

Mémoire pour l'obtention d'une
Habilitation à Diriger des Recherches

Université Paris XI

Propriétés optiques non-linéaires des verres dopés de CdSSe et des molécules chirales

Présenté le 20 mars 2003 par

Marie-Claire SCHANNE-KLEIN

Devant le jury composé de :

M. H. DUBOST
M. E. FREYSZ (rapporteur)
M. F. HACHE
M. P. LAVALLARD (rapporteur)
Mme I. LEDOUX-RAK
M. A. TADJEDDINE (rapporteur)

Table des matières

Remerciements	i
Curriculum Vitae	iii
Introduction	1
1 Optique non-linéaire des verres dopés de CdSSe	3
1.1 Confinement quantique et porteurs photoexcités	4
1.2 Nonlinéarités optiques résonantes	6
1.2.1 Dispositifs expérimentaux	6
1.2.2 Modélisation de la réponse non-linéaire	8
1.3 Résultats expérimentaux de conjugaison de phase	13
1.3.1 Mesures fonction du degré de noircissement	13
1.3.2 Mesures résolues en temps	14
1.3.3 Mesures résolues en fréquence	15
1.3.4 Mesures fonction de la taille	17
1.4 Origine de l'effet Kerr résonant et facteur de mérite	18
1.5 Conclusion et perspectives	19
Bibliographie du Chapitre 1	21
2 Optique non-linéaire et chiralité	27
2.1 Activité optique et effets non-linéaires	29
2.1.1 Rappels sur l'activité optique des molécules chirales	29
2.1.2 Effets non-linéaires non-locaux du second ordre	31
2.1.3 Effets non-linéaires non-locaux du troisième ordre	36

2.2	Modélisation microscopique de l'activité optique	40
2.2.1	Origine physique de l'activité optique	40
2.2.2	Démarche générale	42
2.2.3	Approche de Kauzmann : modèle à un électron	44
2.2.4	Approche de Kuhn : modèle des oscillateurs couplés	45
2.2.5	Comparaison des 2 modèles en SHG	48
2.3	Expériences de réflexion de second harmonique	49
2.3.1	Dispositif expérimental	49
2.3.2	Résultats	51
2.3.3	Discussion et perspectives	56
2.4	Dichroïsme circulaire non-linéaire en solution	58
2.4.1	Modélisation quantique des effets chiroptiques du 3 ^o ordre	58
2.4.2	Résultats expérimentaux	62
2.4.3	Discussion et perspectives	66
2.5	Conclusion	68
	Bibliographie du Chapitre 2	69
	Perspectives	75
	Annexes	79
	A Activités d'encadrement et d'enseignement	81
	B Liste de publications	83
	C Publications : Verres dopés de CdSe	93
	D Publications : Molécules chirales	95

Introduction

Ce manuscrit présente les activités de recherche auxquelles j'ai participé après ma thèse durant la période 1993-2002. Trois thèmes différents ont été abordés pendant cette période :

- les propriétés optiques non-linéaires des verres dopés de CdSSe, dans l'équipe de D. Ricard au laboratoire d'Optique Quantique. Cette étude prolongeait directement mon travail de thèse (soutenue en juillet 1992) et a donné lieu à 4 publications dans des revues à comité de lecture. Dans la mesure où cela a permis une bonne compréhension de l'effet Kerr optique dans ces matériaux, nous avons décidé de stopper nos travaux sur ce thème fin 1994.
- la spectroscopie non-linéaire par saturation de gain Raman, toujours dans l'équipe de D. Ricard au laboratoire d'Optique Quantique. Ce projet avait pour but de mesurer la largeur homogène de transitions Raman élargies de façon inhomogène et d'étudier de façon plus précise les mécanismes d'élargissement des vibrations moléculaires dans des solides amorphes ou des liquides. Je n'ai travaillé sur ce sujet qu'un an et j'ai changé d'équipe de recherche en 1996 après un congé maternité de 8 mois. Ces études, que je ne décrirai pas dans ce manuscrit, m'ont permis toutefois d'approfondir mes connaissances sur la spectroscopie Raman et sur les lasers nanosecondes.
- les propriétés optiques non-linéaires des molécules chirales, dans l'équipe de François Hache. Ce projet, initié au laboratoire d'Optique Quantique en 1996, a ensuite été développé au laboratoire d'Optique et Biosciences où je suis affectée depuis le premier janvier 2001. Il s'insère en effet parfaitement aux thématiques de ce nouveau laboratoire et n'a eu à subir que quelques ralentissements liés aux travaux dans nos locaux. Je travaille toujours sur ce sujet en parallèle avec un nouveau projet de microscopie non-linéaire.

Ces thèmes couvrent des domaines assez différents de la physique, puisqu'ils vont des effets de confinement quantique dans des semi-conducteurs aux effets non-locaux dans des molécules chirales en solution ou en surface. Ils ont cependant en commun d'utiliser ou de développer des techniques d'optique non-linéaire. La grande variété de ces techniques, qu'elles soient du second ordre (génération de second harmonique...) ou du troisième ordre (effet Kerr, conjugaison de phase, Raman stimulé...) permet effectivement d'aborder l'étude de problématiques ou de milieux très divers. Les compétences que j'ai acquises dans ce domaine me sont ainsi très utiles pour le nouveau projet de recherche sur lequel je travaille depuis un an : l'imagerie fonctionnelle de cellules excitables par microscopie de second harmonique. Ce projet, à l'interface physique-biologie, est une perspective directe de mon dernier thème de recherche dans la mesure où les chromophores non-linéaires utilisés pour marquer les membranes cellulaires sont des molécules chirales. Il sera décrit brièvement en fin de manuscrit.

Au cours de ces activités de recherche, j'ai participé à l'encadrement de nombreux stagiaires et de quelques thésitifs, dont la liste est donnée en annexe. Leurs contributions aux résultats présentés dans ce manuscrit sont très importantes, tant par leurs travaux expérimentaux que par les échanges que nous avons pu avoir. J'ai aussi dispensé quelques enseignements jusqu'en 1996, puis tout cumul m'a été interdit pour cause de travail à temps partiel (j'ai travaillé à 80% de septembre 1996 à août 2001). Je participe depuis 2001 à deux commissions de spécialistes.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante. La première partie sera consacrée à l'optique non-linéaire des verres dopés de CdSSe et sera suivie directement de la bibliographie correspondante. La deuxième partie présentera les résultats de spectroscopie non-linéaire des molécules chirales, en insistant tout particulièrement sur les effets du second ordre puisque j'ai directement mené le projet de second harmonique en surface. Je conclurai enfin sur ces travaux et présenterai mes projets actuels. J'ajouterai en annexe la description de mes activités d'encadrement et d'enseignement, puis la liste exhaustive de mes publications, et reproduirai *in extenso* les plus importantes.

Chapitre 1

Optique non-linéaire des verres dopés de CdSSe

Les verres dopés de $CdSSe$ sont des matériaux composites comprenant des nanocristaux de CdS_xSe_{1-x} dans une matrice de verre. Le mouvement des porteurs est confiné dans ces cristallites de semi-conducteur et il apparaît des niveaux d'énergie discrets. Le confinement quantique ayant lieu dans les trois dimensions de l'espace, on parle de "*Points Quantiques*" ou "*Quantum Dots*". Ces matériaux, intermédiaires entre le solide cristallin et la molécule, sont donc très intéressants d'un point de vue fondamental. Mais ils le sont aussi dans le cadre d'une recherche de matériaux non-linéaires performants pour des applications éventuelles en traitement de signal optique. Ces deux points de vue ont motivé notre étude de l'effet Kerr optique en régime résonant dans ces milieux. Celle-ci a été l'aboutissement d'environ 10 années d'étude de ces verres dopés de semi-conducteur au laboratoire d'Optique Quantique, ce qui nous a permis d'aborder ces études non-linéaires avec une bonne connaissance de la structure électronique de ces milieux [Roussignol 1989; Schanne-Klein 1992].

La plupart de nos échantillons proviennent de la société Schott Glaswerke (Mainz, Allemagne) : elle nous a fabriqués des verres dits "*expérimentaux*" contenant des cristallites plus petits et mieux caractérisés que ceux contenus dans leurs filtres colorés commerciaux RG630 et RG715, mais de même composition chimique : $x \approx 0,4$ et $x \approx 0$. Les rayons moyens des cristallites, mesurés par diffusion de rayons X aux petits angles, vont typiquement de 20 à 60 Å. C'est inférieur au rayon de Bohr de l'exciton du semi-conducteur massif qui est assez important dans ces semi-conducteurs II-VI (ou du même ordre de grandeur) : 45 Å pour

le $CdS_{0,4}Se_{0,6}$ et 55 Å pour le $CdSe$. Nous sommes alors en régime de confinement fort [Efros 1982; Ekimov 1982] : les électrons et les trous sont confinés indépendamment et l'interaction de Coulomb peut être traitée par la théorie des perturbations. Il en résulte des niveaux d'énergie discrets, que l'on peut étudier expérimentalement par spectroscopie d'absorption et de luminescence.

Dans une première partie de ce chapitre, nous rappellerons brièvement les principaux résultats de ces études d'optique linéaire pour pouvoir décrire la nature des porteurs photoexcités ainsi que le phénomène de photonoircissement. Nous aborderons ensuite l'étude des propriétés optiques non-linéaires qui est le point central de ce travail. Après avoir discuté les techniques expérimentales et la modélisation théorique, nous présenterons les résultats obtenus sur l'effet Kerr résonant et en déduirons les mécanismes physiques de ces nonlinéarités optiques. Nous discuterons enfin la dépendance en taille de ces nonlinéarités résonantes d'ordre trois et les potentialités de ces nanocristallites pour des applications en optoélectronique. En conclusion, nous replacerons ce travail dans le contexte actuel et en discuterons les perspectives.

Les publications [Ghanassi 1995] et [Schanne-Klein 1995] sont reproduites en annexe. Le confinement diélectrique, moins important que le confinement quantique, ne sera pas abordé ici et on se reportera à la publication [Ricard 1994].

1.1 Confinement quantique et porteurs photoexcités

Rappelons tout d'abord les implications du confinement quantique sur la structure électronique des nanocristaux de semi-conducteur en régime de confinement fort. Ces résultats ont été obtenus pendant ma thèse grâce à l'étude des échantillons de CdSe d'A. Ekimov pendant son séjour au laboratoire [Ekimov 1993]. Ceux-ci possèdent des structures très riches, mieux résolues que pour les échantillons Schott, ce qui nous a permis de montrer que le confinement sphérique induit un mélange des différentes bandes de valence du semi-conducteur massif. Le moment cinétique des orbitales atomiques et celui des fonctions d'onde enveloppes sont couplés : seul le moment cinétique total est conservé et c'est lui qui caractérise les différents niveaux de trous. Les énergies de confinement obtenues expérimentalement sont en bon accord avec les calculs théoriques réalisés par A. Efros et restent typiquement proportionnelles à l'inverse du carré du rayon des nanocristaux comme dans les modèles simples. Les deux premières transitions électroniques ont lieu des niveaux de trou $1S_{3/2}$ et $2S_{3/2}$ vers le niveau

d'électron $1S_e$, la première transition étant nettement plus intense.

Les spectres d'absorption des échantillons Schott que nous avons étudiés par la suite ne présentent qu'un seul pic, attribué à la transition $1S_e - 1S_{3/2}$. La dispersion de taille (et sans doute de composition chimique) des nanocristaux dans ces échantillons Schott conduit à un élargissement inhomogène très important, surtout pour les verres commerciaux, dominant à basse température. Les spectres de luminescence présentent un pic près du seuil d'absorption correspondant à la recombinaison directe $1S_e - 1S_{3/2}$. A forte intensité d'excitation, il apparaît de plus des pics de luminescence chaude, notamment celui correspondant à la transition $1S_e - 2S_{3/2}$. Mais il existe aussi une large bande de luminescence décalée vers les basses énergies, avec une durée de vie très longue, de l'ordre de la microseconde. Ceci montre l'existence, en plus des porteurs libres, de porteurs piégés profondément dans la bande interdite du semi-conducteur, certainement à l'interface verre/semi-conducteur. Le rapport des différents pics de luminescence montre que ces pièges sont plus nombreux pour les verres commerciaux que pour nos verres expérimentaux [Hache 1991].

Ces pièges profonds sont très sensibles à une irradiation du verre par un flux d'énergie important au-dessus du seuil d'absorption [Roussignol 1987]. Celui-ci subit alors une dégradation, le photonoircissement : la luminescence due aux porteurs piégés disparaît comme si les pièges devenaient inaccessibles. Cette dégradation photochimique n'est réversible que par un recuit du verre (typiquement 2 heures à 370°). Le photonoircissement conduit à d'autres changements importants que nous aborderons par la suite : diminution de la durée de vie de l'état $1S_e - 1S_{3/2}$ et réduction de la nonlinéarité Kerr.

Ce phénomène doit son nom à un léger noircissement du verre qui correspond à une petite variation du spectre d'absorption de l'ordre de 1 à 2 % au voisinage de la première transition électronique [Flytzanis 1996]. Le spectre d'absorption différentiel entre le verre "*frais*" et le verre "*noirci*" présente des oscillations qui rappellent celles observées dans les mesures d'électro-absorption réalisées sur ces verres [Hache 1989]. Ceci est cohérent avec l'interprétation couramment acceptée du phénomène de photonoircissement [Grabovskis 1989; Chepic 1990] : un état à deux paires électron-trou relaxe par effet Auger en éjectant un électron dans la matrice de verre. Le nanocristallite ionisé ressent par conséquent un champ électro-statique qui, par effet Kerr statique, modifie le spectre d'absorption ainsi que la cinétique et l'efficacité de recombinaison radiative.

1.2 Nonlinéarités optiques résonantes

Ce sont les non-linéarités optiques résonantes qui ont été à l'origine de l'intérêt porté aux verres dopés de semi-conducteur et les mesures d'optique non-linéaire ont même précédé les mesures linéaires. Dès 1964, Bret et Gires [Bret 1964] ont observé une saturation de l'absorption dans des filtres Schott commerciaux et s'en sont servi comme absorbant saturable pour déclencher un laser. Les premiers travaux concernant la structure électronique de ces milieux sont ensuite apparus au début des années 1980 [Efros 1982; Ekimov 1982; Brus 1984], et dès 1983, Jain et Lind [Jain 1983] ont montré la grande efficacité de ces milieux en conjugaison de phase. Les études non-linéaires qui ont suivi dans les années 1980 ont à la fois visé à construire des dispositifs basés sur ces non-linéarités et à expliquer leur origine physique [Yumoto 1987; Roussignol 1987]. De ce point de vue, il est apparu deux types de contributions : celle des porteurs libres, liée à la saturation de la transition $1S_e - 1S_{3/2}$, et celle des porteurs piégés. Le but de notre travail a été de déterminer précisément la nature physique et l'importance de ces deux contributions, ainsi que leur dépendance avec la taille des nanocristaux. Ce dernier point est en effet crucial pour les applications en optoélectronique puisque, selon une vision idéalisée de ces milieux au début de leur étude, la non-linéarité Kerr était censée fortement augmenter quand la taille diminue.

1.2.1 Dispositifs expérimentaux

Nos expériences d'optique non-linéaire ont été réalisées avec un système laser fabriqué au laboratoire et assez ancien. Il s'agit d'un laser Nd :YAG déclenché à couplage de modes passif, à un taux de répétition de 1 Hz, suivi d'une cellule de Pockels pour sélectionner une seule impulsion dans chaque train. Après amplification et doublement de fréquence dans un cristal de KDP, on obtient des impulsions à 532 nm, d'environ 3 mJ et 25 ps. Elles servent à pomper un DFDL (pour "*Distributed Feedback Dye Laser*" ou "*laser à colorant à réseau de gain transitoire*"). Ce type de laser permet d'obtenir des impulsions courtes (environ 20 ps), accordables en fréquence (de 560 à 605 nm avec de la Rhodamine 6G) et d'une énergie raisonnable après amplification : 400 μ J. Ces caractéristiques temporelles et spectrales sont tout à fait satisfaisantes pour les expériences que nous voulons mener, mais le faible taux de répétition est très restrictif, d'autant plus que la stabilité est mauvaise d'une impulsion à l'autre ($\pm 20\%$). Seule une acquisition coup par coup est possible via une électronique de type

échantillonneur-bloqueur suivie d'un moyennage sur un nombre d'impulsions relativement restreint. La précision des mesures est cependant correcte dès lors qu'il s'agit d'un signal sur fond noir comme en conjugaison de phase. Par contre, on ne peut mesurer une variation de transmission avec un rapport signal/bruit raisonnable sans exciter très fortement et induire des modifications trop importantes dans le milieu, ce qui rend des expériences de type pompe-sonde difficilement réalisables pour mesurer des non-linéarités d'ordre trois.

L'autre difficulté inhérente à notre système laser réside dans la durée picoseconde des impulsions : contrairement au cas du régime femtoseconde, cela ne peut être considéré comme infiniment court devant tous les temps caractéristiques du milieu. On est dans un régime transitoire où le temps de déphasage T_2 est inférieur à la durée τ_p des impulsions, et où la durée de vie T_1 lui est supérieure ou du même ordre de grandeur. Ainsi, le paramètre pertinent en absorption non-linéaire est le flux d'énergie de saturation ϕ_s plutôt que l'intensité de saturation I_s , et la grandeur mesurée en conjugaison de phase est une susceptibilité non-linéaire d'ordre trois *effective* $\chi_{eff}^{(3)}$. Pour des durées de vie T_1 bien supérieures à la durée τ_p des impulsions, on a intuitivement :

$$\chi_{eff}^{(3)}/\chi^{(3)} \approx \tau_p/T_1 \quad (1.1)$$

Une approche plus rigoureuse nécessite d'utiliser le formalisme des fonctions réponses (voir plus loin l'expression 1.11).

Nous avons d'abord réalisé des expériences préliminaires d'absorption non-linéaire pour déterminer le flux de saturation de nos échantillons. Il s'agit simplement de mesurer la transmission de nos échantillons en fonction du flux d'énergie laser incident ϕ et de l'ajuster sous la forme :

$$T = T_\infty \exp\left(\frac{-\alpha_{abs}L}{1 + \phi/\phi_s}\right) \quad (1.2)$$

où α_{abs} est le coefficient d'absorption "linéaire" de l'échantillon et L son épaisseur. Cette expression est approchée puisqu'elle n'est valable que pour des échantillons optiquement minces, sans effet Auger ni élargissement inhomogène, et qu'elle ne tient compte de l'absorption induite que de manière phénoménologique par l'introduction d'un $T_\infty < 1$. Mais elle suffit largement à obtenir l'ordre de grandeur du flux de saturation qui est typiquement de 1 mJ/cm^2 . Ceci permet à la fois d'évaluer l'amplitude de la non-linéarité Kerr, et de déterminer l'énergie d'excitation optimale pour les expériences de conjugaison de phase, afin de bien se limiter à un régime perturbatif.

Les expériences de conjugaison de phase ont été réalisées dans une géométrie classique de mélange à quatre ondes dégénéré en fréquence. On se place toujours dans une configuration résonante où la longueur d'onde du laser correspond au premier pic d'absorption de l'échantillon. La pompe avant et la sonde, polarisées parallèlement et synchronisées temporellement, créent alors un réseau de population sur lequel vient se diffracter la pompe arrière qui est croisée en polarisation. L'énergie du signal conjugué est mesurée en fonction du retard τ de la pompe arrière, et normalisée par le cube de l'énergie laser. Toutes les mesures ont été effectuées à un flux d'énergie par pompe inférieur à $50 \mu J/cm^2$. Les expériences résolues en fréquence ou les comparaisons de différents échantillons nécessitent de plus un signal de référence indépendant de la fréquence. Nous avons utilisé le rapport $\chi^{(3)}/\alpha$ mesuré dans la queue exponentielle du spectre d'absorption d'un verre Schott commercial RG610 ou OG590 après avoir vérifié qu'il est indépendant de la fréquence, en accord avec de précédentes observations [Roussignol 1987].

1.2.2 Modélisation de la réponse non-linéaire

Présentation du modèle à quatre niveaux

Différents mécanismes physiques, impliquant soit les porteurs libres, soit les porteurs piégés, peuvent expliquer les non-linéarités des verres dopés de semi-conducteur. Pour décrire leur importance relative, il est nécessaire de se baser sur une description en terme de niveaux d'énergie des nanoparticules de CdSe et de résoudre les équations d'évolution correspondantes.

Nous avons choisi d'utiliser le système à quatre niveaux décrit sur la figure 1.1 [Ghanassi 1995]. Le niveau $|0\rangle$ est le niveau fondamental de la nanoparticule, le niveau $|1\rangle$ correspond au premier état excité $1S_e - 1S_{3/2}$ et k est le taux de relaxation de $|1\rangle$ vers $|0\rangle$. La saturation de la transition correspondante $0 \rightarrow 1$ est un des mécanismes possible de non-linéarité mis en évidence par nos expériences préliminaires d'absorption non-linéaire. Mais une absorption induite a aussi été observée dans ces verres [Peyghambarian 1989; Bawendi 1990], ce qui nous a conduit à rajouter le niveau $|2\rangle$. Il peut s'agir d'une paire électron-trou dans des niveaux plus excités ou de deux paires électron-trou dans l'état $1S_e - 1S_{3/2}$, c'est-à-dire d'une transition $1 \rightarrow 2$ intrabande ou interbande. Comme nous nous intéressons à des non-linéarités Kerr résonantes, nous considérons que les transitions $0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$ ont des énergies proches de la fréquence ω du laser : $\omega \approx \omega_{10} \approx \omega_{21}$. Enfin, le niveau $|p\rangle$ correspond aux porteurs

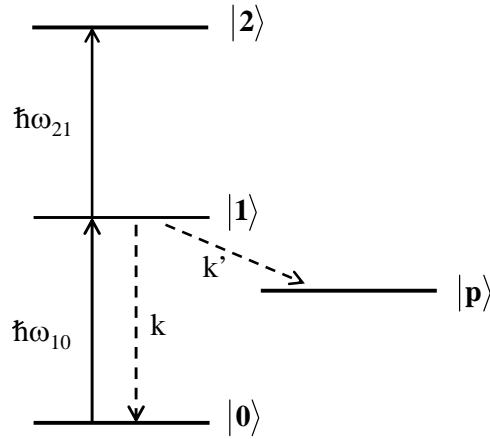


FIG. 1.1 – *Système à 4 niveaux utilisés dans nos modélisations des non-linéarités résonantes.*

piégés, dont le temps de vie T_p est infiniment long aux échelles de temps caractéristiques de nos expériences (quelques nanosecondes). k' est le taux de piégeage à partir du niveau 1. Ces porteurs piégés modifient les propriétés optiques de la nanoparticule, en particulier par le champ électro-statique qu'ils créent. Pour modéliser la non-linéarité Kerr qui en découle, nous considérons que chaque porteur piégé crée un champ électro-statique uniforme E_s qui modifie la polarisabilité de la particule par effet Kerr statique [Wang 1990].

Equations d'évolution

La réponse non-linéaire d'ordre trois de ce système modèle dépend uniquement des changements de population $\Delta\rho_{ii}$ des différents niveaux $|i\rangle$. Dans la configuration de polarisation de notre dispositif expérimental, ces derniers proviennent du réseau de population obtenu par interférence entre les faisceaux pompe avant et sonde. Il faut donc résoudre les équations d'évolution suivantes :

$$\frac{d\rho_{00}}{dt} = -\frac{\sigma I(t)}{\hbar\omega} + (k + k')\rho_{11} \quad (1.3)$$

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = \frac{\sigma I(t)}{\hbar\omega} - (k + k')\rho_{11} \quad (1.4)$$

$$\frac{d\rho_{pp}}{dt} = k'\rho_{11} \quad (1.5)$$

où $\sigma = \alpha_{abs}/N$ est la section efficace d'absorption d'une particule, N le nombre de particules par unité de volume et $I(t) = (nc/2\pi)E_f(t)E_p^*(t)$. Nous avons défini les champs incidents

de la façon suivante :

$$\mathcal{E}_i(r, t) = \mathbf{E}_i(t) e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c. \quad (1.6)$$

avec $i = f, b, p, c$ pour les faisceaux pompe avant, pompe arrière, sonde et conjugué. Les $E_i(t)$ sont réels mais on écrit $E_f(t)E_p^*(t)$ pour bien noter qu'il s'agit de conjugaison de phase. Le dernier terme dans 1.3 correspond au fait que si une paire électron-trou est piégée, le système retombe dans son état fondamental $|0\rangle$. A l'équilibre thermodynamique, $\rho_{00} = 1$ et $\rho_{11} = \rho_{22} = \rho_{pp} = 0$.

Les équations 1.3 à 1.5 sont résolues numériquement pour une impulsion laser quelconque et analytiquement pour une impulsion carrée telle que $I(t) = I$ pour $0 < t < \tau_p$ et 0 sinon. Nous utiliserons ces résultats analytiques car ils sont très proches de ceux obtenus pour des impulsions gaussiennes. Par exemple, pour $t > \tau_p$, la probabilité d'occupation du niveau $|1\rangle$ est la suivante :

$$\rho_{11}(t) = \frac{\sigma I}{\hbar\omega} \frac{1}{k + k'} \left[1 - e^{-(k+k')\tau_p} \right] e^{-(k+k')(t-\tau_p)} \quad (1.7)$$

Polarisation non-linéaire

La polarisation non-linéaire d'ordre trois source du signal conjugué peut provenir de trois phénomènes physiques différents : les porteurs libres contribuent par une saturation de l'absorption et une absorption induite, et les porteurs piégés par un effet Kerr statique. Ces contributions s'expriment uniquement en fonction des populations :

$$P_{abs\ sat}^{(3)}(t) = N \Delta(\rho_{00} - \rho_{11})(t) \frac{\mu_{10}^2 T_2}{\hbar(\delta - i)} E_b(t - \tau) \quad (1.8)$$

$$P_{abs\ ind}^{(3)}(t) = N \Delta(\rho_{11} - \rho_{22})(t) \frac{\mu_{21}^2 T_2'}{\hbar(\delta' - i)} E_b(t - \tau) \quad (1.9)$$

$$P_{pièges}^{(3)}(t) = N \rho_{pp}(t) \gamma(0, 0, \omega) E_s^2 E_b(t - \tau) \quad (1.10)$$

où $\Delta(\rho_{00} - \rho_{11})(t) = -2\rho_{11}(t)$ et $\Delta(\rho_{11} - \rho_{22})(t) = \rho_{11}(t)$. μ_{10} (resp. μ_{21}) est la force d'oscillateur de la transition de $|0\rangle$ vers $|1\rangle$ (resp. de $|1\rangle$ vers $|2\rangle$), T_2 (resp. T_2') son temps de déphasage et $\delta = (\omega_{10} - \omega)T_2$ (resp. $\delta' = (\omega_{21} - \omega)T_2'$) son désaccord de fréquence normalisé.

Les expressions 1.8 et 1.9 sont obtenues par résolution de l'équation de Liouville en représentation d'interaction, dans l'hypothèse où les temps de déphasage sont bien inférieurs à la durée des impulsions. L'expression 1.10 est phénoménologique, avec une susceptibilité Kerr

statique $\gamma(0, 0, \omega)$ imaginaire négative d'après les mesures d'électroabsorption réalisées précédemment au laboratoire [Hache 1989]. Enfin, nous avons omis les facteurs de champ local pour ne pas alourdir les équations. A la résonance, si on insère l'expression 1.7 des populations, la polarisation non-linéaire totale de la nanoparticule s'écrit pour $t > \tau_p$:

$$P_{tot}^{(3)}(t) = [S + F e^{-(t-\tau_p)/T_1}] E_f E_p^* E_b(t - \tau) \quad (1.11)$$

Le terme entre crochet n'est autre que la fonction réponse d'ordre trois du système, $R^{(3)}(t)$, paramètre plus pertinent en régime transitoire que la susceptibilité non-linéaire. Elle comporte une composante lente S et une composante rapide F :

$$S = \frac{k'}{k + k'} \frac{\tau_p}{T_p} \chi_{piège}^{(3)} \quad (1.12)$$

$$F = (1 - e^{-\tau_p/T_1}) \left[\chi_{abs\ sat}^{(3)} + \chi_{abs\ ind}^{(3)} - \frac{k'}{k + k'} \frac{T_1}{T_p} \chi_{piège}^{(3)} \right] \quad (1.13)$$

Le terme $(1 - e^{-\tau_p/T_1})$ dans la composante rapide correspond au remplissage progressif du niveau $|1\rangle$. Il est en facteur des susceptibilités non-linéaires d'ordre trois obtenues dans le cas stationnaire :

$$\chi_{abs\ sat}^{(3)} = -N i \frac{\mu_{10}^4 T_2^2 T_1}{\hbar^3} \quad (1.14)$$

$$\chi_{abs\ ind}^{(3)} = N i \frac{\mu_{10}^2 \mu_{21}^2 T_2 T_2' T_1}{\hbar^3} \quad (1.15)$$

$$\chi_{piège}^{(3)} = -N i |\gamma(0, 0, \omega)| E_s^2 \frac{\mu_{01}^2 T_2 T_p}{\hbar^2} \quad (1.16)$$

Le champ conjugué est proportionnel à $P_{tot}^{(3)}(t)$ pour de faibles réflectivités et en négligeant les pertes par absorption, que nous corrigeons cependant *a posteriori* car les échantillons sont épais optiquement [Schanne-Klein 1992]. Son intensité est intégrée par le détecteur dont le temps de réponse (quelques nanosecondes pour notre tube photomultiplicateur) est supérieur à la durée des impulsions. Finalement, le flux d'énergie conjuguée est normalisé par le cube de l'intensité laser et on obtient une susceptibilité non-linéaire effective $\chi_{eff}^{(3)}$ en fonction du retard τ de la pompe arrière ($\tau > \tau_p$) et des paramètres S, F et T_1 :

$$\chi_{eff}^{(3)}(\tau) = S^2 + F^2 \frac{T_1}{2\tau_p} \left(1 - e^{-\frac{2\tau_p}{T_1}}\right) e^{-2\frac{\tau-\tau_p}{T_1}} + 2SF \frac{T_1}{\tau_p} \left(1 - e^{-\frac{\tau_p}{T_1}}\right) e^{-\frac{\tau-\tau_p}{T_1}} \quad (1.17)$$

Cette expression assez complexe permet de décorréler la dynamique et l'amplitude des différentes susceptibilités Kerr quand $\tau_p \approx T_1$ et d'ajuster correctement nos résultats expérimentaux de conjugaison de phase résolue en temps. Ce signal décroît avec le retard de la pompe

arrière mais le "retard zéro" τ_0 , défini comme le retard correspondant au maximum de signal, peut se situer avant τ_p si $\tau_p \approx T_1$, comme on peut le calculer à partir de l'expression de $\rho_{11}(t)$ pour $0 < t < \tau_p$. Nous avons effectivement observé expérimentalement que τ_0 varie avec T_1 , ce qui nécessite une grande rigueur dans la détermination de l'origine temporelle pour les ajustements théoriques.

Cependant, si $\tau_p \ll T_1$, on a $\tau_0 = \tau_p$ et l'expression 1.17 se réduit à $\left(S + F e^{-\frac{\tau-\tau_p}{T_1}}\right)^2$. Comme de plus, $(1 - e^{\tau_p/T_1}) \approx \tau_p/T_1$, on retrouve bien l'expression 1.1 : la susceptibilité non-linéaire effective (ou fonction réponse) mesurée en régime transitoire se déduit de l'expression stationnaire en remplaçant la durée de vie par la durée des impulsions.

Deux classes de particules

Les calculs précédents considèrent une seule classe de particules sans hypothèse sur le taux de piégeage k' . Cependant, les observations expérimentales montrent que le temps de piégeage $1/k'$ est très rapide [Tomita 1989; O'Neil 1991] et deux cas limites existent donc. Soit la nanoparticule comporte effectivement des pièges et $k' = \infty$; la durée de vie $T_1 = 1/(k + k')$ du niveau $|1\rangle$ est alors très courte. Soit la nanoparticule ne comporte pas de pièges et $k' = 0$; dans ce cas, on a simplement $T_1 = 1/k$. Les calculs précédents s'appliquent facilement à ces deux cas limites. Si le verre dopé comprend ces deux classes de particules, il faut en sommer les fonctions réponses avec des densités N_{avec} pour les particules avec pièges et N_{sans} pour les particules sans pièges. Finalement, seules les expressions de S et F sont modifiées :

$$S = \frac{N_{avec}}{N} \frac{\tau_p}{T_p} \chi_{piège}^{(3)} \quad (1.18)$$

$$F = \frac{N_{sans}}{N} (1 - e^{-\tau_p/T_1}) \left[\chi_{abs\ sat}^{(3)} + \chi_{abs\ ind}^{(3)} \right] \quad (1.19)$$

Il n'y a plus de mélange entre les différentes contributions à la susceptibilité Kerr : la composante lente du signal de conjugaison de phase correspond aux porteurs piégés et la composante rapide aux porteurs libres.

1.3 Résultats expérimentaux de conjugaison de phase

1.3.1 Mesures fonction du degré de noircissement

Nous avons tiré parti du photonoircissement pour déterminer le mécanisme non-linéaire dominant dans nos verres dopés de semi-conducteur et décider de l'existence d'une ou de deux classes de nanoparticules [Ghanassi 1995]. Ceci permet en effet de faire varier les paramètres S , F et T_1 d'un même échantillon puisque le noircissement modifie le nombre des porteurs piégés (ou du moins leur luminescence) et la dynamique des porteurs libres. Pour cela, nous avons délibérément noirci un verre frais en l'irradiant pendant 1 à 2 heures avec l'harmonique du laser Nd :YAG, à une énergie de l'ordre du mJ. Le faisceau de noircissement avait un profil gaussien d'un diamètre de 2,5 mm supérieur à celui du faisceau utilisé sur le montage de conjugaison de phase ($\approx 0,7\text{ mm}$). Nous avons par conséquent pu sonder des zones correspondant à des degrés divers de noircissement comme le montre la figure 1.2. La susceptibilité Kerr effective à retard zéro est fortement réduite par le noircissement et le rapport frais/noirci est typiquement de 3 pour un verre expérimental et de 6 pour un verre commercial qui contient plus de pièges. Cette réduction semble cependant saturer comme le montre l'ajustement par une gaussienne reproduisant le profil du faisceau de noircissement.

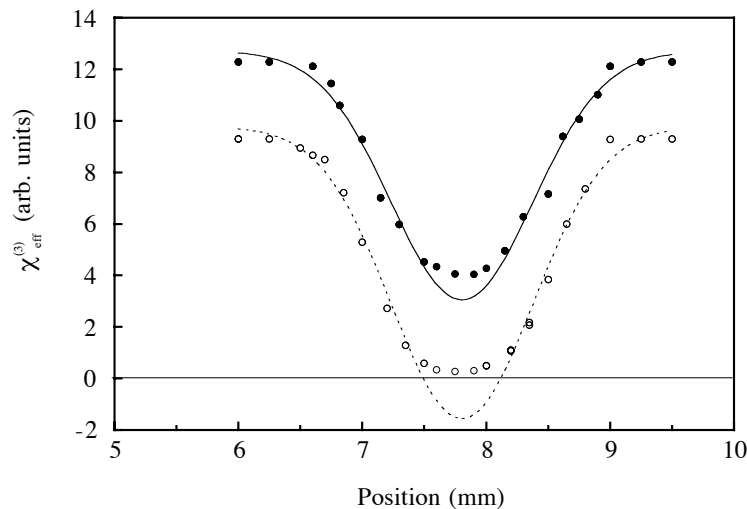


FIG. 1.2 – Susceptibilité Kerr effective fonction de la position, c'est-à-dire du degré de noircissement, pour un verre Schott expérimental contenant des nanocristaux de $\text{CdS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ de rayon moyen 42 \AA . Les cercles pleins et vides correspondent aux données expérimentales pour le retard zéro et pour un retard de 1,4 ns. Les traits sont des ajustements théoriques par une gaussienne de largeur 2,5 mm.

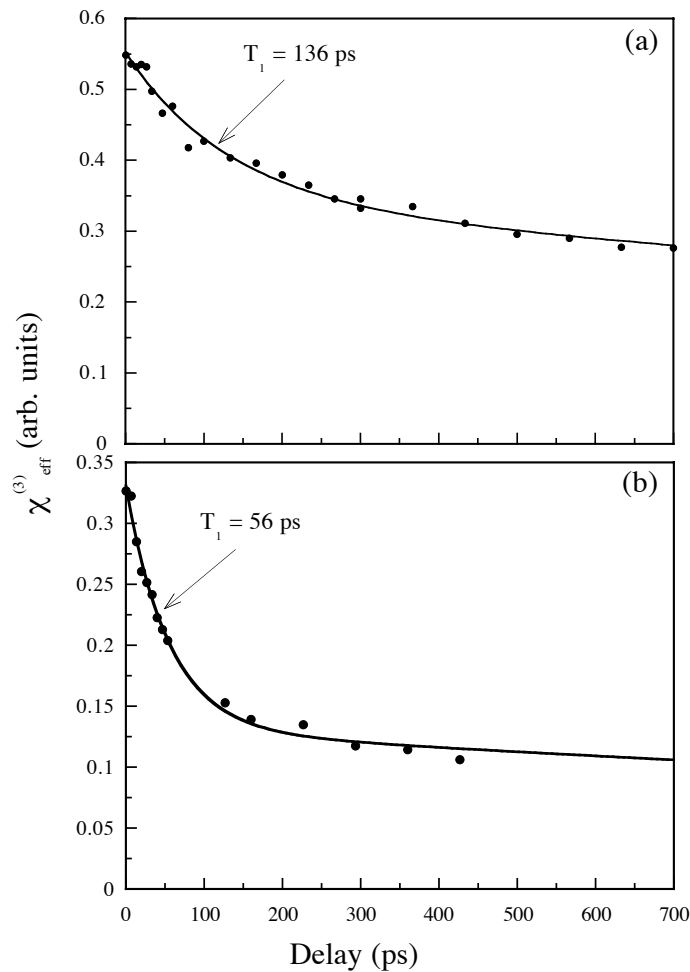


FIG. 1.3 – *Susceptibilité Kerr effective fonction du retard de la pompe arrière (calculé par rapport au retard zéro) pour (a) une zone peu noircie et (b) une zone plus noircie du verre Schott expérimental de la figure 1.2. Les traits pleins sont des ajustements théoriques par l'expression 1.17.*

1.3.2 Mesures résolues en temps

Nous avons ensuite résolu en temps le signal de conjugaison de phase en retardant la pompe arrière, pour ces différents degrés de photonoircissement. La figure 1.3 montrent deux mesures typiques, normalisées par le signal du verre frais au retard zéro. On voit clairement que la réponse non-linéaire comprend deux composantes : une rapide qui décroît exponentiellement avec une constante de temps variant entre environ 1,4 ns et 30 ps selon le degré de noircissement, et une lente dont la constante de temps est supérieure à 10 ns et ne peut être résolue avec notre système expérimental. L'ajustement théorique de ces courbes expérimentales

tales par l'expression 1.17 permet d'obtenir les paramètres S , F et T_1 en fonction du degré de noircissement. Plus le verre est noirci, plus ces paramètres diminuent, ainsi que le rapport S/F . La composante lente S peut même complètement disparaître comme on l'observe sur la position centrale de la figure 1.2 en comparant les courbes aux retards zéro et 1,4 ns.

Les observations suivantes permettent d'attribuer la composante lente aux porteurs piégés et la rapide aux porteurs libres et de considérer deux classes de particules :

- Les valeurs mesurées pour T_1 atteignent 1,4 ns alors qu'elles devraient toujours être très courtes pour des particules avec piège.
- La quantité $Q = [1 / (1 - e^{-\tau_p/T_1})] F/T_1$ est indépendante du degré de noircissement, ce qui est le cas si on considère deux classes de particules. Par contre, pour une seule classe de particule, Q est sensible au photonoircissement via le facteur devant $\chi_{piège}^{(3)}$ dans l'expression de F .

Finalement, la non-linéarité Kerr résonante provient de deux contributions qui se distinguent par leur temps de réponse. La composante lente S est due aux porteurs piégés dans les particules contenant des pièges et correspond à la susceptibilité stationnaire $\chi_{piège}^{(3)}$ donnée par 1.16. Cette composante diminue fortement avec le noircissement et disparaît même complètement. Il semblerait que les pièges soient désactivés et qu'une relaxation non radiative très rapide du niveau $|1\rangle$ vers le niveau $|0\rangle$ empêche toute non-linéarité. La composante rapide F est due aux porteurs libres dans les particules ne contenant pas de pièges et correspond à la susceptibilité stationnaire $\chi_f^{(3)} = \chi_{abs\ sat}^{(3)} + \chi_{abs\ ind}^{(3)}$. Celle-ci diminue avec le noircissement, mais sa durée de vie T_1 diminue proportionnellement, ce qui fait que le rapport $\chi_f^{(3)}/T_1$ (qui n'est autre que la quantité Q définie ci-dessus) ne varie pas avec le noircissement. C'est la contribution dominante pour les verres noircis tandis que la composante lente due aux porteurs piégés domine dans les verres frais.

1.3.3 Mesures résolues en fréquence

Nous avons aussi résolu en fréquence la réponse non-linéaire de nos échantillons au voisinage de la première transition électronique. Pour cela, nous avons mesuré le spectre $\chi_{eff}^{(3)}$ au retard zéro, ainsi que sa valeur normalisée par le coefficient d'absorption : $\chi_{eff}^{(3)}/\alpha_{abs}$. La figure 1.4 montre un résultat typique pour un verre expérimental, les verres commerciaux présentant des résonances moins nettes. Les mesures effectuées à basse température (77 K) donnent des

résonances plus étroites, ce qui est cohérent avec le fait que l'élargissement homogène des transitions diminue avec la température.

Nous n'observons aucune différence entre un verre frais et un verre noirci : les spectres ont la même forme alors que le mécanisme principal de la non-linéarité a changé. La réponse non-linéaire des porteurs libres se caractérise effectivement par un $\chi_{eff}^{(3)}/\alpha_{abs}$ résonant sur la première transition comme le montrent les expressions 1.14 et 1.15. Mais c'est aussi vrai pour les porteurs piégés car les mesures d'électro-absorption [Hache 1989] ont montré que la susceptibilité Kerr statique $\gamma(0,0,\omega)$ est résonante au voisinage de la première transition électronique.

Ces mesures résolues en fréquence ne sont donc pas adéquates pour déterminer l'origine physique des non-linéarités Kerr résonantes et, comme nous l'avons expliqué précédemment, il a été nécessaire de combiner des mesures résolues en temps pour différents degrés de noircissement. Les mesures résolues en fréquences confirment cependant la cohérence des interprétations physiques. Elles permettent notamment de vérifier que le "facteur de mérite" $\mathcal{M} = \chi^{(3)}/\alpha_{abs}T_1$, qui caractérise ces milieux pour des applications en régime résonant, est bien résonant sur la première transition électronique. Il doit donc être mesuré au niveau du premier pic d'absorption.

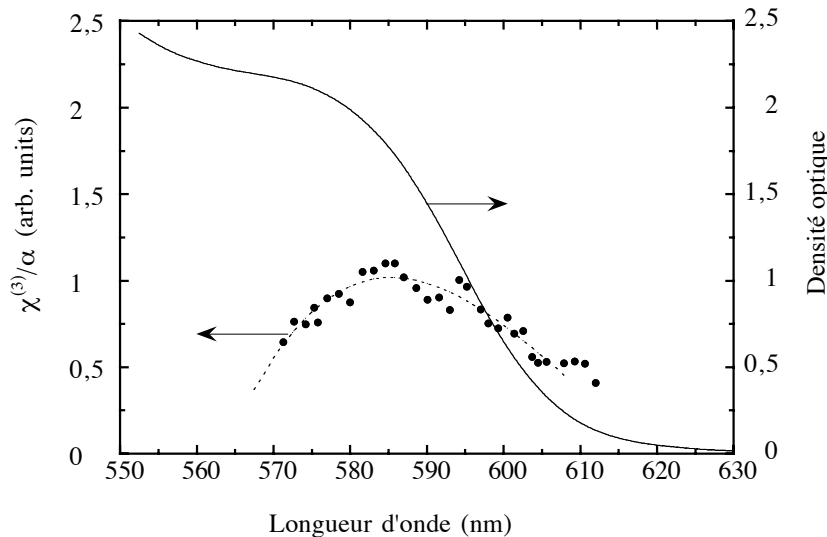


FIG. 1.4 – Spectres d'absorption α_{abs} et de susceptibilité non-linéaire effective normalisée au coefficient d'absorption $\chi_{eff}^{(3)}/\alpha_{abs}$ pour un verre Schott expérimental contenant des nanocristaux de $CdS_{0,4}Se_{0,6}$ de rayon moyen 32 \AA (à température ambiante).

1.3.4 Mesures fonction de la taille

La dépendance de la non-linéarité Kerr avec la taille des nanoparticules est une question cruciale pour les applications. D'autres groupes avaient essayé de mesurer cette dépendance en taille, mais ces études avaient donné des résultats contradictoires car elles étaient prématurées : l'origine physique de la non-linéarité Kerr et le rôle du photonoircissement n'étant pas clairement déterminés, les paramètres mesurés n'étaient pas toujours comparables [Hall 1988; Park 1990; Roussignol 1990; Shinojima 1992; Schanne-Klein 1992].

Nos résultats montrent que le paramètre pertinent est le facteur de mérite $\mathcal{M}_f = \chi_f^{(3)}/\alpha_{abs}T_1$ correspondant à la composante rapide de la non-linéarité. En effet, la composante lente, liée aux porteurs piégés, n'est pas compatible avec les taux de répétition importants nécessaires pour les applications et, de plus, se dégrade fortement au cours du temps à cause du photonoircissement, ce qui n'est évidemment pas admissible. Par contre, la composante rapide, liée aux porteurs libres, n'est pas sensible au photonoircissement : nous avons en effet montré précédemment, à la fois expérimentalement et théoriquement, que la diminution de la durée de vie compense celle de la susceptibilité Kerr.

Nous avons donc mesuré ce facteur de mérite \mathcal{M}_f pour une série de verres Schott expérimentaux de même composition chimique, mais contenant des cristallites de tailles différentes [Schanne-Klein 1995]. Des mesures résolues en temps pour différents degrés de noircissement sont effectuées pour chaque échantillon, en résonance sur le premier pic d'absorption. Après traitement des données, on vérifie que le facteur de mérite est bien indépendant du degré de noircissement, ce qui permet d'augmenter la précision des résultats par moyennage des différentes données expérimentales. Ceux-ci sont indiqués dans la table 1.1. On observe que le facteur de mérite décroît avec la taille, ce qui ne va pas dans le sens souhaité pour les applications.

Ces résultats sont cependant confirmés par les autres études réalisées dans des conditions comparables, notamment celles de saturation de l'absorption effectuées sur des verres de *CdSe* Corning : ces verres contenant peu de pièges, la non-linéarité mesurée était a priori essentiellement due aux porteurs libres [Hall 1988; Park 1990]. Les expériences sur des verres de *CdS_{0.12}Se_{0.88}* synthétisés par NTT sont aussi a priori comparables car elles ont été effectuées après photonoircissement ; cependant, la diminution du facteur de mérite avec la taille est dans ce cas très faible [Shinojima 1992].

Radius (Å)	27	32	44
$\mathcal{M}_f = \chi_f^{(3)}/\alpha_{abs}T_1$ (unité arb.)	1.0	2.8	4.4
$(S + F)/\alpha_{abs}$ (unité arb.)	1.0	2.0	2.2

TAB. 1.1 – *Facteur de mérite et susceptibilité totale effective fonction de la taille des cristallites pour une série d'échantillons Schott RG630 expérimentaux de même composition chimique $CdS_{0,4}Se_{0,6}$. Les mesures sont normalisées entre elles par l'intermédiaire des verres commerciaux RG590 et OG610 dont le rapport $\chi^{(3)}/\alpha_{abs}$ est constant dans la queue exponentielle d'absorption.*

1.4 Origine de l'effet Kerr résonant et facteur de mérite

Les mesures expérimentales et les modélisations rapportées dans les parties précédentes nous ont permis de déterminer précisément l'origine physique de l'effet Kerr résonant dans les verres dopés de semi-conducteur. Celle-ci dépend de l'origine et de l'histoire des échantillons considérés, à cause du rôle important des pièges, dont la quantité peut varier avec le mode de fabrication, et du photonoircissement, qui désactive progressivement ces pièges. Dans les verres frais, l'effet Kerr résonant provient essentiellement des porteurs piégés dans les particules comportant des pièges, tandis que dans les verres noircis la contribution des porteurs libres est dominante.

Nous avons estimé l'ordre de grandeur absolu de ces différentes contributions en utilisant le CS_2 comme référence non-linéaire. En ce qui concerne les porteurs piégés, la susceptibilité non-linéaire effective S est de l'ordre de 10^{-10} esu. Ceci est en accord avec nos estimations numériques basées sur l'équation 1.18, en prenant $|\gamma(0, 0, \omega)| = 10^{-12}$ esu [Hache 1989], $\alpha_{abs} = 100 \text{ cm}^{-1}$ et une fraction volumique de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$, c'est-à-dire un nombre de particules avec pièges du même ordre de grandeur que celui des particules sans pièges. Ceci semble bien confirmer que la non-linéarité implique un champ électro-statique créé par les porteurs piégés.

En ce qui concerne les porteurs libres, nous mesurons aussi une susceptibilité non-linéaire effective F de l'ordre de 10^{-10} esu. Par contre, les estimations numériques basées sur l'équation 1.19 sont de 10^{-8} esu pour le terme de saturation de l'absorption. Cette différence de deux ordres de grandeur ne peut s'expliquer que par un effet de compensation très important entre la saturation de l'absorption et l'absorption induite. On montre même théoriquement que ces deux contributions s'annulent complètement dans la limite où le niveau $|2\rangle$ est constitué de

deux paires électrons-trous sans interactions.

Ces résultats montrent que même les particules sans pièges ne peuvent être considérées comme de simples systèmes à deux niveaux et qu'un troisième niveau est nécessaire pour expliquer la physique de ces matériaux. Finalement, la vision idéalisée que l'on avait au début de leur étude dans les années 80 se révèle en grande partie fausse. On pensait alors que le confinement quantique permettant de concentrer toute la force d'oscillateur sur une transition unique, on pouvait obtenir à la fois les très fortes non-linéarités Kerr d'un système à deux niveaux et la versatilité d'un matériau solide. On voit ici que la physique de ces milieux est plus complexe et les non-linéarités plus faibles que celles espérées.

Nos mesures du facteur de mérite \mathcal{M}_f montrent même que ces non-linéarités diminuent avec la taille des nanocristallites alors que l'on espérait le contraire. Une discussion quantitative de cette dépendance en taille est difficile puisque cela revient à comparer les dépendances en taille des termes de saturation de l'absorption et d'absorption induite, c'est-à-dire des énergies, temps de déphasage et moments dipolaires de transition des deux transitions électroniques correspondantes $0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$ (voir 1.19). S'il est possible d'évaluer la dépendance en taille de la différence d'énergie entre ces transitions [Hu 1990], il est très aléatoire de prédire celle des moments dipolaires de transition car ces derniers dépendent du recouvrement des fonctions d'onde des porteurs qui sont très difficiles à calculer précisément. Mais le résultat de nos mesures ne laisse aucune ambiguïté sur la diminution du facteur de mérite avec la taille et rend inutile toute velléité de diminuer encore la taille des nanocristallites pour optimiser la réponse non-linéaire de ces matériaux.

1.5 Conclusion et perspectives

Les travaux décrits dans ce chapitre ont permis d'évaluer rigoureusement l'ordre de grandeur du facteur de mérite des verres dopés de semi-conducteur pour des applications en optoélectronique. Nous pouvons en conclure que ces milieux ne sont pas les plus appropriés, mais ces résultats ne sont pas pour autant décevants. En effet, nos travaux, ainsi que toutes les études d'optique non-linéaire effectuées dans les années 80 et le début des années 90, ont fortement contribué à une meilleure compréhension de la physique des verres dopés de semi-conducteur et, de ce fait, ont soulevé de nouvelles questions et suggéré de nouvelles applications

pour ces matériaux. Ainsi, si peu de groupes étudient encore les non-linéarités Kerr des verres dopés de semi-conducteur, de nouveaux sujets de recherche ont émergé et le nombre de publications sur les "*quantum dots*" a littéralement explosé. D'autres travaux ont fortement contribué à ce phénomène, notamment la découverte de l'émission visible du Silicium poreux et son attribution à des structures confinées [Canham 1990], ainsi que la maturation des techniques d'épitaxie des hétérostructures de semi-conducteurs III-V qui a permis de passer des multi-puits quantiques aux structures confinées à trois dimensions [Marzin 1994; Ashoori 1996].

La recherche sur les verres dopés de CdSe et les autres semi-conducteurs II-VI a ainsi été dynamisée, les principales améliorations se situant au niveau de la fabrication de cristallites mieux définis. L'apparition de particules coeur/coquille a notamment permis d'améliorer fortement les rendements de luminescence et de quasiment supprimer les problèmes liés aux pièges et au photonoircissement [Kortan 1990; Hines 1996; Peng 1997; Gacoin 1998]. Les modélisations de la structure électronique ont aussi beaucoup progressé avec la mise en évidence d'une structure fine liée à l'interaction d'échange, se manifestant par un dédoublement au niveau des premières transitions électroniques [Chamarro 1995; Nirmal 1995].

Les applications envisagées pour ces matériaux plus performants sont essentiellement de deux types. Ils peuvent d'abord constituer une source de photon unique et être utilisés dans des dispositifs de cryptographie quantique [Michler 2000]. Les "*quantum dots*" de semi-conducteur III-V sont cependant plus étudiés pour ce type d'application car ils sont directement intégrables dans une micro-cavité [Benson 2000]. Par contre, les nanocristaux de CdSe sont très prometteurs en tant que sonde fluorescente pour la microscopie. La microscopie de fluorescence est en effet en plein essor du fait de son importance en biologie mais souffre du "*bleaching*" des marqueurs fluorescents organiques ou des protéines fluorescentes (type GFP) utilisés pour l'instant. Les nanocristaux semi-conducteurs ont l'avantage d'une grande photostabilité même si des problèmes d'extinction momentanée de la fluorescence persistent. De plus, leur luminescence variant spectralement avec leur taille, on peut imager simultanément plusieurs fonctions cellulaires [Bruchez 1998] ou plusieurs gènes sur des puces à ADN [Gerion 2002]. Notons enfin que, tant pour les applications en imagerie fonctionnelle que pour celles en source de photons uniques, des travaux sur d'autres types de nanocristaux sont apparus (oxydes dopés de terres rares, diamants avec un centre coloré [Beveratos 2001]...). Ceci montre l'ampleur de ce nouveau domaine de recherche, 20 ans après les premières caractérisations de ces nanostructures confinées et très loin des enjeux initiaux.

Bibliographie

- [Ashoori 1996] R.C. Ashoori, *Electrons in artificial atoms*, Nature **379**, 413-419 (1996).
- [Bawendi 1990] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, *Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters*, Phys. Rev. Lett. **65**, 1623 (1990)
- [Benson 2000] O. Benson, C. Santori, M. Pelton, Y. Tamamoto *Regulated and entangled photons from a single quantum dot* Phys. Rev. Lett. **84**, 2513-2516 (2000)
- [Beveratos 2001] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.P. Poizat, P. Grangier *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals* Phys. Rev. A **64**, 061802/1-4 (2001)
- [Bret 1964] G. Bret et F. Gires, Appl. Phys. Lett. **4**, 175 (1964).
- [Bruchez 1998] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*, Science **281**, 2013-2016 (1998).
- [Brus 1984] L. E. Brus, *Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state*, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- [Canham 1990] L.T. Canham, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046-1048 (1990).
- [Chamarro 1995] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard and A.I. Ekimov, *Enhancement of exciton exchange interaction by quantum confinement in CdSe nanocrystals*, Jap. J. Appl. Phys. **34**, 12 (1995).
- [Chepic 1990] D.I. Chepic, Al. L. Efros, A.I. Ekimov, M.G. Ivanov, V.A. Kharchenko, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, *Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix*, J. Lumin. **47**, 113 (1990).

- [Efros 1982] Al.L. Efros and A.L. Efros, *Interband absorption of light in a semiconductor sphere*, Sov. Phys. Semicond. **16**, 772-775 (1982).
- [Ekimov 1982] Al.I. Ekimov and A.A. Onushchenko, *Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals*, Sov. Phys. Semicond. **16**, 775-778 (1982).
- [Ekimov 1993] A. I. Ekimov, F. Hache, M.-C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yaveza, A. V. Rodina and A. L. Efros, *Absorption and intensity-dependent photoluminescent measurements on CdSe quantum dots : assignment of the first electronic transitions*, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 100-106 (1993).
- [Flytzanis 1996] C. Flytzanis, D. Ricard and M.-C. Schanne-Klein, *The role of photodarkening and Auger recombination in the dynamics of the optical response for Cd(SSe) nanoparticles*, J. Lumin. **70**, 212-221 (1996).
- [Gacoin 1998] C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, *Epitaxial growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS nanostructures*, Thin Solid Films **336**, 213-217 (1998).
- [Gerion 2002] D. Gerion, W.J. Parak, S.C. Williams, D. Zanchet, C.M. Micheel and A.P. Alivisatos, *Sorting fluorescent nanocrystals with DNA*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 7070-7074 (2002).
- [Ghanassi 1993] M. Ghanassi, M.-C. Schanne-Klein, F. Hache, A. I. Ekimov, D. Ricard and C. Flytzanis, *Time resolved measurements of carrier recombination in experimental semiconductor-doped glasses : confirmation of the role of Auger recombination*, Appl. Phys. Lett. **62**, 78-80 (1993).
- [Ghanassi 1995] M. Ghanassi, L. Piveteau, L. Saviot, M.-C. Schanne-Klein, D. Ricard and C. Flytzanis, *Origin of the resonant Kerr nonlinearity of CdSSe-doped glasses and related topics*, Appl. Phys. B **61**, 17-26 (1995). *Cette publication est reproduite en annexe.*
- [Grabovskis 1989] V.Y. Grabovskis, Y.Y. Dzenis, A.I. Ekimov, I.A. Kudryavtsev, M.N. Tolstoi, and U.T. Rogulis, *Photoionization of semiconducting microcrystals in glass (luminescence studies)*, Sov. Phys. Solid State **31**, 149 (1989).
- [Hache 1988] F. Hache, D. Ricard and C. Girard, *Optical nonlinear response of small metal particles : A self-consistent calculation*, Phys. Rev. B **38**, 7990 (1988).

- [Hache 1989] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis, *Quantum-confined Stark effect in very small semiconductor crystallites*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1504 (1989).
- [Hache 1991] F. Hache, M.C. Klein, D. Ricard and C. Flytzanis, *Photoluminescence study of Schott commercial and experimental CdSSe doped glasses : observation of surface states*, J. Opt. Soc. Am. B **8**, 1802 (1991).
- [Hall 1988] D.W. Hall and N.F. Borelli, *Absorption saturation in commercial and quantum-confined CdSe_xS_{1-x}-doped glasses*, J. Opt. Am. Soc. B **5**, 1650 (1988).
- [Hines 1996] M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals*, J. Phys. Chem. **100**, 468 (1996).
- [Hu 1990] Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch, *Theory of optically excited intrinsic semiconductor quantum dots*, Phys. Rev. B **42**, 1713 (1990).
- [Jain 1983] R.K. Jain and R.C. Lind, *Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses*, J. Opt. Soc. Am. **73**, 647 (1983).
- [Kortan 1990] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L.E. Brus, *Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media*, J. Am. Chem. Soc. **112**, 1327-1332 (1990).
- [Marzin 1994] J.Y. Marzin, J.M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, G. Bastard, *Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs*, Phys. Rev. Lett. **73**, 716-719 (1994).
- [Michler 2000] P. Michler, A. Imamoglu, M.D. Mason, P.J. Carson, G. F. Strouse and S.K. Buratto, *Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature*, Nature **406**, 968-970 (2000).
- [Nirmal 1995] M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, M.G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen, *Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3728-3731 (1995).
- [O'Neil 1991] M. O'Neil, J. Marohn, G. McLendon, *Picosecond measurements of exciton trapping in semiconductor clusters*, Chem. Phys. Lett. **168**, 208 (1991).

- [Park 1990] S.H. Park, R.A. Morgan, Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch and N. Peyghambarian, *Nonlinear optical properties of quantum-confined CdSe microcrystallites*, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 2097 (1990).
- [Peng 1997] X. Peng, M.C. Schlamp, A.V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility*, J. Am. Chem. Soc. **119**, 7019 -7029 (1997).
- [Peyghambarian 1989] N. Peyghambarian, B. Fluegel, D. Hulin, A. Migus, M. Joffre, A. Antonetti, S.W. Koch and L. Lindberg, *Femtosecond optical nonlinearities of CdSe quantum dots*, IEEE J. Quant. Electron. **25**, 2516 (1989)
- [Ricard 1994] D. Ricard, M. Ghanassi and M.C. Schanne-Klein, *Dielectric confinement and the linear and nonlinear optical properties of semiconductor-doped glasses*, Optics Comm. **108**, 311-318 (1994).
- [Roussignol 1987] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik, C. Flytzanis, *New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses*, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 5 (1987).
- [Roussignol 1989] P. Roussignol, *Nonlinéarités optiques de microcristaux de semiconducteur CdSSe en matrice de verre. Dynamique des porteurs photoexcités et confinement quantique*, Thèse d'Etat, Université d'Orsay (1987).
- [Roussignol 1990] P. Roussignol, D. Ricard, and C. Flytzanis, *Quantum confinement mediated enhancement of optical kerr effect in CdS_xSe_{1-x} semiconducteur microcrystallites*, Appl. Phys. B **51**, 437-442 (1990).
- [Schanne-Klein 1992] M.-C. Schanne-Klein, *Non-linéarités optiques des verres dopés par cristallites de semi-conducteur en régime de confinement fort : mécanismes et dynamique*, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique (1992).
- [Schanne-Klein 1992] M.-C. Schanne-Klein, F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, *Optical phase conjugation in Schott CdSSe-doped glasses : origin of the nonlinear response*, J. Opt. Soc. Am. B **9**, 2234-2239 (1992).

- [Schanne-Klein 1995] M.-C. Schanne-Klein, L. Piveteau, M. Ghanassi and D. Ricard, *The size dependence of the resonant Kerr nonlinearity of Cd(S,Se)-doped glasses revisited*, Appl. Phys. Lett. **67**, 579-581 (1995). *Cette publication est reproduite en annexe.*
- [Shinojima 1992] H. Shinojima, J. Yumoto, and N. Uesugi, *Size dependence of optical nonlinearity of CdSSe microcrystallites doped in glass*, Appl. Phys. Lett. **60**, 298-300 (1992).
- [Tomita 1989] M. Tomita, T. Matsumoto, M. Matsuoka, *Nonlinear dynamical relaxation processes in semiconductor-doped glasses at liquid-nitrogen temperature*, J. Opt. Soc. Am. B **6**, 165 (1989).
- [Wang 1990] Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E.F. Hilinski, P.A. Lucas and R. D. Johnson, *Optical transient bleaching of quantum-confined CdS clusters : the effects of surface-trapped electron-hole pairs*, J. Chem. Phys. **92**, 6927 (1990)
- [Yumoto 1987] J. Yumoto, S. Fukushima, K. Kubodera, *Observation of optical bistability in CdS_xSe_{1-x}-doped glasses with 25-psec switching time*, Opt. Lett. **12**, 832 (1987).

Chapitre 2

Optique non-linéaire et chiralité

Certains objets, tant microscopiques que macroscopiques, ne sont pas superposables à leur image dans un miroir. L'exemple le plus caractéristique est la main, dont le nom grec a inspiré le terme de *chiralité* à Lord Kelvin [Kelvin 1904]. Au niveau moléculaire, les deux *énantiomères* d'une molécule chirale ont les mêmes propriétés physiques et chimiques sauf lorsqu'il s'agit d'une interaction avec un autre objet chiral. La lumière polarisée circulairement en est un et l'activité optique des molécules chirales a suscité l'intérêt des physiciens depuis le XIX^e siècle et les travaux de Pasteur sur l'acide tartrique notamment [Pasteur 1853]¹.

Cette activité optique se manifeste au niveau réfractif par une rotation du plan de polarisation d'une onde polarisée linéairement lors de sa propagation dans une solution non racémique, et au niveau absorbant par un *dichroïsme circulaire* (en anglais "circular dichroism" ou **CD**) c'est-à-dire une différence d'absorption d'un énantiomère donné selon le sens de polarisation (circulaire) de la lumière. Les diagnostics associés sont devenus des outils d'analyse performants en stéréochimie. Le *pouvoir rotatoire spécifique* $[\alpha]_{\lambda}^T$, c'est-à-dire la rotation optique normalisée par rapport à la concentration et à la longueur de la cuve, mesurée en général à la raie D du sodium et à 20°, est une caractéristique indispensable de la pureté énantiomérique dans toute publication scientifique. Au plan spectroscopique, les spectromètres de dichroïsme circulaire sont essentiels pour toute analyse de configuration ou de conformation en chimie, mais aussi en biochimie, par exemple pour déterminer la structure secondaire de protéines

¹On trouvera un historique de la découverte de l'activité optique et de son interprétation théorique dans le chapitre 2 du livre [Berova 2000] (écrit par S. Mason) ou dans le chapitre 1 de [Charney 1979].

[Berova 2000; Lightner 2000]. La dispersion de la rotation optique (en anglais "optical rotational dispersion" ou **ORD**) est par contre rarement mesurée car moins spécifique au niveau spectral, mais peut s'obtenir à partir du CD par une transformation de Kramers-König.

L'intérêt pour les molécules chirales provient à la fois de leur très grand nombre et de la prédominance très fréquente d'un seul énantiomère à l'état naturel. C'est le cas par exemple des acides aminés naturels constituant les protéines, tous de configuration L, ou des sucres, dont le ribose présent dans l'ADN, tous de configuration D ². Cette *homochiralité* du vivant a des conséquences fondamentales au niveau des interactions biochimiques avec d'autres substances chirales : les récepteurs de notre organisme étant chiraux, leurs interactions avec les deux énantiomères d'un même composé chiral peuvent être radicalement différentes. Ainsi, deux énantiomères peuvent avoir des odeurs ou des goûts différents (par exemple, les goûts de l'orange et du citron sont donnés par les énantiomères D et L de la même molécule). Mais surtout, deux énantiomères peuvent avoir des actions thérapeutiques différentes, comme ce fut le cas pour la thalidomide, administrée en tant que sédatif à des femmes enceintes dans les années 60 : un des énantiomères de ce médicament était effectivement un sédatif, tandis que l'autre était tératogène. Ce drame fut à l'origine de la prise de conscience de l'importance de la chiralité en biochimie et de la nécessité de maîtriser parfaitement les procédés de dédoublement ou de synthèse asymétrique dans l'industrie pharmaceutique (et agro-alimentaire). Il en a découlé un grand essor de la chimie asymétrique, comme le montre l'attribution du prix Nobel de chimie 2001 à des pionniers de la catalyse asymétrique.

Mais ce nouvel intérêt pour la chiralité ne se limite pas à la synthèse asymétrique et de nombreuses études physiques, notamment sur l'origine de l'homochiralité du vivant, sont apparus depuis une dizaine d'années. Dans ce contexte, la principale propriété physique des molécules chirales étant leur activité optique, il nous a semblé intéressant de développer des études optiques plus poussées en utilisant des techniques non-linéaires. L'optique non-linéaire est en effet un outil puissant qui, par ses nombreux paramètres ajustables expérimentalement, permet d'accéder à de nouveaux paramètres physico-chimiques. Des effets non-linéaires spécifiques aux milieux chiraux avaient d'ailleurs été prévus théoriquement dès les débuts de l'optique non-linéaire [Giordmaine 1965; Akhmanov 1967; Simon 1968], mais peu d'expériences ont été réalisées avant les années 90. Notre point de vue a été de nous concentrer sur l'apport des techniques d'optique non-linéaire à la spectroscopie des molécules chirales plutôt

²sauf l'arabinose qui est L

que sur la mise en évidence de nouveaux effets non-linéaires grâce à l'utilisation de molécules chirales, et nous avons combiné pour cela des expériences non-linéaires d'ordre deux et d'ordre trois, qui donnent accès à des paramètres très différents. Nous verrons plus loin comment ces considérations nous ont amenés à réaliser des expériences de réflexion de second harmonique par un film de molécules chirales et des expériences de dichroïsme circulaire non-linéaire en solution. Un travail théorique a été nécessaire pour interpréter ces expériences et a consisté essentiellement à combiner les modélisations "linéaires" de l'activité optique au formalisme "achiral" de l'optique non-linéaire.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à une description phénoménologique de l'activité optique non-linéaire d'ordre deux et d'ordre trois. La partie 2 décrira la modélisation microscopique des effets chiroptiques d'ordre deux dans une approche classique. Ceci nous permettra d'interpréter les expériences rapportées dans la partie 3 de génération de second harmonique en surface réalisées avec différentes molécules chirales. La partie 4 sera consacrée à la modélisation microscopique du dichroïsme circulaire non-linéaire et à la mise en évidence expérimentale de cet effet. Nous concluons sur l'apport de ce travail et sur ses perspectives.

2.1 Activité optique et effets non-linéaires

Cette partie rappelle la description phénoménologique de l'activité optique pour y introduire les effets non-linéaires. Comme nous nous intéressons à la chiralité moléculaire, nous nous limiterons aux milieux isotropes (liquide ou surface) et n'aborderons pas les effets de gyrotropie dans les cristaux non centrosymétriques qui peuvent être un arrangement non-centrosymétrique de molécules achirales (on se rapportera pour cela à l'ouvrage de Y.P. Svirko et N.I. Zheludev [Svirko 1998]). De même, nous nous limiterons à l'activité optique *naturelle* sans traiter l'effet Faraday ou tout effet impliquant un champ magnétique statique [Unsbo 1997; Rikken 2001; Roth 2002; Vallet 2001].

2.1.1 Rappels sur l'activité optique des molécules chirales

La seule différence entre les deux énantiomères d'une molécule chirale donnée se situe au niveau de l'arrangement spatial tri-dimensionnel des atomes dans cette molécule. L'activité

optique des composés chiraux ne peut donc s'expliquer qu'en introduisant une sensibilité à cet arrangement spatial dans les relations constitutives décrivant l'interaction du milieu chiral avec une onde électromagnétique. L'approximation dipolaire électrique, qui considère un champ électrique \mathbf{E} uniforme sur l'extension de la molécule, n'est pas suffisante même si les dimensions d de la molécule restent petites devant la longueur d'onde λ . Il faut utiliser un formalisme multipolaire pour tenir compte de la propagation de la lumière sur l'extension de la molécule et du fait que le champ électromagnétique n'est pas exactement le même pour tous ses atomes. Cette *non-localité* de l'interaction lumière-matière [Svirko 1998] va se traduire au premier ordre en d/λ par un terme proportionnel au gradient spatial du champ électrique dans l'expression de la polarisation dipolaire électrique \mathbf{P} , mais aussi par l'apparition d'un dipole magnétique \mathbf{M} et d'un quadrupole électrique \mathbf{Q} . Il faut alors considérer une polarisation effective \mathbf{P}_{eff} qui s'écrit en fonction de trois tenseurs de susceptibilité locaux et non-locaux pour la réponse linéaire :

$$\mathbf{P}_{\text{eff}} = \mathbf{P} + \frac{i}{\omega} \nabla \times \mathbf{M} - \nabla \cdot \mathbf{Q} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{P}_{\text{eff}}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)ee} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi_{\text{eff}}^{(1)e\nabla e} \nabla \mathbf{E} + \varepsilon_0 \nabla \cdot \chi_{\text{eff}}^{(1)\nabla ee} \mathbf{E} \quad (2.2)$$

$\chi^{(1)ee}$ est un tenseur de rang 2 et $\chi^{(1)e\nabla e}$ et $\chi^{(1)\nabla ee}$ sont des tenseurs de rang 3, comme indiqué par le nombre de lettres en exposant : les susceptibilités locale et non-locales n'ont par conséquent pas les mêmes propriétés de symétrie. En particulier, dans un liquide, c'est-à-dire un milieu isotrope, tout tenseur de rang 3 s'annule sauf si le milieu est non-centrosymétrique. On retrouve ainsi le fait bien connu que seuls les liquides de molécules chirales présentent une activité optique.

L'expression phénoménologique 2.2 est la plus simple pour introduire les nonlinéarités, mais ne permet pas de discerner l'importance relative des contributions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques. Il faut pour cela détailler l'expression de $\mathbf{P}_{\text{eff}}^{(1)}$:

$$\mathbf{P}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)ee} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)e\nabla e} \nabla \mathbf{E} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{M}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)me} \mathbf{E} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{Q}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)qee} \mathbf{E} \quad (2.5)$$

Le tenseur \mathbf{Q} (de rang 3) est symétrique dans ce formalisme multipolaire. On peut symétriser et antisymétriser le tenseur $\chi^{(1)e\nabla e}$ pour obtenir les tenseurs $\chi^{(1)eqe}$ et $\chi^{(1)em}$. La

partie non-locale de la polarisation effective \mathbf{P}_{eff} peut alors se séparer en contributions dipolaire magnétique (tenseurs symétriques agissant sur le champ magnétique \mathbf{B}) et quadrupolaire électrique (tenseurs anti-symétriques agissant sur $\nabla\mathbf{E}$) :

$$\mathbf{P}_{\text{eff}}^{(1)} = \varepsilon_0\chi^{(1)ee}\mathbf{E} + \varepsilon_0(\chi^{(1)em} + \chi^{(1)me})\mathbf{B} + \varepsilon_0(\chi^{(1)eqe} + \chi^{(1)qee})\nabla\mathbf{E} \quad (2.6)$$

Comme un tenseur isotrope de rang 3 ne peut être symétrique (par rapport aux 2 derniers indices), on en déduit qu'il n'y a pas de contributions quadrupolaires électriques à l'activité optique d'un liquide chiral. Ce fait bien connu est donc uniquement dû au moyennage isotrope dans le liquide alors que le terme quadrupolaire électrique existe a priori au niveau moléculaire.

L'expression de $\mathbf{P}_{\text{eff}}^{(1)}$ permet d'écrire l'équation de propagation d'une onde monochromatique dans un liquide chiral. On retrouve alors que les modes propres de propagation correspondent à des polarisations circulaires et que la différence entre les indices complexes n_{\pm} des polarisations circulaires droite et gauche est responsable de l'activité optique.

2.1.2 Effets non-linéaires non-locaux du second ordre

Formalisme général

L'introduction des contributions non-locales dans la polarisation non-linéaire d'ordre deux est immédiate à partir de l'expression 2.2 :

$$\mathbf{P}_{\text{eff}}^{(2)} = \varepsilon_0\chi^{(2)eee}\mathbf{E}_1\mathbf{E}_2 + \varepsilon_0\chi^{(2)ee\nabla e}\mathbf{E}_1\nabla\mathbf{E}_2 + \varepsilon_0\chi^{(2)e\nabla ee}\nabla\mathbf{E}_1\mathbf{E}_2 + \varepsilon_0\nabla\cdot\chi^{(2)\nabla eee}\mathbf{E}_1\mathbf{E}_2 \quad (2.7)$$

où nous avons omis les dépendances en fréquence par simplification. Le tenseur local de susceptibilité $\chi^{(1)eee}$ est de rang 3 et les tenseurs non-locaux $\chi^{(1)ee\nabla e}$, $\chi^{(1)e\nabla ee}$ et $\chi^{(2)\nabla eee}$ sont de rang 4, ce qui inverse les règles de symétrie par rapport aux termes linéaires dans un milieu isotrope. En particulier, $\chi^{(2)eee}$ n'est non nul que si le milieu est non-centrosymétrique et il ne peut y avoir d'effet non-linéaire du second ordre en milieu isotrope dans l'approximation dipolaire électrique que si le milieu est chiral. Plus précisément, le seul effet non-linéaire d'ordre deux possible dans un liquide chiral est la somme de fréquence non dégénérée, non colinéaire et en polarisations croisées [Giordmaine 1965]. Son observation expérimentale est très délicate en raison de la faiblesse des signaux suite au moyennage orientationnel dans le

liquide, et n'a pu être réalisée que récemment [Belkin 2001]³.

Les tenseurs de susceptibilité non-locaux étant de rang 4, ils sont non nuls même dans des liquides non chiraux et peuvent être théoriquement isolés des termes locaux dans des expériences de génération de second harmonique. Cependant, ces expériences présentent peu d'intérêt en spectroscopie puisque le signal n'est pas spécifique de la chiralité des molécules. De plus, leur interprétation est très délicate car ces termes non-locaux de mélange à 3 ondes interfèrent avec des termes locaux de mélange à 5 ondes, en pratique plus importants [Shkurinov 1993; Balakin 1997].

Ces différentes difficultés peuvent être contournées par des expériences en réflexion car la brisure de symétrie induite par la surface autorise l'existence de nouvelles composantes tensorielles non nulles. La réflexion de second harmonique est ainsi une technique classique d'étude des surfaces [Shen 1989; Heinz 1991], qui présente de plus l'avantage d'être sensible à de très faibles quantités de molécules. Si on considère un film isotrope de molécules chirales, les susceptibilités non-linéaires d'ordre deux locale et non-locale sont toutes non nulles : la double brisure de symétrie, à la fois par la surface et par la chiralité des molécules, induit un mélange de composantes chirales et achirales dans les contributions locales et non-locales. Cependant, nous allons voir qu'il est possible de séparer ces contributions en jouant sur les polarisations des faisceaux fondamental et harmonique, et surtout d'isoler les composantes (locales ou non-locales) spécifiques aux molécules chirales. On peut alors définir et mesurer une activité optique de second ordre. Les premières observations expérimentales ont eu lieu dès 1993-1994 sur du binaphtol dans le groupe J. Hicks [Petralli 1993; Byers 1994] et sur un poly-isocyanide chiral dans le groupe d'A. Persoons [Kauranen 1994; Maki 1996], suivis rapidement d'autres travaux expérimentaux et théoriques [Stolle 1994; Crawford 1994; Hecht 1996; Angeluts 1996].

Réflexion de second harmonique résolue en polarisation

Les polarisation $\mathbf{P}^{(2)}$, aimantation $\mathbf{M}^{(2)}$ et quadrupolarisation $\mathbf{Q}^{(2)}$ non-linéaires d'ordre deux s'écrivent pour la génération de second harmonique (ou "SHG"), en séparant les contri-

³Les premières expériences de ce type sur l'arabinose n'ont jamais pu être reproduites et semblent sujettes à caution [Rentzepis 1966; Fisher 2000; Belkin 2001].

	Composantes achirales $C_{\infty v}$	Composantes chirales C_{∞}
χ^{eee}	333, 311=322, 113=131=223=232	123=132=-213=-231
χ^{eem}	123=-213, 132=-231, 312=-321	333, 311=322, 113=223, 131=232
χ^{mee}	123=132=-312=-231	333, 311=322, 113=131=223=232
χ^{eeq} (*)	1111, 3333, 1122, 1212=1221, 1133 1313=1331, 3311, 3131=3113	1222, 2122, 2212=2221, 1233 1323=1332, 3123=3132
χ^{qee} (*)	1111, 3333, 1122, 1212=1221, 1133 1313=3113, 1331=3131, 3311	1222=2122, 2212, 2221, 1323=3123 1332=3132

TAB. 2.1 – Composantes non nulles des susceptibilités non-linéaires pour la SHG, pour les symétries $C_{\infty v}$ et C_{∞} , dans le repère lié à la surface (\mathbf{z} est la normale à la surface). (*) Echanger 1 et 2 change le signe des composantes chirales, mais pas celui des composantes achirales.

butions dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique :

$$\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)eee} \mathbf{E}\mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)eem} \mathbf{E}\mathbf{B} + \varepsilon_0 \chi^{(2)eeqe} \mathbf{E}\nabla\mathbf{E} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{M}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)mee} \mathbf{E}\mathbf{E} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{Q}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)qeee} \mathbf{E}\mathbf{E} \quad (2.10)$$

Il intervient 5 tenseurs de susceptibilités, dont le nombre de composantes indépendantes non nulles se réduit si l'on considère une surface isotrope. Certaines composantes, dites *chirales*, sont alors non nulles uniquement pour une surface chirale, c'est-à-dire de symétrie $C_{\infty v}$, tandis que les composantes *achirales* correspondent à une symétrie $C_{\infty v}$ (voir table 2.1).⁴

$\mathbf{P}^{(2)}$, $\mathbf{M}^{(2)}$ et $\mathbf{Q}^{(2)}$ rayonnent un champ harmonique réfléchi $\mathbf{E}(2\omega)$ qui s'exprime donc en fonction des composantes tensorielles de ces 5 susceptibilités et du champ électrique fondamental $\mathbf{E}(\omega)$. On se place pour cela dans un repère (\mathbf{k} , \mathbf{s} , \mathbf{p}) lié aux ondes et non à la surface car les paramètres physiques pertinents au niveau expérimental sont les composantes de polarisation \mathbf{s} et \mathbf{p} des champs électriques. On obtient alors les paramètres f , g et h introduit initialement par [Kauranen 1994; Maki 1995] :

$$E_{p,s}(2\omega) = f_{p,s} E_p^2(\omega) + g_{p,s} E_s^2(\omega) + h_{p,s} E_p(\omega) E_s(\omega), \quad (2.11)$$

L'expression détaillée de ces coefficients peut être trouvée dans la référence [Schanne 1998] reproduite en annexe et inclut les coefficients géométriques (coefficients de Fresnel), mais pas les contributions quadrupolaires. Deux points principaux sont à noter :

⁴On suppose ici que la chiralité de la surface est due sans ambiguïté à la chiralité des molécules en film mince composant cette surface. Ce point sera discuté en 2.2.2.

- Tous les paramètres f , g et h comprennent à la fois des contributions locales et non-locales, sauf g_s qui ne comprend pas de terme local.
- Par contre, ils ne comprennent que des composantes chirales, tels f_s , g_s et h_p , ou que des composantes achirales, tels f_p , g_p et h_s . Cette stricte séparation est due au haut degré de symétrie de la surface (C_∞).

Il est ainsi possible d'isoler spécifiquement une composante chirale par un jeu de polarisations adéquat. On s'attend donc à des effets chiroptiques non-linéaires nettement plus importants qu'en optique linéaire où ils apparaissent seulement comme une correction à la propagation des ondes. L'intérêt des techniques non-linéaires est ici flagrant : seul un mélange à 3 ondes permet de jouer sur 3 polarisations et de sonder les 3 directions de l'espace, donc la chiralité, avec une grande efficacité.

Diagnostiques chiroptiques non-linéaires d'ordre deux

Trois expériences différentes sont alors pertinentes pour sonder la chiralité d'une couche moléculaire d'un énantiomère pur. Premièrement, on analyse la polarisation de l'harmonique réfléchi pour un fondamental polarisé p. Comme toute surface isotrope achirale ne peut réfléchir de second harmonique que sur la polarisation p, toute rotation du plan de polarisation par rapport à la direction p est spécifique d'une chiralité moléculaire. En effet, cela revient à mesurer le rapport f_s/f_p où f_s est non nul uniquement pour des molécules chirales. Plus précisément, l'angle de rotation ϕ s'écrit en tenant compte du caractère complexe des paramètres $f_{s,p} = f'_{s,p} + if''_{s,p}$ [Schanne 1998] :

$$tg2\phi = \frac{2(f'_p f'_s + f''_p f''_s)}{|f_p|^2 - |f_s|^2} \quad (2.12)$$

Cette rotation de second harmonique est nommée *ORD-SHG* par analogie avec les expériences d'ORD en optique linéaire. Un deuxième type d'expériences s'intéresse au second harmonique réfléchi par des polarisations circulaires droite et gauche (resp. linéaires à $\pm 45^\circ$) du faisceau fondamental. Toute différence est là aussi caractéristique de la chiralité moléculaire, notamment sur les composantes de polarisation s et p du SHG. La différence circulaire, ou *CD-SHG*, peut être considérée comme l'analogue du dichroïsme circulaire en optique linéaire, même s'il s'agit d'un phénomène cohérent et non d'une différence d'absorption. La différence linéaire, ou *LD-SHG*, est propre à l'optique non-linéaire. Leurs définitions précises et expressions en

fonction des paramètres f , g et h sont les suivantes et s'appliquent à des polarisations s et p du second harmonique :

$$LD = \frac{I_{-45^\circ}(2\omega) - I_{+45^\circ}(2\omega)}{(I_{-45^\circ}(2\omega) + I_{+45^\circ}(2\omega))/2} = \frac{-4[(f' + g')h' + (f'' + g'')h'']}{|f|^2 + |g|^2 + |h|^2 + 2(f'g' + f''g'')} \quad (2.13)$$

$$CD = \frac{I_-(2\omega) - I_+(2\omega)}{(I_-(2\omega) + I_+(2\omega))/2} = \frac{4[(f''' - g''')h' - (f' - g')h'']}{|f|^2 + |g|^2 + |h|^2 - 2(f'g' + f''g'')} \quad (2.14)$$

Les 3 expressions ci-dessus s'expriment toutes comme des rapports de diverses composantes de susceptibilités. Les facteurs liés à la densité surfacique se simplifient et par conséquent l'activité optique non-linéaire d'ordre deux est indépendante du nombre de molécules sur la surface. Ceci a été vérifié expérimentalement par [Byers 1994].

D'autre part, les expressions de la rotation et de la différence linéaire impliquent le produit de coefficients chiraux et achiraux en phase, à l'opposé de la différence circulaire où les coefficients chiraux et achiraux doivent être en quadrature de phase. Ces différentes mesures reviennent en fait à mesurer les phases relatives des différentes composantes de susceptibilité en jouant sur les polarisations des faisceaux fondamental et harmonique. Or les contributions non-locales sont en quadrature de phase avec les contributions locales en première approximation. En effet, leur expression met en jeu un moment de transition dipolaire magnétique ou quadrupolaire électrique qui est déphasé de 90° par rapport au moment de transition dipolaire électrique présent dans l'expression des contributions locales (voir plus loin partie 2.4.1 ou [Wagnière 1993; Hache 1999]). On considère de plus que les déphasages liés aux résonances sont à peu près identiques pour toutes les composantes et ne modifient donc pas significativement cette différence de phase de 90° . Dans la mesure où les coefficients achiraux sont a priori dominés par les contributions dipolaires électriques, on s'attend par conséquent à ce que les expériences d'ORD-SHG et LD-SHG soient essentiellement sensibles aux contributions chirales d'origine locale et celle de CD-SHG à celles d'origine non-locale. La combinaison de ces 3 expériences permet donc de déterminer l'origine physique de l'activité optique non-linéaire.

Cette question de l'origine locale ou non-locale de l'activité optique non-linéaire d'ordre deux faisait l'objet d'un débat dans la communauté scientifique au moment où nous avons commencé à travailler sur ce sujet. Ainsi, le groupe de J. Hicks avait le premier défini et observé une rotation et une différence circulaire en SHG, mais l'avait interprété uniquement en termes dipolaires électriques. Le groupe d'A. Persoons avait quant à lui introduit les contributions dipolaires magnétiques, mais sans tenir compte des contributions quadrupolaires électriques et surtout, sans relier ces paramètres macroscopiques aux caractéristiques microscopiques des

molécules chirales étudiées. C'est pourtant ce dernier point qui est intéressant et a guidé nos études : que peuvent apporter ces nouveaux diagnostics d'activité optique non-linéaire, et la détermination éventuelle de leur origine physique locale ou non-locale, à la spectroscopie des molécules chirales ? La réponse à cette question nécessite de se placer à l'échelle moléculaire et d'étendre les modélisations microscopiques de l'activité optique aux effets non-linéaires d'ordre deux, ce que nous ferons dans la prochaine partie.

2.1.3 Effets non-linéaires non-locaux du troisième ordre

Formalisme général

L'expression 2.2 est facilement étendue aux effets non-linéaires du troisième ordre. Nous nous limitons ici à l'effet Kerr dont les perspectives sont les plus intéressantes en spectroscopie. En particulier, nous considérons des expériences "pompe-sonde" où un faisceau intense à la fréquence ω_1 excite un échantillon liquide de molécules chirales, qui est ensuite sondé par un deuxième faisceau peu intense à la fréquence ω_2 :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{eff}}^{(3)}(\omega_2) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)eeee} \mathbf{E}_s(\omega_2) \mathbf{E}_p^*(\omega_1) \mathbf{E}_p(\omega_1) \\ &+ \varepsilon_0 \chi^{(3)eee\nabla e} \mathbf{E}_s(\omega_2) \mathbf{E}_p^*(\omega_1) \nabla \mathbf{E}_p(\omega_1) + \varepsilon_0 \chi^{(3)ee\nabla ee} \mathbf{E}_s(\omega_2) \nabla \mathbf{E}_p^*(\omega_1) \mathbf{E}_p(\omega_1) \\ &+ \varepsilon_0 \chi^{(3)e\nabla eee} \nabla \mathbf{E}_s(\omega_2) \mathbf{E}_p^*(\omega_1) \mathbf{E}_p(\omega_1) + \varepsilon_0 \nabla \cdot \chi^{(3)\nabla eeee} \mathbf{E}_s(\omega_2) \mathbf{E}_p^*(\omega_1) \mathbf{E}_p(\omega_1) \end{aligned} \quad (2.15)$$

L'indice p correspond à la pompe et l'indice s à la sonde. Les tenseurs locaux et non-locaux sont de rang 4 et 5 respectivement, c'est-à-dire de même parité que dans le cas linéaire dont on retrouve donc les propriétés de symétrie : seuls les liquides de molécules chirales présentent une activité optique non-linéaire d'ordre 3.

Ces contributions non-locales donnent lieu à plusieurs nouveaux effets non-linéaires : la partie réelle induit une rotation optique non-linéaire d'un faisceau polarisé linéairement, tandis que la partie imaginaire induit un dichroïsme circulaire non-linéaire (NLCD). C'est à ces dernières expériences que nous nous sommes intéressés car elles permettent des mesures résolues en temps spécifiques de la chiralité. On réalise pour cela des expériences pompe-sonde en mesurant non seulement l'absorption mais aussi le CD en fonction du retard de la sonde sur la pompe : la pompe ou la sonde est modulée en polarisation de circulaire droit à circulaire gauche et on mesure la transmission de la sonde, d'une part de façon usuelle en moyennant le

signal du détecteur sans tenir compte des variations de polarisation incidente, et d'autre part en extrayant la partie modulée grâce un amplificateur à détection synchrone. Si c'est la pompe qui est modulée en polarisation de circulaire gauche à circulaire droite, on peut observer un CD induit par la pompe. Si c'est la sonde qui est modulée en polarisation, on suit l'évolution du CD de l'état excité. Ceci permet alors d'accéder à la dynamique des changements conformationnels de la molécule puisque le CD est sensible à la position relative des atomes au sein de la molécule.

De telles mesures de CD résolu en temps avait été réalisées avant nos expériences dans le groupe de Kliger [Lewis 1992; Golbeck 1998], avec une résolution limitée à quelques dizaines de picosecondes. De plus, les intensités utilisées correspondaient à un régime non perturbatif ne permettant aucune analyse quantitative des signaux obtenus. De notre côté, nous avons toujours vérifié que nos mesures correspondaient à des non-linéarités d'ordre trois. Nous avons notamment commencé par mesurer le CD en fonction de l'intensité du faisceau laser en nous limitant à un régime linéaire en intensité. Ces expériences de saturation du CD constituent la configuration la plus simple pour mettre en évidence un NLCD et permettent de plus de déterminer les conditions d'intensité optimales pour les expériences pompe-sonde (cette démarche avait déjà été employée pour l'étude des nonlinéarités des verres dopés de CdSSe).

Cependant, le formalisme des susceptibilités non-linéaires utilisé dans 2.15 n'est pas adapté à des études résolues en temps. Il faut utiliser les fonctions réponses pour exprimer la variation d'énergie $\Delta\mathcal{E}_s$ de la sonde en fonction de son retard τ , qui est la quantité directement mesurée expérimentalement :

$$\Delta\mathcal{E}_s \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \mathbf{E}_s^*(t - \tau) \mathbf{E}_s(t - \tau) : \mathbf{A}(t - t') : \mathbf{E}_p^*(t') \mathbf{E}_p(t') \quad (2.16)$$

Nous nous plaçons ici à des retards supérieurs à la durée de l'impulsion pour pouvoir ignorer l'artefact cohérent dans les expériences dégénérées en fréquence car cet effet n'est pas caractéristique de la chiralité des molécules étudiées⁵. La fonction réponse $\mathbf{A}(t)$ correspond à la réponse dipolaire électrique et il faut introduire 4 nouvelles fonctions réponses pour tenir

⁵Nous avons cependant étudié en détail l'artefact cohérent en régime de polarisation circulaire pour en déduire l'apport de ce type de polarisations pour la spectroscopie de molécules non chirales [Mesnil 1999].

compte des effets non-locaux par analogie avec 2.15 :

$$\begin{aligned}
\Delta \mathcal{E}_s^{chir} \propto & \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \mathbf{E}_s^*(t-\tau) \mathbf{E}_s(t-\tau) : \mathbf{A}^{eee\nabla e}(t-t') : \mathbf{E}_p^*(t') \nabla \mathbf{E}_p(t') \\
& + \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \mathbf{E}_s^*(t-\tau) \mathbf{E}_s(t-\tau) : \mathbf{A}^{ee\nabla ee}(t-t') : \nabla \mathbf{E}_p^*(t') \mathbf{E}_p(t') \\
& + \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \mathbf{E}_s^*(t-\tau) \nabla \mathbf{E}_s(t-\tau) : \mathbf{A}^{e\nabla eee}(t-t') : \mathbf{E}_p^*(t') \mathbf{E}_p(t') \\
& + \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \nabla \mathbf{E}_s^*(t-\tau) \mathbf{E}_s(t-\tau) : \mathbf{A}^{\nabla eeee}(t-t') : \mathbf{E}_p^*(t') \mathbf{E}_p(t') \quad (2.17)
\end{aligned}$$

Ces fonctions réponses sont les transformées de Fourier temporelles des susceptibilités non-linéaires introduites dans 2.15 et ont par conséquent le même comportement tensoriel. On peut en particulier utiliser le formalisme plus simple des susceptibilités non-linéaires pour déterminer leurs différentes composantes de polarisations, ce que nous ferons dans la partie 2.4.1.

Approche phénoménologique

En pratique, nous avons utilisé un formalisme encore plus simple car nous avons choisi de mesurer le NLCD au niveau d'une transition moléculaire vers un état excité de durée de vie très longue (supérieure à la nanoseconde). Tant l'absorption que le CD subissent une variation lorsque la pompe est envoyée sur l'échantillon, mais ces variations restent constantes à retard positif à l'échelle de temps de notre expérience. Ce type de mesure ne nous apporte aucun renseignement sur la spectroscopie des molécules chirales étudiées, mais simplifie beaucoup les expériences en les rendant peu sensibles au retard et plus simples à interpréter. Il s'agit donc d'expériences de démonstration de NLCD, préliminaires à une véritable étude de CD résolu en temps.

En l'absence d'évolution temporelle, l'intensité I_s de la sonde évolue dans la direction de propagation z selon :

$$\frac{dI_s}{dz} = -(\alpha_s + \beta I_P e^{-\alpha_p z}) I_s \quad (2.18)$$

où α_s et α_p sont les coefficients d'absorption de la sonde et de la pompe et β correspond à la saturation de l'absorption. On se limite ici à des expériences pompe-sonde dégénérées en fréquence pour simplifier les calculs. On en déduit facilement la transmission T de l'échantillon dans un régime de forte absorption de la pompe ($\alpha_p L \geq 3$, L étant la longueur de l'échantillon liquide). On tient alors compte de l'activité optique de l'échantillon en introduisant une

contribution sensible au sens de polarisation du faisceau modulé (sonde ou pompe) tant pour l'absorption que pour la saturation :

$$\alpha_{s,p} = \alpha_0 \pm \delta\alpha \quad (2.19)$$

$$\beta = \beta_0 \pm \delta\beta \quad (2.20)$$

$\delta\alpha$ correspond au CD ($CD = 2 \delta\alpha L$) et $\delta\beta$ au NLCD. La transmission est alors elle-même modulée : $T = T_0 + \delta T$ où T_0 est le signal moyenné et δT celui donné par la détection synchrone. Leur rapport $\delta T/T_0$ est une mesure du CD en fonction de l'intensité de la pompe.

Etudions d'abord le cas (a) où la sonde est modulée en polarisation tandis que la pompe est polarisée linéairement : $\alpha_s = \alpha_0 \pm \delta\alpha$, $\alpha_p = \alpha_0$ et $\delta\beta_a$ dépend de $\mathbf{A}^{e\nabla eee}$ et $\mathbf{A}^{\nabla eeee}$ puisque seule la sonde est circulaire. On obtient alors :

$$T_0 = e^{-\alpha_0 L} \left[1 - \frac{\beta_0}{\alpha_0} I_P \right] \quad (2.21)$$

$$\delta T_a = -\delta\alpha L e^{-\alpha_0 L} \left[1 - \frac{\beta_0}{\alpha_0} I_P \left(1 - \frac{K_a}{\alpha_0 L} \right) \right] \quad (2.22)$$

où $K_a = \frac{\delta\beta_a}{\beta_0} / \frac{\delta\alpha}{\alpha_0}$ est un paramètre moléculaire, indépendant de la concentration de l'échantillon, qui rend compte de l'activité optique non-linéaire. Les équations 2.21 et 2.22 montrent que le changement relatif de δT_a lié à l'excitation par le faisceau pompe ne suit pas celui de T_0 mais est multiplié par le facteur $(1 - K_a/\alpha_0 L)$ inférieur à 1. Seules des mesures en fonction de l'intensité de la pompe permettent de mesurer ce facteur et de vérifier que la modulation de la transmission est due à un effet non-linéaire $\delta\beta_a$ et non uniquement à la modulation de l'absorption $\delta\alpha$.

Le cas (b) où la pompe est modulée est traitée de façon analogue. Un paramètre K_b est défini à partir de $\delta\beta_b$ qui met en jeu cette fois $\mathbf{A}^{ee\nabla ee}$ et $\mathbf{A}^{eee\nabla e}$. La partie non modulée de la transmission s'exprime comme en 2.21, mais la partie modulée est nulle en l'absence de pompe puisque la sonde est polarisée linéairement :

$$\delta T_b = -\delta\alpha L e^{-\alpha_0 L} \frac{\beta_0}{\alpha_0} I_P \frac{1 - K_b}{\alpha_0 L} \quad (2.23)$$

Là aussi, cette partie modulée du signal a une composante ne dépendant que du CD et seule une étude en intensité permet de montrer que la modulation est bien la signature d'un NLCD. Ceci est encore vrai dans le cas (c) d'expériences à un seul faisceau où on mesure la transmission en fonction de l'intensité laser I . Le CD mesuré par modulation de polarisation

s'exprime en fonction du paramètre K_c , ou de $\delta\beta_c$, qui met alors en jeu les 4 fonctions réponses de l'expression 2.17 :

$$\delta T_c/T_0 = \delta\alpha L \left(1 - \frac{\beta_0}{\alpha_0} I \frac{1 - K_c}{\alpha_0 L} \right) \quad (2.24)$$

Les expressions ci-dessus montrent la nécessité d'une modélisation rigoureuse des expériences pour mettre en évidence un NLCD de façon indubitable et justifient la réalisation d'expériences de démonstration avec une molécule dont l'état excité n'évolue pas avant plusieurs nanosecondes. Nous décrirons ces expériences dans la partie 2.4 après avoir modélisé la réponse non-linéaire chirale au niveau microscopique.

2.2 Modélisation microscopique de l'activité optique

2.2.1 Origine physique de l'activité optique

L'origine physique de l'activité optique peut se déduire de l'équation 2.2 en déterminant l'expression de la susceptibilité non-locale par des calculs de mécanique quantique tenant compte des termes non locaux dans l'hamiltonien d'interaction⁶. Il apparaît alors que le paramètre pertinent est la force de rotation introduite par Rosenfeld : $R = Im(\mu.m)$, où μ et m sont les moments dipolaires de transition électrique et magnétique [Rosenfeld 1928; Wagnière 1993]. Cette force est l'équivalent pour l'activité optique de la force d'oscillateur pour l'absorption, mais elle possède un signe, qui change selon l'énantiomère, et sa somme sur toutes les transitions doit être nulle (et non égale à 1). Ceci rend le calcul des spectres de rotation ou de CD nettement plus complexe que celui des spectres d'absorption (voir [Berova 2000], chap. 3 et références incluses), et on préfère souvent utiliser des modèles simples.

Un premier modèle provient directement de l'expression de la force de rotation : si une transition optique possède à la fois un caractère électrique et magnétique avec des moments non orthogonaux, R est non nulle et il existe une activité optique. C'est le cas des molécules hélicoïdales, qui peuvent être décrites simplement par un électron lié harmoniquement sur une hélice. C'est le *modèle à un électron* ou *modèle de Kauzmann* [Kauzmann 1957].

⁶Les lignes générales de ce calcul seront données dans la partie 2.4.1 avant de dériver par analogie l'expression de l'activité optique non-linéaire d'ordre trois.

Mais, pour des molécules comportant plusieurs chromophores, on doit tenir compte des interactions entre les différents groupes atomiques pour calculer R [Tinoco 1962]. On peut alors obtenir une activité optique due au couplage entre deux transitions purement dipolaires électriques, à la condition que les moments correspondants ne soient pas coplanaires. Cela correspond à un arrangement chiral de chromophores achiraux dans la molécule. C'est le cas par exemple du couplage excitonique qui peut être modélisé simplement par deux oscillateurs harmoniques non-coplanaires en interaction [Rodger 1997; Berova 2000]. C'est le *modèle des oscillateurs couplés* ou *modèle de Kuhn* [Kuhn 1929].

Enfin, si on veut être complet, il faut noter un troisième mécanisme possible d'activité optique, qui est le couplage de moments dipolaires électrique et magnétique situés sur des chromophores différents de la molécule. Ce *couplage électromagnétique* est cependant difficile à modéliser simplement et on se limitera ici aux modèles de Kauzmann et Kuhn.

Ces deux modèles sont linéaires dans la mesure où ils font intervenir des oscillateurs harmoniques. L'introduction de non-linéarités revient donc à l'introduction d'une anharmonicité dans le mouvement des oscillateurs. Il s'agit d'une démarche classique de l'optique non-linéaire, mais il faut tenir compte des termes non-locaux pour mettre en évidence la réponse non-linéaire non-locale d'une molécule chirale. L'étape suivante consiste alors à moyenner les hyperpolarisabilités obtenues au niveau microscopique pour obtenir la susceptibilité non-linéaire du liquide ou de la surface, et analyser cette réponse macroscopique.

Nous avons développé ces calculs pour les non-linéarités d'ordre 2 et 3. Les effets chiroptiques d'ordre 3 obtenus dans un liquide chiral sont identiques pour les deux modèles, comme c'est le cas à l'ordre 1, et ne peuvent donc apporter aucun renseignement sur l'origine microscopique de l'activité optique. Ils permettent cependant de relier des paramètres macroscopiques à des grandeurs moléculaires [Mesnil 2001b; Mesnil 2002]. Les calculs de la réponse d'ordre 2 sont les plus intéressants dans la mesure où les deux modèles ne se comportent pas de la même façon pour la SHG en surface. Ceci est dû à la symétrie particulière de cet effet non-linéaire d'ordre pair, qui autorise des effets chiroptiques tant au niveau local qu'au niveau non-local, comme nous l'avons vu précédemment. Nous allons présenter ces calculs pour ces deux modèles, après en avoir expliqué la démarche commune.

On se reportera à la publication [Hache 2001] reproduite en annexe pour les détails des calculs.

2.2.2 Démarche générale

Les deux modèles considèrent des oscillateurs à la fréquence ω_o en interaction avec une onde monochromatique $\mathbf{E}e^{-i\omega t}$. On tient compte de la dispersion spatiale du champ électrique au premier ordre en développant le champ en fonction de son gradient :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{0}) + \mathbf{r} \cdot \nabla \mathbf{E} \quad (2.25)$$

On introduit les effets non-linéaires d'ordre 2 en supposant que la force de rappel est anharmonique et s'écrit $-m\omega_0^2\mathbf{r} - m\beta\mathbf{r}^2$, où β change de signe avec l'énantiomère. On calcule alors la réponse à 2ω de l'oscillateur pour en déduire les dipôles électrique et magnétique, et le quadrupôle électrique induits⁷ et obtenir l'expression des tenseurs d'hyperpolarisabilité locaux et non-locaux :

$$p_i(2\omega) = \varepsilon_0\beta_{ijk}^{eee} E_j(\omega)E_k(\omega) + 2\varepsilon_0\beta_{ijk}^{eem} E_j(\omega)B_k(\omega) + 2\varepsilon_0\beta_{ijkl}^{eeqe} E_j(\omega)\nabla_k E_l(\omega) \quad (2.26)$$

$$m_i(2\omega) = \varepsilon_0\beta_{ijk}^{mee} E_j(\omega)E_k(\omega) \quad (2.27)$$

$$q_{ij}(2\omega) = \varepsilon_0\beta_{ijkl}^{qeee} E_k(\omega)E_l(\omega) \quad (2.28)$$

Les effets quadrupolaires électriques ne peuvent être négligés a priori et ces modélisations microscopiques visent en particulier à déterminer leur importance par rapport aux effets dipolaires magnétiques.

Ces équations décrivent la réponse d'une molécule individuelle, qu'il faut ensuite moyenner sur la distribution surfacique pour obtenir la réponse d'une monocouche de molécules. Les hyperpolarisabilités se moyennent alors en susceptibilités et on obtient la description macroscopique introduite dans la partie 2.1 (éq. 2.8 à 2.10). On considère ici un film isotrope de molécules chirales de densité N_S , c'est-à-dire la géométrie représentée sur la figure 2.1 avec un angle azimutal φ aléatoire. Le calcul est alors simplifié par le nombre restreint de composantes non nulles des susceptibilités pour cette symétrie C_∞ (voir table 2.1). On suppose de plus que l'angle d'Euler ψ est aléatoire car cela permet de découpler facilement les composantes chirales et achirales lors du moyennage. La chiralité de la surface est alors uniquement due à la chiralité des molécules et non à un arrangement géométrique particulier des molécules sur la surface. Par exemple, la composante chirale dipolaire électrique χ_{123}^{eee} s'écrit seulement en fonction des

⁷On rappelle les définitions de ces moments : $\mathbf{p} = q\mathbf{r}$, $\mathbf{m} = q\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}}$ et $q_{ij} = qr_i r_j$ où q est la charge et \mathbf{r} la position (voir [Barron 1982]).

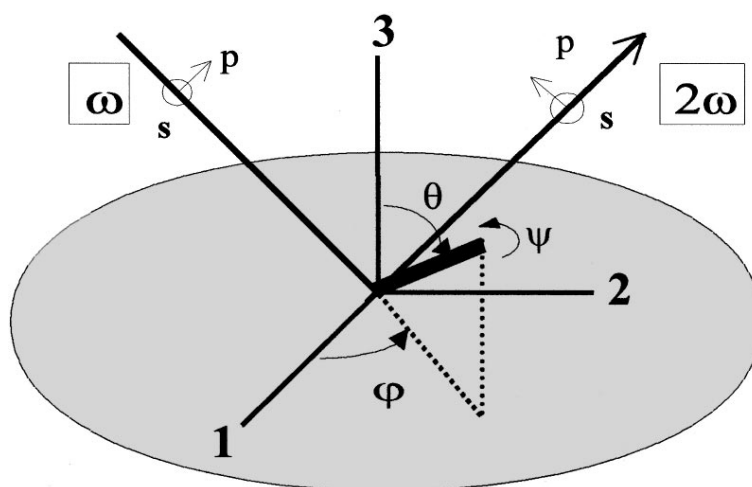


FIG. 2.1 – Géométrie de SHG en surface. La surface est normale à l'axe 3 du repère lié au laboratoire. Les molécules adsorbées sur cette surface (trait épais) sont repérées par les angles d'Euler φ , θ et ψ . L'angle d'incidence est fixé à 45° .

composantes chirales β_{xyz}^{eee} et β_{yxz}^{eee} de l'hyperpolarisabilité correspondante ($\beta_{xyz}^{eee} = -\beta_{yxz}^{eee}$ pour une molécule non symétrique par rapport au plan (xy)) :

$$\chi_{123}^{eee} = N_s \frac{\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle}{4} (\beta_{xyz}^{eee} - \beta_{yxz}^{eee}) \quad (2.29)$$

Ces hypothèses de calculs doivent évidemment être vérifiées au niveau expérimental. L'isotropie de la surface (φ aléatoire) se teste facilement en la faisant tourner autour de sa normale et en vérifiant que le signal reste constant. Il est plus difficile de tester que ψ est aléatoire, mais cette hypothèse n'est pas strictement indispensable. L'essentiel est de découpler les composantes chirales et achirales lors du passage de β à χ , et l'hypothèse d'isotropie est en fait suffisante pour des molécules appartenant au groupe de symétrie C_2 comme dans les modèles développés dans les paragraphes suivants. Finalement, au plan expérimental, l'idéal est de vérifier que les composantes chirales des susceptibilités sont bien opposées pour les deux énantiomères. On est alors certain que l'activité optique mesurée provient uniquement de la chiralité des molécules composant la surface et constitue bien un outil de spectroscopie moléculaire. Le but de ce travail est en effet l'étude de la chiralité moléculaire, et des expériences sur des films chiraux de molécules achirales, telles celles réalisées par le groupe d'A. Persoons, sortent complètement de ce cadre.

2.2.3 Approche de Kauzmann : modèle à un électron

Le modèle de Kauzmann considère 2 électrons oscillant sur deux hélices identiques de même axe, tout en restant diamétralement opposés par rapport à cet axe (voir figure 2.2). Cet artifice permet de sélectionner le mouvement des électrons le long de l'hélice et de simplifier les calculs. Il lève de plus le paradoxe selon lequel un ensemble isotrope de simples hélices ne présente pas d'activité optique dans une approche classique, seul un calcul quantique permettant alors de ne pas moyennner à zéro les effets chiroptiques [Kuhn 1929; Condon 1937].

L'hélice est décrite par son rayon a et son pas $2\pi b$, dont le signe définit celui de l'énantiomère. On pose $L = \sqrt{a^2 + b^2}$. Le mouvement est paramétré par la position angulaire φ des électrons et s'écrit pour chaque électron :

$$D_\omega \varphi = \frac{-e}{mL} E_t, \quad (2.30)$$

où $D_\omega = \omega_0'^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma$ ($\omega_0' = \omega_0 b/L$ et γ est la constante de friction) et E_t est la composante tangentielle à l'hélice du champ électrique. Au premier ordre, 2.30 se simplifie quand on somme les équations des 2 électrons :

$$D_\omega \varphi^{(1)} = \frac{-e}{mL} \left(\frac{b}{L} E_z + \frac{a^2}{L^2} \nabla_x E_y \right) \quad (2.31)$$

Comme les dipôles électrique \mathbf{p} et magnétique \mathbf{m} induits sont simplement proportionnels à φ , on en déduit facilement les polarisabilités locales et non-locales à l'ordre 1. On peut ensuite moyennner sur un liquide isotrope pour retrouver les résultats de Kauzmann [Kauzmann 1957; Mesnil 2001b].

Introduisons maintenant les non-linéarités d'ordre 2 et écrivons l'éq. 2.30 au second ordre :

$$D_{2\omega} \varphi^{(2)} = -\beta \varphi^{(1)2} - \frac{ea^2}{mL^2} \varphi^{(1)} (-\nabla_x E_x + \nabla_y E_y) - \frac{eb^2}{mL^2} \varphi^{(1)} \nabla_z E_z \quad (2.32)$$

où $\varphi^{(2)}$ oscille à 2ω . Ceci permet d'obtenir directement $\mathbf{p}^{(2)}$ et $\mathbf{m}^{(2)}$, ainsi que le quadrupole électrique $\mathbf{q}^{(2)}$ qui comporte à la fois des termes en $\varphi^{(2)}$ et en $\varphi^{(1)2}$. Là encore, grâce à l'artifice des 2 électrons, les équations se simplifient et seules les composantes β_{zzz}^{eee} , β_{zzz}^{eem} et β_{zzz}^{mee} des hyperpolarisabilités correspondantes sont non nulles. Il en est de même pour $\beta_{zzxx}^{eeqe} = -\beta_{zzyy}^{eeqe}$, $\beta_{zzxy}^{eeqe} = \beta_{zzyx}^{eeqe}$ et β_{zzzz}^{eeqe} , mais ces dernières se moyennent à zéro pour une surface isotrope : les effets quadrupolaires électriques ne contribuent pas à l'activité optique d'ordre deux pour le

modèle de Kauzmann. Finalement, les susceptibilités s'écrivent :

$$\chi_{113}^{eee} = \chi_{311}^{eee} = C b^3 \cos\theta \sin^2\theta \quad (\text{achiral} \rightarrow f_p, g_p, h_s) \quad (2.33)$$

$$\chi_{333}^{eee} = C b^3 \cos^3\theta \quad (\text{achiral} \rightarrow f_p) \quad (2.34)$$

$$\chi_{113}^{eem} = \chi_{311}^{eem} = \chi_{113}^{mee} = \chi_{311}^{mee} = -i C \omega a^2 b^2 \cos\theta \sin^2\theta \quad (\text{chiral} \rightarrow f_s, g_s, h_p) \quad (2.35)$$

$$\chi_{333}^{eem} = \chi_{333}^{mee} = -2 i C \omega a^2 b^2 \cos^3\theta \quad (\text{chiral} \rightarrow f_s, h_p) \quad (2.36)$$

où $C = N\beta e^3 / (\epsilon_0 m^2 L^4 D_\omega^2 D_{2\omega})$ et où on a indiqué les contributions aux paramètres f , g et h pertinents au niveau expérimental. On vérifie que les composantes chirales changent de signe avec l'énantiomère. Le point remarquable est que χ^{eee} ne possède que des composantes achirales tandis que χ^{eem} et χ^{mee} n'en ont que des chirales : comme dans la réponse linéaire, l'activité optique est clairement due au moment magnétique induit par le mouvement hélicoïdal des électrons.

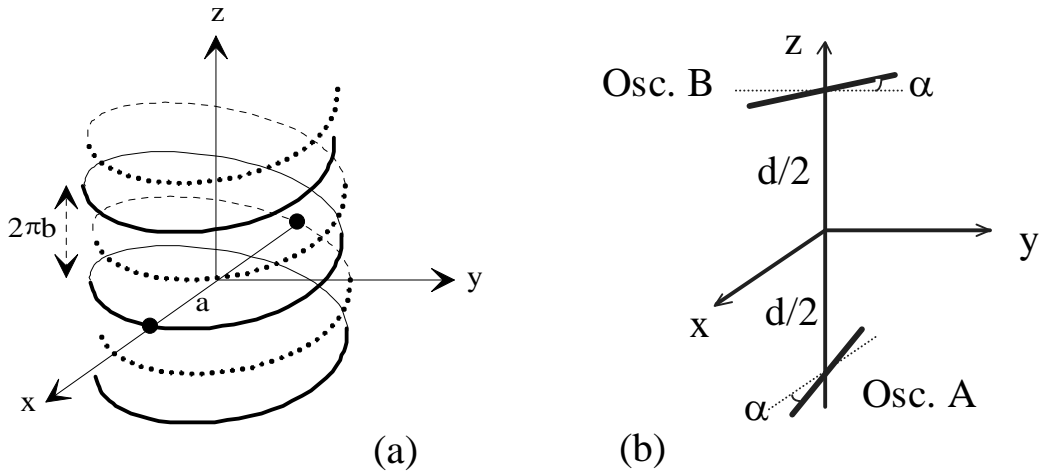


FIG. 2.2 – Géométrie des modèles microscopiques. (a) Modèle de Kauzmann : le premier électron est sur l'hélice en traits pleins et le deuxième sur celle en pointillés. (b) Modèle de Kuhn ou des oscillateurs couplés : les oscillateurs A et B sont respectivement dans les plans (xz) et (yz) .

2.2.4 Approche de Kuhn : modèle des oscillateurs couplés

On considère deux oscillateurs A et B couplés par interaction dipôle-dipôle avec un coefficient de couplage κ . La géométrie est détaillée sur la figure 2.2. On passe d'un énantiomère

à l'autre en changeant à la fois le signe d'un des angles α_1 ou α_2 , dont l'utilité sera discutée plus tard, et celui de κ . Les mouvements électroniques sur A et B sont paramétrés par les élongations a et b de ces oscillateurs. Les coordonnées des électrons s'écrivent alors $(a \cos \alpha, 0, -d/2 - a \sin \alpha)$ et $(0, b \cos \alpha, d/2 + b \sin \alpha)$ (où $\alpha = |\alpha_1| = |\alpha_2|$ pour simplifier) et les équations du mouvement doivent inclure le développement spatial du champ électrique à ces points. On obtient au premier ordre :

$$D_\omega a^{(1)} + \kappa b^{(1)} = \frac{-e}{m} \left[(E_x - \frac{d}{2} \nabla_z E_x) \cos \alpha - (E_z - \frac{d}{2} \nabla_z E_z) \sin \alpha \right] \quad (2.37)$$

$$\kappa a^{(1)} + D_\omega b^{(1)} = \frac{-e}{m} \left[(E_y + \frac{d}{2} \nabla_z E_y) \cos \alpha + (E_z + \frac{d}{2} \nabla_z E_z) \sin \alpha \right] \quad (2.38)$$

La résolution de ce système d'équations permet de retrouver les résultats classiques de ce modèle [Svirko 1998; Mesnil 2001b] qui sont à la base de l'analyse conformationnelle [Berova 2000; Eliel 1994]. La dégénérescence des oscillateurs est levée par le couplage et deux nouvelles transitions optiques apparaissent aux fréquences $\omega_0 \left(1 \pm \frac{\kappa}{2\omega_0^2}\right)$ avec des forces rotationnelles opposées. Elles correspondent aux excitations en phase et en opposition de phase des 2 oscillateurs, c'est-à-dire à une base propre de diagonalisation du système (X, Y) tournée de $\pi/4$ dans le plan (x, y) .

Les non-linéarités d'ordre 2 sont introduites au niveau de chaque oscillateur avec le même paramètre d'anharmonicité β . On obtient alors le système d'équations suivant pour les termes oscillant à 2ω , en incluant correctement les termes de dispersion spatiale du champ :

$$D_{2\omega} a^{(2)} + \kappa b^{(2)} = -\beta a^{(1)2} - \frac{e}{m} a^{(1)} \left[(\cos \alpha \nabla_x E_x - \sin \alpha \nabla_z E_x) \cos \alpha - (\cos \alpha \nabla_x E_z - \sin \alpha \nabla_z E_z) \sin \alpha \right] \quad (2.39)$$

$$\kappa a^{(2)} + D_{2\omega} b^{(2)} = -\beta b^{(1)2} - \frac{e}{m} b^{(1)} \left[(\cos \alpha \nabla_y E_y + \sin \alpha \nabla_z E_y) \cos \alpha + (\cos \alpha \nabla_y E_z + \sin \alpha \nabla_z E_z) \sin \alpha \right] \quad (2.40)$$

Ce système se résout en insérant les solutions du système linéaire, pour donner les élongations d'ordre 2 $a^{(2)}$ et $b^{(2)}$. Ceci permet d'obtenir les moments dipolaires électrique et magnétique à partir de leurs expressions $\mathbf{p}^{(2)} = (-ea^{(2)}\cos\alpha, -eb^{(2)}\cos\alpha, -e(b^{(2)} - a^{(2)})\sin\alpha)$ et $\mathbf{m}^{(2)} = (-i\omega d e b^{(2)}\cos\alpha/2, -i\omega d e a^{(2)}\cos\alpha/2, 0)$, ainsi que le quadrupole électrique $\mathbf{q}^{(2)}$ qui comporte aussi des termes en $a^{(1)2}$ et en $b^{(1)2}$. Les hyperpolarisabilités qu'on peut en extraire d'après les éq. 2.26 à 2.28 ont alors des expressions assez lourdes, et il est nécessaire de faire quelques approximations. On suppose premièrement que la fréquence fondamentale ω est bien inférieure

à la fréquence de l'oscillateur ω_0 . Ceci est vérifié dans la plupart des expériences de SHG en surface, effectuées loin des résonances électroniques, et n'exclut pas une résonance à *deux* photons. On peut alors négliger κ par rapport à $D_\omega \approx \omega_0^2$. Deuxièmement, on néglige tous les termes non proportionnels à β . En effet, on voit dans les équations 2.39 et 2.40 ou dans l'expression de $\mathbf{q}^{(2)}$ qu'on peut obtenir des élongations non-linéaires même sans anharmonicité, dès lors qu'on tient compte des effets quadrupolaires électriques. Mais cette contribution est nettement plus faible que la contribution anharmonique si $D_\omega \ll \beta d$, ce qui est vérifié dans le cas d'un couplage faible où l'élongation des oscillateurs reste petite devant leur distance.

Ces hypothèses permettent de simplifier les expressions des hyperpolarisabilités, dont le nombre de composantes indépendantes non nulles reste cependant important.⁸ Mais, après moyennage sur la surface C_∞ , ce nombre est fortement réduit pour les susceptibilités. Les contributions dipolaires se limitent aux termes suivants, qui impliquent les trois directions de l'espace :

$$\chi_{123}^{eee} = \frac{Ne^3\beta}{4\varepsilon_0 m^2} \cos^2 \alpha \sin \alpha (1 + 3 \cos 2\theta) \frac{\kappa (D_{2\omega} - D_\omega)}{D_\omega^3 D_{2\omega}^2} \quad (\text{chiral} \rightarrow f_s, h_p) \quad (2.41)$$

$$\chi_{132}^{eem} = \chi_{312}^{eem} = \chi_{123}^{mee} = \frac{i\omega Ne^3\beta d}{8\varepsilon_0 m^2 D_\omega^2 D_{2\omega}} \cos^2 \alpha \sin \alpha (1 + 3 \cos 2\theta) \quad (\text{achiral}) \quad (2.42)$$

Ces termes s'annulent pour $\alpha = 0$ car il n'y a plus de couplage entre les trois directions de l'espace au niveau moléculaire. Il existe aussi des termes quadrupolaires non nuls : ils dépendent de $i\omega\beta d/(D_\omega^2 D_{2\omega})$ et sont tous achiraux comme les termes dipolaires magnétiques.

Ceci correspond bien au fait que l'activité optique ne provient pas de moments magnétiques dans le modèle de Kuhn, mais du couplage entre des moments électriques disposés de façon chirale. Le principal résultat est donc à l'inverse de ce qui a été obtenu dans le modèle de Kauzmann : les susceptibilités non-locales ne possèdent que des composantes achirales tandis que χ^{eee} n'en a que des chirales. Ce dernier point, peu conforme aux résultats habituels, est dû au haut degré de symétrie choisi dans notre modèle, qu'il suffit de relâcher un peu pour retrouver des contributions dipolaires électriques achirales. En fait, les contributions non-locales sont dominées par les contributions locales dès lors que ces dernières existent puisque leur rapport est en d/λ . C'est le cas par exemple si les deux oscillateurs ne sont pas orthogonaux au niveau microscopique, ou si le moyennage utilise un angle ψ fixe et non aléatoire au niveau macroscopique. Le calcul des susceptibilités est tout-à-fait possible dans

⁸Un repère lié à l'axe de symétrie C_2 de la molécule aurait permis de réduire fortement ce nombre de composantes mais n'aurait pas permis de mettre en évidence les propriétés liées à la chiralité.

ces géométries plus complexes dès lors que l'on se limite aux termes locaux, mais il ne permet pas d'obtenir des expressions analytiques simples des susceptibilités non-locales.

2.2.5 Comparaison des 2 modèles en SHG

Commençons par souligner le point commun des 2 modèles : les contributions quadrupolaires électriques sont identiquement nulles dans le modèle de Kauzmann et indiscernables des contributions dipolaires magnétiques dans le modèle de Kuhn (elles contribuent aux mêmes paramètres f , g et h et ont le même ordre de grandeur). D'un point de vue expérimental, il est donc justifié de les négliger pour alléger le formalisme comme cela a souvent été fait [Kauranen 1994; Schanne 1998]⁹.

Estimons maintenant l'ordre de grandeur relatif des contributions chirales par rapport aux achirales. Dans le modèle de Kauzmann, leur rapport varie comme $a^2/\lambda b$ et est donc assez faible. On retrouve ici les ordres de grandeur usuels de l'activité optique, ce qui est cohérent avec le fait que les contributions chirales (resp. achirales) sont d'origine dipolaire magnétique (resp. électrique) comme en optique linéaire. La comparaison est moins simple dans le modèle de Kuhn : les contributions chirales sont dipolaires électriques donc a priori assez importantes, mais elles dépendent aussi fortement de la fréquence d'excitation via le facteur $D_{2\omega} - D_{\omega}$.

Finalement, l'apport principal de ces calculs est de mettre en évidence une origine physique différente des termes chiraux d'ordre deux dans les deux modèles : ils sont dipolaires magnétiques pour une chiralité à un électron et dipolaires électriques pour un couplage excitonique. Or, nous avons vu précédemment que les expériences d'ORD-SHG et LD-SHG sont essentiellement sensibles aux contributions chirales d'origine locale et celle de CD-SHG à celles d'origine non-locale. Ces diagnostics chiroptiques non-linéaires d'ordre deux sont donc sensibles au type de chiralité moléculaire, contrairement aux diagnostics usuels d'activité optique. Ceci est évidemment dû à l'intrication des contributions locales et non-locales dans les termes chiraux et achiraux pour ce phénomène non-linéaire d'ordre pair en surface. Les résultats et interprétations très différents de la littérature peuvent donc être expliqués par les différents types de chiralité moléculaire des échantillons étudiés, ce qui résoud notamment la polémique entre les groupes de J. Hicks et A. Persoons [Hache 2001].

⁹Mais on ne peut pas déterminer qualitativement les tenseurs χ^{eee} , χ^{eem} et χ^{mee} en négligeant χ^{eeqe} et χ^{qeee} : les mesures rapportées dans [Kauranen 1997] sont incomplètes.

Afin de valider nos calculs, nous avons réalisé des expériences de SHG en surface avec des molécules présentant des chiralités typiques de chacun des modèles développés ci-dessus. Nous avons en particulier voulu montrer qu'il est possible de choisir une géométrie moléculaire qui permette d'obtenir de très fortes rotations de polarisation de second harmonique. Nous allons maintenant décrire la mise en oeuvre expérimentale de ces diagnostics chiroptiques non-linéaires et discuter nos résultats expérimentaux.

2.3 Expériences de réflexion de second harmonique

2.3.1 Dispositif expérimental

Résolution en polarisation : mesure de phases relatives

Notre dispositif est un dispositif classique de réflexion de second harmonique en surface auquel nous avons rajouté la possibilité d'ajuster la polarisation du faisceau incident et d'analyser le faisceau réfléchi [Schanne 1998]. Nous utilisons des lames demi-onde et quart d'onde ou un compensateur de Babinet-Soleil pour obtenir les polarisations circulaires droite et gauche, et linéaires à $\pm 45^\circ$ nécessaires aux mesures de CD-SHG et LD-SHG.

Nous avons vu précédemment que ces mesures étaient sensibles à la phase des différentes contributions au signal de SHG. Plus généralement, nous avons mesuré la phase relative de tous nos paramètres f , g et h en tournant sur elle-même la lame d'onde et en ajustant la courbe de SHG obtenue en fonction de cet angle azimutal. Le déphasage introduit entre les différentes composantes de polarisation du faisceau fondamental est ainsi relu sur le faisceau réfléchi, ce qui permet d'extraire les déphasages entre les différentes composantes tensorielles des susceptibilités. Cette méthode, introduite par le groupe de Marowski [Rodgers 1994; Geiger 1995], ne mesure que des phases relatives mais est très simple à réaliser et particulièrement adaptée à l'étude de l'activité optique de surfaces de molécules chirales [Maki 1996; Maki 1997].

Nous avons étendu cette technique à l'étude de surfaces cristallines et montré qu'elle permet à la fois d'en déterminer la symétrie et de mesurer les phases relatives des différentes composantes tensorielles de la susceptibilité d'ordre deux. Nos expériences sur un cristal de calcite sont rapportées dans la publication [Andersson 1999].

Nous avons aussi montré qu'on peut mesurer la phase relative de f_s et f_p par les mesures de rotation et donc déterminer complètement le système des 6 paramètres physiques f_s , f_p , g_s , g_p , h_s et h_p [Schanne 2002].

Sensibilité de la détection

Les molécules que nous avons étudiées ont été choisies plus pour leurs caractéristiques stéréochimiques que pour leur efficacité en SHG ou leur résistance à des hauts flux d'excitation. Nos signaux de SHG sont donc du domaine du comptage de photons et leur détection a dû être optimisée soigneusement [Schanne 1998; Schanne 2001].

Un premier dispositif expérimental utilisait un laser Nd-YAG picoseconde à un taux de répétition de 400 Hz. Nous avons alors implémenté un système de comptage de photons avec porte temporelle à l'aide d'un intégrateur "boxcar" et d'un programme informatique adéquat. Ce dispositif avait l'avantage d'être très polyvalent puisqu'il pouvait acquérir aussi des signaux analogiques, tout en possédant typiquement les mêmes performances que les appareils commerciaux de comptage à porte (nettement plus coûteux). Le bruit était ainsi de 1 photon pour 5 s ou 2000 tirs lasers, avec un tube photomultiplicateur Hamamatsu H5783P.

Nous avons utilisé dans un deuxième temps un laser Titane-Saphir femtoseconde à un taux de répétition de 80 MHz, ce type de laser présentant l'avantage d'être facilement accordable de 700 à 1000 nm. On utilise alors un amplificateur à détection synchrone en modulant l'intensité du faisceau incident. La fréquence du modulateur opto-mécanique doit cependant rester assez faible (120Hz) pour que le niveau de signal soit détectable et on compte alors typiquement 1 photon toutes les 30000 impulsions laser, soit une sensibilité de 10^{-16} .

Réalisation et caractérisation des films minces

Nos premiers films minces ont été réalisés à la tournette (ou "spin-coating") par F. Chapat au laboratoire de Physique de la Matière Condensée (CNRS/Ecole polytechnique). Leur épaisseur, mesurée au profilomètre, était typiquement de 20 nm, soit bien plus qu'une monocouche, mais bien moins que la longueur d'onde, ce qui ne remettait pas en cause notre formalisme. Nous avons ensuite réalisé nos échantillons par "trempage" : les substrats de silice fondue sont décapés chimiquement avec un mélange "Piranha" (2/3 acide sulfurique et 1/3 eau oxygénée) qui les rend hydrophiles, séchés à l'azote gazeux puis simplement trem-

pés dans une solution contenant l'énantiomère à étudier. Cette méthode, bien reproductible, donne des films proches de la monocouche comme nous avons pu le mesurer grâce à notre spectrophotomètre très sensible (CARY 500 de Varian).

2.3.2 Résultats

Les premières molécules que nous avons étudiées ont été synthétisées par C. Payraastre du laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique à Toulouse et ont servi de molécule "test" pour monter notre expérience. Nous avons ensuite développé une collaboration étroite avec le groupe de Chantal Andraud du laboratoire de Stéréochimie et Interactions Moléculaires, de l'Ecole normale supérieure de Lyon (STIM, CNRS/ENS Lyon), qui a donné lieu notamment à la thèse de Magali Alexandre [Alexandre 2002]. Des discussions fructueuses nous ont permis de concevoir les molécules adéquates pour tester nos modèles théoriques et nous avons pu les obtenir sous les deux formes énantiomériques. De plus, il a été possible d'exalter les signaux SHG par résonance à 2 photons en adaptant la longueur des systèmes conjugués, donc les spectres d'absorption, à notre système laser.

Les publications [Schanne 1998] sur le sel de pentaméthinium et [Schanne 2002] sur la base de Tröger sont reproduites en annexe.

Sel de pentaméthinium

Les premières expériences ont été réalisées avec un sel de pentaméthinium substitué par une éphédrine pour être optiquement actif [Schanne 1998]. Sa structure chimique ainsi que les résultats des mesures d'activité optique en SHG sont indiqués sur la figure 2.3. La rotation et le LD-SHG sont assez faibles par rapport au CD-SHG, mais non nuls, ce qui constitue un cas intermédiaire par rapport aux prédictions théoriques de nos 2 modèles. Une analyse plus poussée montre en effet que les composantes chirales locales et non-locales ont le même ordre de grandeur et sont typiquement un ordre de grandeur plus faibles que les contributions dipolaires électriques achirales. Ceci est cohérent avec la structure chimique assez complexe de cette molécule "test" qu'on ne peut réduire à aucun des deux modèles étudiés.

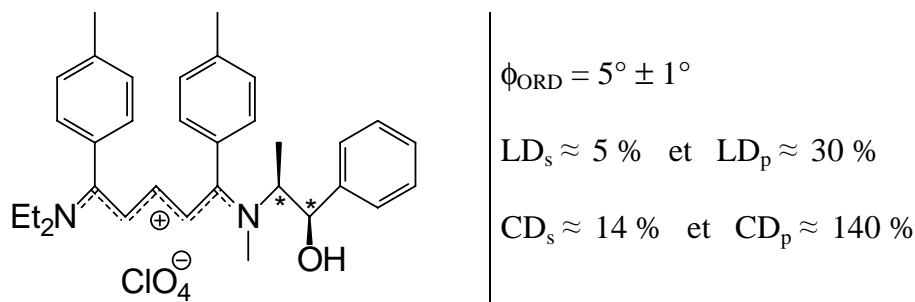


FIG. 2.3 – Structure chimique du (1-diéthylamino([1*S*,2*R*]-*N*-(2-hydroxy-1-méthyl-2-phényl)-*N*-méthyl)-1,5-bis(*para*méthylphényl)pentadiénylium perchlorate) (les étoiles indiquent les carbones asymétriques) et bilan des principaux résultats.

Stilbène chiral

Nous avons ensuite étudié le stilbène chiral de la figure 2.4 pour vérifier les prédictions du modèle de Kauzmann [Schanne 2001]. Il s'agit clairement d'une molécule à un seul chromophore constitué par le système conjugué dont les électrons π délocalisés laisse présager de fortes non-linéarités d'ordre deux. La chiralité provient d'un carbone asymétrique situé en dehors de ce chromophore non-linéaire, qui déforme légèrement le système conjugué et donne une forme hélicoïdale au mouvement des électrons. On s'attend alors à des effets chiroptiques non-linéaires d'origine dipolaire magnétique, c'est-à-dire à observer un fort CD-SHG, mais pas de LD-SHG ni de rotation.

C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement. La rotation et le LD-SHG sur les deux polarisations sont nuls, tandis que le CD-SHG est très important, comme on le voit sur la figure 2.4 : $\text{CD}_p = 44\%$ et $\text{CD}_s = 30\%$ pour $\lambda_{\text{laser}} = 790\text{nm}$. Les ajustements théoriques (en traits pleins sur la figure 2.4) sont excellents alors qu'ils ne considèrent que des paramètres chiraux en quadrature de phase par rapport aux paramètres achiraux. Ces paramètres, rassemblés dans la table 2.2, montrent que les termes chiraux sont là encore typiquement un ordre de grandeur plus petits que les termes achiraux. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où cela revient à comparer des contributions dipolaires électriques à des contributions dipolaires magnétiques.

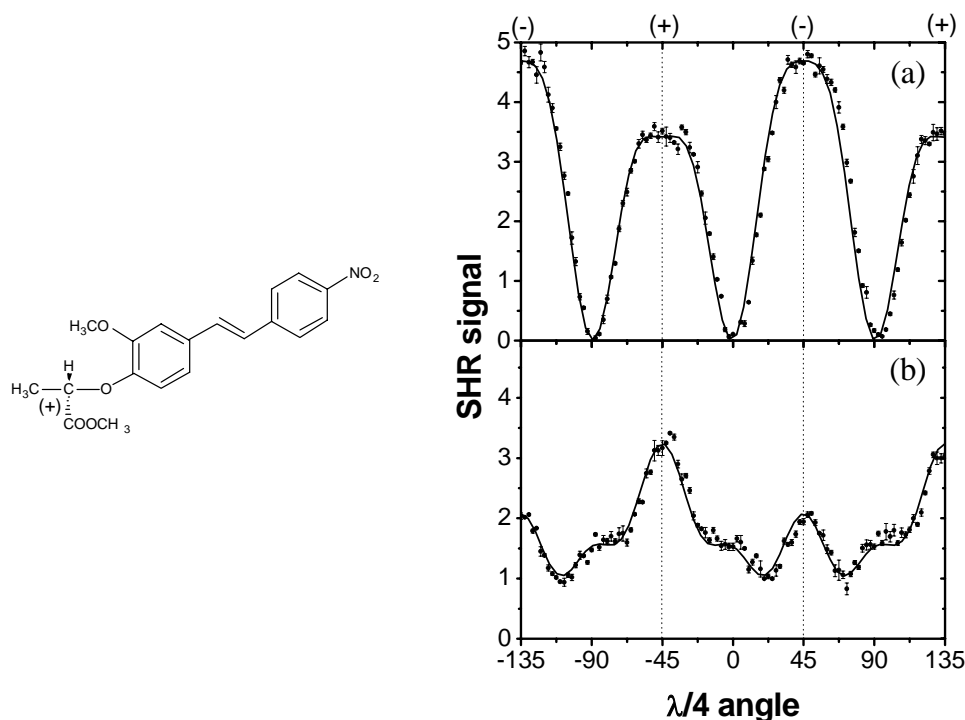


FIG. 2.4 – Structure chimique et signal SHG du stilbène chiral, tracé en unités arbitraires mais comparables pour les polarisations *s* (en haut) et *p* (en bas) en fonction de l'angle azimutal de la lame quart d'onde par rapport à la direction de polarisation *p*. On a indiqué les positions des polarisations circulaires gauche et droite qui permettent de mesurer le CD-SHG et on remarque la bonne reproductibilité des mesures pour des angles équivalents (période de 180°).

Base de Tröger

Finalement, nous avons voulu vérifier les prédictions du modèle de Kuhn et mesurer la rotation optique la plus grande possible. Nous avons pour cela étudié la base de Tröger substituée par une acridine de la figure 2.5 [Schanne 2002]. Cette molécule comprend deux chromophores non-linéaires accolés par un pont diazocine et correspond bien au modèle des oscillateurs couplés. Nos collègues chimistes ont de plus résolu les deux énantiomères et toutes nos mesures ont été effectués sur chacun d'entre eux. Nous avons ainsi toujours pu vérifier

Composantes achirales	$f'_p = -0.31 \pm 0.01$	$g'_p = 0.50 \pm 0.01$	$h'_s = 1.00$
Composantes chirales	$f''_s = -0.03 \pm 0.01$	$g''_s = 0.05 \pm 0.01$	$h''_p = 0.09 \pm 0.01$

TAB. 2.2 – Paramètres normalisés à $h_s = 1$ obtenus par les ajustements théoriques des courbes de CD de la figure 2.4.

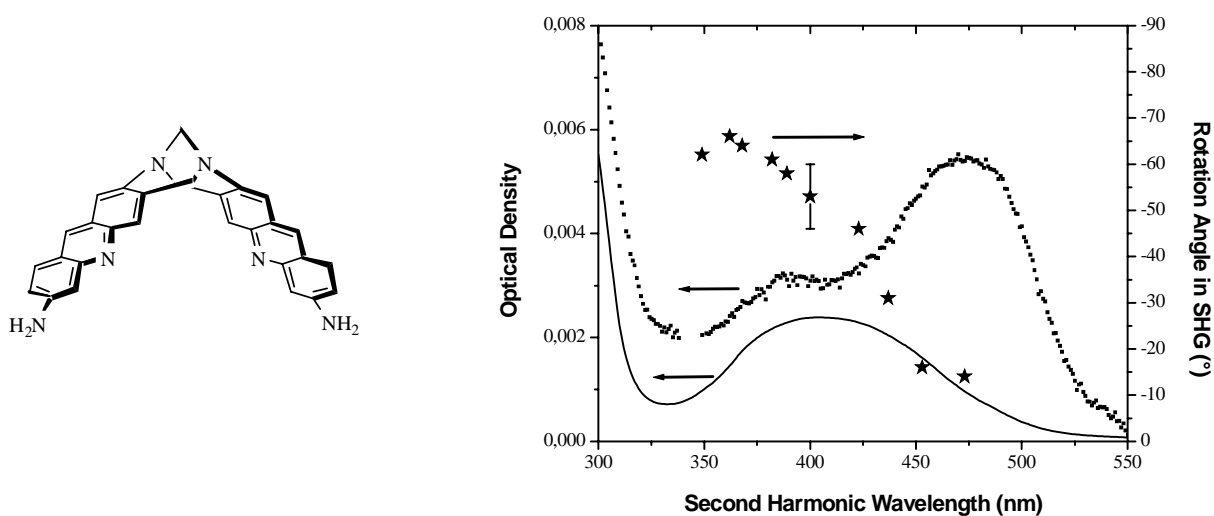


FIG. 2.5 – Formule développée et spectres d'absorption et d'ORD-SHG de l'énantiomère (-)-7S,17S de la base de Tröger étudiée. Les carrés pleins correspondent à la densité optique du film (par rapport au substrat nu), le trait continu à celle d'une solution 7.10^{-4} dans l'éthanol (cuve de 1 mm, échelle divisée par 300) et les étoiles aux angles de rotation du signal SHG.

que les effets chiroptiques étaient nuls pour un mélange racémique et opposés pour les deux énantiomères, que ce soit la rotation, le LD-SHG ou le CD-SHG comme on peut le voir sur la figure 2.6. Comme nous l'avons expliqué précédemment en 2.2.2, c'est la seule façon incontestable de relier la chiralité macroscopique de la surface à celle des molécules qui la composent. Ces expériences ont donc été réalisées de manière particulièrement rigoureuse et seul le groupe de J. Hicks avaient pu disposer avant nous des 2 énantiomères de la molécule étudiée (le binaphthol dans leur cas) [Byers 1994]. Notons enfin que nous avons aussi vérifié la cohérence des expériences de LD-SHG et de CD-SHG dans la détermination des paramètres f , g et h comme nous l'avons toujours fait dans les expériences précédentes.

Cette base de Tröger présente une activité optique très importante en SHG. Celle-ci a été mesurée sur une gamme spectrale couvrant toute la bande d'absorption du chromophore car nous disposons alors de notre propre système laser (Titane-Saphir Tsunami de Spectra-Physics). Nous obtenons pour l'énantiomère (+) à 800 nm : $CD_p = -110 \pm 15 \%$ et $CD_s = -105 \pm 15 \%$ (voir figure 2.6), et $LD_p = -115 \pm 15 \%$ et $LD_s = +50 \pm 40 \%$. Les rotations sont indiquées sur la figure 2.5 et vont de 14° en bord de bande à 66° à résonance¹⁰. Ceci constitue les plus fortes rotations jamais mesurées en SHG à notre connaissance. Tous ces résultats

¹⁰Il s'agit évidemment ici de résonances à deux photons.

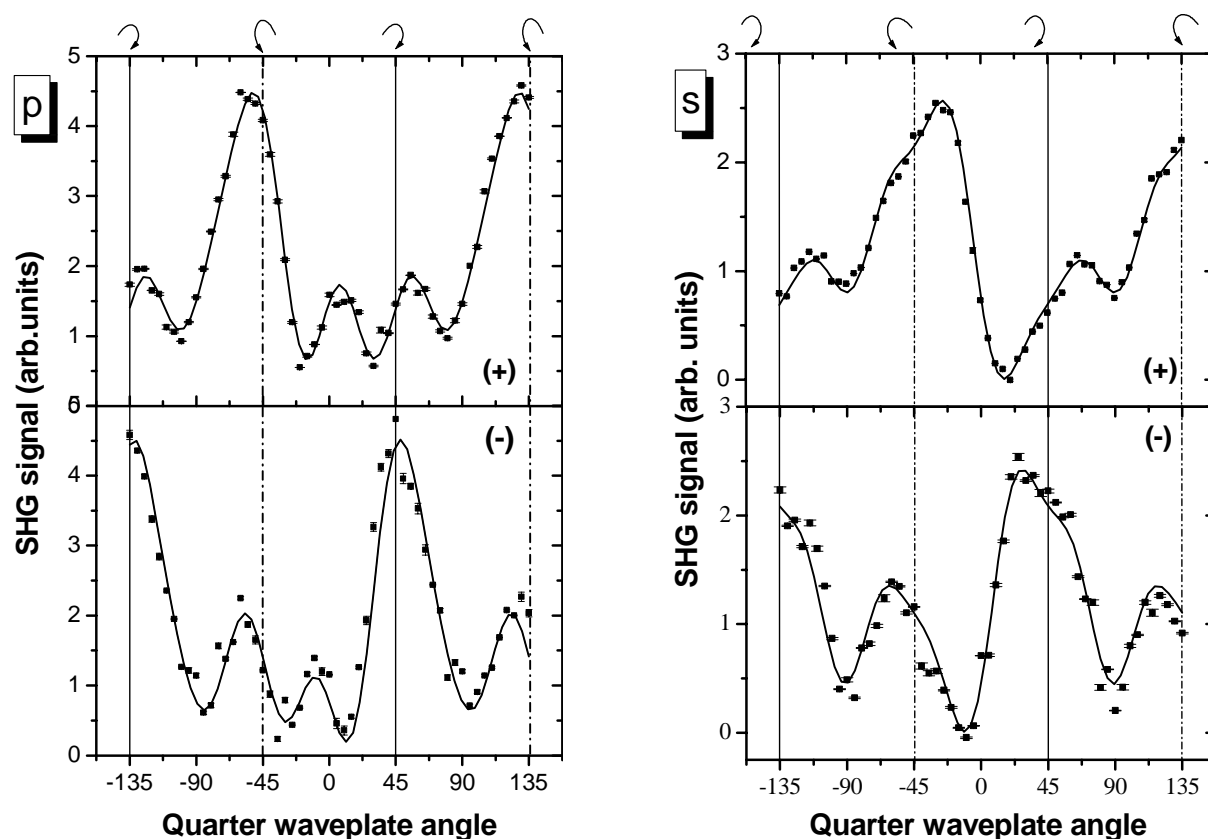


FIG. 2.6 – Composantes de polarisation p (à gauche) et s (à droite) du signal SHG en fonction de l'angle azimutal de la lame quart d'onde, obtenu pour les énantiomères (+) en haut et (-) en bas de la base de Tröger. On a indiqué par des flèches les polarisations circulaires droite ($+45^\circ$ et -135°) et gauche (-45° et $+135^\circ$). Les traits pleins correspondent à des ajustements théoriques avec les paramètres f , g et h . La longueur d'onde du laser est 800 nm.

vérifient parfaitement le modèle de Kuhn qui prévoit à la fois un CD-SHG, un LD-SHG et une rotation de SHG importants.

On observe de plus que les angles de rotation mesurés correspondent toujours à une extinction totale du signal. Ceci signifie que les composantes chirales et achirales sont en phase et par conséquent de même origine physique. Les composantes achirales sont donc essentiellement dipolaires électriques et non dipolaires magnétiques ou quadrupolaires électriques comme dans nos modélisations ; nous devons par conséquent réexaminer certaines hypothèses géométriques utilisées pour simplifier les calculs (comme nous l'avons déjà mentionné en 2.2.4). Il est effectivement raisonnable de supposer que la base de Tröger repose sur le substrat de silice hydrophile par les 2 fonctions amines terminales, ce qui impose une relation entre les angles

d'Euler θ et ψ , et non un angle ψ aléatoire. Les valeurs exactes de ces angles sont difficiles à estimer dans la mesure où l'inclinaison de la molécule sur le substrat n'est pas connue, mais ils influent peu sur les résultats de nos calculs et nous avons choisi $\theta = 30^\circ$ et $\psi = -60^\circ$. Il est alors possible de calculer toutes les contributions locales, qui comprennent comme attendu des composantes achirales non nulles, et d'estimer l'angle de rotation de second harmonique autour de la bande d'absorption. Pour cela, nous avons estimé le paramètre de couplage κ à $\kappa/\epsilon_0^2 \approx 0.35$ à partir de considérations géométriques. Nous obtenons alors un bon accord avec les résultats expérimentaux tant pour l'amplitude de la rotation que pour sa dépendance en fréquence [Hache 2002]. Ceci montre que nos modélisations vont au-delà des simples interprétations qualitatives et permettent des estimations quantitatives de l'activité optique de second harmonique.

2.3.3 Discussion et perspectives

Les résultats expérimentaux obtenus sur le stilbène chiral et la base de Tröger sont en excellent accord avec nos calculs théoriques à partir des modèles de Kauzmann et de Kuhn, ce qui en montre l'intérêt. Les résultats les plus originaux ont été obtenus pour la base de Tröger puisque nous avons réussi à concevoir une molécule présentant une très forte activité optique de second ordre, et notamment de très fortes rotations. Il est intéressant de comparer quantitativement ce diagnostic non-linéaire d'ordre deux au diagnostic usuel d'activité optique. Il suffit de multiplier la rotation spécifique $[\alpha]_{546}^{25^\circ} = -3030 \pm 100^\circ$ par la concentration équivalente du film et de la comparer à la rotation de 14° obtenue en bord de résonance. On obtient une rotation de second harmonique environ 6 ordres de grandeur plus importante que la rotation conventionnelle d'optique linéaire, ce qui montre l'extrême sensibilité de cette technique non-linéaire d'ordre deux. Ceci est dû à la conjonction de deux effets :

- la génération de second harmonique est un phénomène non-linéaire *d'ordre pair* qui autorise des termes chiraux dans l'approximation *dipolaire électrique* pour certains types de chiralité moléculaire. Ceux-ci sont donc nettement plus importants que les contributions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques seules présentes en optique linéaire ¹¹.

¹¹Il en est de même pour la somme de fréquence dans un liquide chiral : celle-ci n'a pu être observée que sur le binaphtol, molécule présentant un couplage excitonique et donc une contribution chirale dipolaire électrique [Belkin 2001; Belkin 2002]. Au contraire, aucun signal n'a été détecté par le même groupe sur

- la géométrie de réflexion sur une *surface* permet d'isoler spécifiquement les composantes chirales et les détecter ainsi de manière efficace. De plus, le moyennage orientationnel sur une surface a pour effet d'ajouter les différentes composantes chirales de l'hyperpolarisabilité moléculaire (voir équation 2.29) tandis qu'un moyennage orientationnel en phase liquide a pour effet de les soustraire selon [Belkin 2001].

Cet optimisme doit cependant être nuancé. Le lien entre chiralité moléculaire et activité optique de second harmonique est plus délicat qu'en optique linéaire. Il dépend d'une part du type de chiralité moléculaire, comme nous l'avons déjà expliqué, et seul le CD-SHG est un diagnostic correct d'activité optique, tandis que l'absence de rotation peut juste signifier qu'il s'agit d'une chiralité à un électron. D'autre part, l'activité optique de second harmonique dépend de l'orientation des molécules sur la surface et peut même changer de signe avec le sens des molécules sur la surface. Le principal intérêt de ces expériences reste donc leur sensibilité au type de chiralité moléculaire. Ces calculs et mesures du second ordre constituent même l'unique diagnostic optique de la structure moléculaire puisque les deux modèles ne se différencient pas en optique linéaire : seule l'activité optique non-linéaire d'ordre deux en surface est sensible à la structure microscopique de la chiralité grâce au mélange des contributions locales et non-locales dans les composantes chirales et achirales.

Ce type de diagnostic pourrait par conséquent être appliqué à la détermination de la conformation de systèmes chiraux en surface. On peut envisager notamment d'étudier la structure de protéines membranaires en complétant les informations obtenues sur des cristaux tridimensionnels par des mesures d'activité optique de SHG *in situ*. Ces techniques pourraient aussi être appliquées à des biocapteurs et présenteraient l'avantage de ne pas nécessiter de marquage fluorescent. Cependant, toutes ces applications sont encore très hypothétiques et ne constituent pas un axe majeur de mes projets de recherche.

Par contre, ces études vont être appliquées à l'optimisation de marqueurs membranaires pour la microscopie de second harmonique. En effet, si la génération de second harmonique semble une technique particulièrement adaptée à l'imagerie de ces "surfaces cellulaires", les marqueurs utilisés peuvent être internalisés par la cellule et colorer la membrane de façon centro-symétrique sur ses deux couches lipidiques. La solution préconisée par le groupe de Lewis [Campagnola 1999] pour pallier la forte diminution du signal SHG est d'utiliser des

l'arabinose, molécule à centre asymétrique dont la contribution chirale en SFG est dipolaire magnétique selon nos modélisations.

marqueurs non-linéaires chiraux. Nos études montrent qu'il faut de plus choisir une chiralité de type couplage excitonique dont l'activité optique SHG est d'origine dipolaire électrique. En effet, les règles de symétrie à appliquer sont celles d'un milieu tridimensionnel et seuls les *termes chiraux locaux* vont posséder la bonne symétrie tensorielle et ne pas s'annuler. Il en est de même pour les *termes achiraux non-locaux*, mais ceux-ci sont bien plus faibles que les premiers. Par contre, les termes chiraux non-locaux s'annulent et greffer un centre asymétrique sur un chromophore non-linéaire achiral est une démarche peu efficace. Ceci montre que la base de Tröger que nous avons étudiée est un bon candidat pour colorer les membranes en microscopie de second harmonique. Sa faible solubilité dans l'eau et la présence des acridines semblent de plus présager d'une bonne qualité de marquage. Cependant, son efficacité en SHG peut encore être optimisée (sans altérer les autres propriétés), ce qui est en cours de réalisation en collaboration avec nos collègues chimistes.

2.4 Dichroïsme circulaire non-linéaire en solution

2.4.1 Modélisation quantique des effets chiroptiques du 3^o ordre

Démarche générale

Nous avons vu précédemment (voir 2.1.3) que les effets non-locaux du troisième ordre correspondent à des tenseurs de rang impair comme en optique linéaire et nous ne attendons donc pas à ce que le NLCD soit sensible au type de chiralité moléculaire, à l'opposé des expériences de SHG. En revanche, il est nécessaire de modéliser le comportement en fréquence et en polarisation de la réponse moléculaire, de manière à obtenir les expressions des différents paramètres K (voir éq. 2.22 à 2.24) et notamment à prévoir leur dispersion autour de la bande de CD étudiée. Il s'agit donc de généraliser aux effets multipolaires dans des systèmes chiraux le calcul des susceptibilités non-linéaires d'ordre trois, qui est bien connu pour des systèmes simples tel que le système à deux niveaux (qui est achiral).

La première étape consiste à choisir un système modèle chiral à la fois le plus simple possible et le plus proche du système moléculaire que nous avons étudié, le ruthénium-tris(bipyridyl), dont l'activité optique dans le visible provient d'un couplage excitonique. Nous

voulons en effet reproduire les spectres d'absorption et de CD tout autant que ceux de NLCD. Or, nous avons vu précédemment que le modèle des oscillateurs couplés peut se ramener à un système de deux oscillateurs indépendants à des fréquences $\omega_0 \pm \delta$. Ces oscillateurs sont orientés selon les axes X et Y , tournés de $\pi/4$ par rapport au repère initial, et sont distants de d selon Z (voir fig. 2.2). Nous supposons de plus que chacun de ces oscillateurs se comporte comme un système à deux niveaux, en accord avec nos expériences où nous avons observé une saturation de l'absorption mais pas d'absorption induite. Notre modèle consiste donc en deux systèmes à deux niveaux indépendants (+) et (-) de même force d'oscillateur $f \propto |\mu_{01}^+|^2 = |\mu_{01}^-|^2 = |\mu|^2$ et de forces rotationnelles opposées $Im(\mu_{01}^+ \cdot m_{01}^+) = -Im(\mu_{01}^- \cdot m_{01}^-) = R_{01}$, où μ_{01} (resp. m_{01}) est le moment dipolaire électrique (resp. magnétique) de transition de l'état fondamental $|0\rangle$ vers l'état excité $|1\rangle$.

La deuxième étape consiste à calculer la réponse non-linéaire d'ordre trois de ce système modèle en incluant les effets non-locaux. Deux approches sont alors possibles. Si on se rappelle l'origine de l'activité optique dans le modèle des oscillateurs couplés, on peut rester dans une approximation dipolaire électrique, tout en tenant compte des effets de propagation du champ électrique selon Z . Cette approche est développée de manière détaillée dans la publication [Mesnil 2002] qui est reproduite en annexe. Nous allons ici considérer un cas un peu plus général et introduire des termes multipolaires dans le Hamiltonien d'interaction de la molécule chirale avec le champ électromagnétique : $H = -\hat{\mu} \cdot \mathcal{E} - \hat{m} \cdot \mathcal{B} - \hat{Q} : \nabla \mathcal{E}$. Ce calcul est développé pour un mélange à quatre ondes dans la publication [Hache 1999] reproduite en annexe, mais nous allons nous limiter ici à une configuration à un seul faisceau, c'est-à-dire à la saturation de l'absorption. Nous allons montrer que ce problème se résout par la théorie des perturbations dépendant du temps en additionnant les résultats obtenus pour les deux systèmes à deux niveaux indépendants.

La troisième étape consiste alors à moyenner les résultats obtenus au niveau microscopique sur toutes les orientations possibles de la molécule dans le liquide. Ce moyennage orientationnel a pour effet de découpler les paramètres moléculaires μ_{01} et m_{01} des paramètres macroscopiques E et B . Le calcul est simplifié par l'utilisation de formules démontrées par Wagnière [Wagnière 1993] et résumées dans l'appendice A de [Hache 1999]. Celles-ci permettent en particulier de montrer que les contributions quadrupolaires électriques s'annulent dans le cas linéaire (voir appendice B de [Hache 1999]). Nous avons montré que c'est encore vrai dans le cas non-linéaire pour notre système modèle (voir [Mesnil 2002]); nous n'introduirons donc

pas ces contributions dans le calcul microscopique par souci de simplification.

Enfin, la dernière étape consiste à considérer l'impact de polarisations circulaires pour calculer le CD et le NLCD et les comparer à l'absorption et à sa saturation.

Cas particulier du NLCD de deux systèmes à deux niveaux

Introduisons d'abord les effets dipolaires magnétiques dans la réponse linéaire d'un système à deux niveaux. Ils apparaissent tant au niveau du calcul du moment électrique induit où il faut tenir compte du terme $-\hat{m} \cdot \mathbf{B}$ dans l'expression du Hamiltonien d'interaction, que dans le calcul du transfert d'énergie $\Delta = \text{Im}(\mu \cdot \mathbf{E}^* + m \cdot \mathbf{B}^*)$ où le second terme doit être rajouté pour tenir compte du moment magnétique induit par le champ électrique. On obtient alors le terme local usuel et deux termes non-locaux pour chacun des 2 systèmes (+) et (-) :

$$\Delta_{\pm}^{(1)} = \frac{N}{3\hbar} \text{Im} \left(\frac{\mu_{01}^{\pm} \cdot \mu_{10}^{\pm}}{\omega_0 \pm \delta - \omega - i\Gamma} \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E} + \frac{\mu_{01}^{\pm} \cdot m_{10}^{\pm}}{\omega_0 \pm \delta - \omega - i\Gamma} \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{B} + \frac{m_{01}^{\pm} \cdot \mu_{10}^{\pm}}{\omega_0 \pm \delta - \omega - i\Gamma} \mathbf{B}^* \cdot \mathbf{E} \right) \quad (2.43)$$

N est la densité de molécules et Γ le taux de relaxation des cohérences. Cette expression se simplifie si on choisit des fonctions d'onde réelles puisque les moments dipolaires électriques sont alors réels et les moments magnétiques purement imaginaires. Si le champ électromagnétique est polarisé linéairement, les termes $\mathbf{B}^* \cdot \mathbf{E}$ et $\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{B}$ s'annulent et l'absorption de l'onde ne fait intervenir que le terme local : les contributions des deux systèmes à deux niveaux s'ajoutent avec des forces d'oscillateurs égales. Si on utilise des polarisations circulaires, le terme local est toujours le même, mais les termes non-locaux sont alors égaux et s'additionnent, avec des signes opposés pour des polarisations circulaires droite ou gauche. Ils sont donc responsables du CD et celui-ci s'exprime comme attendu en fonction des forces rotationnelles $R_{01}^{\pm} = \text{Im}(\mu_{01}^{\pm} \cdot m_{10}^{\pm})$. Celles-ci sont opposées pour les deux systèmes à deux niveaux ($R_{01}^+ = -R_{01}^- = R_{01}$) et leurs contributions se soustraient dans l'expression finale. Finalement, l'absorption et le CD s'écrivent, en utilisant les notations introduites dans la première partie :

$$\alpha_0 \propto \frac{N\mu_{01}^2}{3\hbar} \left(\frac{\Gamma}{(\omega_0 + \delta - \omega)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\omega_0 - \delta - \omega)^2 + \Gamma^2} \right) \quad (2.44)$$

$$\delta\alpha \propto \frac{4N R_{01}}{3\hbar} \left(\frac{\Gamma}{(\omega_0 + \delta - \omega)^2 + \Gamma^2} - \frac{\Gamma}{(\omega_0 - \delta - \omega)^2 + \Gamma^2} \right) \quad (2.45)$$

Le CD s'obtient comme la différence de deux pics d'absorption très proches et on retrouve bien le CD "bisignate" caractéristique du couplage excitonique [Rodger 1997].

Considérons maintenant la réponse non-linéaire d'ordre trois. Le terme dipolaire électrique se calcule facilement par la théorie des perturbations dépendant du temps :

$$\Delta_{\pm}^{(3)\text{loc}} = \frac{-N T_1}{5\hbar^3} \text{Im} \left(\frac{\mu_{01}^{\pm} \cdot \mu_{10}^{\pm} \mu_{01}^{\pm} \cdot \mu_{10}^{\pm}}{|\omega_0 \pm \delta - \omega - i\Gamma|^2 (\omega_0 \pm \delta - \omega - i\Gamma)} \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E} \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E} \right) \quad (2.46)$$

Les effets chiroptiques se traduisent par 4 termes non-locaux correspondant au remplacement de l'un des 4 produits $\mu \cdot \mathbf{E}$ par un produit $m \cdot \mathbf{B}$. Ils sont par conséquent proportionnels à $R_{01}^{\pm} |\mu_{01}^{\pm}|^2$ et on obtient le même résultat qu'à l'ordre 1 : les contributions des deux systèmes à deux niveaux s'ajoutent pour l'absorption non-linéaire β_0 et se soustraient pour le NLCD $\delta\beta$:

$$\beta_0 \propto -\frac{N T_1 \mu_{01}^4}{5\hbar^3} \left(\frac{\Gamma^2}{[(\omega_0 + \delta - \omega)^2 + \Gamma^2]^2} + \frac{\Gamma^2}{[(\omega_0 - \delta - \omega)^2 + \Gamma^2]^2} \right) \quad (2.47)$$

$$\delta\beta \propto -\frac{8N T_1 \mu_{01}^2 R_{01}}{5\hbar^3} \left(\frac{\Gamma^2}{[(\omega_0 + \delta - \omega)^2 + \Gamma^2]^2} - \frac{\Gamma^2}{[(\omega_0 - \delta - \omega)^2 + \Gamma^2]^2} \right) \quad (2.48)$$

On voit dans ces expressions que les rapports $\delta\beta/\beta_0$ et $\delta\alpha/\alpha_0$ sont du même ordre de grandeur et que leur rapport K_c peut s'exprimer sous la forme :

$$K_c = \frac{\delta\beta}{\beta_0} / \frac{\delta\alpha}{\alpha_0} = \frac{4}{1 + \left(\frac{2\delta(\omega_0 - \omega)\Gamma^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \delta^2 + \Gamma^2} \right)^2} \quad (2.49)$$

La valeur de K_c à la résonance est 4. Un premier facteur 2 provient de la différence entre les termes de dispersion à l'ordre 1 et à l'ordre 3 et est donc spécifique du système modèle considéré. Le deuxième facteur 2 est quant à lui très général car il est lié au nombre différent de termes non-locaux à considérer dans les cas linéaire et non-linéaire : à l'ordre 1, deux termes non-locaux interviennent (cf eq. 2.43 ou 2.2) tandis que quatre interviennent à l'ordre 3 (cf eq. 2.46 ou 2.15).

Discussion

Le calcul précédent a été volontairement limité au cas simple d'une expérience à un seul faisceau, mais peut facilement se généraliser à des expériences pompe-sonde (voir [Mesnil 2002]), ce qui permet d'estimer les paramètres K_a et K_b introduits dans la partie 2.1.3. On peut aussi considérer des combinaisons de polarisations plus complexes et même utiliser un système modèle un peu différent, par exemple un système à trois niveaux dont les deux niveaux excités

sont presque dégénérés et de forces rotationnelles opposées [Hache 1999]. Dans tous les cas, on obtient cependant le même ordre de grandeur pour le NLCD : le rapport du NLCD à la réponse Kerr est typiquement le même que celui du CD à l'absorption linéaire. On peut donc étendre les propriétés linéaires connues d'une molécule aux effets non-linéaires pour prévoir l'ordre de grandeur du NLCD et choisir d'étudier des transitions présentant à la fois une saturation et un CD importants.

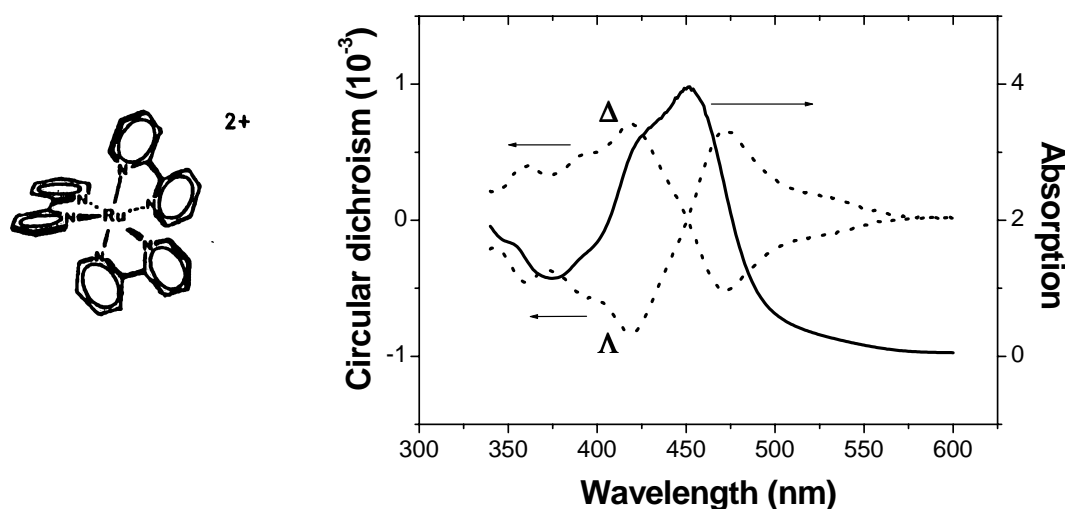


FIG. 2.7 – Spectres d'absorption et de CD du complexe $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ en solution dans l'éthanol ($c = 1,5 \cdot 10^{-3} M$). Le CD est exprimé en pourcentage de l'absorption et l'absorption correspond à la densité optique d'une cuve de 2 mm. L'insert représente l'énantiomère Δ .

2.4.2 Résultats expérimentaux

Choix de la molécule

Nous avons étudié l'ion tris-(2,2'-bipyridyl)-ruthénium(II) représenté sur la figure 2.7. La bande d'absorption principale dans le visible, autour de 450 nm, est le résultat d'un transfert de charge métal-ligand (MLCT), dans lequel un électron d'une orbitale d du ruthénium est transféré sur une orbitale π^* d'un des ligands bipyridyle. Le choix de ce sel de ruthénium comme système modèle pour le NLCD repose sur les avantages suivants :

- Il présente à la fois une forte saturation de l'absorption et un fort CD autour de 450 nm (10^{-3} de l'absorption, voir figure 2.7), ce qui laisse présager un NLCD important.

- La courbe de CD possède la forme "bisignate" caractéristique d'un couplage excitonique et peut se modéliser simplement par le couplage de deux oscillateurs à 423 nm et 465 nm. De plus, ces transitions sont bien isolées et il n'y a pas d'absorption induite.
- La durée de vie de l'état excité est de l'ordre de 600 ns, c'est-à-dire infinie par rapport à la durée de nos impulsions (environ 100 fs) et aux retards étudiés, ce qui permet de simplifier l'interprétation des données (voir partie 2.1.3).
- Enfin, la synthèse et le dédoublement de cette molécule sont relativement simples à mettre en oeuvre [Alexandre 2002], ainsi que l'adaptation du système laser existant aux longueurs d'onde autour de 450 nm [Mesnil 2002].

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est un dispositif classique d'excitation-sondage sur lequel a été rajouté la possibilité de moduler en polarisation les faisceaux pompe ou sonde. La mise en oeuvre expérimentale de ces mesures est très délicate et a constitué l'essentiel du travail de thèse d'H. Mesnil [Mesnil 2001b]. Les principales difficultés sont les suivantes :

- Pour éviter les effets thermiques dans la solution liquide, on utilise une cuve à circulation et des faisceaux à un taux de répétition assez bas : 1 kHz (générés à partir d'un laser Titane-Saphir amplifié). La modulation de polarisation est alors assez lente (80 Hz), ce qui nuit à l'efficacité de la mesure du CD par l'amplificateur à détection synchrone.
- L'alignement de la cellule de Pockels longitudinale utilisée pour moduler les polarisations doit être extrêmement précis pour éviter toute dissymétrie entre les polarisations circulaires droite et gauche. En effet, cette dissymétrie correspond à une modulation par une composante de polarisation linéaire qui engendre un dichroïsme linéaire dans la solution, typiquement du même ordre de grandeur que le NLCD. La méthode la plus rigoureuse pour éliminer cet artefact consiste à vérifier systématiquement qu'une solution racémique donne un signal nul et que les signaux de NLCD mesurés sur les deux énantiomères sont opposés. Cela suppose de disposer de la molécule sous ses deux formes énantiopures et souligne l'importance d'une collaboration avec des stéréochimistes¹².
- Le signal de NLCD reste très faible si l'on se limite à des intensités d'excitation de

¹²L'étude de molécules biologiques, qui n'existent que sous une forme énantiomérique, ne peut donc s'effectuer que dans un deuxième temps, une fois tous les artefacts maîtrisés et avec une optimisation rationnelle de l'alignement de la cellule de Pockels [Dartigalongue].

l'ordre du μJ pour restreindre la réponse non-linéaire à l'ordre 3 et pouvoir interpréter correctement les données. Cela nous a conduit notamment à utiliser des densités optiques importantes (typiquement 2,2) pour obtenir une forte saturation.

Résultats : expériences à un faisceau

Nous avons tout d'abord mesuré le CD du $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ en fonction de l'intensité laser I et observé une saturation de ce CD. La droite obtenue $CD(I)$ permet d'extraire le CD usuel à intensité nulle et le paramètre K_c à partir de la pente en utilisant l'expression 2.24. Ces résultats sont tracés sur la figure 2.8 en fonction de la longueur d'onde du laser. Cela permet de vérifier tout d'abord que le CD que nous mesurons est en bon accord avec les spectres obtenus sur un spectromètre de CD usuel. Mais surtout, la figure 2.8 montre que nous observons effectivement un paramètre K_c non nul, c'est-à-dire un NLCD. Nous avons comparé sa dispersion à l'expression 2.49 donnée par notre modélisation et obtenu un bon accord qualitatif, comme le montre l'ajustement théorique en trait plein. Ceci montre que notre modèle décrit correctement les processus physiques impliqués dans le CD et le NLCD. Cependant, il reste un désaccord quantitatif sur la valeur de K_c qui est plus grande expérimentalement d'un facteur 1,5. Cela provient certainement du fait que le transfert de charge métal-ligand étudié implique en réalité plus de deux transitions et qu'un modèle plus approprié devrait donc faire intervenir plus de deux systèmes à deux niveaux.

Résultats : expériences pompe-sonde

Nous avons ensuite réalisé des expériences pompe-sonde, tout d'abord dans une configuration dégénérée à 470 nm, c'est à dire au maximum de la courbe de CD du côté basse énergie du spectre d'absorption pour bien isoler la transition MLCT. La figure 2.9 représente la transmission moyennée et le signal de CD résolu en temps quand la sonde est modulée en polarisation de circulaire droit à circulaire gauche. La variation de transmission au retard zéro, due à la saturation de l'absorption, est la même pour les 2 énantiomères et le mélange racémique et correspond à un changement relatif de 12 %. Nous avons vérifié que ce rapport varie linéairement avec l'intensité de la pompe en dessous de $I_{sat} \approx 4\mu V$, afin de rester dans un régime perturbatif. Nous n'observons aucune décroissance aux retards étudiés, comme attendu pour cette transition. Les courbes de CD sont opposées pour les deux énantiomères et

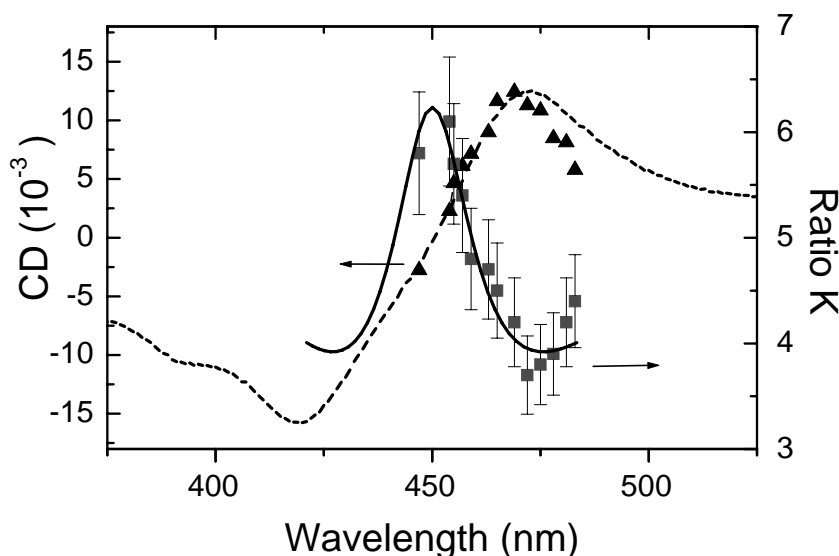


FIG. 2.8 – Détermination expérimentale du CD (Δ) et de K_c (\square) par les mesures de NLCD pour le $\Lambda - [Ru(bipy)_3]^{2+}$ (solution $1,5 \cdot 10^{-3} M$, cuve de 2 mm). Le trait pointillé correspond à la mesure de CD par un spectromètre et le trait plein au fit de K_c par l'équation 2.49 ($\times 1,5$) pour $\delta/\Gamma = 1,2$.

nulle pour le racémique, ce qui permet de vérifier l'absence d'artefacts expérimentaux. On retrouve le CD usuel aux retards négatifs et on observe une saturation de ce CD induite par le faisceau pompe aux retards positifs.

Nous avons obtenu le même type de résultats en modulant la polarisation de la pompe. Aucun signal de CD n'est observé aux retards négatifs puisque la sonde est polarisée linéairement, mais un CD induit par la pompe apparaît aux retards positifs, avec des signes opposés pour les deux énantiomères. La figure 2.10 représente cette variation en fonction de l'intensité de la pompe à un retard positif fixe. Nous avons aussi tracé la transmission (normalisée à la transmission en l'absence de pompe) qui est linéaire en intensité comme attendu en régime perturbatif (voir éq. 2.21). Le CD induit par la pompe est lui aussi linéaire en intensité, avec des pentes opposées pour les deux énantiomères. Il est nul pour une intensité de pompe nulle ainsi que pour le mélange racémique. Ceci est en parfait accord avec l'expression théorique donnée par l'éq. 2.23 et permet d'extraire le rapport K_b introduit dans la partie 2.1.3. Nous obtenons une valeur non nulle de $2,6 \pm 0,2$, ce qui montre qu'il s'agit bien d'un NLCD et non d'un effet lié simplement à la modulation de l'absorption. Nous avons effectué la même démarche pour les expériences où la sonde est modulée et extrait un paramètre $K_a = 2,7 \pm 0,3$, en bon accord avec la valeur de K_b .

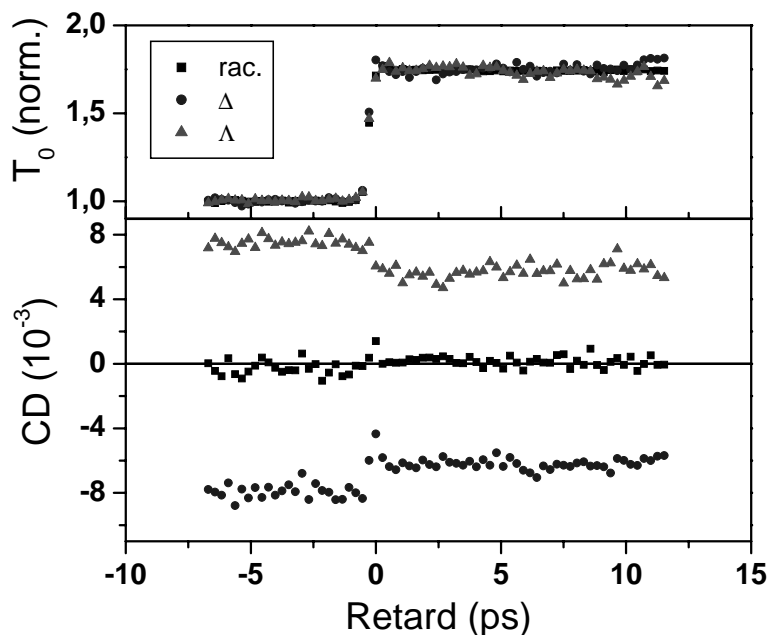


FIG. 2.9 – Transmission (en haut) et CD (en bas) des deux énantiomères et du mélange racémique en fonction du retard entre la pompe (polarisée linéairement, $3\mu\text{J}$ par impulsion) et la sonde modulée en polarisation ($\lambda = 470\text{nm}$).

Ces expériences peuvent être généralisées pour une sonde accordable, la pompe étant fixe à 465 nm : nous avons mis en évidence un NLCD dans cette configuration pompe-sonde non dégénérée, caractérisé par un paramètre $K_a(\lambda_s)$ qui dépend de la longueur d'onde de la sonde. Le spectre obtenu peut être ajusté théoriquement à partir du modèle des deux systèmes à deux niveaux, en généralisant l'expression 2.49 : nous obtenons un bon accord, en dehors d'un facteur global de 1,5 comme dans les expériences à un faisceau. On se reportera à la publication [Mesnil 2002] pour les détails de ces résultats.

2.4.3 Discussion et perspectives

L'ensemble des résultats précédents constituent une étude détaillée du NLCD dans ses nombreuses configurations, que ce soit à un faisceau ou en pompe-sonde, dégénéré ou non en fréquence, en modulant la polarisation de la pompe ou de la sonde. Seul un traitement des données rigoureux permet d'extraire ce NLCD et de comparer son spectre à nos modélisations. Celles-ci, bien que basées sur une description très simple des molécules chirales, sont en bon accord avec les expériences, ce qui montre la validité de notre démarche.

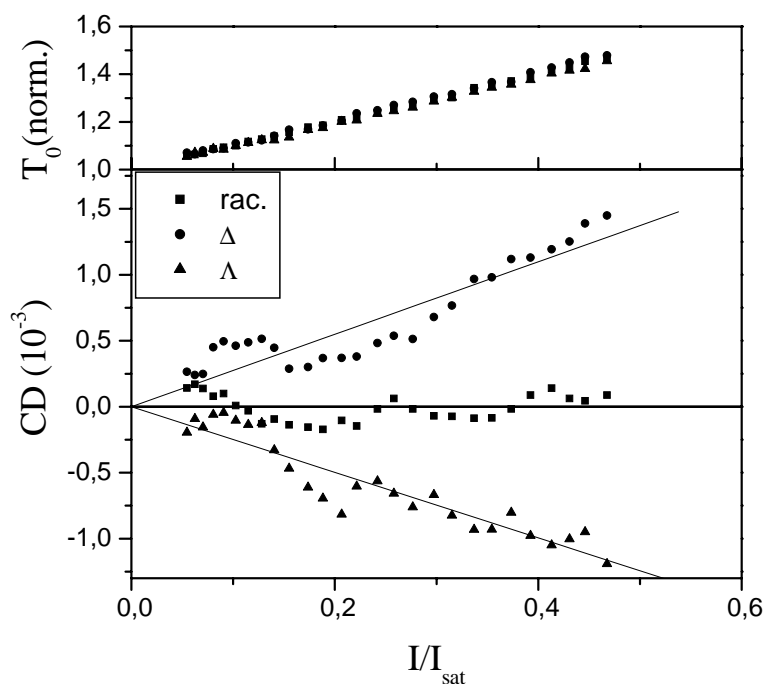


FIG. 2.10 – *Transmission normalisée (en haut) et CD induit par la pompe (en bas) mesuré sur la sonde polarisée linéairement en fonction de l'intensité de la pompe (normalisée à l'intensité de saturation), pour les deux énantiomères et le racémique ($\lambda = 470\text{nm}$).*

Cette bonne compréhension théorique du NLCD, ainsi que la maîtrise de sa mise en évidence expérimentale, nous permet maintenant d'envisager d'exploiter le principal intérêt de cette nouvelle technique, à savoir la résolution temporelle des expériences pompe-sonde. Il s'agit de suivre l'évolution temporelle du CD des molécules excitées, qui traduit l'évolution de leur conformation, pour réaliser des études de dynamique conformationnelle à l'échelle de la centaine de femtosecondes. Des temps si rapides ne sont accessibles que par ce type de technique, les méthodes non optiques, telle la RMN, ne permettant d'accéder qu'à des temps de l'ordre de la μs . Or ces études de dynamique conformationnelle permettent de suivre des intermédiaires réactionnels dans des réactions chimiques et ainsi de mieux caractériser les réactivités de macromolécules chimiques ou biologiques. Ceci est particulièrement intéressant en ce qui concerne les protéines, par exemple pour comprendre les effets allostériques. Un travail de thèse a ainsi commencé sur le photodétachement du monoxyde de carbone de la myoglobine (thèse de T. Dartigalongue sous la direction de F. Hache).

2.5 Conclusion

Les travaux décrits dans ce chapitre montrent l'intérêt de l'étude des propriétés optiques non-linéaires de molécules chirales, les diagnostics d'activité optique non-linéaire se révélant nettement plus puissants que les diagnostics linéaires usuels. Nous avons montré la complémentarité des techniques non-linéaires de 2^o et 3^o ordre, liée à l'ordre différent des tenseurs locaux et non-locaux, et donc à leur symétrie différente en milieu isotrope. L'activité optique de second ordre, mesurée par réflexion de second harmonique, est sensible au type de chiralité moléculaire et peut être utilisée pour déterminer la conformation de molécules en surface. L'activité optique de troisième ordre, et plus précisément le dichroïsme circulaire non-linéaire mesuré dans des expériences pompe-sonde, donne accès à la dynamique conformationnelle des états excités.

La mise en évidence de ces effets a nécessité une étude détaillée des effets optiques non-linéaires non locaux, tant au niveau macroscopique pour caractériser l'effet Kerr et la réflexion de second harmonique avec des polarisations circulaires, qu'au niveau microscopique pour modéliser l'interaction laser-molécule chirale. La maîtrise de ces aspects optiques très fondamentaux permet d'envisager maintenant l'application de ces nouvelles techniques à l'étude de molécules chirales d'un réel intérêt et notamment de molécules biologiques. Ces perspectives ont déjà été données à la fin des parties correspondant aux effets de 2^o et 3^o ordre et je me focaliserai uniquement, dans la dernière partie de ce manuscrit, sur le projet de microscopie par SHG utilisant des chromophores chiraux, sur lequel je suis directement impliquée.

Bibliographie

- [Akhmanov 1967] S.A. Akhmanov and V.I. Zhakirov, *Nonlinear optics of gyrotropic media*, JETP Lett. **6**, 137 (1967).
- [Alexandre 2002] M. Alexandre, *Chiralité et optique non-linéaire : synthèse de molécules modèles et études spectroscopiques*, Thèse de Doctorat de l'École Normale Supérieure de Lyon (2002).
- [Andersson 1999] S. Andersson, M.-C. Schanne-Klein and F. Hache, *Symmetry and phase determination of second-harmonic reflection from calcite surfaces*, Phys. Rev. B **59**, 3210-3217 (1999).
- [Angeluts 1996] A.A. Angeluts, A.V. Balakin, N.I. Koroteev, I.A. Ozheredov, A.V. Pakulev, A.Yu. Resniansky, and A.P. Shkurinov, *Ultrafast Processes in Spectroscopy*, Svelto et al. Ed., Plenum Press, New York (1996).
- [Balakin 1997] A.V. Balakin, D. boucher, E. Ferstein, P. Masselin, A.V. Pakulev, A. Yu. Resniansky, A. P. Shkurinov, N.I. Koroteev, *Experimental observation of the interference of three- and five-wave mixing processes into the signal of second harmonic generation in bacteriorhodopsin solution*, Optics Commun. **141**, 343-352 (1997).
- [Barron 1982] L. D. Barron, *Molecular light scattering and optical activity*, Cambridge University Press, Cambridge (1982).
- [Belkin 2001] M.A. Belkin, S.H. Han, X. Wei and Y.R. Shen, *Sum-Frequency Generation in Chiral Liquids near electronic resonance*, Phys. Rev. Lett. **87**, 113001 (2001).
- [Belkin 2002] M.A. Belkin, Y.R. Shen and C. KFlytzanis *Coupled-oscillator model for nonlinear optical activity*, Chem. Rev. Lett. **363**, 479-485 (2002).

- [Berova 2000] N. Berova, K. Nakanishi, R.W. Woody, *Circular dichroism : Principles and applications 2nd ed.*, Wiley-VCH, New-York (2000).
- [Byers 1994] J.D. Byers, H.I. Yee and J.M. Hicks, *A Second Harmonic Generation analog of optical rotatory dispersion for the study of chiral monolayers*, J. Chem. Phys. **101**, 6233-6241 (1994).
- [Campagnola 1999] P.J. Campagnola, Mei-de Wei, A. Lewis and L. Loew, *High-resolution nonlinear optical imaging of live cells by second harmonic generation*, Biophys. J. **77**, 3341-3349 (1999).
- [Charney 1979] E. Charney, *The molecular basis of optical activity*, Wiley-Interscience, New-York (1979).
- [Condon 1937] E.U. Condon, Rev. Mod. Phys. **9**, 432 (1937).
- [Crawford 1994] M.J. Crawford, S. Haslam, J.M. Probert, Y.A. Gruzdkov, and J.G. Frey, *Second harmonic generation from the air/water interface of an aqueous solution of the dipeptide Boc-Trp-Trp*, Chem. Phys. Lett. **229**, 260 (1994).
- [Dartigalongue] T. Dartigalongue and F. Hache, *Precise alignment of a longitudinal Pockels cell for time-resolved circular dichroism experiments*, soumis pour publication à J. Opt. Soc. Am. B.
- [Elieil 1994] E. Elieil and S.H. Wilen, *Stereochemistry of organic components*, Wiley, New-York (1979).
- [Fisher 2000] P. Fisher, D.S. Wiersma, R. Righini, B. Champagne and A.D. Buckingham, *Three-wave mixing in chiral liquids*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4253-4256 (2000).
- [Geiger 1995] F. Geiger, R. Stolle, G. Marowsky, M. Palenberg, B.U. Felderhof, *Single-valued determination of second-order nonlinear susceptibility by quarter-wave rotation*, Appl. Phys. B **61**,135 (1995).
- [Giordmaine 1965] J.A. Giordmaine, *Nonlinear optical properties of liquids*, Phys. Rev. **6A**, 1599 (1965).

- [Golbeck 1998] R.A. Golbeck, D.B. Kim-Shapiro and D.S. Kliger, *Fast natural and magnetic circular dichroism spectroscopy*, Ann. Rev. Phys. Chem. **48**, 453 (1998).
- [Hache 1999] F. Hache, H. Mesnil and M.-C. Schanne-Klein, *Nonlinear circular dichroism in a liquid of chiral molecules : a theoretical investigation*, Phys. Rev. B **60**, 6405-6411 (1999).
Cette publication est reproduite en annexe.
- [Hache 2001] F. Hache, H. Mesnil and M.-C. Schanne-Klein, *Application of classical models of chirality to surface second harmonic generation*, J. Chem. Phys. **115**, 6707-6715 (2001).
Cette publication est reproduite en annexe.
- [Hache 2002] F. Hache, T. Boulesteix, M.-C. Schanne-Klein, M. Alexandre, G. Lemerrier and C. Andraud *Polarization rotation in a second harmonic reflection experiment from an isotropic surface of a chiral Träger base.*, soumis à J. Phys. Chem. B
- [Hecht 1996] L. Hecht and L.D. Barron, *New aspects of second-harmonic optical activity from chiral surfaces and interfaces*, Molecular Phys. **89**, 61 (1996).
- [Heinz 1991] T.F. Heinz, in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, edited by H.E. Ponath and G.I. Stegeman, chap.5, Elsevier, Amsterdam (1991).
- [Kauranen 1994] M. Kauranen, T. Verbiest, J.J. Maki and A. Persoons, *Second Harmonic Generation from Chiral Surfaces*, J. Chem. Phys. **101**, 8193 (1994).
- [Kauranen 1997] M. Kauranen, J.J. Maki, T. Verbiest, S. Van Elshocht and A. Persoons, *Qualitative determination of electric and magnetic second-order susceptibility tensors of Chiral Surfaces*, Phys. Rev. B **55**, R1985 (1997).
- [Kauzmann 1957] W. Kauzmann, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New-York (1957).
- [Kelvin 1904] Lord Kelvin, *Baltimore Lectures*, C.J. Clay and Sons, London (1904).
- [Kuhn 1929] W. Kuhn, Z. Phys. Chem. Abt. B **4**, 14 (1929).
- [Lewis 1992] J.W. Lewis, R.A. Golbeck, D.S. Kliger, X. Xie, R.C. Dunn, and J.D. Simon, *Time-resolved circular dichroism spectroscopy : experiment, theory and applications to biological systems*, J. Phys. Chem. **96**, 5243 (1992).

- [Lightner 2000] D.A. Lightner and J.E. Gurst, *Organic conformational analysis and Stereochemistry from circular dichroism spectroscopy*, Wiley-VCH, New-York (2000).
- [Maki 1995] J.J. Maki, M. Kauranen and A. Persoons, *Second Harmonic Generation from Chiral Materials*, Phys. Rev. B **51**, 1425-1434 (1995).
- [Maki 1996] J.J. Maki, T. Verbiest, M. Kauranen, S. Van Elshocht and A. Persoons, *Comparison of linearly and circularly polarized probes of second order optical activity of chiral surfaces*, J. Chem. Phys. **105**, 767 (1996).
- [Maki 1997] J.J. Maki, M. Kauranen, T. Verbiest, and A. Persoons, *Uniqueness of wave-plate measurements in determining the tensor components of second-order surface nonlinearities*, Phys. Rev. B **55**, 5021 (1997).
- [Mesnil 1999] H. Mesnil, M.-C. Schanne-Klein and F. Hache, *Effects of a modulation of the pump-polarization in a degenerate pump/probe experiment*, Eur. Phys. J. D **50**, 447-452 (1999).
- [Mesnil 2001a] H. Mesnil, M.-C. Schanne-Klein, F. Hache, M. Alexandre, G. Lemerrier and C. Andraud, *Experimental observation of nonlinear dichroism in a pump-probe experiment*, Chem. Phys. Lett. **338**, 269-276 (2001).
- [Mesnil 2001b] H. Mesnil, *Etude théorique et expérimentale des propriétés d'optique non-linéaire dans une solution de molécules chirales : dichroïsme circulaire non-linéaire*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI (2001)
- [Mesnil 2002] H. Mesnil, M.-C. Schanne-Klein, F. Hache, M. Alexandre, G. Lemerrier and C. Andraud, *Wavelength dependence of nonlinear circular dichroism in a chiral ruthenium-tis(bipyridil) solution*, Phys. Rev. A **66**, 013802 (2002). *Cette publication est reproduite en annexe.*
- [Pasteur 1853] L. Pasteur, C. R. Acad. Sci Paris **37**, 162 (1853).
- [Petralli 1993] T. Petralli-Mallow, T.M. Wong, J.D. Byers, H.I. Yee and J.M. Hicks, *Circular dichroism spectroscopy at interfaces : a surface second harmonic generation study*, J. Phys. Chem. **97**, 1383 (1993).

- [Rentzepis 1966] P.M. Rentzepis, J.A. Giordmaine and K.W. Wecht, *Coherent optical mixing in optically active liquids*, Phys. Rev. Lett. **16**, 792-794 (1966).
- [Rikken 2001] G.L.J.A. Rikken, J. Fölling and P. Wyder *Electrical magnetochiral anisotropy*, Phys. Rev. Lett. **87**, 236602 (2001).
- [Roders 1994] O. Roders, O. Befort, G. Marowsky, D. Möbius, A. Bratz, *Second-order susceptibility determination by Fourier analysis*, Appl. Phys. B **59**, 537 (1994).
- [Rodger 1997] A. Rodger and B. Norden, *Circular dichroism and linear dichroism*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [Rosenfeld 1928] L. Rosenfeld, Z. Phys. **52**, 161 (1928).
- [Roth 2002] T. Roth and G.L.J.A. Rikken *Observation of magnetoelectric linear birefringence*, Phys. Rev. Lett. **88**, 063001 (2002).
- [Schanne 1998] M.-C. Schanne-Klein, F. Hache, A. Roy, C. Flytzanis and C. Payraastre, *Off resonance second order optical activity of isotropic layers of chiral molecules : observation of electric and magnetic contributions*, J. Chem. Phys. **108**, 9436-9443 (1998). *Cette publication est reproduite en annexe.*
- [Schanne 2001] M.-C. Schanne-Klein, F. Hache, T. Brotin, C. Andraud and A. Collet, *Magnetic chiroptical effects in surface second harmonic reflection*, Chem. Phys. Lett. **338**, 159-166 (2001).
- [Schanne 2002] M.-C. Schanne-Klein, T. Boulesteix, F. Hache, M. Alexandre, G. Lemerrier and C. Andraud, *Strong chiroptical effects in surface second harmonic generation obtained for molecules exhibiting excitonic coupling chirality*, Chem. Phys. Lett. **338**, 103-108 (2002). *Cette publication est reproduite en annexe.*
- [Shen 1989] Y.R. Shen, *optical second harmonic generation at interfaces*, Ann. Rev. Phys. Chem. **40**, 327 (1989).
- [Shkurinov 1993] A. P. Shkurinov, A.V. Dubrovskii, and N.I. Koroteev, *Second harmonic generation in an optically active liquid : experimental observation of a fourth-order optical nonlinearity due to molecular chirality*, Phys. Rev. Lett. **70**, 1085-1088 (1993).

- [Simon 1968] H.J. Simon and N. Bloembergen, *Second harmonic light generation in crystals with natural optical activity*, Phys. Rev. **171**, 1104 (1968).
- [Stolle 1994] R. Stolle, M. Loddoch, and G. Marowsky, *Theory of second harmonic circular dichroism at surfaces*, Nonlinear Optics **8**, 79 (1994).
- [Svirko 1998] Yu.P. Svirko and N.I. Zheludev, *Polarization of Light in Nonlinear Optics*, Wiley, New-York (1998).
- [Tinoco 1962] I. Tinoco Jr., *Theoretical Aspects of Optical Activity*, Adv. Chem. Phys. **4** 113 (1962).
- [Unsbo 1997] P. Unsbo and C. Flytzanis, *Degenerate four-wave mixing in isotropic nonlinear-optical gyrotropic media*, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 560-569 (1997).
- [Vallet 2001] M. Vallet, R. Ghosh, A. Le Floch, T. Ruchon, F. Bretenaker and J.Y. Thépôt *Observation of magnetochiral birefringence*, Phys. Rev. Lett. **87**, 183003 (2001).
- [Wagnière 1993] G.H. Wagnière, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH, Basel (1993).

Perspectives

Les activités de recherche rapportées dans ce manuscrit ont de nombreuses perspectives directes, déjà détaillées dans chaque chapitre, mais l'imagerie d'objets biologiques apparaît comme une perspective particulièrement importante car elle est commune tant aux nanocristallites de CdSe qu'aux molécules chirales. Le domaine de la microscopie optique est en effet en plein essor de part son importance en biologie. Pour ce qui concerne la cellule notamment, l'enjeu est de comprendre l'organisation globale des événements cellulaires en imageant spécifiquement certaines fonctions cellulaires. Deux approches sont alors possibles pour cette imagerie fonctionnelle *in situ*. D'une part, la microscopie d'objets uniques vise à isoler un acteur cellulaire à l'échelle nanométrique, en général une protéine, et à suivre sa dynamique par microscopie de fluorescence. Cela nécessite de marquer cet objet par une sonde fluorescente d'une grande efficacité et d'une grande photostabilité, ce qui explique l'intérêt porté aux nanocristallites de CdSe pour ce type d'application. D'autre part, une deuxième approche consiste à imager une fonction cellulaire à l'échelle micrométrique en collectant un signal plus spécifique qu'une simple intensité de fluorescence. On peut par exemple imager la durée de vie de fluorescence, mais aussi utiliser des contrastes non-linéaires comme la fluorescence excitée à deux photons (ou TPEF), en plein essor depuis une dizaine d'année. Plus récemment se sont développées des microscopies non-linéaires cohérentes, comme la génération de deuxième et de troisième harmonique ou le CARS. Toutes ces microscopies non-linéaires ont l'avantage d'une excellente résolution tridimensionnelle puisque le signal ne peut provenir que du point focal, et d'une spécificité fonctionnelle accrue liée au grand nombre de paramètres ajustables en optique non-linéaire. En particulier, la microscopie de second harmonique [Bouevitch 1993; Ben-Oren 1996; Campagnola 1999; Moreaux 2000a; Moreaux 2000b; Moreaux 2001] permet d'imager spécifiquement les membranes cellulaires sans aucun signal des liquides environ-

nants, même si le colorant non-linéaire utilisé pour marquer les membranes est présent dans tout le milieu cellulaire. Nous avons vu précédemment tout l'avantage d'utiliser des chromophores chiraux en cas de marquage des deux faces de la membrane bilipidique, et plus précisément la nécessité de choisir des molécules présentant un couplage excitonique. Mais l'intérêt de l'imagerie de second harmonique réside surtout dans sa sensibilité au potentiel de membrane V_{memb} car les nuages électroniques des chromophores non-linéaires peuvent être polarisés par le champ électrostatique transmembranaire E_{DC} qui en résulte. Le signal de second harmonique comporte donc un terme d'ordre 3 proportionnel à ce champ électrostatique :

$$S(2\omega) \propto \chi^{(2)}(\omega, \omega)E(\omega)E(\omega) + \chi^{(3)}(\omega, \omega, 0)E(\omega)E(\omega)E_{DC} \quad (2.50)$$

Le champ statique transmembranaire $E_{DC} = V_{memb}/d_{memb}$ est très important dans la mesure où il résulte d'un potentiel appliqué sur une épaisseur très faible $d_{memb} \approx 6 \text{ nm}$: il est de l'ordre de 10^7 V/m pour des potentiels variant typiquement de -90 mV à + 50 mV. Le terme d'ordre trois a donc un ordre de grandeur comparable à celui d'ordre deux et le signal de second harmonique est modulé linéairement par le potentiel de membrane. Ce potentiel de membrane peut être contrôlé par des techniques d'électro-physiologie et la microscopie de second harmonique devrait alors permettre de suivre une perturbation du potentiel membranaire dans l'ensemble de la cellule sur des temps d'intérêt physiologique (de l'ordre de 10 ms).

Je suis ainsi impliquée dans un projet de microscopie de second harmonique visant à comprendre la propagation du potentiel d'action de cellules excitables. Ce projet est complémentaire d'un projet de suivi individuel de canaux ioniques par imagerie de molécules uniques, ces protéines membranaires étant responsables des flux ioniques à travers la membrane cellulaire et donc du potentiel transmembranaire. Plusieurs sondes fluorescentes sont à l'étude pour ce projet, dont des nanocristallites de CdSe.

Plus généralement, ces projets font partie du développement d'un pôle de microscopie au LOB pour l'étude de divers mécanismes cellulaires. D'autres contrastes non-linéaires seront étudiés, où j'espère mettre à profit mes compétences en optique non-linéaire et mes connaissances des chromophores, qu'ils soient moléculaires ou semi-conducteurs.

Bibliographie

- [Bouevitch 1993] O. Bouevitch, A. Lewis, I. Pinevsky, J. Wuskell and L. Loew, *Probing membrane potential with nonlinear optics*, Biophys. J. **65**, 672-679 (1993).
- [Ben-Oren 1996] I. Ben-Oren, G. Peleg, A. Lewis, B. Minke and L. Loew, *Infrared nonlinear optical measurements of membrane potential in photoreceptor cells*, Biophys. J. **71**, 1616-1620 (1996).
- [Campagnola 1999] P.J. Campagnola, Mei-de Wei, A. Lewis and L. Loew, *High-resolution nonlinear optical imaging of live cells by second harmonic generation*, Biophys. J. **77**, 3341-3349 (1999).
- [Moreaux 2000a] L. Moreaux, O. Sandre, M. Blanchard-Desce and J. Mertz, *Membrane imaging by simultaneous second-harmonic generation and two-photon microscopy*, Opt. Lett. **25**, 320-322 (2000).
- [Moreaux 2000b] L. Moreaux, O. Sandre and J. Mertz, *Membrane imaging by second-harmonic generation microscopy*, J. Opt. Am. B **17**, 1685-1694 (2000).
- [Moreaux 2001] L. Moreaux, O. Sandre, S. Charpak, M. Blanchard-Desce and J. Mertz, *Coherent scattering in multi-harmonic light microscopy*, Biophys. J. **80**, 1568-1574 (2001).

