (cela pourrait expliquer le dichroïsme circulaire nul). Il peut également s'agir de l'influence du solvant qui n'est pas suffisamment prise en compte : en particulier les liaisons hydrogènes qui peuvent s'établir entre le solvant et le ligand.

3.6.2 Ligand ditopique coordiné avec deux ions Ni(II)

Les calculs de chimie quantique sont effectués pour une brique élémentaire, c'est-à-dire un ligand ditopique coordiné avec deux ions métalliques Ni(II), pour laquelle les ressources de calculs informatiques sont suffisamment raisonnables. Chacun de ces ions est lui-même coordiné avec deux molécules de méthanol (CH₃OH) pour que la sphère de coordination de l'ion métallique soit complète.

- *Géométrie moléculaire*

La figure 3.27 montre la géométrie moléculaire du complexe dinucléaire en solution dans le méthanol (par DFT avec PBEPBE/6-31G(d,p)). On constate que pour chacune des deux bisoxazolines, les cycles des oxazolines sont dans le même plan (ce qui n'est pas le cas pour le ligand seul). Cela est la conséquence de la coordination des deux azotes (en bleus) avec un ion métallique Ni(II) (en vert). On remarque également que le phényle est un peu déconjugué du fait de l'encombrement entre un oxygène (en rouge) de l'une des oxazolines et un hydrogène (en blanc) du phényle. Dans cette géométrie, la molécule adopte une forme d'hélice si l'on considère les plans définis par les bisoxazolines.

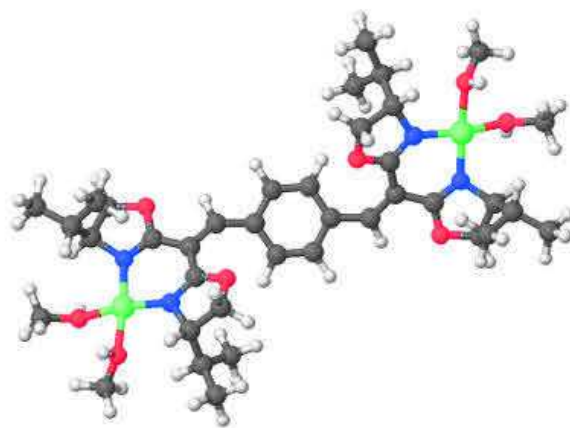


FIGURE 3.27 – Structure du complexe dinucléaire chiral S calculée par DFT avec deux ions Ni(II) (en vert) et quatre molécules de méthanol qui complètent les sphères de coordination.

• *Absorption et pouvoir rotatoire*

A partir de la structure représentée en figure 3.27, nous avons calculé les états excités (par TD-DFT avec B3LYP/6-31G(d,p)). Parmi les 32 états excités calculés, nous relevons par rapport au ligand seul de nouvelles transitions de plus faible énergie (dus aux orbitales d du métal) mais qui ont de très faibles forces d'oscillateur. Nous remarquons également une force d'oscillateur de 1.4 à 474 nm, mais aucune force d'oscillateur significative dans la plage de 280 nm à 300 nm. Ce résultat théorique ne correspond pas à la mesure du spectre d'absorption du complexe dinucléaire réalisé avec le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ dans le méthanol (figure 3.17). En effet, l'absorption est nulle à 474 nm mais pas autour de 300 nm. Pour le calcul du pouvoir rotatoire, on obtient une valeur de $-405 \times 10^{-40} \text{ erg} \cdot \text{esu} \cdot \text{cm} \cdot \text{gauss}^{-1}$ à 474 nm. Ce résultat est également en contradiction avec la mesure d'ellipticité du complexe dinucléaire réalisé en milieu liquide avec le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ (figure 3.24(c)) où l'on observe seulement une bande à 300 nm.

Nous avons testé ensuite d'autres géométries du complexe dinucléaire. Nous savons par des mesures de spectres infrarouges que les azotes des bisoxazolines sont bien liés au métal (déplacement de 20 cm^{-1} de la résonance de la liaison $\text{C}=\text{N}$ à 1700 cm^{-1}). En partant du fait que la géométrie de la bisoxazoline coordonnée est figée, nous faisons alors l'hypothèse de tourner le phényle de 90° et refaisons les calculs. Sur les 32 nouveaux états excités calculés, nous constatons ainsi la disparition de la force d'oscillateur dans la zone de 474 nm et relevons une nouvelle force d'oscillateur de 0.3 à 319 nm. Pour le pouvoir rotatoire, nous notons également la disparition

de la bande à 474 nm et l'apparition d'une nouvelle valeur de -60×10^{-40} erg.esu.cm.gauss⁻¹ à 319 nm. Ces calculs effectués avec le phényle tourné de 90 ° sont plus proches des mesures d'absorbance et d'ellipticité réalisées en milieu liquide.

3.6.3 Ligand monotopique

• *Géométrie moléculaire*

La figure 3.28 présente la structure du ligand monotopique VinylBox S calculée en solution dans le méthanol (par DFT avec PBEPBE/6-31G(d)). De même que pour le ligand ditopique, les cycles des oxazolines ne sont pas dans le même plan.

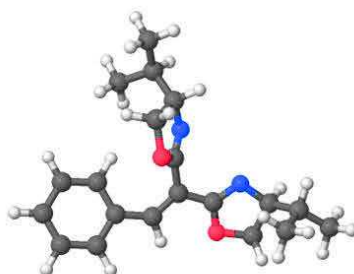


FIGURE 3.28 – Structure du ligand monotopique chiral VinylBox S calculée par DFT.

• *Absorption et pouvoir rotatoire*

Le calcul des états excités (par TD-DFT avec B3LYP/6-31G(d)) de la structure précédente révèle à 318 nm une force d'oscillateur de 0.5 et un pouvoir rotatoire de -47×10^{-40} erg.esu.cm.gauss⁻¹. Ces calculs sont encore un peu éloignés des mesures d'absorbance (bande d'absorption à 283 nm : figure 3.21) et d'ellipticité (ellipticité nulle : figure 3.25(a)). Pour l'ellipticité nulle, nous pouvons invoquer les mêmes raisons que pour le ligand ditopique : les cycles des oxazolines peuvent tourner et ne plus être dans le même plan.

3.6.4 Ligand monotopique coordonné avec un ion Ni(II)

La réaction entre des ligands monotopiques et le sel métallique peut aboutir à la formation d'un complexe mononucléaire avec un rapport ligand/métal 1:1 ou bien d'un complexe mononucléaire avec un rapport ligand/métal 2:1. Voyons tout d'abord le cas du complexe avec un rapport ligand/métal 1:1.

- *Géométrie moléculaire*

Le calcul de la structure du complexe mononucléaire chiral S (1L/1M) en solution dans le méthanol (par DFT avec PBEPBE/6-31G(d)) représenté en figure 3.29 montre la coordination d'un ligand monotopique VinylBox S avec un ion Ni(II). Deux molécules de méthanol ont été ajoutées pour compléter l'environnement métallique de l'ion Ni(II). Comme dans le cas du complexe dinucléaire, les cycles des oxazolines sont dans le même plan.

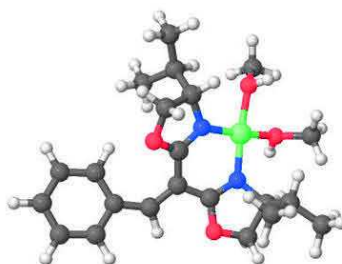


FIGURE 3.29 – Structure du complexe mononucléaire chiral S (1L/1M) calculée par DFT avec un ion Ni(II) (en vert) et deux molécules de méthanol qui complètent la sphère de coordination.

- *Absorption et pouvoir rotatoire*

Avec la structure précédente, les calculs des états excités (par TD-DFT avec B3LYP/6-31G(d)) révèlent à 367 nm une force d'oscillateur de 0.3 et un pouvoir rotatoire de -175×10^{-40} erg.esu.cm.gauss⁻¹. Ces résultats ne sont pas en accord avec les mesures en solution dans le méthanol pour l'absorbance (bande d'absorption à 284 nm : figure 3.22) et l'ellipticité (bande à 300 nm : figure 3.25(c)).

3.6.5 Deux ligands monotopiques coordonnés avec un ion Ni(II)

- *Géométrie moléculaire*

Pour le calcul de la géométrie moléculaire du complexe mononucléaire chiral S avec un rapport ligand/métal 2:1 en solution dans le méthanol (par DFT avec PBEPBE/6-31G(d)), deux conformations stables ont pu être déterminées pour l'instant. Dans la première conformation, le complexe adopte une forme vrillée (figure 3.30(a)) et dans la seconde conformation, il s'articule en forme de marche (figure 3.30(b)).

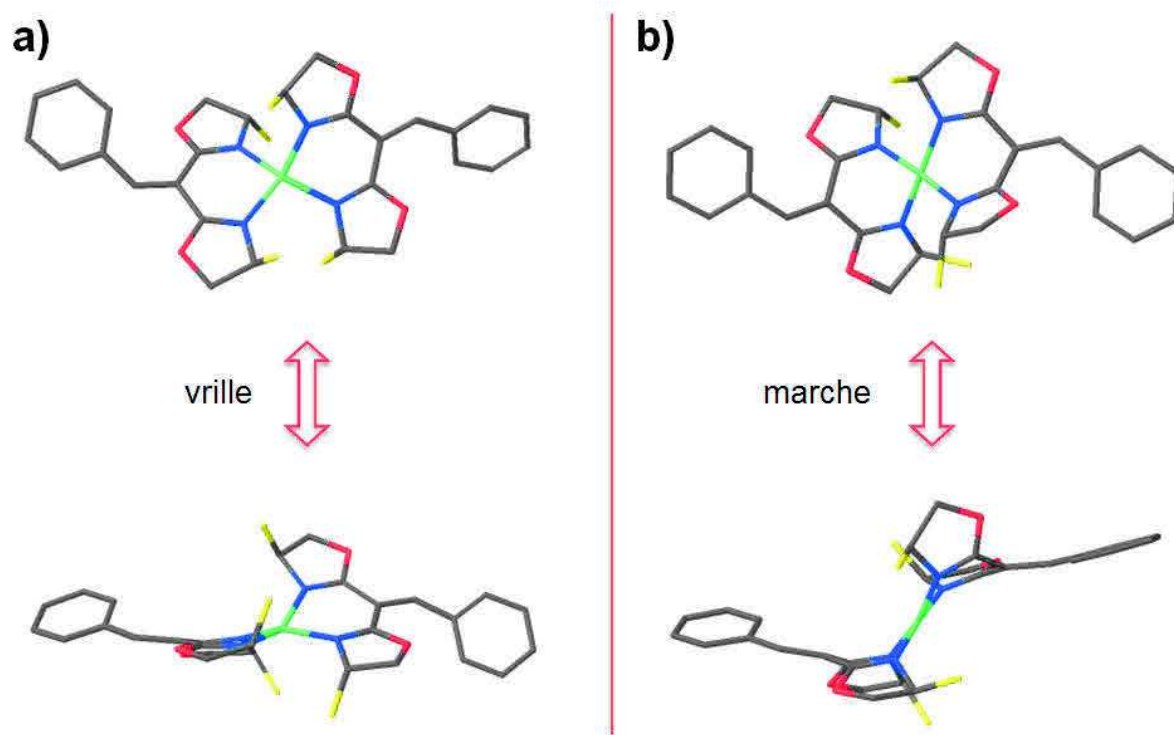


FIGURE 3.30 – Structure du complexe mononucléaire chiral S (2L/1M) calculée par DFT avec un ion Ni(II) (en vert) pour deux conformations : (a) en vrille, (b) en marche (en jaune : les groupements isopropyles).

• Absorption et pouvoir rotatoire

Pour le calcul des états excités (par TD-DFT avec B3LYP/6-31G(d)), la conformation vrillée fait apparaître à 406 nm une force d'oscillateur de 0.9 et un pouvoir rotatoire de -216×10^{-40} erg·esu·cm·gauss⁻¹ à cette même longueur d'onde. Pour la conformation en marche, nous notons à 354 nm une force d'oscillateur de 0.7 et un pouvoir rotatoire de 100×10^{-40} erg·esu·cm·gauss⁻¹. De même que pour le complexe mononucléaire chiral S (1L/1M), ces résultats pour le complexe mononucléaire chiral S (2L/1M) ne sont pas en accord avec les mesures en solution dans le méthanol pour l'absorbance (bande d'absorption à 285 nm : figure 3.22) et l'ellipticité (bande à 300 nm : figure 3.25(a)). Cependant on constate que la conformation vrillée est plus stable que la conformation en marche. L'écart d'énergie entre les deux structures est de 0.35 eV, ou bien 8 kcal/mol, ou encore 2850 cm⁻¹ (dans l'état électronique fondamental pris comme étant singulet de spin). Pour la conformation vrillée, l'état triplet n'est qu'à 0.5 eV, soit 11 kcal/mol, ou encore 4000 cm⁻¹ au-dessus de l'état singulet. Il faut aussi noter que cet état triplet est stabilisé par une augmentation de l'angle de torsion et même par un simple allongement des distances azote-métal.

Les différents calculs de chimie théorique réalisés pour les ligands et les complexes de coordination ont permis de révéler leur géométrie moléculaire, ainsi que les états électroniques excités avec leur force d'oscillateur et leur pouvoir rotatoire. Ces calculs effectués en solution dans le méthanol diffèrent des mesures expérimentales que nous avons réalisées. Il faudra entreprendre une étude comparative de la spectroscopie UV-visible et des résultats de calculs issus de différentes méthodes *ab initio* sur différentes formes de bisoxazolines pour cerner l'origine du désaccord mis en évidence dans ce travail.

3.7 Bilan et discussion

Faisons tout d'abord le bilan des mesures SFG et d'ellipticité réalisées dans ce travail. Par souci de clarté, nous allons nous intéresser uniquement aux ligands ditopiques et monotopiques de chiralité S ainsi qu'aux quatre composés de chiralité S élaborés en utilisant le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$. Les tableaux 3.3 et 3.4 résument les mesures SFG et d'ellipticité pour ces composés chiraux testés.

	liquide	solide
ligand ditopique DiVinylBox S	NON	NON
polymère S	NON	OUI
complexe dinucléaire S	NON	OUI
ligand monotopique VinylBox S	NON	NON
complexe mononucléaire S (2L/1M)	NON	OUI
complexe mononucléaire S (1L/1M)	NON	OUI

TABLE 3.3 – Détection d'un signal SFG pour les composés testés.

	liquide	solide
ligand ditopique DiVinylBox S	NON	/
polymère S	OUI	OUI
complexe dinucléaire S	OUI	OUI
ligand monotopique VinylBox S	NON	/
complexe mononucléaire S (2L/1M)	OUI	OUI
complexe mononucléaire S (1L/1M)	OUI	OUI

TABLE 3.4 – Détection d'une ellipticité pour les composés testés.

Les mesures SFG ont montré que :

- l'on peut détecter le processus de coordination des polymères et complexes de coordination à l'état solide (du fait de l'absence de signal pour le ligand à l'état solide),
- l'on peut détecter l'établissement de la phase solide des polymères et complexes de coordination en suivant l'apparition du signal SFG (du fait de l'absence de signal en solution).

Les mesures d'ellipticité ont montré que :

- l'on peut détecter le processus de coordination des polymères et complexes de coordination en solution (du fait de l'absence de signal pour le ligand en solution),
- l'on peut détecter le rapport ligand/métal à l'état solide.

Discutons maintenant des deux points les plus intéressants des mesures SFG des polymères et complexes de coordination. Premièrement la détection du processus de coordination en milieu solide et deuxièmement le suivi de l'établissement de la phase solide.

- *Détection du processus de coordination en milieu solide*

L'absence de signal SFG pour les ligands à l'état solide combinée à la présence d'un signal SFG pour le polymère et les complexes de coordination à l'état solide permet de révéler le processus de coordination en milieu solide pour ces composés. La microscopie SFG pourrait être un outil pertinent pour détecter le processus de coordination de films solides de polymères de coordination chiraux. Les mesures SFG réalisées en phase solide sont donc complémentaires des mesures d'ellipticité qui permettent de révéler le processus de coordination en solution pour ces mêmes composés. En effet, en solution, l'ellipticité est nulle pour les ligands ditopiques et monotopiques (figures 3.24(a) et 3.25(a)) et est non nulle pour le polymère et les complexes (figures 3.24(a) et 3.25(a,c)).

Des mesures de titration en absorbance et en dichroïsme circulaire ont été précédemment réalisées pour le polymère de coordination généré avec le ligand DiVinylBox et le sel métallique $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ en solution dans le méthanol [121]. Ces mesures montrent un changement de l'absorbance et l'apparition d'un signal de dichroïsme circulaire lors de l'ajout progressif des ions métalliques à la solution contenant les ligands. Elles démontrent ainsi que le polymère de coordination est bien réalisé lorsque le rapport ligand/métal 1:1 est atteint. L'ajout de métal au-delà de l'équivalence ne change rien aux spectres d'absorbance et d'ellipticité. Concernant le ligand ditopique et le sel métallique $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, les mesures de titration en absorbance et en dichroïsme circulaire n'ont pas pu être effectuées à cause de la cinétique trop lente du mélange des ions métalliques et des ligands ditopiques. Néanmoins, il est raisonnable de penser qu'elles auraient abouti au même résultat que l'ion $\text{Cu}(\text{II})$ étant donné que les ions $\text{Ni}(\text{II})$ adoptent le même environnement de coordination.

Il est possible que l'absence d'ellipticité pour les ligands en solution soit due au degré de liberté de rotation des cycles des oxazolines. L'apparition du dichroïsme circulaire lors de la coordination d'un ligand avec un ion métallique $\text{Ni}(\text{II})$ serait alors la conséquence de l'immobilisation des cycles des oxazolines dans le même plan. Nous envisageons d'appliquer le même raisonnement pour le signal SFG dans nos prochaines études.

• *Suivi de l'établissement de la phase solide*

En solution, les mesures SFG n'ont jamais révélé de signal. Ce n'est qu'après l'évaporation du solvant que le signal SFG apparaît en milieu solide pour le polymère et les complexes de coordination (contrairement aux ligands seuls, où il n'y a pas de signal). L'épaisseur d'un échantillon liquide est de 20 μm (cela correspond à 5 μL déposés sur une surface de 15×15 mm^2). L'épaisseur d'un échantillon solide est estimée à 2 μm (figure 3.14). La surface étant la même entre la solution et la phase solide, on en déduit que le volume de l'échantillon a été divisé par 10 lors de l'évaporation du solvant, ce qui correspond à une augmentation de la concentration d'un facteur 10.

L'intensité SFG est proportionnelle au carré de la norme de la susceptibilité (équation 2.41) ou encore au carré de la concentration N de l'entité chirale présente dans le volume SFG d'interaction, car $\chi_{chiral}^{(2)}$ dépend de N (équation 1.87). L'augmentation de la concentration d'un facteur 10 dans un milieu isotrope chirale conduit donc à une augmentation du signal SFG d'un facteur 100. En faisant l'hypothèse que seule l'augmentation de la concentration entre en jeu pour l'apparition du signal SFG, un maximum SFG ayant une valeur de 5000 (u.a.) à l'état solide (comme pour le polymère avec l'ion Ni(II) : figure 3.11(c)) pourrait signifier un maximum SFG d'une valeur de 50 (u.a.) en solution. Avec la sensibilité du dispositif nous ne pouvons pas détecter un signal aussi faible. Nous ne pouvons donc pas savoir si l'apparition du signal SFG est due à l'augmentation de la concentration lors du séchage des films de polymères ou de complexes.

Les changements intervenus dans les spectres d'absorption des composés lors du passage de la solution à la phase solide, notamment la bande d'absorption apparaissant vers 350 nm lors du séchage des films (figures 3.24(b,d) et 3.25(b,d)), ne peuvent pas s'expliquer simplement par une augmentation de la concentration. Nous proposons les hypothèses suivantes pour expliquer l'apparition du signal SFG et les changements observés dans les spectres d'absorption lors du séchage des polymères et complexes de coordination :

- soit les ligands se stabilisent dans leur géométrie et réduisent ainsi les couplages non adiabatiques entre niveaux excités de la molécule,
- soit les ligands changent leur géométrie moyenne lors de l'évaporation du méthanol,
- ou bien encore, les ligands établissent des interactions entre eux (interactions pi-pi-stacking par exemple).

Cependant, même si nous ne pouvons pas connaître l'origine exacte de l'apparition du signal SFG, la microscopie SFG reste un outil intéressant pour suivre en temps réel le séchage d'un film de polymère de coordination chiral grâce à la mesure de l'intensité SFG (figure 3.11(b)).

3.8 Conclusion

Nous avons appliqué la technique de microscopie SFG à l'étude de polymères et complexes de coordination chiraux réalisés à partir de l'auto-assemblage de ligands organiques chiraux et d'ions métalliques en solution. Nous avons mesuré un signal SFG chiral apparaissant lors du séchage de films de différents polymères chiraux et de complexes chiraux réalisés avec plusieurs sels métalliques à base de Ni(II), de Cu(II) et de Zn(II). Nous démontrons ainsi que la technique de microscopie SFG spécifique des milieux isotropes chiraux permet de détecter, à l'état solide, le processus de coordination s'opérant au sein des polymères et complexes de coordination chiraux.

L'absence notable de signal SFG pour les polymères et les complexes de coordination en solution nous permet également de suivre l'établissement de la phase solide. La microscopie SFG s'avère être un outil pertinent pour le suivi du séchage d'un film de polymère isotrope chiral grâce à la mesure de l'intensité SFG au cours du temps. Dans ce domaine, il nous reste à déterminer si l'apparition du signal SFG au cours du séchage des échantillons provient de l'augmentation de la concentration ou bien s'il provient de l'exaltation de la susceptibilité quadratique du milieu due à l'établissement de la phase solide.

Nous avons complété nos expériences par des calculs de chimie théorique pour les ligands et les complexes de coordination testés en microscopie SFG. Les structures géométriques optimisées conduisent à des états électroniques excités dont les forces d'oscillateur et les pouvoirs rotatoires ne s'accordent pas avec nos mesures expérimentales. Nous ne savons pas à l'heure actuelle s'il s'agit d'un problème lié aux fonctionnelles utilisées ou si des effets entropiques plutôt qu'énergétiques définissent les structures géométriques représentatives au travers d'interactions spécifiques avec le méthanol, par exemple. D'autres études avec différentes formes de bisoxazolines et sels métalliques sont donc nécessaires afin de comprendre le désaccord mis en évidence dans ce travail.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude de milieux isotropes chiraux par des techniques d'optique non linéaire.

Dans ce but, nous avons construit un ensemble expérimental de mesure de signaux somme de fréquences (SFG), processus bien adapté à la détection spécifique de la chiralité de milieux moléculaires isotropes. Le dispositif, fonctionnant en tant que microscope optique de somme de fréquences, permet d'imager la chiralité de matériaux avec une résolution de l'ordre du μm^3 . Les fréquences optiques utilisées pour construire les signaux SFG ont été choisies de manière à ce que la somme de fréquences, détectée en transmission, soit en résonance avec une transition électronique des molécules chirales étudiées. Pour avoir des intensités crêtes élevées nécessaires au processus SFG, les faisceaux excitateurs sont focalisés au travers d'un objectif à immersion de grande ouverture numérique. Il est impératif d'espacer les faisceaux à l'entrée de la pupille de l'objectif de manière à assurer un croisement des deux faisceaux avec un angle idéalement droit au point focal commun dans l'échantillon. Il s'agit là d'une contrainte supplémentaire par rapport à la microscopie par fluorescence biphotonique ou à la microscopie par second harmonique pour lesquelles il n'y a qu'un seul faisceau excitateur. L'échantillon ayant une épaisseur de quelques micromètres doit en outre être mis en sandwich entre deux lames de microscope pour ne pas être en contact avec l'huile à immersion utilisée pour l'adaptation d'indices. L'ensemble de ces exigences fait de la microscopie SFG un outil sophistiqué, certes délicat à construire, mais répondant bien à l'objet de notre étude.

Le dispositif expérimental a été validé en faisant appel à une molécule chirale test. Notre choix s'est porté sur le bi-2-naphtol qui a été largement utilisé dans différentes expériences d'optique non linéaire. Cette molécule est intéressante car ses propriétés spectrales sont en adéquation avec

les longueurs d'onde de notre dispositif (pas d'absorption des faisceaux excitateurs et résonance avec la somme de fréquences). Nos mesures SFG, réalisées en milieu liquide (tétrahydrofurane), ont donné des résultats conformes à ceux obtenus dans les travaux antérieurs (voir section 2.4.1). En effet, les signaux SFG détectés ont des amplitudes conformes aux niveaux attendus et uniquement dans la configuration de polarisation SPP spécifique du signal d'origine chirale. De plus, ils vérifient bien la loi quadratique en intensité d'un processus non linéaire d'ordre deux.

Nous avons alors pu effectuer une étude originale de la chiralité de molécules de bi-2-naphtol piégées dans une matrice sol-gel. Nous avons détecté une altération du signal SFG lors du passage répété du faisceau laser sur la même zone de l'échantillon ou également lors d'irradiation avec de fortes puissances laser. Cette altération provient des processus d'absorption biphotonique du chromophore. Nous avons exploité cette propriété pour photo-inscrire un motif dans la matrice sol-gel afin de pouvoir ensuite effectuer sa détection par microscopie SFG. Nous avons également déterminé les conditions expérimentales pour minimiser l'altération du signal SFG due aux faisceaux excitateurs. Cela nous a permis de démontrer le potentiel intéressant de notre montage expérimental pour la microscopie SFG en milieu solide.

L'étape suivante a consisté à utiliser le dispositif expérimental pour l'étude de polymères de coordination chiraux. Ces composés, se construisant par alternance de ligands chiraux et d'ions métalliques, suscitent un intérêt croissant et sont bien adaptés à notre dispositif. D'une part, l'association de deux ligands ayant des sites de coordination constitués par des bisoxazolines chirales rappelle l'association de deux naphhtols reliés entre eux par une liaison covalente. D'autre part, l'absorption des polymères est dans la bonne gamme de longueur d'onde de notre dispositif expérimental. Enfin, comme les liaisons de coordination sont dynamiques, un polymère de coordination chiral est donc susceptible de présenter une dynamique moléculaire plus riche que celle du bi-2-naphtol. Dès lors, il nous a alors semblé particulièrement intéressant d'appliquer notre technique de microscopie SFG à ce matériau.

L'élaboration des polymères de coordination chiraux est faite par simple mélange de ligands ditopiques chiraux à un sel métallique dans le méthanol. Nous avons utilisé trois sels métalliques à base d'ions Cu(II), Ni(II) et Zn(II) pour la synthèse des polymères. Pour chacun de ces sels,

nous ne détectons pas de signal SFG en solution mais seulement à l'état solide lorsque le solvant s'est évaporé. Les mesures des signaux SFG, effectuées de la même manière que pour le bi-2-naphtol incorporé en sol-gel, sont conformes à celles d'un milieu isotrope chiral, que ce soit du point de vue de la polarisation du signal SFG ou du comportement de son intensité. Avec notre dispositif expérimental, nous sommes ainsi en mesure de détecter le processus de coordination à l'œuvre dans les polymères de coordination chiraux à l'état solide. Cette technique est donc complémentaire du dichroïsme circulaire qui détecte ce phénomène en solution.

Nous nous sommes interrogés pour savoir si le signal SFG trouvait son origine dans la simple coordination de deux ligands autour d'un même ion métallique plutôt que dans la formation de chaînes polymériques. Pour cela, nous avons synthétisé des complexes de coordination obtenus par mélange de ligands monotopiques chiraux et d'ions métalliques en solution. Dans le but de favoriser l'auto-assemblage de ligands de même chiralité, nous avons choisi de travailler avec l'ion Ni(II) qui offre le même environnement de coordination octaédrique que l'ion Cu(II). Nos études SFG effectuées avec cet ion ont abouti aux mêmes résultats que ceux des polymères, à savoir que le signal SFG est détecté uniquement pour la phase solide et non en solution. La formation d'une chaîne polymérique n'est donc pas une condition nécessaire à l'obtention du signal SFG.

Nous avons également voulu vérifier s'il est nécessaire d'avoir deux ligands coordonnés autour d'un ion métallique ou si la coordination d'un seul ligand suffit pour détecter un signal SFG. Nous avons donc essayé de synthétiser un complexe ayant un rapport ligand/métal égal à 1. Malgré plusieurs sels métalliques testés, nos tentatives sont restées infructueuses. Nous n'avons donc pas pu déterminer les conditions de coordination nécessaires à l'obtention d'un signal SFG dans un complexe de coordination chiral.

Une autre problématique soulevée par nos travaux est l'absence de signal SFG en solution. Nous ne savons pas pour l'instant si elle est due à une densité du chromophore trop faible pour faire apparaître un signal SFG ou bien si elle est due à un arrangement spatial défavorable à l'émergence du signal SFG. Il est tout à fait possible que notre système de détection ne soit pas assez sensible pour mesurer un signal SFG en solution et qu'il ne le détecte que lorsque la

concentration augmente lors de l'évaporation du solvant. En effet, au cours de nos études, nous avons estimé à un facteur 10 la variation de l'épaisseur des échantillons après l'évaporation du solvant. Si l'on tient compte également du transport de matière vers les bords de l'échantillon (facteur 2), on aboutit à un changement de concentration de l'ordre d'un facteur 20, ce qui se traduit par un facteur 400 en signal SFG. Il est donc possible que les concentrations maximales en solution ne soient pas suffisantes pour que notre détection soit capable de distinguer un signal aussi faible du bruit.

Nous avons détecté un faible signal SFG pour les copolymères racémiques. Même dans le cas du Zn(II), qui devrait favoriser la formation d'un copolymère alterné présentant des dièdres de 90° entre les plans de bisoxazolines coordonnées au même ion métallique, le signal mesuré représente environ 5% de celui de l'homopolymère correspondant. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer l'origine de ce signal. Tout d'abord, on peut évoquer une erreur de pesée lors de l'élaboration du copolymère. Pour obtenir un ratio de 5%, il faut un excès énantiomérique de 22%. Une telle différence ne peut être attribuée à une erreur de pesée ! Une autre hypothèse peut être liée à la fluctuation de la distribution énantiomérique dans le volume de détection ($1 \mu\text{m}^3$). Le volume d'un complexe étant de l'ordre de 1 nm^3 , il en résulte que 10^9 entités environ se trouvent dans le voxel SFG. Comme la stabilisation énergétique du complexe R-S n'est que de 2 kcal/mol (90 meV, 750 cm^{-1}) environ par rapport aux complexes R-R et S-S pour l'ion Zn(II), les associations des ligands sont surtout gouvernées par des facteurs entropiques. Si on fait l'hypothèse simplificatrice d'associations indifférentes, on devrait avoir 1/4 de R-R, 1/4 de S-S pour 1/2 de R-S. Un écart de distribution locale suffisant pour générer le signal détecté, à savoir 5% du niveau obtenu pour les énantiomères purs, semble statistiquement impossible. Nous sommes donc contraints à émettre l'hypothèse que des segments du copolymère racémique doivent adopter une distorsion chirale. Nous ne pouvons pas exclure la possibilité de ségrégation en domaines mais, avec ce niveau de signal, il est encore exclu de pouvoir effectuer une imagerie réellement fiable.

Perspectives

Malgré certaines difficultés expérimentales encore à surmonter, nos résultats sont très encourageants et ouvrent de nouvelles perspectives. Il y a tout d'abord les études effectuées sur les polymères élaborés avec l'ion Zn(II) qui ont montré contre toute attente que les signaux SFG obtenus étaient plus forts que ceux mesurés avec les ions Cu(II) et Ni(II). Nous nous attendions au résultat inverse étant donné que les ions Cu(II) et Ni(II) favorisent la coordination de ligands de même chiralité. D'autre part, des calculs semi-empiriques (INDO/S) sur la structure optimisée en DFT (dans le vide) d'un complexe de Zn(II) dont on a supprimé les phényles ont révélé, parmi la première dizaine d'états excités, un cycle de trois transitions avec des moments dipolaires de transition orthogonaux entre eux comme dans le cas du bi-2-naphtol. Par contre, cela n'a pas été confirmé avec les calculs en TD-DFT qui n'attribuent pas de force d'oscillateur notable à la première transition ($S_1 \leftarrow S_0$). Il nous faudra sans doute synthétiser de nouvelles formes du chromophore bisoxazoline afin de les étudier avec l'ion Zn(II) pour comprendre l'origine exacte du signal SFG.

Afin d'effectuer des mesures SFG quantitatives, il faudra améliorer le procédé de fabrication des échantillons afin de maîtriser davantage leurs caractéristiques. En effet, les films obtenus par lente évaporation entre deux lames de verre ne nous permettent pas actuellement de contrôler l'épaisseur et la densité, conditions nécessaires pour permettre des études quantitatives. Les films réalisés par spin-coating ne sont pas non plus satisfaisants car ils ne sont pas assez épais pour produire un signal SFG détectable dans notre dispositif. Plusieurs autres stratégies de fabrication s'offrent alors à nous. En particulier la technologie des imprimantes à jet d'encre est envisageable pour synthétiser par exemple des films homogènes de quelques microns d'épaisseur pour l'étude de métallos-polymères formant des matériaux pouvant s'auto-réparer. La formulation de la solution pourrait également être modifiée en y ajoutant une autre espèce qui formerait une matrice empêchant le transport de matière. Cela permettrait alors d'étudier les complexes avec l'ion Zn(II) avec par exemple différents pourcentages de mélange des énantiomères.

Cependant, les perspectives les plus attrayantes sont offertes par l'ion Ni(II). On a en effet les mêmes propriétés dynamiques qu'avec l'ion Zn(II), mais les composés avec l'ion nickel offrent

des caractéristiques intéressantes à explorer. Dans leur cas, il existe en effet des états à transfert de charge du ligand vers l'ion métallique. Par ailleurs nos calculs sur les complexes montrent que le premier état triplet est seulement à 4000 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental singulet. Une telle situation provient du fait que la structure plan carré ne peut pas être respectée. En fait, la déformation rapproche l'environnement de coordination d'une structure tétraédrique qui est la géométrie stable de l'état triplet. Le triplet conduit aussi à des distances azote-ion métallique plus longues et donc, même dans la géométrie du singulet, allonger artificiellement la distance azote-ion métallique conduit à stabiliser le triplet et à déstabiliser le singulet. Cela ouvre la possibilité d'intercroisement singulet triplet avec tout l'intérêt que représente une telle situation. Cette richesse de propriétés devrait se traduire par des opportunités d'études tout à fait originales et au-delà, conduire à de nouveaux matériaux aux propriétés innovantes.

Annexe A

Détails des calculs de la susceptibilité quadratique

A.1 Polarisation quadratique fréquentielle de l'équation 1.16

Selon l'équation 1.8, les composantes de la polarisation quadratique fréquentielle s'écrivent :

$$P_i^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_q + \omega_p) E_j(\omega_q) E_k(\omega_p) , \quad (\text{A.1})$$

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \epsilon_0 [& \chi_{xxx}^{(2)} E_x(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{xxy}^{(2)} E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{xxz}^{(2)} E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ & + \chi_{xyx}^{(2)} E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{xyy}^{(2)} E_y(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{xyz}^{(2)} E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ & + \chi_{xzx}^{(2)} E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{xzy}^{(2)} E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{xzz}^{(2)} E_z(\omega_q) E_z(\omega_p)] , \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} P_y^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \epsilon_0 [& \chi_{yxx}^{(2)} E_x(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{yxy}^{(2)} E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{yxz}^{(2)} E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ & + \chi_{yyx}^{(2)} E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{yyy}^{(2)} E_y(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{yyz}^{(2)} E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ & + \chi_{yzx}^{(2)} E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{yzy}^{(2)} E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{yzz}^{(2)} E_z(\omega_q) E_z(\omega_p)] , \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} P_z^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \epsilon_0 [& \chi_{zxx}^{(2)} E_x(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{zxy}^{(2)} E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{zxx}^{(2)} E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ & + \chi_{zyx}^{(2)} E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{zyy}^{(2)} E_y(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{zyz}^{(2)} E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) \\ & + \chi_{zxx}^{(2)} E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) + \chi_{zzy}^{(2)} E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) + \chi_{zzz}^{(2)} E_z(\omega_q) E_z(\omega_p)] . \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Si l'on permute les fréquences ω_p et ω_q , la polarisation quadratique fréquentielle s'écrit :

$$P_i^{(2)}(\omega_q + \omega_p) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) E_j(\omega_p) E_k(\omega_q) , \quad (\text{A.5})$$

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega_q + \omega_p) = & \epsilon_0 [\chi_{xxx}^{(2)} E_x(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{xxy}^{(2)} E_x(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{xxz}^{(2)} E_x(\omega_p) E_z(\omega_q) \\ & + \chi_{xyx}^{(2)} E_y(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{xyy}^{(2)} E_y(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{xyz}^{(2)} E_y(\omega_p) E_z(\omega_q) \\ & + \chi_{xzx}^{(2)} E_z(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{xzy}^{(2)} E_z(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{xzz}^{(2)} E_z(\omega_p) E_z(\omega_q)] , \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} P_y^{(2)}(\omega_q + \omega_p) = & \epsilon_0 [\chi_{yxx}^{(2)} E_x(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{yxy}^{(2)} E_x(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{yxz}^{(2)} E_x(\omega_p) E_z(\omega_q) \\ & + \chi_{yyx}^{(2)} E_y(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{yyy}^{(2)} E_y(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{yyz}^{(2)} E_y(\omega_p) E_z(\omega_q) \\ & + \chi_{yzx}^{(2)} E_z(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{yzy}^{(2)} E_z(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{yzz}^{(2)} E_z(\omega_p) E_z(\omega_q)] , \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} P_z^{(2)}(\omega_q + \omega_p) = & \epsilon_0 [\chi_{zxx}^{(2)} E_x(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{zxy}^{(2)} E_x(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{zxz}^{(2)} E_x(\omega_p) E_z(\omega_q) \\ & + \chi_{zyx}^{(2)} E_y(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{zyy}^{(2)} E_y(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{zyz}^{(2)} E_y(\omega_p) E_z(\omega_q) \\ & + \chi_{zzx}^{(2)} E_z(\omega_p) E_x(\omega_q) + \chi_{zzy}^{(2)} E_z(\omega_p) E_y(\omega_q) + \chi_{zzz}^{(2)} E_z(\omega_p) E_z(\omega_q)] . \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Grâce à la propriété de symétrie de permutation intrinsèque des couples d'indices (j, q) et (k, p) que présente la susceptibilité quadratique :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_q + \omega_p) , \quad (\text{A.9})$$

et en comparant le jeu d'équations A.2 à A.4 avec le jeu d'équations A.6 à A.8, on en déduit que :

$$P_i^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = P_i^{(2)}(\omega_q + \omega_p) , \quad (\text{A.10})$$

c'est-à-dire :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_p + \omega_q) = \mathbf{P}^{(2)}(\omega_q + \omega_p) , \quad (\text{A.11})$$

ou encore :

$$\epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p) = \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(2)}(\omega_q + \omega_p, \omega_p, \omega_q) : \mathbf{E}(\omega_p) \mathbf{E}(\omega_q) . \quad (\text{A.12})$$

A.2 Produits tensoriels de l'équation 1.64

Le produit tensoriel $(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_q))(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p))\boldsymbol{\mu}_{mn}$ de l'équation 1.63 peut se réécrire ainsi :

$$\begin{aligned}
& \left(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_q) \right) \left(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p) \right) \boldsymbol{\mu}_{mn} \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_q) \right) \left(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p) \right) \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\mu_{nl}^x E_x(\omega_q) + \mu_{nl}^y E_y(\omega_q) + \mu_{nl}^z E_z(\omega_q) \right) \left(\mu_{lm}^x E_x(\omega_p) + \mu_{lm}^y E_y(\omega_p) + \mu_{lm}^z E_z(\omega_p) \right) \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\mu_{nl}^x \mu_{lm}^x E_x(\omega_q) E_x(\omega_p) + \mu_{nl}^x \mu_{lm}^y E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \mu_{nl}^x \mu_{lm}^z E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) \right. \\
&\quad + \mu_{nl}^y \mu_{lm}^x E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) + \mu_{nl}^y \mu_{lm}^y E_y(\omega_q) E_y(\omega_p) + \mu_{nl}^y \mu_{lm}^z E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) \\
&\quad \left. + \mu_{nl}^z \mu_{lm}^x E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) + \mu_{nl}^z \mu_{lm}^y E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) + \mu_{nl}^z \mu_{lm}^z E_z(\omega_q) E_z(\omega_p) \right) \tag{A.13} \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\sum_{ij} \mu_{nl}^i \mu_{lm}^j E_i(\omega_q) E_j(\omega_p) \right) \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\boldsymbol{\mu}_{nl} \boldsymbol{\mu}_{lm} : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p) \right) \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \boldsymbol{\mu}_{nl} \boldsymbol{\mu}_{lm} : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p) .
\end{aligned}$$

En procédant de même avec le deuxième produit tensoriel $(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_p))(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q))\boldsymbol{\mu}_{mn}$ de l'équation 1.63, on obtient :

$$\begin{aligned}
& \left(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_p) \right) \left(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q) \right) \boldsymbol{\mu}_{mn} \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\boldsymbol{\mu}_{lm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q) \right) \left(\boldsymbol{\mu}_{nl} \cdot \mathbf{E}(\omega_p) \right) \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\mu_{lm}^x E_x(\omega_q) + \mu_{lm}^y E_y(\omega_q) + \mu_{lm}^z E_z(\omega_q) \right) \left(\mu_{nl}^x E_x(\omega_p) + \mu_{nl}^y E_y(\omega_p) + \mu_{nl}^z E_z(\omega_p) \right) \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\mu_{lm}^x \mu_{nl}^x E_x(\omega_q) E_x(\omega_p) + \mu_{lm}^x \mu_{nl}^y E_x(\omega_q) E_y(\omega_p) + \mu_{lm}^x \mu_{nl}^z E_x(\omega_q) E_z(\omega_p) \right. \\
&\quad + \mu_{lm}^y \mu_{nl}^x E_y(\omega_q) E_x(\omega_p) + \mu_{lm}^y \mu_{nl}^y E_y(\omega_q) E_y(\omega_p) + \mu_{lm}^y \mu_{nl}^z E_y(\omega_q) E_z(\omega_p) \\
&\quad \left. + \mu_{lm}^z \mu_{nl}^x E_z(\omega_q) E_x(\omega_p) + \mu_{lm}^z \mu_{nl}^y E_z(\omega_q) E_y(\omega_p) + \mu_{lm}^z \mu_{nl}^z E_z(\omega_q) E_z(\omega_p) \right) \tag{A.14} \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\sum_{ij} \mu_{lm}^i \mu_{nl}^j E_i(\omega_q) E_j(\omega_p) \right) \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \left(\boldsymbol{\mu}_{lm} \boldsymbol{\mu}_{nl} : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p) \right) \\
&= \boldsymbol{\mu}_{mn} \boldsymbol{\mu}_{lm} \boldsymbol{\mu}_{nl} : \mathbf{E}(\omega_q) \mathbf{E}(\omega_p) .
\end{aligned}$$

A.3 Comparaison des équations 1.67 et 1.68

Si on remplace la solution $\chi_{N^o 1,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p)$ dans l'équation 1.65 de la polarisation quadratique temporelle, on trouve :

$$P_i^{(2)}(t) = \epsilon_0 \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{pq} \sum_{jk} \sum_{lmn} \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right] E_j(\omega_q) E_k(\omega_p) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} . \quad (A.15)$$

Si on procède de même avec la solution $\chi_{N^o 2,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q)$, on trouve :

$$P_i^{(2)}(t) = \epsilon_0 \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{pq} \sum_{jk} \sum_{lmn} \left[(\rho_{mm}^{(0)} - \rho_{ll}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{lm}^j \mu_{nl}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{lm} + i\Gamma_{lm})} \right. \\ \left. - (\rho_{ll}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)}) \frac{\mu_{mn}^i \mu_{nl}^j \mu_{lm}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{nl} + i\Gamma_{nl})} \right] E_j(\omega_q) E_k(\omega_p) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} . \quad (A.16)$$

Lorsque l'on effectue les sommes $\sum_{pq}$ et $\sum_{jk}$ pour chacune des deux expressions précédentes, on s'aperçoit que leurs sommes sont identiques (144 termes). Les deux solutions $\chi_{N^o 1,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p)$ et $\chi_{N^o 2,ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q)$ sont donc équivalentes.

A.4 Susceptibilité quadratique de l'équation 1.78

L'équation 1.78 relie les éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ du tenseur de susceptibilité quadratique aux éléments $\beta_{i'j'k'}$ du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = N \sum_{i'j'k'} \beta_{i'j'k'}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{i}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{j}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \right\rangle, \quad (\text{A.17})$$

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)} = N & \left[\beta_{x'x'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{x'x'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{x'x'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \right. \\ & + \beta_{x'y'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{x'y'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{x'y'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \\ & + \beta_{x'z'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{x'z'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{x'z'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \\ & + \beta_{y'x'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{y'x'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{y'x'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \\ & + \beta_{y'y'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{y'y'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{y'y'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \\ & + \beta_{y'z'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{y'z'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{y'z'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \\ & + \beta_{z'x'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{z'x'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{z'x'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{x}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \\ & + \beta_{z'y'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{z'y'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{z'y'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{y}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \\ & \left. + \beta_{z'z'x'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{x}}') \right\rangle + \beta_{z'z'y'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{y}}') \right\rangle + \beta_{z'z'z'} \left\langle (\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{j}} \cdot \hat{\mathbf{z}}')(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{z}}') \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Annexe B

Calcul de la norme de la susceptibilité quadratique

B.1 Cas d'un gaz dilué de molécules identiquement orientées

B.1.1 Équation

Dans le cas d'un gaz dilué de molécules identiquement orientées se trouvant initialement dans l'état fondamental, les éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ du tenseur de susceptibilité quadratique s'expriment selon l'équation 1.77 :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = & \frac{N}{2\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{mn} \\ & \left[\frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^j \mu_{mg}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} + \frac{\mu_{gn}^i \mu_{nm}^k \mu_{mg}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_q - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right. \\ & + \frac{\mu_{gm}^k \mu_{mn}^j \mu_{ng}^i}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{gn} + i\Gamma_{gn})(\omega_p - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} + \frac{\mu_{gm}^j \mu_{mn}^k \mu_{ng}^i}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{gn} + i\Gamma_{gn})(\omega_q - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ & - \frac{\mu_{gm}^k \mu_{mn}^i \mu_{ng}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} - \frac{\mu_{gm}^j \mu_{mn}^i \mu_{ng}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_q - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ & \left. - \frac{\mu_{gn}^j \mu_{nm}^i \mu_{mg}^k}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} - \frac{\mu_{gn}^k \mu_{nm}^i \mu_{mg}^j}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_q - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Pour un système à 3 niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$, les éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ deviennent :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p + \omega_q; \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{2\epsilon_0 \hbar^2} \left[\begin{aligned} & \frac{\langle g|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_p - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} + \frac{\langle g|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} \\ & + \frac{\langle g|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^i|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_p - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} + \frac{\langle g|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^i|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} \\ & - \frac{\langle g|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{11} + i\Gamma_{11})(\omega_p - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} - \frac{\langle g|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{11} + i\Gamma_{11})(\omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} \\ & - \frac{\langle g|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{11} + i\Gamma_{11})(\omega_p - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} - \frac{\langle g|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{11} + i\Gamma_{11})(\omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} \\ & + \frac{\langle g|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_p - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} + \frac{\langle g|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} \\ & + \frac{\langle g|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^i|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_p - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} + \frac{\langle g|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^i|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} \\ & - \frac{\langle g|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{21} + i\Gamma_{21})(\omega_p - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} - \frac{\langle g|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{21} + i\Gamma_{21})(\omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} \\ & - \frac{\langle g|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{12} + i\Gamma_{12})(\omega_p - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} - \frac{\langle g|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{12} + i\Gamma_{12})(\omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} \\ & + \frac{\langle g|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_p - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} + \frac{\langle g|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} \\ & + \frac{\langle g|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^i|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_p - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} + \frac{\langle g|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^i|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} \\ & - \frac{\langle g|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{12} + i\Gamma_{12})(\omega_p - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} - \frac{\langle g|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^i|1\rangle\langle 1|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{12} + i\Gamma_{12})(\omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} \\ & - \frac{\langle g|\mu^j|1\rangle\langle 1|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{21} + i\Gamma_{21})(\omega_p - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} - \frac{\langle g|\mu^k|1\rangle\langle 1|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{21} + i\Gamma_{21})(\omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} \\ & + \frac{\langle g|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_p - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} + \frac{\langle g|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} \\ & + \frac{\langle g|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^i|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_p - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} + \frac{\langle g|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^i|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} \\ & - \frac{\langle g|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{22} + i\Gamma_{22})(\omega_p - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} - \frac{\langle g|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{22} + i\Gamma_{22})(\omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} \\ & - \frac{\langle g|\mu^j|2\rangle\langle 2|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^k|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{22} + i\Gamma_{22})(\omega_p - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} - \frac{\langle g|\mu^k|2\rangle\langle 2|\mu^i|2\rangle\langle 2|\mu^j|g\rangle}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{22} + i\Gamma_{22})(\omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} \end{aligned} \right], \quad (\text{B.2})$$

avec :

$$\langle g|\mu^i|1\rangle = \mu_{g1}^i. \quad (\text{B.3})$$

B.1.2 Programme

Le programme ci-dessous, écrit avec le langage Matlab, permet de calculer la norme des éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ de la susceptibilité quadratique dans le cas d'un système (gaz dilué de molécules identiquement orientées) à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$, initialement dans l'état fondamental $|g\rangle$ (équation B.2) avec :

- les fréquences de transition ω_{1g} et ω_{2g} correspondant à 300 nm et 200 nm respectivement,
- une concentration moléculaire de $0.45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- chaque moment dipolaire μ^i valant $1 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$,
- chaque taux de relaxation Γ_{mn} valant $50 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

clear all;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

concentration = 0.45; % (mol.L-1)
nombre_avogadro = 6.02214e23; % (6,02214 x 10+23 mol-1)
N = 1000 * concentration * nombre_avogadro; % densité moléculaire (nombre de molécules par unité de volume)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

hbar = 1.05457e-34; % constante de Planck réduite (1,05457 x 10-34 J.s)
epsilon_0 = 8.85419e-12; % permittivité du vide (8,85419 x 10-12 m-3.kg-1.s4.A2) (C.V-1.m-1)
c = 299792458; % vitesse de la lumière (299 792 458 m.s-1)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

omega_p = -1.8e16:0.5e14:1.8e16; % omega = 2*pi*c/lambda_p, 1.8 x 10+16 rad.s-1 correspondant à 105 nm
omega_q = -1.8e16:0.5e14:1.8e16; % omega = 2*pi*c/lambda_q, 1.8 x 10+16 rad.s-1 correspondant à 105 nm
omega_q = omega_q';
[nb_ligne_omega_p nb_colonne_omega_p]=size(omega_p); % dimensions de "omega_p"
[nb_ligne_omega_q nb_colonne_omega_q]=size(omega_q); % dimensions de "omega_q"

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% 1ère transition : omega_1g et omega_g1
omega_1g = 2 * pi * c / 300e-9; % correspondant à 0.63 x 10+16 rad.s-1
omega_g1 = - omega_1g;

% 2ième transition : omega_2g et omega_g2
omega_2g = 2 * pi * c / 200e-9; % correspondant à 0.94 x 10+16 rad.s-1
omega_g2 = - omega_2g;

% 3ième transition : omega_21 et omega_12
omega_21 = omega_2g - omega_1g;
omega_12 = - omega_21;

omega_11 = 0;
```

```

omega_22 = 0;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               taux de relaxation (s-1)                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Gamma = 50e12;

% 1ère transition : Gamma_1g et Gamma_g1
a = 1;
Gamma_1g = a*Gamma;
Gamma_g1 = Gamma_1g;

% 2ième transition : Gamma_2g et Gamma_g2
b = 1;
Gamma_2g = b*Gamma;
Gamma_g2 = Gamma_2g;

% 3ième transition : Gamma_21 et Gamma_12
c = 1;
Gamma_21 = c*Gamma;
Gamma_12 = Gamma_21;

Gamma_11 = Gamma;
Gamma_22 = Gamma;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               moments dipolaires (C.m)                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

mu = 1e-29;

% 1ère transition : mu_1g et mu_g1
mu_i_1g = mu;   mu_j_1g = mu;   mu_k_1g = mu;
mu_i_g1 = mu;   mu_j_g1 = mu;   mu_k_g1 = mu;

% 2ième transition : mu_2g et mu_g2
mu_i_2g = mu;   mu_j_2g = mu;   mu_k_2g = mu;
mu_i_g2 = mu;   mu_j_g2 = mu;   mu_k_g2 = mu;

% 3ième transition : mu_21 et mu_12
mu_i_21 = mu;   mu_j_21 = mu;   mu_k_21 = mu;
mu_i_12 = mu;   mu_j_12 = mu;   mu_k_12 = mu;

mu_i_11 = mu;   mu_j_11 = mu;   mu_k_11 = mu;
mu_i_22 = mu;   mu_j_22 = mu;   mu_k_22 = mu;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% calcul de la susceptibilité quadratique (m.V-1)%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

QUI = zeros(nb_ligne_omega_q,nb_colonne_omega_p); % initialisation de la matrice

for i = 1:nb_ligne_omega_q
for j = 1:nb_colonne_omega_p

% termes m=1 et n=1 :
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_i_g1 * mu_j_11 * mu_k_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g))
* ( omega_p(1,j) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_i_g1 * mu_k_11 * mu_j_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g))
* ( omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_k_g1 * mu_j_11 * mu_i_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1))
* ( omega_p(1,j) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_j_g1 * mu_k_11 * mu_i_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1))
* ( omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_k_g1 * mu_i_11 * mu_j_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_11 + complex(0,Gamma_11))
* ( omega_p(1,j) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_j_g1 * mu_i_11 * mu_k_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_11 + complex(0,Gamma_11))
* ( omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_j_g1 * mu_i_11 * mu_k_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_11 + complex(0,Gamma_11))

```



```

* ( omega_p(1,j) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_k_g1 * mu_i_11 * mu_j_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_11 + complex(0,Gamma_11))
* ( omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );

% termes m=1 et n=2 :
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_i_g2 * mu_j_21 * mu_k_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g))
* ( omega_p(1,j) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_i_g2 * mu_k_21 * mu_j_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g))
* ( omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_k_g1 * mu_j_12 * mu_i_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g))
* ( omega_p(1,j) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_j_g1 * mu_k_12 * mu_i_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g))
* ( omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_k_g1 * mu_i_12 * mu_j_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_21 + complex(0,Gamma_21))
* ( omega_p(1,j) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_j_g1 * mu_i_12 * mu_k_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_21 + complex(0,Gamma_21))
* ( omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_j_g2 * mu_i_21 * mu_k_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_12 + complex(0,Gamma_12))
* ( omega_p(1,j) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_k_g2 * mu_i_21 * mu_j_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_12 + complex(0,Gamma_12))
* ( omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );

% termes m=2 et n=1 :
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_i_g1 * mu_j_12 * mu_k_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g))
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_i_g1 * mu_k_12 * mu_j_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g))
* ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_k_g2 * mu_j_21 * mu_i_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1))
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_j_g2 * mu_k_21 * mu_i_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1))
* ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_k_g2 * mu_i_21 * mu_j_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_12 + complex(0,Gamma_12))
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_j_g2 * mu_i_21 * mu_k_1g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_12 + complex(0,Gamma_12))
* ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_j_g1 * mu_i_12 * mu_k_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_21 + complex(0,Gamma_21))
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_k_g1 * mu_i_12 * mu_j_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_21 + complex(0,Gamma_21))
* ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );

% termes m=2 et n=2 :
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_i_g2 * mu_j_22 * mu_k_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g))
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_i_g2 * mu_k_22 * mu_j_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g))
* ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_k_g2 * mu_j_22 * mu_i_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2))
* ( omega_p(1,j) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ((mu_j_g2 * mu_k_22 * mu_i_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2))
* ( omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_k_g2 * mu_i_22 * mu_j_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_22 + complex(0,Gamma_22))
* ( omega_p(1,j) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_j_g2 * mu_i_22 * mu_k_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_22 + complex(0,Gamma_22))
* ( omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_j_g2 * mu_i_22 * mu_k_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_22 + complex(0,Gamma_22))
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ((mu_k_g2 * mu_i_22 * mu_j_2g)/((omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_22 + complex(0,Gamma_22))
* ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );

QUI(i,j) = QUI(i,j) * ( N / ( 2 * epsilon_0 * hbar * hbar ) );
end
end

QUI = abs(QUI); % norme de la susceptibilité quadratique

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

mesh(omega_p,omega_q,QUI);

```

B.2 Cas d'un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope

B.2.1 Équation

Dans le cas d'un gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope se trouvant initialement dans l'état fondamental, l'unique élément non nul $\chi_{chiral}^{(2)}$ (équation 1.24) du tenseur de susceptibilité quadratique s'exprime selon l'équation 1.87 :

$$\begin{aligned} \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{12\epsilon_0\hbar^2} \sum_{mn} (\omega_q - \omega_p) \\ &\left[\frac{\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{mg})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})(\omega_q - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right. \\ &- \frac{\boldsymbol{\mu}_{gm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{ng})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{gn} + i\Gamma_{gn})(\omega_p - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})(\omega_q - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ &- \frac{\boldsymbol{\mu}_{gm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{ng})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})(\omega_p - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})(\omega_q - \omega_{gm} + i\Gamma_{gm})} \\ &\left. + \frac{\boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{mg})}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{mn} + i\Gamma_{mn})(\omega_p - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})(\omega_q - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right], \end{aligned} \quad (B.4)$$

avec les produits mixtes suivants :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{gn} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{nm} \times \boldsymbol{\mu}_{mg}) &= \mu_{gn}^{x'}(\mu_{nm}^{y'}\mu_{mg}^{z'} - \mu_{nm}^{z'}\mu_{mg}^{y'}) + \mu_{gn}^{y'}(\mu_{nm}^{z'}\mu_{mg}^{x'} - \mu_{nm}^{x'}\mu_{mg}^{z'}) + \mu_{gn}^{z'}(\mu_{nm}^{x'}\mu_{mg}^{y'} - \mu_{nm}^{y'}\mu_{mg}^{x'}) \\ \boldsymbol{\mu}_{gm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{mn} \times \boldsymbol{\mu}_{ng}) &= \mu_{gm}^{x'}(\mu_{mn}^{y'}\mu_{ng}^{z'} - \mu_{mn}^{z'}\mu_{ng}^{y'}) + \mu_{gm}^{y'}(\mu_{mn}^{z'}\mu_{ng}^{x'} - \mu_{mn}^{x'}\mu_{ng}^{z'}) + \mu_{gm}^{z'}(\mu_{mn}^{x'}\mu_{ng}^{y'} - \mu_{mn}^{y'}\mu_{ng}^{x'}) . \end{aligned} \quad (B.5)$$

Pour un système à 3 niveaux $|g\rangle, |1\rangle, |2\rangle$, l'élément $\chi_{chiral}^{(2)}$ devient :

$$\begin{aligned}
 \chi_{chiral}^{(2)}(\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) = & \frac{N}{12\epsilon_0\hbar^2}(\omega_q - \omega_p) \\
 & \left[\frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \cdot (\langle 1|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \times \langle 1|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_p - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} \right. \\
 & - \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \cdot (\langle 1|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \times \langle 1|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_p - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} \\
 & - \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \cdot (\langle 1|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \times \langle 1|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{11} + i\Gamma_{11})(\omega_p - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} \\
 & + \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \cdot (\langle 1|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \times \langle 1|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{11} + i\Gamma_{11})(\omega_p - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} \\
 & + \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \cdot (\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \times \langle 1|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_p - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} \\
 & - \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \cdot (\langle 1|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \times \langle 2|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_p - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} \\
 & - \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \cdot (\langle 1|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \times \langle 2|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{21} + i\Gamma_{21})(\omega_p - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})} \\
 & + \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \cdot (\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \times \langle 1|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{12} + i\Gamma_{12})(\omega_p - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})} \\
 & + \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \cdot (\langle 1|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \times \langle 2|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{1g} + i\Gamma_{1g})(\omega_p - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} \\
 & - \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \cdot (\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \times \langle 1|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g1} + i\Gamma_{g1})(\omega_p - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} \\
 & - \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \cdot (\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \times \langle 1|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{12} + i\Gamma_{12})(\omega_p - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} \\
 & + \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle \cdot (\langle 1|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \times \langle 2|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{21} + i\Gamma_{21})(\omega_p - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} \\
 & + \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \cdot (\langle 2|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \times \langle 2|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_p - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} \\
 & - \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \cdot (\langle 2|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \times \langle 2|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_p - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} \\
 & - \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \cdot (\langle 2|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \times \langle 2|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{22} + i\Gamma_{22})(\omega_p - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})(\omega_q - \omega_{g2} + i\Gamma_{g2})} \\
 & + \left. \frac{\langle g|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \cdot (\langle 2|\boldsymbol{\mu}|2\rangle \times \langle 2|\boldsymbol{\mu}|g\rangle)}{(\omega_p + \omega_q - \omega_{22} + i\Gamma_{22})(\omega_p - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})(\omega_q - \omega_{2g} + i\Gamma_{2g})} \right] , \tag{B.6}
 \end{aligned}$$

avec :

$$\langle g|\boldsymbol{\mu}|1\rangle = \boldsymbol{\mu}_{g1} . \tag{B.7}$$

B.2.2 Programme

Le programme ci-dessous, écrit avec le langage "Matlab", permet de calculer la norme de l'unique élément non nul $\chi_{chiral}^{(2)}$ (équation 1.24) de la susceptibilité quadratique dans le cas d'un système (gaz dilué de molécules orientées de manière isotrope) à trois niveaux $|g\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$, initialement dans l'état fondamental $|g\rangle$ (équation B.6) avec :

- les fréquences de transition ω_{1g} et ω_{2g} correspondant à 300 nm et 200 nm respectivement,
- une concentration moléculaire de $0.45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- les moments dipolaires μ_{nm} de norme $1 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$ (μ_{1g} selon x, μ_{2g} selon y, μ_{21} selon z),
- chaque taux de relaxation Γ_{mn} valant $50 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% milieu isotrope chiral %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

clear all;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% densité moléculaire (m-3) %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

concentration = 0.45; % (mol.L-1)
nombre_avogadro = 6.02214e23; % (6,02214 x 10+23 mol-1)
N = 1000 * concentration * nombre_avogadro; % densité moléculaire (nombre de molécules par unité de volume)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% constantes universelles %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

hbar = 1.05457e-34; % constante de Planck réduite (1,05457 x 10-34 J.s)
epsilon_0 = 8.85419e-12; % permittivité du vide (8,85419 x 10-12 m-3.kg-1.s4.A2) (C.V-1.m-1)
c = 299792458; % vitesse de la lumière (299 792 458 m.s-1)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% fréquences incidentes (rad.s-1) %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

omega_p = -1.8e16:0.5e14:1.8e16; % omega = 2*pi*c/lambda_p, 1.8 x 10+16 rad.s-1 correspondant à 105 nm
omega_q = -1.8e16:0.5e14:1.8e16; % omega = 2*pi*c/lambda_q, 1.8 x 10+16 rad.s-1 correspondant à 105 nm
omega_q = omega_q';
[nb_ligne_omega_p nb_colonne_omega_p]=size(omega_p); % dimensions de "omega_p"
[nb_ligne_omega_q nb_colonne_omega_q]=size(omega_q); % dimensions de "omega_q"

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% fréquences de transition (rad.s-1) %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% 1ère transition : omega_1g et omega_g1
omega_1g = 2 * pi * c / 300e-9; % correspondant à 0.63 x 10+16 rad.s-1
omega_g1 = - omega_1g;

% 2ième transition : omega_2g et omega_g2
omega_2g = 2 * pi * c / 200e-9; % correspondant à 0.94 x 10+16 rad.s-1
omega_g2 = - omega_2g;

% 3ième transition : omega_21 et omega_12
omega_21 = omega_2g - omega_1g;
omega_12 = - omega_21;

```

B.2. CAS D'UN GAZ DILUÉ DE MOLÉCULES ORIENTÉES DE MANIÈRE ISOTROPE

```

omega_11 = 0;
omega_22 = 0;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%          taux de relaxation (s-1)          %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Gamma = 50e12;

% 1ère transition : Gamma_1g et Gamma_g1
a = 1;
Gamma_1g = a*Gamma;
Gamma_g1 = Gamma_1g;

% 2ième transition : Gamma_2g et Gamma_g2
b = 1;
Gamma_2g = b*Gamma;
Gamma_g2 = Gamma_2g;

% 3ième transition : Gamma_21 et Gamma_12
c = 1;
Gamma_21 = c*Gamma;
Gamma_12 = Gamma_21;

Gamma_11 = Gamma;
Gamma_22 = Gamma;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%          moments dipolaires (C.m)          %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% cas "cubique" mu_1g selon x, mu_2g selon y, mu_21 selon z :
mu = 1e-29;

% 1ère transition : mu_1g et mu_g1
mu_x_1g = mu;      mu_y_1g = 0;      mu_z_1g = 0;
mu_x_g1 = mu;      mu_y_g1 = 0;      mu_z_g1 = 0;

% 2ième transition : mu_2g et mu_g2
mu_x_2g = 0;      mu_y_2g = mu;      mu_z_2g = 0;
mu_x_g2 = 0;      mu_y_g2 = mu;      mu_z_g2 = 0;

% 3ième transition : mu_21 et mu_12
mu_x_21 = 0;      mu_y_21 = 0;      mu_z_21 = mu;
mu_x_12 = 0;      mu_y_12 = 0;      mu_z_12 = mu;

mu_x_11 = mu;      mu_y_11 = mu;      mu_z_11 = mu;
mu_x_22 = mu;      mu_y_22 = mu;      mu_z_22 = mu;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%          calcul des produits mixtes          %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

mu_g1_mu_11_mu_1g = mu_x_g1*(mu_y_11 * mu_z_1g - mu_z_11 * mu_y_1g) + mu_y_g1*(mu_z_11 * mu_x_1g - mu_x_11 * mu_z_1g)
+ mu_z_g1 * ( mu_x_11 * mu_y_1g - mu_y_11 * mu_x_1g );
mu_g2_mu_21_mu_1g = mu_x_g2*(mu_y_21 * mu_z_1g - mu_z_21 * mu_y_1g) + mu_y_g2*(mu_z_21 * mu_x_1g - mu_x_21 * mu_z_1g)
+ mu_z_g2 * ( mu_x_21 * mu_y_1g - mu_y_21 * mu_x_1g );
mu_g1_mu_12_mu_2g = mu_x_g1*(mu_y_12 * mu_z_2g - mu_z_12 * mu_y_2g) + mu_y_g1*(mu_z_12 * mu_x_2g - mu_x_12 * mu_z_2g)
+ mu_z_g1 * ( mu_x_12 * mu_y_2g - mu_y_12 * mu_x_2g );
mu_g2_mu_22_mu_2g = mu_x_g2*(mu_y_22 * mu_z_2g - mu_z_22 * mu_y_2g) + mu_y_g2*(mu_z_22 * mu_x_2g - mu_x_22 * mu_z_2g)
+ mu_z_g2 * ( mu_x_22 * mu_y_2g - mu_y_22 * mu_x_2g );

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% calcul de la susceptibilité quadratique (m.V-1)%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

QUI = zeros(nb_ligne_omega_q,nb_colonne_omega_p); % initialisation de la matrice

for i = 1:nb_ligne_omega_q
for j = 1:nb_colonne_omega_p

```

```

% terme m=1 et n=1 :
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ( mu_g1_mu_11_mu_1g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) )
* ( omega_p(1,j) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) * ( omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ( mu_g1_mu_11_mu_1g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) )
* ( omega_p(1,j) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) * ( omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ( mu_g1_mu_11_mu_1g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_11 + complex(0,Gamma_11) )
* ( omega_p(1,j) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) * ( omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ( mu_g1_mu_11_mu_1g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_11 + complex(0,Gamma_11) )
* ( omega_p(1,j) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) * ( omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );

% terme m=1 et n=2 :
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ( mu_g2_mu_21_mu_1g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) )
* ( omega_p(1,j) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) * ( omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ( mu_g1_mu_12_mu_2g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) )
* ( omega_p(1,j) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) * ( omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ( mu_g1_mu_12_mu_2g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_21 + complex(0,Gamma_21) )
* ( omega_p(1,j) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) * ( omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ( mu_g2_mu_21_mu_1g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_12 + complex(0,Gamma_12) )
* ( omega_p(1,j) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) * ( omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) ) ) );

% terme m=2 et n=1 :
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ( mu_g1_mu_12_mu_2g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_1g + complex(0,Gamma_1g) )
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) * ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ( mu_g2_mu_21_mu_1g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g1 + complex(0,Gamma_g1) )
* ( omega_p(1,j) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) * ( omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ( mu_g2_mu_21_mu_1g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_12 + complex(0,Gamma_12) )
* ( omega_p(1,j) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) * ( omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ( mu_g1_mu_12_mu_2g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_21 + complex(0,Gamma_21) )
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) * ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );

% terme m=2 et n=2 :
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ( mu_g2_mu_22_mu_2g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) )
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) * ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ( mu_g2_mu_22_mu_2g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) )
* ( omega_p(1,j) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) * ( omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) - ( mu_g2_mu_22_mu_2g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_22 + complex(0,Gamma_22) )
* ( omega_p(1,j) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) * ( omega_q(i,1) - omega_g2 + complex(0,Gamma_g2) ) ) );
QUI(i,j) = QUI(i,j) + ( mu_g2_mu_22_mu_2g / ( ( omega_p(1,j) + omega_q(i,1) - omega_22 + complex(0,Gamma_22) )
* ( omega_p(1,j) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) * ( omega_q(i,1) - omega_2g + complex(0,Gamma_2g) ) ) );

QUI(i,j) = QUI(i,j) * ( omega_q(i,1) - omega_p(1,j) );

QUI(i,j) = QUI(i,j) * ( N / ( 12 * epsilon_0 * hbar * hbar ) );
end
end

QUI = abs(QUI); % norme de la susceptibilité quadratique

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%                               tracé                               %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

mesh(omega_p,omega_q,QUI);

```

Bibliographie

- [1] D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, “Three-Dimensional Optical Storage Memory,” *Science*, vol. 245, pp. 843–845, Aug. 1989.
- [2] W. Denk, J. H. Strickler, and W. W. Webb, “Two-photon laser scanning fluorescence microscopy,” *Science*, vol. 248, pp. 73–76, Apr. 1990.
- [3] B. R. Masters and P. So, *Handbook of Biomedical Nonlinear Optical Microscopy*. Oxford University Press, May 2008.
- [4] W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb, “Nonlinear magic : multiphoton microscopy in the biosciences,” *Nature Biotechnology*, vol. 21, pp. 1369–1377, Nov. 2003.
- [5] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, “Two-Photon Excitation in $\text{Ca F}_2 : \text{Eu}^{2+}$,” *Physical Review Letters*, vol. 7, pp. 229–231, Sept. 1961.
- [6] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics,” *Physical Review Letters*, vol. 7, pp. 118–119, Aug. 1961.
- [7] M. Bass, P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Optical Mixing,” *Physical Review Letters*, vol. 8, pp. 18–18, Jan. 1962.
- [8] T. Y. F. Tsang, “Optical third-harmonic generation at interfaces,” *Physical Review A*, vol. 52, pp. 4116–4125, Nov. 1995.
- [9] R. F. Begley, “Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 25, no. 7, p. 387, 1974.
- [10] G. Moneron and S. W. Hell, “Two-photon excitation STED microscopy,” *Optics Express*, vol. 17, p. 14567, Aug. 2009.
- [11] A. Laskin, P. Kaiser, V. Laskin, and A. Ostrun, “Laser beam shaping for biomedical microscopy techniques,” p. 98872E, Apr. 2016.

- [12] M. Minsky, "Memoir on inventing the confocal scanning microscope," *Scanning*, vol. 10, no. 4, pp. 128–138, 1988.
- [13] J. B. Pawley, ed., *Handbook Of Biological Confocal Microscopy*. Boston, MA : Springer US, 2006.
- [14] F. Helmchen and W. Denk, "Deep tissue two-photon microscopy," *Nature Methods*, vol. 2, pp. 932–940, Dec. 2005.
- [15] K. Svoboda and R. Yasuda, "Principles of Two-Photon Excitation Microscopy and Its Applications to Neuroscience," *Neuron*, vol. 50, pp. 823–839, June 2006.
- [16] I. Freund and M. Deutsch, "Second-harmonic microscopy of biological tissue," *Optics Letters*, vol. 11, p. 94, Feb. 1986.
- [17] G. Mizutani, T. Koyama, S. Tomizawa, and H. Sano, "Distinction between some saccharides in scattered optical sum frequency intensity images," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 62, pp. 845–849, Dec. 2005.
- [18] D. Yelin and Y. Silberberg, "Laser scanning third-harmonic-generation microscopy in biology," *Optics Express*, vol. 5, p. 169, Oct. 1999.
- [19] M. D. Duncan, J. Reintjes, and T. J. Manuccia, "Scanning coherent anti-Stokes Raman microscope," *Optics Letters*, vol. 7, p. 350, Aug. 1982.
- [20] J. Mertz, "Nonlinear microscopy," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, vol. 2, pp. 1153–1160, Oct. 2001.
- [21] W. R. Zipfel, R. M. Williams, R. Christie, A. Y. Nikitin, B. T. Hyman, and W. W. Webb, "Live tissue intrinsic emission microscopy using multiphoton-excited native fluorescence and second harmonic generation," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 100, pp. 7075–7080, June 2003.
- [22] M. Oheim, D. J. Michael, M. Geisbauer, D. Madsen, and R. H. Chow, "Principles of two-photon excitation fluorescence microscopy and other nonlinear imaging approaches," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 58, pp. 788–808, Oct. 2006.
- [23] E.-S. Wu, J. H. Strickler, W. R. Harrell, and W. W. Webb, "Two-photon lithography for microelectronic application," pp. 776–782, June 1992.
- [24] S. Maruo and S. Kawata, "Two-photon-absorbed photopolymerization for three-dimensional microfabrication," pp. 169–174, IEEE, 1997.

-
- [25] H.-B. Sun, K. Takada, M.-S. Kim, K.-S. Lee, and S. Kawata, "Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 6, p. 1104, 2003.
- [26] S. Klein, A. Barsella, G. Taupier, V. Stortz, A. Fort, and K. D. Dorkenoo, "Optical components based on two-photon absorption process in functionalized polymers," *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 4919–4922, Apr. 2006.
- [27] E. Sungur, M.-H. Li, G. Taupier, A. Boeglin, M. Romeo, S. Mery, P. Keller, and K. D. Dorkenoo, "External stimulus driven variable-step grating in a nematic elastomer," *Optics Express*, vol. 15, pp. 6784–6789, May 2007.
- [28] K. D. Honorat Dorkenoo, E. Sungur, H. Bulou, G. Taupier, and A. Boegli, "Monitoring the Contractile Properties of Optically Patterned Liquid Crystal Based Elastomers," in *Advanced Elastomers - Technology, Properties and Applications* (A. Boczkowska, ed.), InTech, Sept. 2012.
- [29] D. Gindre, A. Boeglin, G. Taupier, O. Crégut, J.-P. Vola, A. Barsella, L. Mager, A. Fort, and K. D. Dorkenoo, "Toward submicrometer optical storage through controlled molecular disorder in azo-dye copolymer films," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 24, no. 3, p. 532, 2007.
- [30] E. Sungur, D. Carrara, G. Taupier, A. Fort, L. Mager, A. Barsella, and K. D. Dorkenoo, "Forward and Backward Detectable Gray-Scale Data Storage System in Polymeric Material," *Advances in OptoElectronics*, vol. 2009, pp. 1–5, 2009.
- [31] C. Doras, G. Taupier, A. Barsella, L. Mager, A. Boeglin, H. Bulou, P. Bousquet, and K. D. Dorkenoo, "Polarization state studies in second harmonic generation signals to trace atherosclerosis lesions," *Optics Express*, vol. 19, p. 15062, Aug. 2011.
- [32] L. Mangot, G. Taupier, M. Romeo, A. Boeglin, O. Cregut, and K. D. (Honorat) Dorkenoo, "Broadband transient dichroism spectroscopy in chiral molecules," *Optics Letters*, vol. 35, p. 381, Feb. 2010.
- [33] M. Savoini, X. Wu, M. Celebrano, J. Ziegler, P. Biagioni, S. C. J. Meskers, L. Duò, B. Hecht, and M. Finazzi, "Circular Dichroism Probed by Two-Photon Fluorescence Microscopy in Enantiopure Chiral Polyfluorene Thin Films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 5832–5835, Apr. 2012.

- [34] N. Ji, K. Zhang, H. Yang, and Y.-R. Shen, “Three-Dimensional Chiral Imaging by Sum-Frequency Generation,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 3482–3483, Mar. 2006.
- [35] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*. Hoboken, N.J : Wiley-Interscience, 1 edition ed., Nov. 2002.
- [36] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*. Amsterdam ; Boston : Academic Press, 3 edition ed., Apr. 2008.
- [37] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge : Cambridge University Press, 1990.
- [38] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*. World Scientific, Jan. 1996.
- [39] P. Fischer and A. D. Buckingham, “Surface second-order nonlinear optical activity,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 15, p. 2951, Dec. 1998.
- [40] Y. R. Shen, “Basic Theory of Surface Sum-Frequency Generation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 15505–15509, July 2012.
- [41] J. A. Giordmaine, “Nonlinear Optical Properties of Liquids,” *Physical Review*, vol. 138, pp. A1599–A1606, June 1965.
- [42] P. M. Rentzepis, J. A. Giordmaine, and K. W. Wecht, “Coherent Optical Mixing in Optically Active Liquids,” *Physical Review Letters*, vol. 16, pp. 792–794, May 1966.
- [43] P.-K. Yang and J. Y. Huang, “Sum-frequency generation from an isotropic chiral medium,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 15, p. 1698, June 1998.
- [44] P. Fischer and F. Hache, “Nonlinear optical spectroscopy of chiral molecules,” *Chirality*, vol. 17, pp. 421–437, Jan. 2005.
- [45] P. Fischer and B. Champagne, “Nonlinear Optical Properties of Chiral Liquids,” in *Non-Linear Optical Properties of Matter* (M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, and J. Leszczynski, eds.), pp. 359–381, Springer Netherlands, 2006.
- [46] M. A. Belkin[†] and Y. R. Shen[‡], “Non-linear optical spectroscopy as a novel probe for molecular chirality,” *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 24, pp. 257–299, Apr. 2005.

- [47] D. M. P. Hoffmann, K. Kuhnke, and K. Kern, "Sum-frequency generation microscope for opaque and reflecting samples," *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, pp. 3221–3226, Sept. 2002.
- [48] K. Kuhnke, D. M. P. Hoffmann, X. C. Wu, A. M. Bittner, and K. Kern, "Chemical imaging of interfaces by sum-frequency generation microscopy : Application to patterned self-assembled monolayers," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 3830–3832, Nov. 2003.
- [49] K. A. Cimatú and S. Baldelli, "Chemical Microscopy of Surfaces by Sum Frequency Generation Imaging," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 16575–16588, Sept. 2009.
- [50] X. Cai, B. Hu, T. Sun, K. F. Kelly, and S. Baldelli, "Sum frequency generation-compressive sensing microscope," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 194202, Nov. 2011.
- [51] Y. Fu, H. Wang, R. Shi, and J.-X. Cheng, "Second Harmonic and Sum Frequency Generation Imaging of Fibrous Astroglial Filaments in Ex Vivo Spinal Tissues," *Biophysical Journal*, vol. 92, pp. 3251–3259, May 2007.
- [52] V. Raghunathan, Y. Han, O. Korth, N.-H. Ge, and E. O. Potma, "Rapid vibrational imaging with sum frequency generation microscopy," *Optics Letters*, vol. 36, p. 3891, Oct. 2011.
- [53] H. C. Hieu, N. A. Tuan, H. Li, Y. Miyauchi, and G. Mizutani, "Sum Frequency Generation Microscopy Study of Cellulose Fibers," *Applied Spectroscopy*, vol. 65, pp. 1254–1259, Nov. 2011.
- [54] G. Taupier, M. Saad, M. Romeo, O. Crégut, A. Boeglin, L. Mager, A. Barsella, H. Arhach, J.-L. Rehspringer, and K. D. H. Dorkenoo, "Sum-frequency generation in sol-gel material doped with binaphthol," *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 241911, Dec. 2012.
- [55] G. Taupier, A. Boeglin, O. Crégut, L. Mager, A. Barsella, K. Gąsior, J.-L. Rehspringer, and K. D. (Honorat) Dorkenoo, "Beating photo-degradation in sum-frequency imaging of chiral organic media," *Optical Materials*, vol. 45, pp. 22–27, July 2015.
- [56] A. Nano, L. Brelot, G. Rogez, A. Maise-François, and S. Bellemin-Laponnaz, "Ditopic bis(oxazolines) : Synthesis and structural studies of zinc(II), copper(II) and nickel(II) complexes," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 376, pp. 285–289, Oct. 2011.

- [57] M. Torres, B. Heinrich, K. Miqueu, and S. Bellemin-Laponnaz, "Chirality-Driven Metallo-Copolymer Formation," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2012, pp. 3384–3387, July 2012.
- [58] M. Torres, A. Maisse-François, and S. Bellemin-Laponnaz, "Highly Recyclable Self-Supported Chiral Catalysts for the Enantioselective α -Hydrazination of β -Ketoesters," *ChemCatChem*, vol. 5, pp. 3078–3085, Oct. 2013.
- [59] M. Torres-Werlé, A. Nano, A. Maisse-François, and S. Bellemin-Laponnaz, "Asymmetric benzylation and Henry reaction using reusable polytopic bis(oxazoline) ligands and copper(II)," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, pp. 4748–4753, Sept. 2014.
- [60] S. Woźniak, "Resonant Optical Rectification in Chiral Molecular Systems : Application to a Three-Level Model," *Acta Physica Polonica A*, vol. 3, no. 90, pp. 519–522, 1996.
- [61] R. Zawodny, S. Woźniak, and G. Wagnière, "On optical rectification in chiral liquids near optical resonance," *Optics Communications*, vol. 130, pp. 163–171, Sept. 1996.
- [62] P. Fischer and A. C. Albrecht, "On optical rectification in isotropic media," *Laser Physics*, vol. 12, pp. 1177–1181, Aug. 2002.
- [63] X.-O. Wang, L.-J. Gong, and C.-F. Li, "Application of classical models of chirality to optical rectification," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 7, p. 074708, 2008.
- [64] X.-O. Wang, L.-J. Gong, and C.-F. Li, "Optical Rectification at Isotropic Chiral Film Composed of Tripod-Like Molecules," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, pp. 5509–5514, June 2008.
- [65] L.-J. Gong, C. Ma, X.-O. Wang, H.-z. Zhang, Z.-H. Ding, and L.-N. Sun, "Optical rectification on a surface of isotropic chiral thin film," *Optics Communications*, vol. 285, pp. 77–83, Jan. 2012.
- [66] M. A. Belkin, T. A. Kulakov, K. H. Ernst, S. H. Han, and Y. R. Shen, "Resonant sum-frequency generation in chiral liquids," *Optical Materials*, vol. 21, pp. 1–5, Jan. 2003.
- [67] M. A. Belkin, T. A. Kulakov, K.-H. Ernst, L. Yan, and Y. R. Shen, "Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy on Chiral Liquids : A Novel Technique to Probe Molecular Chirality," *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 4474–4477, Nov. 2000.

- [68] P. Fischer, K. Beckwitt, F. W. Wise, and A. C. Albrecht, "The chiral specificity of sum-frequency generation in solutions," *Chemical Physics Letters*, vol. 352, pp. 463–468, Feb. 2002.
- [69] R. J. D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*. John Wiley & Sons, Aug. 2006.
- [70] A. Collet, J. Crassous, J.-P. Dutasta, and L. Guy, *Molécules chirales : stéréochimie et propriétés*. EDP Sciences, Jan. 2006.
- [71] S. H. Jeffreys, *Cartesian Tensors*. University Press, 1961.
- [72] S. H. Han, N. Ji, M. A. Belkin, and Y. R. Shen, "Sum-frequency spectroscopy of electronic resonances on a chiral surface monolayer of bi-naphthol," *Physical Review B*, vol. 66, p. 165415, Oct. 2002.
- [73] J. M. Hicks, ed., *Chirality : physical chemistry*. Washington, D.C : American Chemical Society, 2002.
- [74] M. A. Belkin, Y. R. Shen, and R. A. Harris, "Sum-frequency vibrational spectroscopy of chiral liquids off and close to electronic resonance and the antisymmetric Raman tensor," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, pp. 10118–10126, June 2004.
- [75] X. D. Zhu, H. Suhr, and Y. R. Shen, "Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation," *Physical Review B*, vol. 35, pp. 3047–3050, Feb. 1987.
- [76] N. Ji, V. Ostroverkhov, C.-Y. Chen, and Y.-R. Shen, "Phase-Sensitive Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy and Its Application to Studies of Interfacial Alkyl Chains," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 10056–10057, Aug. 2007.
- [77] F. Wei, Y.-y. Xu, Y. Guo, S.-l. Liu, and H.-f. Wang, "Quantitative Surface Chirality Detection with Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy : Twin Polarization Angle Approach," *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol. 22, pp. 592–600, Dec. 2009.
- [78] L. Fu, Z. Wang, and E. C. Y. Yan, "Chiral Vibrational Structures of Proteins at Interfaces Probed by Sum Frequency Generation Spectroscopy," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, pp. 9404–9425, Dec. 2011.
- [79] M. A. Belkin and Y. R. Shen, "Doubly Resonant IR-UV Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy on Molecular Chirality," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 213907, Nov. 2003.
- [80] C. S. Tian and Y. R. Shen, "Recent progress on sum-frequency spectroscopy," *Surface Science Reports*, vol. 69, pp. 105–131, Sept. 2014.

- [81] M. Okuno and T.-a. Ishibashi, “Sensitive and Quantitative Probe of Molecular Chirality with Heterodyne-Detected Doubly Resonant Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Analytical Chemistry*, Sept. 2015.
- [82] H. Rangwalla and A. Dhinojwala, “Probing Hidden Polymeric Interfaces Using Infrared–Visible Sum-Frequency Generation Spectroscopy,” *The Journal of Adhesion*, vol. 80, pp. 37–59, Jan. 2004.
- [83] M. Oh-e, H. Yokoyama, S. Yorozyu, K. Akagi, M. A. Belkin, and Y. R. Shen, “Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy of a Helically Structured Conjugated Polymer,” *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 267402, Dec. 2004.
- [84] M. Oh-e, H. Yokoyama, S. Yorozyu, K. Akagi, M. A. Belkin, and Y. R. Shen, “Chirality Probed by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy for Helically Structured Conjugated Liquid Crystalline Polymers,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 436, pp. 73/[1027]–81/[1035], June 2005.
- [85] X. Zhuang, P. B. Miranda, D. Kim, and Y. R. Shen, “Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 12632–12640, May 1999.
- [86] M. B. Raschke, M. Hayashi, S. H. Lin, and Y. R. Shen, “Doubly-resonant sum-frequency generation spectroscopy for surface studies,” *Chemical Physics Letters*, vol. 359, pp. 367–372, June 2002.
- [87] M. B. Raschke and Y. R. Shen, “Physical Applications of Lasers | Sum-Frequency Generation at Surfaces,” in *Encyclopedia of Modern Optics* (R. D. Guenther, ed.), pp. 184–189, Oxford : Elsevier, 2005.
- [88] P. Fischer, D. S. Wiersma, R. Righini, B. Champagne, and A. D. Buckingham, “Three-Wave Mixing in Chiral Liquids,” *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 4253–4256, Nov. 2000.
- [89] P. Fischer, F. W. Wise, and A. C. Albrecht, “Chiral and Achiral Contributions to Sum-Frequency Generation from Optically Active Solutions of Binaphthol,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, pp. 8232–8238, Oct. 2003.
- [90] M. A. Belkin, S. H. Han, X. Wei, and Y. R. Shen, “Sum-Frequency Generation in Chiral Liquids near Electronic Resonance,” *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 113001, Aug. 2001.

- [91] R.-h. Zheng, W.-m. Wei, Y.-y. Jing, H. Liu, and Q. Shi, "Theoretical Study of Doubly Resonant Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy for 1,1'-Bi-2-naphthol Molecules on Water Surface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 11117–11123, May 2013.
- [92] N. Ji, V. Ostroverkhov, M. Belkin, Y.-J. Shiu, and Y.-R. Shen, "Toward Chiral Sum-Frequency Spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 8845–8848, July 2006.
- [93] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, and I. Manners, "Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers," *Nature Materials*, vol. 10, pp. 176–188, Mar. 2011.
- [94] M. Burnworth, J. D. Mendez, M. Schroeter, S. J. Rowan, and C. Weder, "Decoupling Optical Properties in Metallo-Supramolecular Poly(p-phenylene ethynylene)s," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 2157–2163, Mar. 2008.
- [95] W. Weng, Z. Li, A. M. Jamieson, and S. J. Rowan, "Effect of monomer structure on the gelation of a class of metallo-supramolecular polymers," *Soft Matter*, vol. 5, pp. 4647–4657, Nov. 2009.
- [96] M. Burnworth, S. J. Rowan, and C. Weder, "Structure–Property Relationships in Metallosupramolecular Poly(p-xylylene)s," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 126–132, Jan. 2012.
- [97] L. E. Buerkle and S. J. Rowan, "Supramolecular gels formed from multi-component low molecular weight species," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 6089–6102, Aug. 2012.
- [98] J. G. Hardy, X.-y. Cao, J. Harrowfield, and J.-M. Lehn, "Generation of metallosupramolecular polymer gels from multiply functionalized grid-type complexes," *New Journal of Chemistry*, vol. 36, pp. 668–673, Feb. 2012.
- [99] W. Weng, J. B. Beck, A. M. Jamieson, and S. J. Rowan, "Understanding the Mechanism of Gelation and Stimuli-Responsive Nature of a Class of Metallo-Supramolecular Gels," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 11663–11672, Sept. 2006.
- [100] J. R. Kumpfer, J. J. Wie, J. P. Swanson, F. L. Beyer, M. E. Mackay, and S. J. Rowan, "Influence of Metal Ion and Polymer Core on the Melt Rheology of Metallosupramolecular Films," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 473–480, Jan. 2012.

- [101] X.-Y. Cao, J. Harrowfield, J. Nitschke, J. Ramírez, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas-Gruber, A. Madalan, K. Rissanen, L. Russo, G. Vaughan, and J.-M. Lehn, "Generation of [2x2] Grid Metallosupramolecular Architectures from Preformed Ditopic Bis(acylhydrazone) Ligands and through Component Self-Assembly," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2007, pp. 2944–2965, June 2007.
- [102] A. Mème, A. R. Stefankiewicz, J. Harrowfield, X.-Y. Cao, J. Huuskonen, K. Rissanen, J.-M. Lehn, H. Nierengarten, and E. Leize, "A Novel MALDI-MS Approach for the Analysis of Neutral Metallosupramolecular Architectures," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2012, pp. 647–654, Feb. 2012.
- [103] M. J. Chmielewski, E. Buhler, J. Candau, and J.-M. Lehn, "Multivalency by Self-Assembly : Binding of Concanavalin A to Metallosupramolecular Architectures Decorated with Multiple Carbohydrate Groups," *Chemistry – A European Journal*, vol. 20, pp. 6960–6977, June 2014.
- [104] C. Friebe, A. Wild, J. Perelaer, and U. S. Schubert, "Inkjet Printing of Zinc(II) Bis-2,2':6',2'-Terpyridine Metallopolymers : Printability and Film-Forming Studies by a Combinatorial Thin-Film Library Approach," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 33, pp. 503–509, Apr. 2012.
- [105] W. G. Skene and J.-M. P. Lehn, "Dynamers : Polyacylhydrazone reversible covalent polymers, component exchange, and constitutional diversity," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 101, pp. 8270–8275, Jan. 2004.
- [106] C.-F. Chow, S. Fujii, and J.-M. Lehn, "Metallodynamers : Neutral Dynamic Metallosupramolecular Polymers Displaying Transformation of Mechanical and Optical Properties on Constitutional Exchange," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 5007–5010, June 2007.
- [107] C.-F. Chow, S. Fujii, and J.-M. Lehn, "Metallodynamers : Neutral Double-Dynamic Metallosupramolecular Polymers," *Chemistry – An Asian Journal*, vol. 3, pp. 1324–1335, Sept. 2008.
- [108] R. J. Wojtecki, M. A. Meador, and S. J. Rowan, "Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers," *Nature Materials*, vol. 10, pp. 14–27, Jan. 2011.

- [109] M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, and C. Weder, "Optically healable supramolecular polymers," *Nature*, vol. 472, pp. 334–337, Apr. 2011.
- [110] J. R. Kumpfer and S. J. Rowan, "Thermo-, Photo-, and Chemo-Responsive Shape-Memory Properties from Photo-Cross-Linked Metallo-Supramolecular Polymers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 12866–12874, Aug. 2011.
- [111] J. Fox, J. J. Wie, B. W. Greenland, S. Burattini, W. Hayes, H. M. Colquhoun, M. E. Mackay, and S. J. Rowan, "High-Strength, Healable, Supramolecular Polymer Nanocomposites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 5362–5368, Mar. 2012.
- [112] G. L. Fiore, S. J. Rowan, and C. Weder, "Optically healable polymers," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 7278–7288, Aug. 2013.
- [113] A. Winter and U. S. Schubert, "Synthesis and characterization of metallo-supramolecular polymers," *Chem. Soc. Rev.*, 2016.
- [114] S. V. Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, L. Ma, H. Cheng, K. Y. Musick, L. Pu, and A. Persoons, "Chiral 1,1'-binaphthyl-based helical polymers as nonlinear optical materials," *Chemical Physics Letters*, vol. 309, pp. 315–320, Aug. 1999.
- [115] K. A. Williams, A. J. Boydston, and C. W. Bielawski, "Main-chain organometallic polymers : synthetic strategies, applications, and perspectives," *Chemical Society Reviews*, vol. 36, pp. 729–744, May 2007.
- [116] G. Schwarz, I. Haßlauer, and D. G. Kurth, "From terpyridine-based assemblies to metallo-supramolecular polyelectrolytes (MEPEs)," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 207, pp. 107–120, May 2014.
- [117] D. Knapton, S. J. Rowan, and C. Weder, "Synthesis and Properties of Metallo-Supramolecular Poly(p-phenylene ethynylene)s," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 651–657, Jan. 2006.
- [118] D. Knapton, P. K. Iyer, S. J. Rowan, and C. Weder, "Synthesis and Properties of Metallo-Supramolecular Poly(p-xylylene)s," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 4069–4075, June 2006.
- [119] M. Chipper, M. A. R. Meier, J. M. Kranenburg, and U. S. Schubert, "New Insights into Nickel(II), Iron(II), and Cobalt(II) Bis-Complex-Based Metallo-Supramolecular Polymers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, pp. 679–689, Apr. 2007.

- [120] A. K. Miller, Z. Li, K. A. Streletsky, A. M. Jamieson, and S. J. Rowan, "Redox-induced polymerisation/depolymerisation of metallo-supramolecular polymers," *Polymer Chemistry*, vol. 3, no. 11, p. 3132, 2012.
- [121] M. d. L. Torres-Werlé, *Ligands polytopiques chiraux : autoassemblage et catalyse*. Phd thesis, Université de Strasbourg, Oct. 2013.
- [122] D. G. Kurth and M. Higuchi, "Transition metal ions : weak links for strong polymers," *Soft Matter*, vol. 2, pp. 915–927, Oct. 2006.
- [123] H. L. Schläfer and G. Gliemann, *Basic principles of ligand field theory*. Wiley-Interscience, 1969.
- [124] R. R. Pal, M. Higuchi, and D. G. Kurth, "Optically Active Metallo-Supramolecular Polymers Derived from Chiral Bis-terpyridines," *Organic Letters*, vol. 11, pp. 3562–3565, Aug. 2009.
- [125] M. Hager, S. Wittmann, A. Schätz, F. Pein, P. Kreitmeier, and O. Reiser, "The importance of 1 :1 and 1 :2 metal–ligand species in chiral copper(II)–bis(oxazoline) complexes for catalytic activity," *Tetrahedron : Asymmetry*, vol. 21, pp. 1194–1198, May 2010.
- [126] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, "Gaussian 09 Revision E.01." Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

Microscopie par génération de somme de fréquences optiques : application aux polymères de coordination chiraux

Résumé

Nous avons mis en place un dispositif de microscopie par génération de somme de fréquences optiques pour étudier les milieux isotropes chiraux. Ce dispositif a tout d'abord été validé en utilisant la molécule chirale de bi-2-naphtol en solution liquide et en milieu sol-gel. Nous avons établi les conditions expérimentales permettant de limiter les phénomènes de blanchiment par absorption bi-photonique du chromophore. Nous avons ensuite entrepris une étude des polymères de coordination chiraux élaborés à partir de l'auto-assemblage de ligands organiques chiraux et d'ions métalliques en solution. Nous avons mesuré un signal SFG chiral apparaissant lors du séchage de films de polymères et de complexes de coordination chiraux. Nous démontrons ainsi que la technique de microscopie SFG spécifique des milieux isotropes chiraux permet de détecter le processus de coordination des polymères de coordination chiraux en phase condensée et de suivre l'établissement de la phase solide.

Mots clés : génération de somme de fréquences, milieu isotrope chiral, polymère de coordination.

Abstract

We have built a set-up to perform sum frequency generation (SFG) microscopy in order to study isotropic chiral media. This set-up was first validated with molecules of bi-2-naphthol in liquid solution and sol-gel matrices. We have established the experimental conditions to limit the bleaching phenomena of the chromophore by two-photon absorption. Next, we have conducted a study of chiral coordination polymers produced through the self-assembly of chiral organic ligands and metal ions in solutions. We have measured a chiral SFG signal developing while films of chiral coordination polymers and complexes are drying. Thus we show that SFG microscopy specific to isotropic chiral media makes it possible to detect the coordination process of chiral coordination polymers in the condensed phase and monitor the establishment of the solid phase.

Keywords : sum frequency generation, isotropic chiral medium, coordination polymer.