

Profilométrie SHG de solutions aqueuses

I) Introduction

Nous avons abordé précédemment le problème des mesures HRS dans les solutions liquides, contenant des nanoparticules métalliques, un colorant organique voire des solutions pures de liquides. Ces expériences visant à observer des effets très fins dans les mesures étaient basées sur la méthode HRS ou SHG incohérent. Pour poursuivre cette étude du caractère incohérent ou cohérent du processus SHG, nous avons construit une méthode simple que nous détaillons maintenant appelée profilométrie SHG. Elle repose sur l'observation directe d'un signal SHG cohérent et incohérent au cours de la même mesure.

II) Montage expérimental de profilométrie

La source lumineuse du dispositif expérimental de profilométrie non linéaire SHG est la même que celle du dispositif HRS, à savoir un laser femtoseconde Titane-Saphir (Coherent, Chameleon Ultra I) délivrant des impulsions d'une durée de 180 fs avec un taux de répétition de 76 MHz. En sortie de cavité laser, le système optique composé d'une lame demi-onde, d'un cube polariseur et d'un isolateur de Faraday fonctionnant autour de 800 nm permet le contrôle de la puissance du laser délivrée au niveau de l'échantillon étudié ainsi que la suppression des réflexions possibles revenant dans la cavité laser. Ces réflexions introduisent une instabilité en intensité du laser ce qui est fortement préjudiciable aux expériences. Le faisceau laser contrôlé en puissance est ensuite dirigé vers une seconde lame demi-onde montée dans une platine de rotation motorisée (Thorlabs, PRM1/MZ8). Ainsi, l'état de polarisation de l'onde fondamentale incidente est contrôlé en polarisation. Le faisceau est ensuite dirigé vers un ascenseur optique composé de deux miroirs pour élever le faisceau de plusieurs centimètres sur la table optique afin de venir en incidence normale sur l'échantillon dans une configuration verticale. Le faisceau est ensuite renvoyé vers l'échantillon situé sur la table optique et passe à travers un filtre passe-bas pour supprimer la lumière à la fréquence harmonique générée en amont dans les divers éléments optiques, en particulier les lames demi-onde. Le faisceau traverse ensuite un miroir dichroïque transmettant la fréquence fondamentale et réfléchissant la fréquence harmonique en retour. Le faisceau laser à la fréquence fondamentale est ensuite focalisé par un objectif de microscope. Le choix de l'objectif dépend fortement du système étudié. Néanmoins, pour l'étude fine des interfaces, un objectif à forte ouverture numérique et fort grossissement a été privilégié. L'objectif est monté sur une platine de translation motorisée (Thorlabs, MTS50/M-Z8) afin de modifier la position du point focal le long de la direction verticale de

propagation, permettant ainsi de focaliser le faisceau dans différentes zones de l'échantillon à étudier. Pour une cellule contenant une phase liquide, on pourra ainsi positionner le point focal au-dessus de la solution liquide, au niveau de l'interface ou bien encore dans la phase liquide. La lumière harmonique produite étant essentiellement produite au point focal, il est possible de réaliser un profil SHG vertical de ce système stratifié. Cette intensité SHG est collectée en réflexion à travers l'objectif et transmise jusqu'au miroir dichroïque précédemment traversé. Celle-ci est ensuite réfléchi sur un deuxième ascenseur permettant de ramener le faisceau à la hauteur initiale sur la table optique. Un filtre passe-haut large bande permet ensuite de supprimer les résidus à la fréquence fondamentale ainsi que toute lumière parasite avant détection. Après focalisation par une lentille de 50 mm de longueur focale à l'intérieur d'un spectromètre du faisceau harmonique, la détection est assurée par une chaîne de détection composée d'un tube photomultiplicateur refroidi, d'un préamplificateur et d'un compteur de photons (Stanford Research Systems, SR400) permettant le comptage des photons et le transfert de l'acquisition vers l'ordinateur de contrôle.

Dans ce manuscrit, aucune étude résolue en polarisation n'a été effectuée sur l'intensité à la fréquence harmonique produite. En effet, de par la faible intensité mesurée lors de ces expériences, nous avons préféré favoriser la sensibilité du montage à la résolution en polarisation. Néanmoins, un système d'analyse en polarisation composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur adapté à la longueur d'onde de 400 nm peut être placé sur la ligne de détection afin de sélectionner un état de polarisation bien défini.

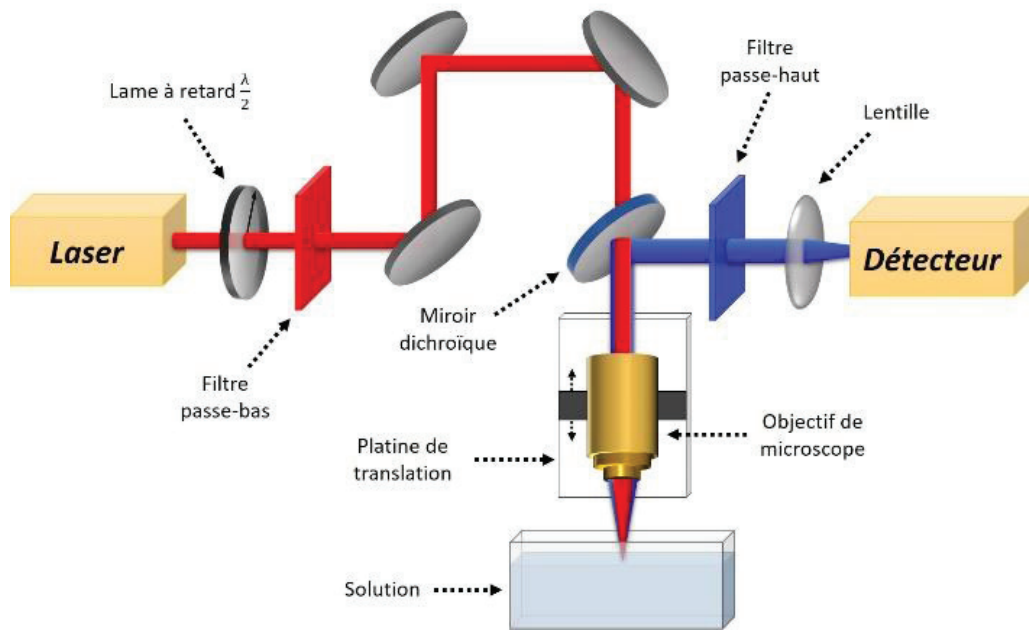


Figure 45 : Schéma du montage expérimental de profilométrie SHG

Le montage expérimental précédemment décrit permet d'obtenir des profils verticaux des échantillons sondés, lors du passage à travers la surface du point focal. Ici, on décrit essentiellement une interface air-liquide mais avec une distance de travail suffisante, les systèmes air-liquide-liquide sont à la portée de l'étude. De même, par une sélection adaptée de la longueur d'onde collectée par la détection à l'aide du spectromètre, il est possible d'effectuer des spectres SHG ainsi que des spectres de fluorescence excitée à plusieurs photons. En toute rigueur, à moins de se contenter d'une normalisation séparée des deux signaux, la normalisation des signaux de fluorescence et SHG entre eux doit être corrigée de la réponse spectrale du système de détection, voir Figure 46.

La Figure 46 montre le signal SHG et de fluorescence excitée à plusieurs photons en provenance du système air-phase liquide. Il est assez immédiat d'observer que le signal de fluorescence présente un caractère bien moins résolu verticalement que le signal SHG.

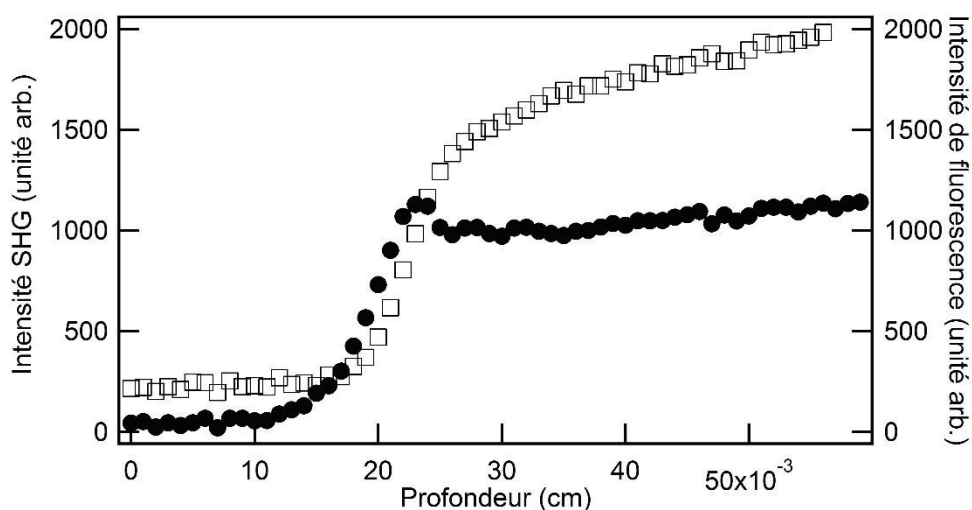


Figure 46 : Profils SHG (cercles) et de fluorescence excitée à plusieurs photons (carrés) obtenus pour une interface air-liquide, la phase liquide étant constituée par une solution de chlorure d'euporium. La longueur d'onde d'excitation est de 800 nm.

Ce montage expérimental permet ainsi d'effectuer des profils air-liquide mais, comme indiqué plus haut, également des profils liquide-liquide, air-solide ou même liquide-solide. La Figure 47 présente ainsi un profil air-liquide-liquide comportant trois phases distinctes : l'air, le dodécane et l'eau.

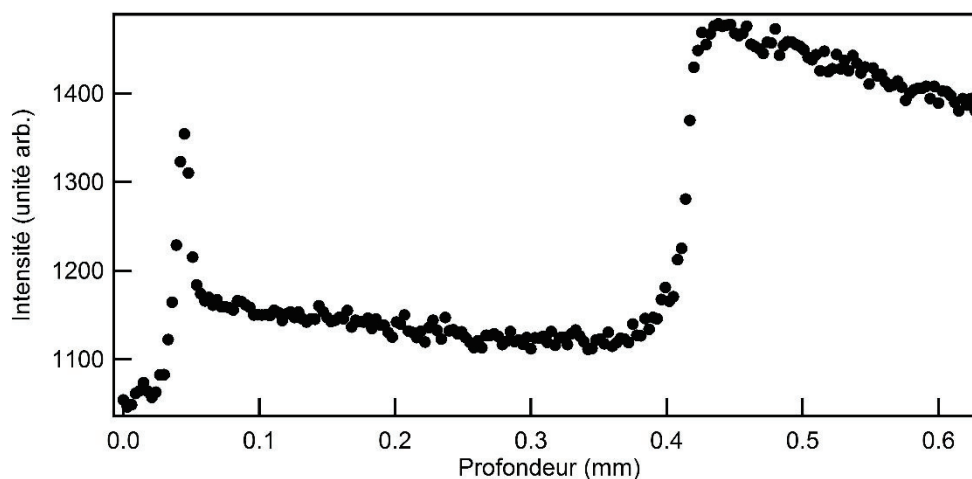


Figure 47 : Profil SHG obtenu pour un système air-dodécane-eau. L'air est situé aux abscisses inférieures à 0.05 mm, le dodécane entre les abscisses 0.05 et 0.42 mm et l'eau aux abscisses supérieures à 0.42 mm.

III) Théorie

A) Génération de second harmonique et faisceau gaussien

Les profils expérimentaux obtenus précédemment peuvent être décrits à l'aide des résultats usuels de la propagation des faisceaux gaussiens et de l'optique non linéaire. L'intensité du faisceau fondamental incident considéré comme parfaitement gaussien dans un mode TEM₀₀, dépend à la fois de la coordonnée radiale r et de la coordonnée z dans une description cylindrique compte tenu de cette même symétrie cylindrique du mode gaussien TEM₀₀ le long de la direction de propagation. Son expression est la suivante :

$$I(r, z) = I_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 e^{\frac{-2r^2}{\omega(z)^2}} \quad (\text{IV-1})$$

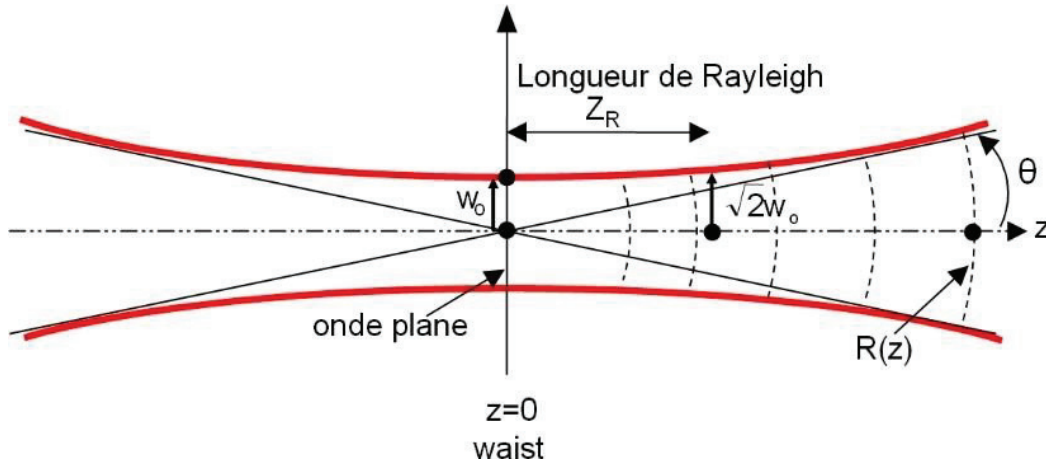


Figure 48 : Profil de coupe d'un faisceau gaussien TEM00 dont le col est situé à la position $z=0$ le long de la direction de propagation. Les autres paramètres définissant le mode sont décrits dans le texte.

On s'intéresse maintenant à l'intensité SHG produite par le faisceau fondamental incident le long de sa propagation dans le système multiphasique. Sans a priori sur le système, l'intensité SHG résulte de l'intégrale le long du chemin optique. Son expression est donc donnée par la forme suivante :

$$I_{SHG}(z_0) = G \int_{r=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 I^2(r, z) 2\pi r dr dz \quad (IV-2)$$

en introduisant une intégrale radiale pour la partie transverse de l'intensité ainsi qu'une intégrale longitudinale suivant tout l'axe de propagation du faisceau. En développant :

$$I(z_0) = I_0^2 G 2\pi \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z, z_0)} \right)^4 e^{\frac{-4r^2}{\omega(z, z_0)^2}} r dr dz \quad (IV-3)$$

où G est une constante générale. L'intégrale radiale peut être effectuée immédiatement pour ne plus obtenir qu'une intégrale selon l'axe de propagation du faisceau. Il est usuel de généralement penser que la génération non linéaire est réalisée au point focal uniquement. Toutefois, sans a priori, la zone focale n'est pas la seule région pouvant être le siège du processus SHG. De manière stricte, cette génération a bien lieu tout le long de la coordonnée longitudinale z de propagation du faisceau même si le poids de la zone focale est attendu comme étant le plus important. Il vient finalement :

$$I(z_0) = I_0^2 G 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z, z_0)} \right)^4 \frac{\omega(z, z_0)^2}{8} dz \quad (IV-4)$$

soit encore en simplifiant :

$$I(z_0) = I_0^2 G \frac{\pi}{4} \omega_0^4 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{\omega^2(z, z_0)} dz \quad (\text{IV-5})$$

En utilisant la définition du paramètre $w(z, z_0)$ pour un faisceau gaussien, c'est-à-dire :

$$\omega^2(z, z_0) = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{z - z_0}{z_R} \right)^2 \right) \quad (\text{IV-6})$$

l'intensité SHG mesurée devient :

$$I(z_0) = I_0^2 G \frac{\pi}{4} \omega_0^2 z_R^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{z_R^2 + (z - z_0)^2} dz \quad (\text{IV-7})$$

Le changement de variable $u = z - z_0$ permet alors d'avoir :

$$I(z_0) = I_0^2 G \frac{\pi}{4} \omega_0^2 z_R^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{z_R^2 + u^2} du \quad (\text{IV-8})$$

Alors que le changement de variable $x = u/z_R = (z - z_0)/z_R$ conduit à :

$$I(z_0) = I_0^2 G \frac{\pi}{4} \omega_0^2 z_R^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{z_R^2 + z_R^2 x^2} z_R dx \quad (\text{IV-9})$$

où encore :

$$I(z_0) = I_0^2 G \frac{\pi}{4} \omega_0^2 z_R \int_{-\infty}^{\infty} |\chi^2(z)|^2 \frac{1}{1 + x^2} dx \quad (\text{IV-10})$$

L'intensité collectée est finalement donnée par l'expression suivante :

$$I(z_0) = I_0^2 G \frac{\pi}{4} \omega_0^2 z_R [|\chi^2(z)|^2 \text{Arctan}(x)]_{-\infty}^{\infty} \quad (\text{IV-11})$$

car l'intégrale est en effet connue comme celle de la fonction atan. En revenant aux variables initiales, c'est-à-dire à la coordonnée z , cette intensité est donnée par :

$$I(z_0) = I_0^2 G \frac{\pi}{4} \omega_0^2 z_R \left[|\chi^2(z)|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z - z_0}{z_R}\right) \right]_{-\infty}^{\infty} \quad (\text{IV-12})$$

L'intensité SHG mesurée dépend donc de la position z_0 du point focal le long de la direction de propagation. Par ailleurs, elle dépend aussi du tenseur de susceptibilité qui dépend lui-même du milieu considéré. La fonction intégrée sera donc développée par morceau dans chacune des phases constituant le système étudié.

On notera tout de même quelques simplifications dans les hypothèses utilisées afin de décrire les résultats expérimentaux. Tout d'abord, il n'est pas ici tenu compte de la propagation à la fréquence harmonique. Il est usuel de considérer qu'un faisceau harmonique produit par un faisceau fondamental gaussien est aussi gaussien de même mode. On admet souvent qu'il existe alors un facteur $\sqrt{2}$ entre la taille des cols des deux faisceaux, le faisceau harmonique ayant un col plus étroit. On admet ici que le faisceau harmonique est entièrement collecté par le système de détection. Enfin, nous avons négligé aussi les effets des dioptries constitués par les différentes interfaces traversées par les faisceaux fondamental et harmonique. Nous verrons que ces approximations, bien que rudes, permettent de reproduire de manière satisfaisante les profils mesurés.

Un autre point doit être détaillé. En effet, les calculs ci-dessus ont été réalisés directement sur l'intensité et non pas l'amplitude du champ. Cela signifie en particulier que la phase des ondes est absente, négligée. Deux raisons nous permettent de réaliser cette approximation. Tout d'abord, puisque lors de l'intégration dans le volume nous superposons des intensités et non pas des amplitudes en raison de l'incohérence du processus, les phases sont négligées en volume. Ensuite, aux interfaces où la brisure de centrosymétrie conduit à un signal cohérent, l'épaisseur bien inférieure à la longueur d'onde permet aussi de s'affranchir de cette quantité.

B) Application au montage de profilométrie

Quelle que soit la position du point focal, l'intégrale de l'intensité SHG ayant été réalisée le long du chemin de propagation dans son ensemble, il est nécessaire de découper le tenseur de susceptibilité le long de cette coordonnée. Ce découpage conduit au schéma de la Figure 49 représentant finalement le système étudié du point de vue de son tenseur de susceptibilité. Sur ce schéma, le faisceau se propage donc d'abord dans le milieu 0, décrit par le tenseur de susceptibilité volumique $\chi_{v0}^{(2)}$. À l'interface entre le milieu 0 et le milieu 1, en raison de la présence de l'interface, le tenseur de susceptibilité de surface $\chi_{s1}^{(2)}$ est introduit. Les régions 1 et 2 sont ensuite décrites par les tenseurs volumiques $\chi_{v1}^{(2)}$ et $\chi_{v2}^{(2)}$ alors que l'interface entre ces deux régions 1 et 2 est décrite par le tenseur de surface $\chi_{s2}^{(2)}$. Sur cette représentation, nous avons choisi d'introduire trois phases différentes, mais il n'existe aucune limite sur le nombre de milieux différents.

Nous avons exploré des systèmes comportant des phases liquides, solutions aqueuses ou organiques en particulier. Ces phases sont connues pour être centrosymétriques et donc posséder un tenseur de susceptibilité nul. Toutefois, il est aussi reconnu que ces phases liquides

sont sujettes à des fluctuations d'orientation qui brisent localement et instantanément cette centrosymétrie. Ainsi, il existe un processus SHG mais celui-ci est incohérent. Ce processus est couramment appelé processus de diffusion hyper Rayleigh (acronyme anglais HRS) et a déjà été introduit précédemment. Un tel phénomène peut être décrit dans le formalisme ci-dessus en omettant la phase des champs introduits. C'est ce qui a été réalisé en passant directement à l'intensité du faisceau à la fréquence fondamentale dans l'intégrale de l'intensité harmonique. De même, le tenseur de susceptibilité ne peut plus être une fonction linéaire de la densité moléculaire. Puisque le processus est incohérent, ce tenseur est proportionnel à la racine carrée de cette densité. À l'inverse, aux interfaces entre deux phases, la centrosymétrie est brisée et le processus est bien décrit par le formalisme. Cependant, l'épaisseur d'une interface entre deux phases liquides est infime, considérée usuellement de l'ordre de 1 nm. Cette épaisseur est bien inférieure à la longueur d'onde fondamentale incidente et le maintien du facteur de phase n'est pas non plus nécessaire.

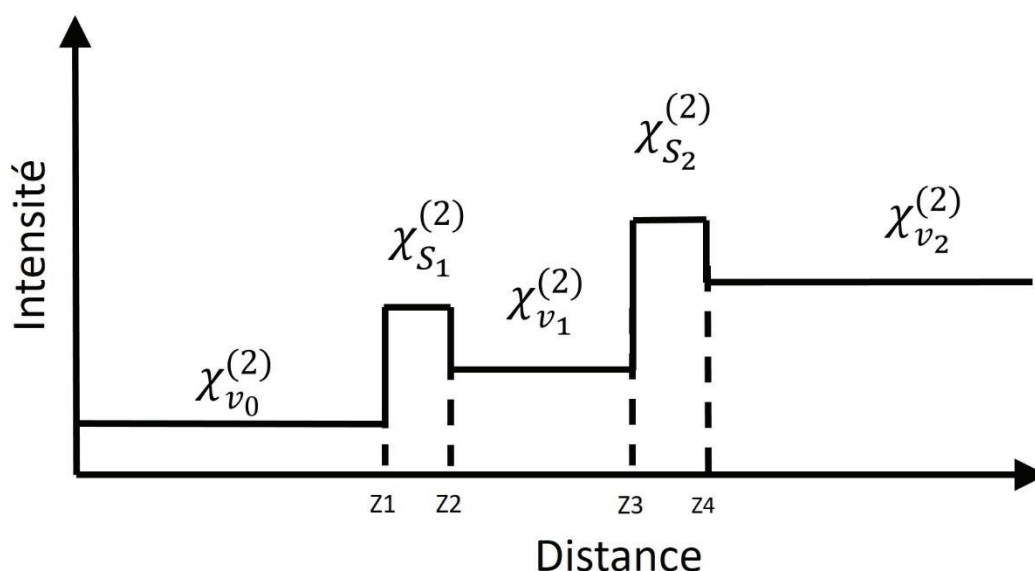


Figure 49 : Description schématique par les tenseurs de susceptibilité quadratiques d'un système multiphasique.

Le formalisme réduit utilisé décrit donc bien les phénomènes observés. Nous noterons juste que, en toute rigueur, en présence de plusieurs interfaces, les termes de phase liés à la propagation dans les volumes devraient être conservés. De manière intéressante, en omettant ces termes dans un système à deux ou plusieurs interfaces, le résultat peut néanmoins décrire au moins qualitativement les observations. Ceci provient du fait que les effets d'interférences entre interfaces peuvent être pris en compte directement dans les tenseurs de susceptibilité de surface.

Nous pouvons alors réécrire l'équation (IV-12) en prenant compte les tenseurs de susceptibilité de chaque région, ainsi que les positions des interfaces. Ainsi :

$$\begin{aligned}
 I_{SHG}(z_0) = A z_R \left(\left[\left| \chi_{v_0}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}(x) \right]_{-\infty}^{\frac{z_1 - z_0}{z_r}} + \right. \\
 \left[\left| \chi_{s_1}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}(x) \right]_{\frac{z_1 - z_0}{z_r}}^{\frac{z_2 - z_0}{z_r}} + \left[\left| \chi_{v_1}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}(x) \right]_{\frac{z_2 - z_0}{z_r}}^{\frac{z_3 - z_0}{z_r}} + \\
 \left. \left[\left| \chi_{s_2}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}(x) \right]_{\frac{z_3 - z_0}{z_r}}^{\frac{z_4 - z_0}{z_r}} + \left[\left| \chi_{v_2}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}(x) \right]_{\frac{z_4 - z_0}{z_r}}^{\infty} \right) \quad (IV-13)
 \end{aligned}$$

Cette équation peut être réorganisée afin de regrouper les termes en fonction des positions des interfaces :

$$\begin{aligned}
 I_{SHG}(z_0) = A z_R \left[\left| \chi_{v_0}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z_1 - z_0}{z_r}\right) + \frac{\pi}{2} \left| \chi_{v_0}^{(2)} \right|^2 \right. \\
 + \left| \chi_{s_1}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z_2 - z_0}{z_r}\right) - \left| \chi_{s_1}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z_1 - z_0}{z_r}\right) \\
 + \left| \chi_{v_1}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z_3 - z_0}{z_r}\right) - \left| \chi_{v_1}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z_2 - z_0}{z_r}\right) \\
 + \left| \chi_{s_2}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z_4 - z_0}{z_r}\right) - \left| \chi_{s_2}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z_3 - z_0}{z_r}\right) \\
 \left. + \frac{\pi}{2} \left| \chi_{v_2}^{(2)} \right|^2 - \left| \chi_{v_2}^{(2)} \right|^2 \text{Arctan}\left(\frac{z_4 - z_0}{z_r}\right) \right] \quad (IV-14)
 \end{aligned}$$

ou encore :

$$\begin{aligned}
 I_{SHG}(z_0) = A z_R \left[\frac{\pi}{2} \left(\left| \chi_{v_0}^{(2)} \right|^2 + \left| \chi_{v_2}^{(2)} \right|^2 \right) \right. \\
 + \text{Arctan}\left(\frac{z_1 - z_0}{z_r}\right) \left(\left| \chi_{v_0}^{(2)} \right|^2 - \left| \chi_{s_1}^{(2)} \right|^2 \right) \\
 + \text{Arctan}\left(\frac{z_2 - z_0}{z_r}\right) \left(\left| \chi_{s_1}^{(2)} \right|^2 - \left| \chi_{v_1}^{(2)} \right|^2 \right) \\
 + \text{Arctan}\left(\frac{z_3 - z_0}{z_r}\right) \left(\left| \chi_{v_1}^{(2)} \right|^2 - \left| \chi_{s_2}^{(2)} \right|^2 \right) \\
 \left. + \text{Arctan}\left(\frac{z_4 - z_0}{z_r}\right) \left(\left| \chi_{s_2}^{(2)} \right|^2 - \left| \chi_{v_2}^{(2)} \right|^2 \right) \right] \quad (IV-15)
 \end{aligned}$$

Cette relation servira à ajuster les profils expérimentaux. La position z_0 du point focal est propagée à travers le système étudié, conduisant à un profil SHG. Le grand intérêt de cette expérience est de réunir sur un même profil un signal SHG de surface lorsque le point focal est localisé sur l'interface et un signal SHG de volume lorsque le point focal est situé dans le volume des phases. Une telle expérience permet donc une comparaison directe de ces deux signaux difficilement comparables lors d'expériences indépendantes.

C) Application aux données expérimentales

En utilisant l'équation (V-15) à l'aide d'un jeu de paramètres adéquat, nous pouvons simuler les profils attendus. Un exemple est proposé en Figure 49. La simulation est réalisée ici pour un système à trois milieux successifs et la Figure 50 montre le cas réel d'un système air-eau-dodécane.

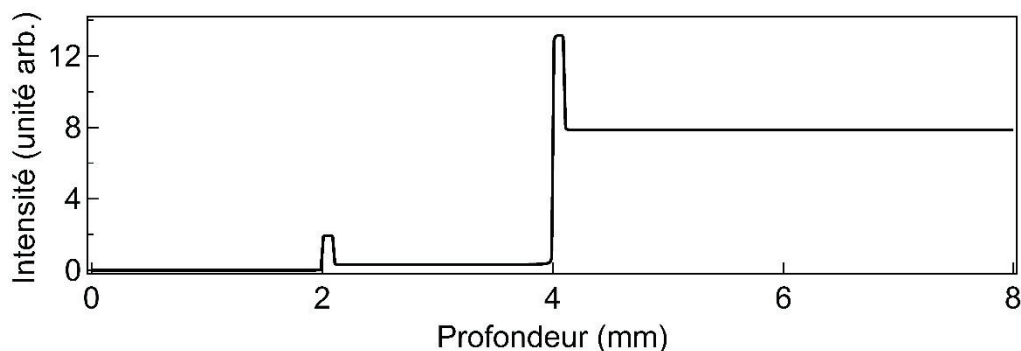


Figure 50 : Profil SHG simulé pour un système à trois phases.

Un ajustement des tenseurs de susceptibilité ainsi que des positions des interfaces permet d'ajuster la courbe expérimentale obtenue sur la Figure 47. L'ajustement rend assez bien compte de l'expérience. Néanmoins, nous pouvons remarquer qu'expérimentalement, l'intensité SHG diminue avec la profondeur de la position du point focal. Le modèle ne prend pas en compte cet effet lié à la propagation du faisceau à travers les différentes interfaces. Il semblerait qu'une défocalisation soit en effet introduite. Le modèle nécessitera donc dans le futur des améliorations.

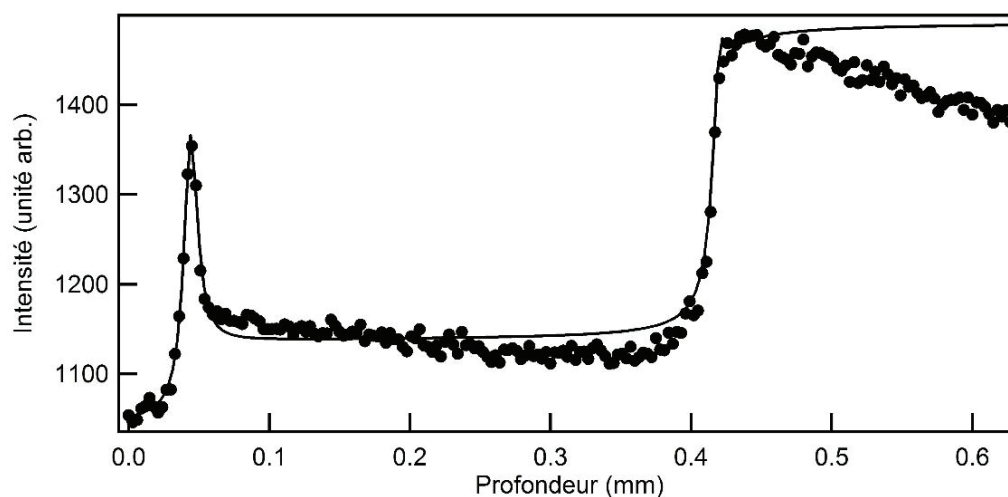
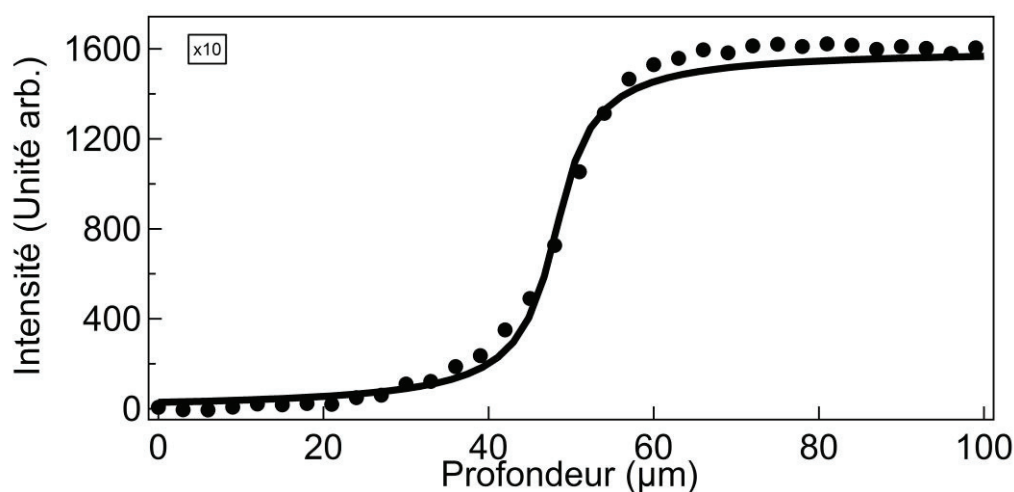


Figure 51 : Profil SHG d'un système air-eau-dodécane ajusté par l'équation (IV-15)

De manière ad hoc, nous pourrions prendre en compte cette diminution de l'intensité SHG à grande profondeur de point focal par ajout d'un terme exponentiel décroissant. Néanmoins, une modélisation propre est nécessaire pour avoir un comportement physique correct de ces effets attribués à la propagation du faisceau gaussien incident fondamental et aux différentes aberrations des systèmes optiques.

D) Étude de l'interface air/eau

Avant d'effectuer des expériences sur les interfaces air/eau salée, nous avons commencé par étudier l'impact du grossissement de l'objectif sur les données expérimentales. Nous avons effectué ce travail sur l'interface air/eau, bien connue qui présente une faible réponse de surface.[1]–[10]. Nous avons donc enregistré les profils SHG pour l'interface air/eau à l'aide de plusieurs objectifs de microscope de grossissement respectif $\times 10$, $\times 20$, $\times 40$ et $\times 100$ (voir Figure 52).



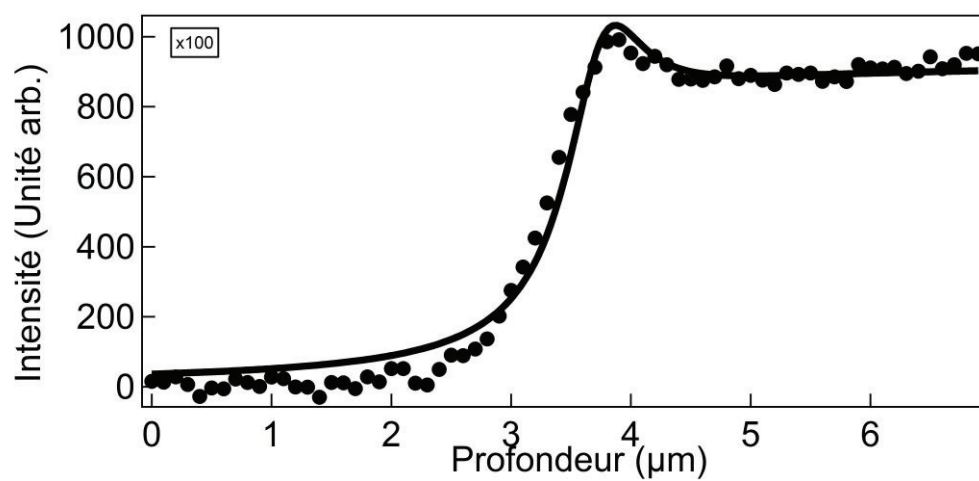
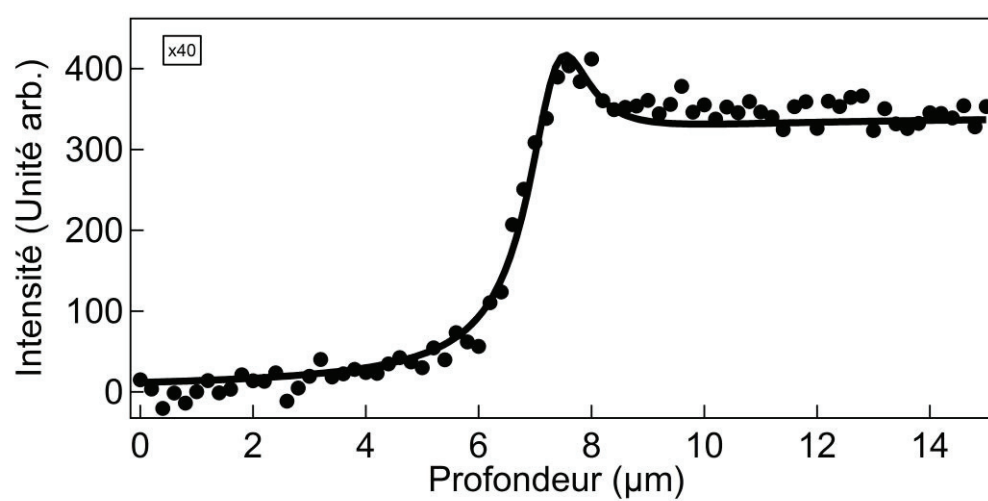
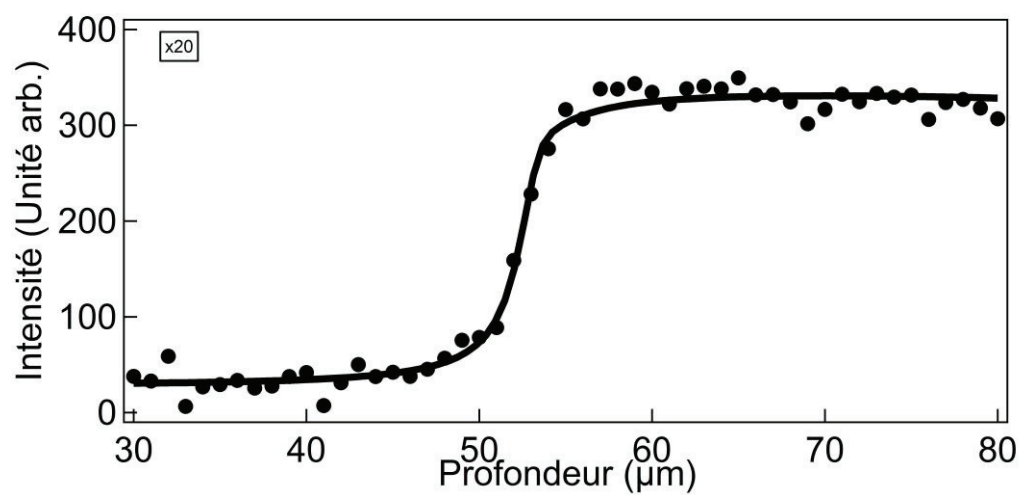


Figure 52 : Profils de l'interface air/eau en fonction du grossissement de l'objectif. Les grossissements sont, dans l'ordre des figures x10 x20 x40 x100.

Ces résultats mettent clairement en évidence la dépendance des profils avec les caractéristiques des objectifs de microscope utilisés, grossissement et ouverture numérique. En effet, on remarque que pour des objectifs de faible grossissement, il nous est impossible de détecter une contribution marquée de l'interface. Dans le cas des objectifs x10 et x20, nous passons ainsi d'une région d'intensité nulle (pas de génération dans l'air) à une région dominée par le signal HRS dans le volume.

Dans les cas des objectifs x40 et x100, l'apparition d'un pic associé à la brisure de symétrie à l'interface air/eau est nette. Notons que l'épaisseur convoluée de l'interface semble plus faible dans le cas du grossissement x100. En fait, l'épaisseur détectée n'est pas l'épaisseur réelle de l'interface (difficile à déterminer). Dans le cas de nos ajustements, l'épaisseur de l'interface est fixée à 1 nm, valeur estimative de la région où l'orientation préférentielle des molécules est maintenue, mais l'épaisseur détectée est le produit de convolution entre l'épaisseur réelle de l'interface et le paramètre de Rayleigh du faisceau incident.

Néanmoins, les ajustements effectués sur ces courbes expérimentales permettent de déterminer une valeur de paramètre de Rayleigh pour chacun des objectifs utilisés (voir Table 3).

Grossissement	Z_R (μm)
x10	36
x20	14
x40	6
x100	5

Table 3 : Paramètres de Rayleigh en fonction du grossissement de l'objectif, extrait des paramètres d'ajustement effectués à l'aide de la formule (IV-15)

IV) Expériences de profilométrie

Lors des expériences présentées dans cette partie, nous avons étudié différents sels simples de différentes stœchiométries en solution aqueuse. Des solutions de sels de sodium et d'euprium de concentration 0.5 M ont été analysées à l'aide du profilomètre. L'expérience consiste ainsi à focaliser le faisceau laser à l'extérieur de la solution d'eau salée, puis de le descendre progressivement jusqu'à l'interface, puis à travers l'interface dans le volume.

Les résultats expérimentaux pour le sodium sont présentés sur la Figure 53. Les points correspondent aux données expérimentales. On a reporté en cercles noirs les valeurs de l'intensité SHG obtenues pour une solution d'eau pure servant à la fois de référence et de solvant. En cercles bleus, nous avons reporté les valeurs obtenues pour le nitrate de sodium. Enfin, en triangles bleus, nous avons reporté les données pour le chlorure de sodium. Les lignes pleines correspondent aux ajustements effectués à l'aide de la formule (IV-15). On remarque que l'intensité SHG est bien nulle dans l'air, le processus n'ayant lieu que dans le volume focal essentiellement. Lorsque le volume focal est approché de l'interface air/eau salée, le signal augmente alors et un pic apparaît même. Ce dernier correspond au signal SHG dû à l'interface où la symétrie est brisée. Lorsque le point focal est déplacé dans le volume de la solution liquide, seule la contribution incohérente de diffusion hyper Rayleigh, plus faible que la contribution cohérente de la surface, est visible. On peut remarquer que la valeur de l'intensité collectée à l'interface air/eau salée est la même pour les trois solutions. Par contre, la valeur de l'intensité HRS dans le volume est plus importante pour le nitrate, qui est elle-même supérieure à la valeur de l'eau. La valeur de l'intensité HRS des sels de chlorure est, quant à elle, inférieure à celle de l'eau.

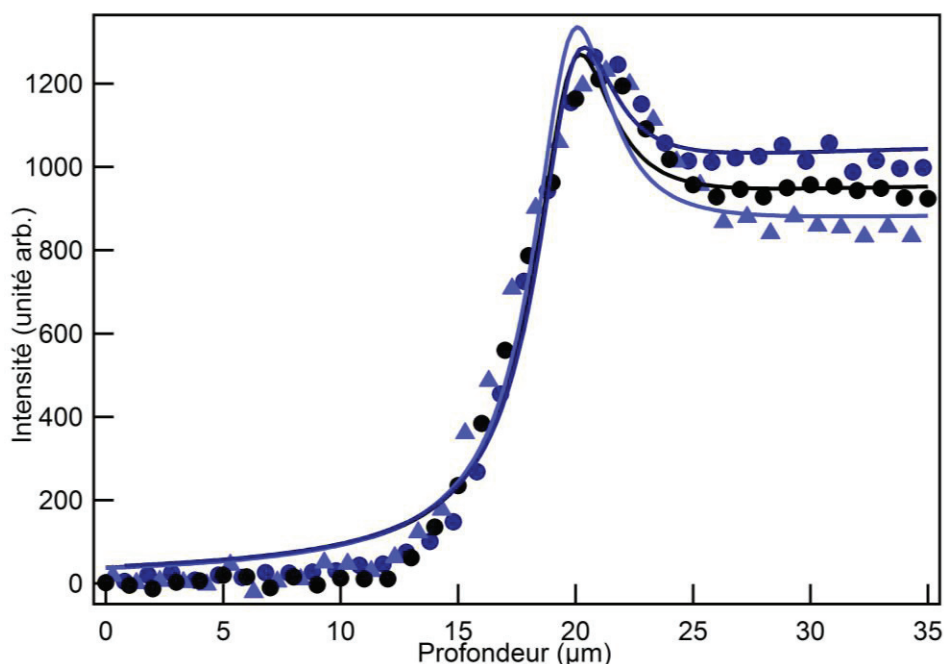


Figure 53 : Profilométrie de Chlorure de Sodium (triangles bleus) et de Nitrate de Sodium (cercles bleus) à 0.5 M

Les résultats expérimentaux pour les sels d'Europium sont présentés sur Figure 54. Les points correspondent aux données expérimentales. Nous avons reporté en cercles noirs les valeurs de l'eau pure, servant à la fois de référence et de solvant, en cercle rouges, les valeurs obtenues

pour le nitrate d'Europium et en triangles rouges, les données pour le chlorure d'Europium. Les lignes pleines correspondent aux ajustements effectués à l'aide de la formule (IV-15). Comme dans le cas du sodium, on remarque qu'il n'y a pas de processus SHG dans l'air. On remarque un pic à l'interface air/eau salée, mais sans pouvoir distinguer une contribution plus forte que celle de l'eau pure. Enfin dans le volume, comme pour le sodium, le sel de nitrate produit plus de signal SHG que l'eau pure, qui produit elle-même plus que la solution de chlorure.

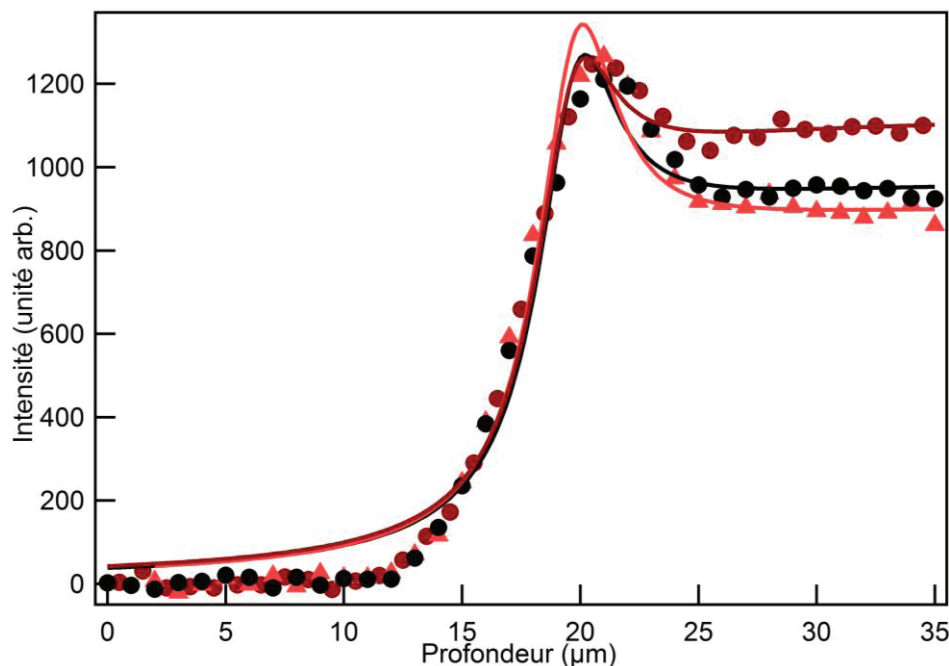


Figure 54 : Profilométrie de Chlorure d'Europium (triangles rouges) et de nitrate d'Europium (cercles rouges) à 0.5 M

En remettant l'ensemble des courbes sur la Figure 55, on constate que l'intensité SHG pour le sel d'Europium est toujours plus importante que celle obtenue pour un sel de sodium dans le cas de l'anion nitrate. Les contributions sont plus difficiles à analyser dans le cas du sel de chlorure, car les deux courbes semblent se superposer aux erreurs expérimentales près.

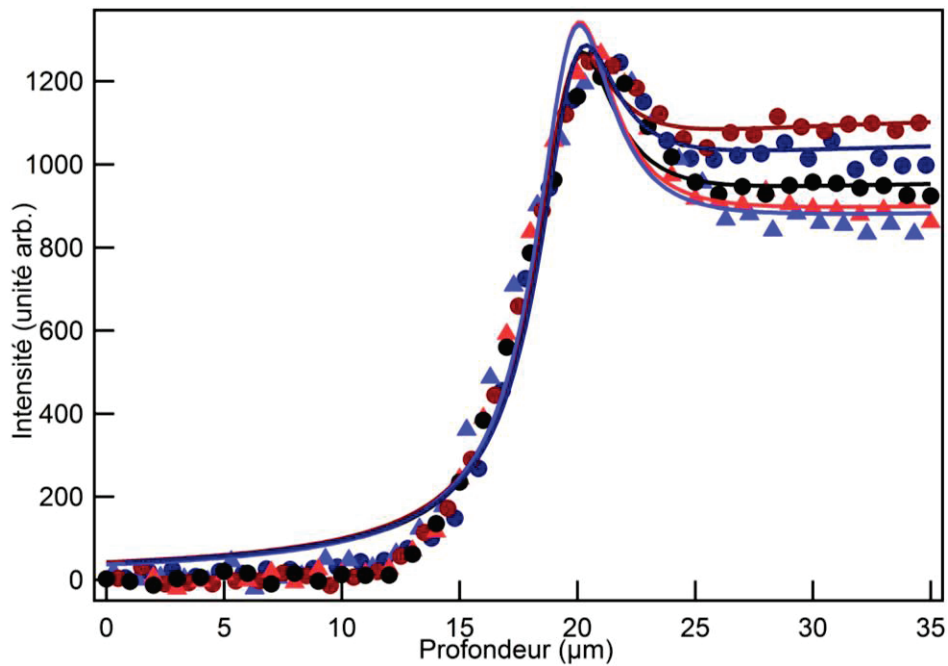


Figure 55 : Profilométrie SHG de l'Europium (rouge) et du Sodium (bleu) à 0.5 M. Les cercles représentent les valeurs expérimentales relatives aux nitrates, et les triangles les valeurs relatives aux chlorures. En noir les données relatives à l'eau pure. En trait plein les ajustements effectués à partir de l'équation (IV-15).

On remarque toutefois que sur l'ensemble des données expérimentales sur ces solutions aqueuses de sels, l'ajustement avec la formule (IV-15) n'est pas parfait. En effet, au seuil de l'interface, côté air, l'ajustement ne rend pas bien compte des valeurs expérimentales. Plusieurs améliorations du modèle pourraient donc permettre de corriger ces problèmes et améliorer par contre-coup les ajustements au niveau du pic de l'interface.

Une autre remarque importante est liée aux éléments non nuls du tenseur de susceptibilité d'une interface air-liquide. En effet, pour une telle interface, il est connu que les éléments non nuls et indépendants sont au nombre de trois : $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)}$ et $\chi_{xxz}^{(2)}$ où Z est la direction normale à la surface, donc ici la direction de propagation du laser, et X une direction dans le plan de l'interface. À la vue de ces éléments, il apparaît nécessaire d'avoir une contribution normale à l'interface dans les composantes du champ électrique fondamental et harmonique. Or en incidence normale, cette composante est absente. Nous devons conclure que cette configuration doit être raffinée pour mieux mettre en évidence la contribution de surface. Cette amélioration sera réalisée dans le futur avec l'introduction d'une polarisation radiale.

V) SHG de surface

Afin de comparer nos données obtenues à l'interface air/eau salée en profilométrie SHG, nous avons effectué des expériences de SHG de surface sur des interfaces air/eau salée pour isoler la

contribution de surface en incidence oblique. Cette configuration permet aussi de tester la contribution de surface vis-à-vis des effets dus aux sels, l'interface air/eau étant elle, bien connue.

A) Système expérimental de SHG de surface.

Pour réaliser les expériences de SHG de surface, le dispositif expérimental utilisé comprend comme source lumineuse un oscillateur femtoseconde Titane-Saphir (Tsunami, Spectra-Physics) pompé par un laser continu à 532 nm (Millennia 10 W, Spectra-Physics). En sortie de cet oscillateur, des impulsions de 70 fs cadencées à 80 MHz sont délivrées. La longueur d'onde est ajustable entre 700 nm et 900 nm avec un optimum autour de 800 nm. Un système optique composé d'une lame demi-onde, d'un cube polariseur et d'un isolateur de Faraday fonctionnant autour de 800 nm permet le contrôle de la puissance du laser délivrée au niveau de l'échantillon étudié ainsi que la suppression des réflexions possibles revenant dans la cavité laser. La polarisation de ce faisceau à la fréquence fondamentale est contrôlée par l'intermédiaire d'une seconde lame demi-onde. De manière à automatiser l'état de polarisation, la lame est placée dans une platine de rotation motorisée. Le faisceau traverse ensuite un filtre passe-bas afin de supprimer le résidu du laser de pompe à 532 nm ainsi que le signal harmonique potentiellement généré à travers les éléments optiques en amont, notamment par les lames demi-onde constituées d'une fine lame de quartz.

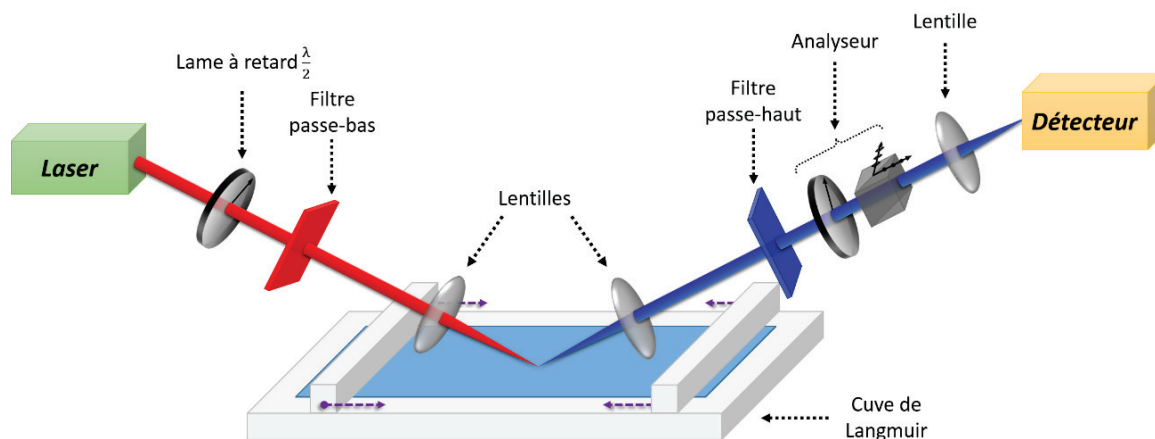


Figure 56 Montage expérimental de SHG de surface

B) Résultats expérimentaux

Nous avons utilisé ce montage de SHG de surface afin de comparer les intensités SHG pour des solutions aqueuses de chlorure de sodium, chlorure de strontium et chlorure d'euporium aux résultats de profilométrie. Nous aurons ainsi une bonne appréciation de la sensibilité de la

méthode pour cette contribution puisque le montage SHG de surface est capable de bien isoler cette contribution. Des solutions aqueuses de 0.5 M de chacun de ces sels ci-dessus ont été étudiées sur ce montage expérimental. Pour chacune de ces solutions, les courbes de polarisation ont été effectuées pour trois angles de polarisation en sortie, à savoir les polarisations de sortie P, S et intermédiaire à 45°. Ces courbes de polarisation sont reportées sur la Figure 57, la Figure 58 et la Figure 59.

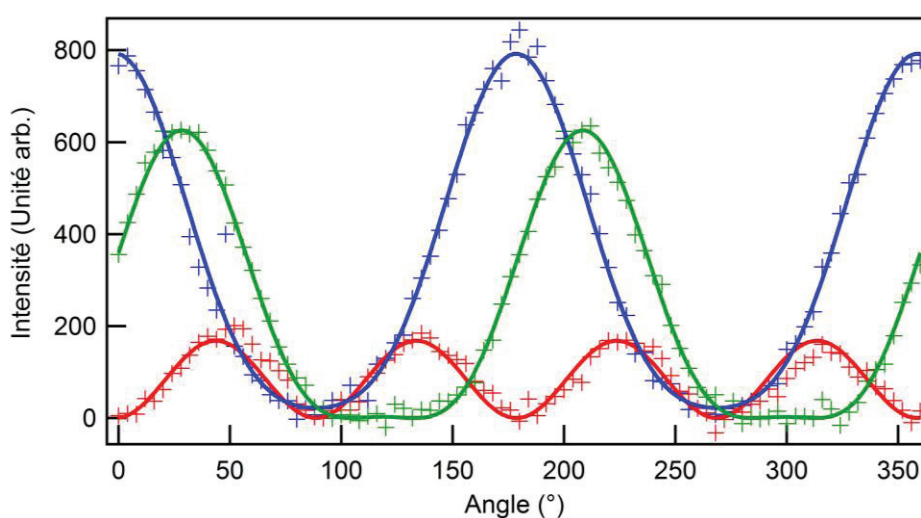


Figure 57 : Intensité SHG résolue en polarisation pour une interface air-solution aqueuse de chlorure de Sodium. (Bleu) Polarisation harmonique P, (rouge) Polarisation harmonique et (vert) Polarisation harmonique 45°.

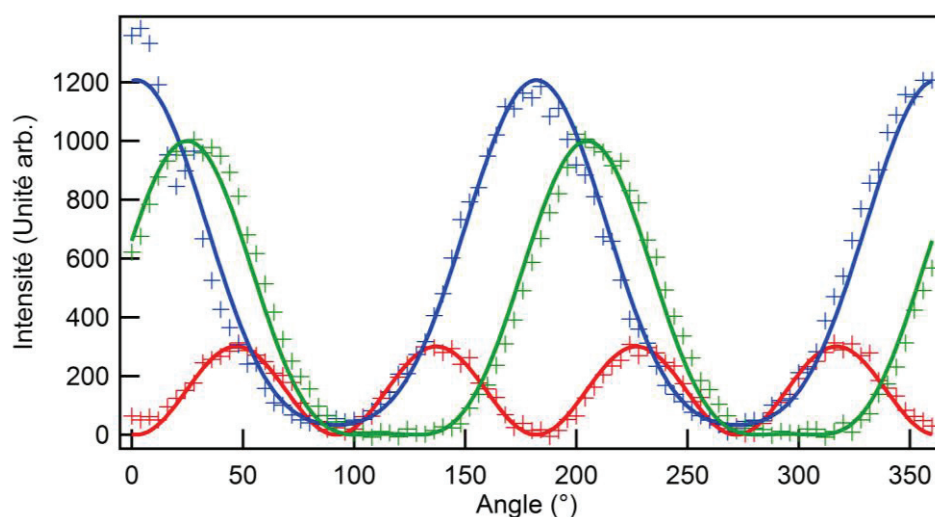


Figure 58 : Intensité SHG résolue en polarisation pour une interface air-solution aqueuse de chlorure de Strontium. (Bleu) Polarisation harmonique P, (rouge) Polarisation harmonique et (vert) Polarisation harmonique 45°.

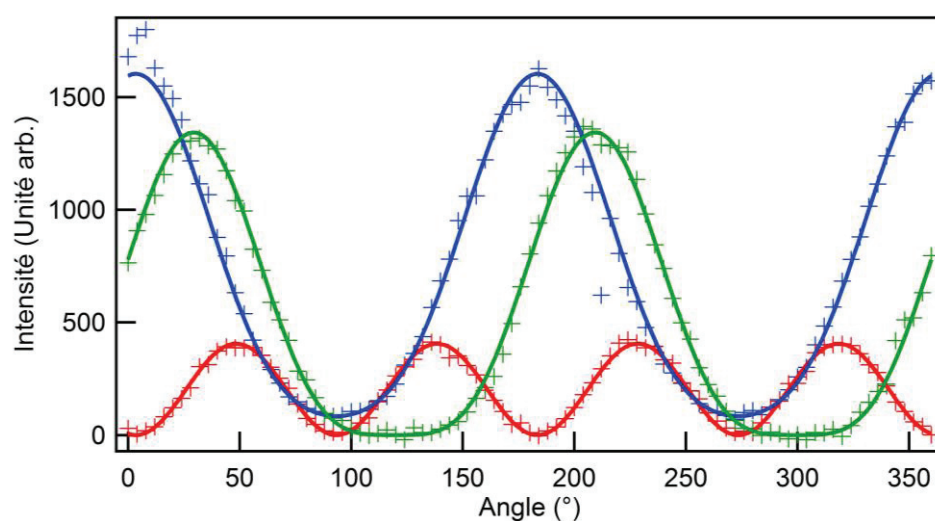


Figure 59 : Intensité SHG résolue en polarisation pour une interface air-solution aqueuse de chlorure d'Europium. (Bleu) Polarisation harmonique P, (rouge) Polarisation harmonique et (vert) Polarisation harmonique 45°.

On remarque rapidement la principale différence entre ces graphes. L'intensité absolue mesurée en polarisation pP (polarisation p en entrée et P en sortie, courbe bleue à 0° sur chacune des Figures) entre les trois sels diffère nettement. En effet, on peut noter un facteur 1,5 entre la valeur maximum pour le chlorure de Sodium et le chlorure de Strontium. Un facteur 2 peut être mesuré de même entre le chlorure de sodium et le chlorure d'Europium. On peut également comparer ces valeurs à celle de l'eau pure (donnée en Figure 60). On remarque alors que pour chacun de ces sels, la valeur de l'intensité collectée est supérieure à celle du solvant pur.

Pour une analyse plus fine, il est nécessaire d'extraire les différents éléments du tenseur de susceptibilité de l'interface. Les équations nécessaires ont été développées maintes fois et nous nous contenterons de rappeler ici uniquement les résultats nécessaires pour une description autosuffisante.

Les coefficients de Fresnel, dépendent des indices optiques des milieux de part et d'autre de l'interface, mais également de la polarisation de l'onde comme l'indique la présence des indices s et p, correspondant aux deux composantes du champ s (perpendiculaire au plan d'incidence) et p (parallèle à ce plan). Les coefficients de Fresnel entre les milieux i et j sont ainsi définis par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 r_{ij}^{s\omega} &= \frac{n_i^\omega \cos \theta_i^\omega - n_j^\omega \cos \theta_j^\omega}{n_i^\omega \cos \theta_i^\omega + n_j^\omega \cos \theta_j^\omega} \\
 r_{ij}^{p\omega} &= \frac{n_j^\omega \cos \theta_i^\omega - n_i^\omega \cos \theta_j^\omega}{n_j^\omega \cos \theta_i^\omega + n_i^\omega \cos \theta_j^\omega} \\
 t_{ij}^{s\omega} &= \frac{2 n_i^\omega \cos \theta_i^\omega}{n_i^\omega \cos \theta_i^\omega + n_j^\omega \cos \theta_j^\omega} \\
 t_{ij}^{p\omega} &= \frac{2 n_i^\omega \cos \theta_i^\omega}{n_j^\omega \cos \theta_i^\omega + n_i^\omega \cos \theta_j^\omega}
 \end{aligned} \tag{IV-16}$$

Les angles θ_i^ω et θ_j^ω correspondent respectivement aux angles d'incidence et de réfraction de l'onde fondamentale dans les milieux i et j.

on obtient les quantités suivantes intermédiaires, en introduisant le milieu m, situé entre les phases i et j :

$$\begin{aligned}
 \tilde{e}_x^\omega &= t_{im}^{p\omega} (r_{mj}^{p\omega} - 1) \cos \theta_m^\omega \\
 \tilde{e}_y^\omega &= t_{im}^{s\omega} (r_{mj}^{s\omega} + 1)
 \end{aligned} \tag{IV-17}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{e}_z^\omega &= t_{im}^{p\omega} (r_{mj}^{p\omega} + 1) \sin \theta_m^\omega \\
 \tilde{e}_x^{2\omega} &= T_{mi}^{p\ 2\omega} (R_{mj}^{p\ 2\omega} - 1) \cos \theta_m^{2\omega} \\
 \tilde{e}_y^{2\omega} &= T_{mi}^{s\ 2\omega} (R_{mj}^{s\ 2\omega} + 1)
 \end{aligned} \tag{IV-18}$$

$$\tilde{e}_z^{2\omega} = T_{mi}^{p\ 2\omega} (R_{mj}^{p\ 2\omega} + 1) \sin \theta_m^{2\omega}$$

permettant de déterminer les paramètres a_i , $i=1..5$ entrant dans l'expression de l'intensité SHG de surface :

$$\begin{aligned}
 a_1 &= \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_y^{2\omega} \\
 a_2 &= -2\tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_x^{2\omega} \\
 a_3 &= \tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_x^\omega \tilde{e}_z^{2\omega} \\
 a_4 &= \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_z^\omega \tilde{e}_z^{2\omega} \\
 a_5 &= \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_y^\omega \tilde{e}_z^{2\omega}
 \end{aligned} \tag{IV-19}$$

Cette dernière peut être formulée de manière explicite selon l'état de polarisation de sortie de l'onde harmonique. On obtient :

$$\begin{aligned}
 I_P^{DE} &\propto |(a_2\chi_{s,xxz}^{eee} + a_3\chi_{s,zxx}^{eee} + a_4\chi_{s,zzz}^{eee})\cos^2\gamma + a_5\sin^2\gamma \chi_{s,zxx}^{eee}|^2 \\
 I_S^{DE} &\propto |a_1 \sin 2\gamma \chi_{s,xxz}^{eee}|^2 \\
 I_{45}^{DE} &\propto \left| \frac{1}{2} [(a_2\chi_{s,xxz}^{eee} + a_3\chi_{s,zxx}^{eee} + a_4\chi_{s,zzz}^{eee})\cos^2\gamma + a_5\sin^2\gamma \chi_{s,zxx}^{eee} \right. \\
 &\quad \left. + a_1 \sin 2\gamma \chi_{s,xxz}^{eee}] \right|^2
 \end{aligned} \tag{IV-20}$$

Dans ces expressions, nous avons en particulier imposé la nature isotrope dans le plan de l'interface des liquides de manière à ne conserver que trois éléments indépendants et non nuls de la susceptibilité non linéaire quadratique. Ces éléments, ZZZ, ZXX et XZX, sont les inconnues que nous cherchons à déterminer. L'angle d'incidence expérimental est de 66°, et l'indice de la phase aqueuse a été pris à 1.33, la dispersion étant négligée.

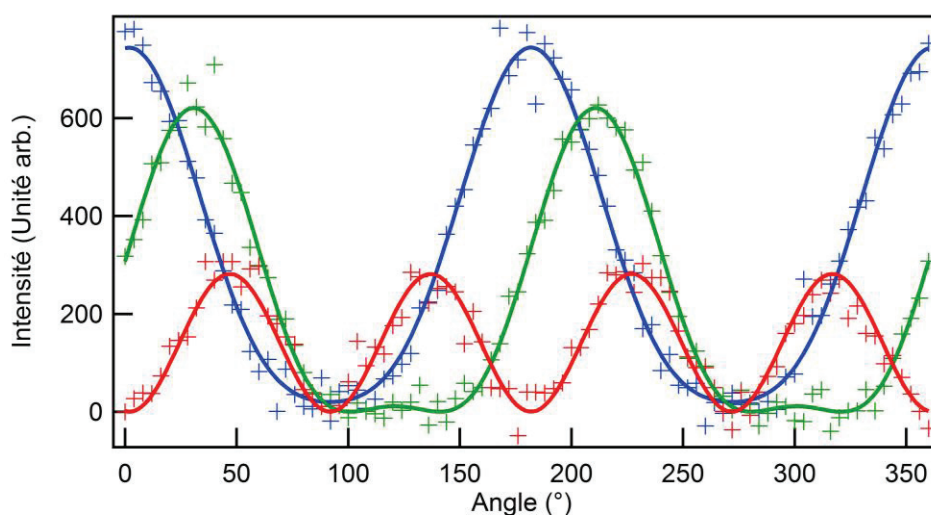


Figure 60 : Intensité SHG résolue en polarisation pour une interface air-solution aqueuse de chlorure de Strontium. (Bleu) Polarisation harmonique P, (rouge) Polarisation harmonique et (vert) Polarisation harmonique 45°.

L'ensemble des éléments déterminés pour les différents sels est rassemblé dans la Table 4 pour chacune des interfaces. L'angle d'incidence expérimental était de 66° et nous avons négligé la dispersion. Les valeurs pour l'eau dans la Table 5 viennent d'une autre Thèse [11] et sont en accord avec la littérature [12], [13].

	EuCl ₃	SrCl ₂	NaCl
XXZ	1,50	1,45	1,33
ZXX	0,69	0,48	0,48
ZZZ	4,56	4,52	4,35

Table 4 : Éléments χ extraits des données expérimentales

	EuCl ₃	SrCl ₂	NaCl	Eau
ZXX/ZZZ	0,15	0,11	0,11	0,09
XXZ/ZZZ	0,33	0,32	0,30	0,37

Table 5 : Rapport des éléments χ

L'augmentation de l'intensité SHG en passant du sel de Chlorure de Sodium au Chlorure d'Europium en configuration de polarisation pP se retrouve dans l'évolution de l'élément ZZZ du tenseur de susceptibilité qui passe ainsi de la valeur de 4.35 à 4.56. En parallèle, les éléments dans le plan de l'interface, éléments qui comportent donc deux composantes selon la direction

parallèle à l'interface, direction X, se renforcent. Dans tous les cas, l'approximation de Kleinman, c'est-à-dire la permutation des trois indices, n'est pas respectée. L'interprétation de ces évolutions reste difficile. Néanmoins, puisque l'origine du signal doit plutôt être attribuée aux molécules d'eau plutôt qu'aux ions des sels eux-mêmes, ces résultats soulignent les réorganisations et réorientations des molécules d'eau opérant aux interfaces salées. Ces résultats diffèrent légèrement d'un sel à l'autre. Ces résultats sont donc en accord de ce point de vue avec ce qui est observé au sein du volume de la phase aqueuse par HRS.

Ces résultats sont assez différents de la profilométrie. En effet, cette dernière méthode ne met pas en évidence de tels effets. Cette difficulté réside très probablement dans les problèmes de géométrie à incidence normale qui empêche un accès direct aux éléments de tenseur de susceptibilité qui nécessitent une composante normale du champ électrique. Dans la géométrie actuelle, c'est en raison d'une ouverture numérique non nulle que ces composantes sont quand même détectées. Nous avons vu comment remédier à ce problème dans le futur en utilisant une polarisation radiale.

VI) Diffusion hyper Rayleigh

Nous avons aussi la possibilité de retrouver les mesures de profilométrie de volume à l'aide des mesures HRS traditionnelles décrites dans le Chapitre I. Ces expériences HRS ont été effectuées sur les différents sels, Sodium, Strontium et Europium, et pour les anions Chlorure et Nitrate. Ces sels ont été étudiés pour plusieurs concentrations variant entre 0.1 M et 1.5 M. Aux concentrations inférieures, la sensibilité de l'expérience est trop juste pour les distinguer.

Les spectres HRS effectués pour chaque concentration sont reportés sur la Figure 61.

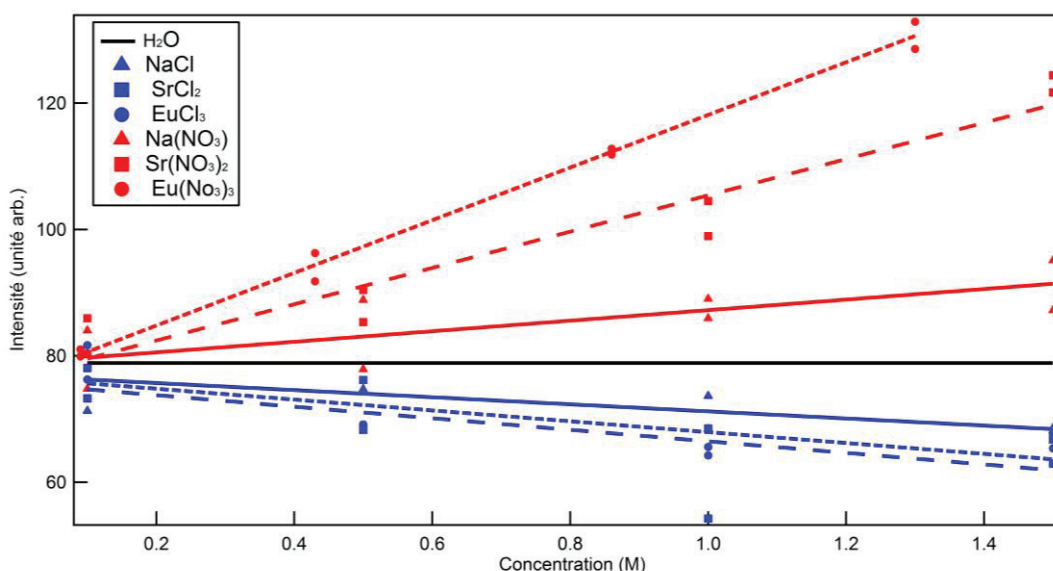


Figure 61 : Intensité HRS de solutions aqueuses de sels à différentes concentrations

La valeur de l'intensité HRS obtenue pour l'eau, le solvant utilisé lors de ces expériences servant aussi de référence, est tracée de manière rectiligne, indépendante de la concentration des sels. Un ajustement linéaire a aussi été effectué. Cet ajustement est justifié ci-dessous lors de l'analyse de ces résultats.

On constate toutefois que pour les trois sels de nitrates, l'intensité HRS mesurée est supérieure à celle de l'eau pure. Elles restent inférieures à l'eau pour tous les sels de chlorures. Ces données sont ainsi parfaitement en accord avec celles obtenues dans le volume dans le cas de la profilométrie. De plus, en HRS et en SHG de surface, il semble aussi que la contribution due à l'ion Europium soit plus prononcée que celle due au Strontium et enfin que celle due au Sodium. Cette tendance est très claire dans le cas des sels de nitrates et est peu perceptible pour les chlorures.

L'analyse de ces résultats d'intensité HRS en présence de sels peut être réalisée en écrivant l'intensité HRS sous la forme :

$$I_{HRS} = \langle \beta_w^2 \rangle [N_w - (n_+ \alpha_+ N_+ + n_- \alpha_- N_-)] + n_+ \langle \beta_+^2 \rangle N_+ + n_- \langle \beta_-^2 \rangle N_- \quad (IV-21)$$

où α est le nombre de molécules d'eau de la première couche de solvation de l'ion considéré. N est le nombre de molécules du composé étudié et n est la stœchiométrie des ions constituant le sel. L'indice w fait référence à l'eau, l'indice $+$ fait référence aux cations alors que l'indice $-$ fait référence aux anions. Dans notre cas, six espèces différentes sont à prendre en compte, à savoir $H_2O(w)$, $Na^+(+)$, $Sr^{2+}(+)$, $Eu^{3+}(+)$, $Cl^-(-)$ et $NO_3^-(-)$. De plus, nous avons ici considérablement réduit les paramètres de ce modèle simple en admettant que tous les ions

possédaient le même nombre d'hydratation, à savoir 6, c'est-à-dire 6 molécules d'eau dans la première couche d'hydratation. Il est cependant connu que cette approximation est relativement forte.

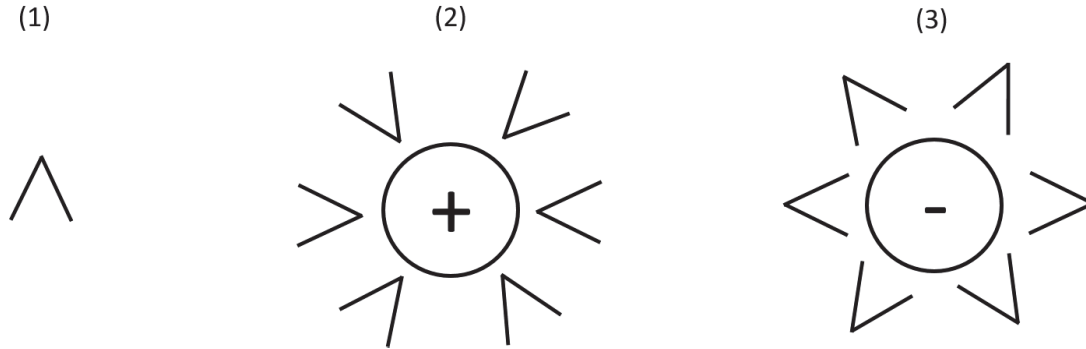


Figure 62 : Représentation schématique d'une molécule d'eau (1), d'un cation solvato par 6 molécules d'eau (2) et d'un anion solvato par 6 molécules d'eau (3)

Dans ce cas, on peut réécrire l'équation (IV-21) sous la forme

$$I_{HRS} = \langle \beta_w^2 \rangle N_w + \langle \beta_+^2 \rangle n_+ \left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_+^2 \rangle} \alpha_+ \right) N_i + \langle \beta_-^2 \rangle n_- \left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_-^2 \rangle} \alpha_- \right) N_i \quad (IV-22)$$

et on peut ajuster les données de la Figure 61 avec une fonction affine. La pente de cette fonction est alors :

$$P_i = n_+ \langle \beta_+^2 \rangle \left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_+^2 \rangle} \alpha_+ \right) + n_- \langle \beta_-^2 \rangle \left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_-^2 \rangle} \alpha_- \right) \quad (IV-23)$$

Pour NO_3^- , on observe une pente positive alors que pour Cl^- on observe une pente négative. Ainsi, nous devons imposer :

$$\left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_-^2 \rangle} \alpha_- \right) > 0 \quad (IV-24)$$

pour NO_3^- et

$$\left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_-^2 \rangle} \alpha_- \right) < 0 \quad (IV-25)$$

pour Cl^- .

On admet alors que les effets sont principalement dus à l'anion. En effet, les courbes correspondant au nitrate sont au-dessus de celle de l'eau alors que celles de l'anion Chlorure

sont en dessous. La contribution des cations est donc en première approximation considérée comme suffisamment faible pour être négligée. Ainsi :

$$n_+ \langle \beta_+^2 \rangle \left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_+^2 \rangle} \alpha_+ \right) \sim 0 \quad (\text{IV-26})$$

et donc $\langle \beta_+^2 \rangle \sim 0$. La valeur $\langle \beta_w^2 \rangle$ pour l'eau pure est par ailleurs bien connue tout comme les valeurs de $\alpha_{NO_3^-}$ et α_{Cl^-} , nombre d'hydratation [[14], [15]]. Ces dernières sont prises égales à 6. Il reste à déterminer les valeurs de $\langle \beta_{NO_3^-}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{Cl^-}^2 \rangle$. On a :

$$\langle \beta_w^2 \rangle \alpha_{NO_3^-} < \langle \beta_{NO_3^-}^2 \rangle \quad (\text{IV-27})$$

$$\langle \beta_w^2 \rangle \alpha_{Cl^-} > \langle \beta_{Cl^-}^2 \rangle \quad (\text{IV-28})$$

en normalisant la quantité connue à $\langle \beta_w^2 \rangle N_w = 1$. Cette quantité vaut en absolu $\langle \beta_w^2 \rangle N_w = 55.56 \times 0.087 \times 10^{-30}$ esu.M. On peut alors écrire encore l'intensité HRS sous la forme :

$$I_{HRS} = \langle \beta_w^2 \rangle N_w + P_i N_i \quad (\text{IV-29})$$

ou encore :

$$I_{HRS} = 1 + P_i N_i \quad (\text{IV-30})$$

avec

$$P_i = n_- \langle \beta_-^2 \rangle \left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_-^2 \rangle} \alpha_- \right) \quad (\text{IV-31})$$

Les pentes des droites obtenues précédemment suivent donc a priori une loi linéaire en fonction de n_- . Ainsi, pour le nitrate, on obtient :

$$\langle \beta_{NO_3^-}^2 \rangle \left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_{NO_3^-}^2 \rangle} \alpha_{NO_3^-} \right) = 0.16 \quad (\text{IV-32})$$

$$\langle \beta_{NO_3^-}^2 \rangle = 0.16 + \langle \beta_w^2 \rangle \alpha_{NO_3^-} = 0.16 + \frac{1}{55.6} * 6 = 0.27 \quad (\text{IV-33})$$

$$\langle \beta_{NO_3^-}^2 \rangle = \frac{0.27}{0.018} \langle \beta_w^2 \rangle = 15 \langle \beta_w^2 \rangle \quad (\text{IV-34})$$

et donc la susceptibilité de l'ion nitrate hydraté par 6 molécules d'eau. De même, dans le cas du chlorure, on obtient par le même calcul :

$$\langle \beta_{Cl^-}^2 \rangle \left(1 - \frac{\langle \beta_w^2 \rangle}{\langle \beta_{Cl^-}^2 \rangle} \alpha_{NO_3^-} \right) = -0.05 \quad (\text{IV-35})$$

$$\langle \beta_{Cl^-}^2 \rangle = -0.05 + \langle \beta_w^2 \rangle \alpha_{Cl^-} = -0.05 + \frac{1}{55.6} * 6 = 0.06 \quad (IV-36)$$

$$\langle \beta_{Cl^-}^2 \rangle = \frac{0.06}{0.018} \langle \beta_w^2 \rangle = 3.3 \langle \beta_w^2 \rangle \quad (IV-37)$$

Les observations expérimentales indiquent ainsi que la structure très locale des ions et de l'eau est sondée par HRS. Le fort rapport $\langle \beta_{NO_3^-}^2 \rangle / \langle \beta_w^2 \rangle = 15$ suggère aussi que l'anion nitrate possède aussi une hyperpolarisabilité propre. Dans le cas de l'anion chlorure, $\langle \beta_{Cl^-}^2 \rangle / \langle \beta_w^2 \rangle = 3.3$ et ce n'est probablement plus le cas. Ces résultats obtenus en première approximation, notamment de la couche d'hydratation, nécessitent un approfondissement. Des calculs de Dynamique Moléculaire doivent par exemple être engagés pour réaliser une confrontation directe avec ces résultats.

VII) Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une technique permettant de coupler à la fois les expériences de SHG de surface et de HRS. Cette technique, appelée profilométrie, permet en effet d'effectuer des profils SHG de plusieurs milieux. On obtient alors un signal HRS dans le volume, et une signature SHG à l'interface entre deux milieux. Les expériences présentées dans ce chapitre sont très concluantes. En effet, il est montré qu'il est possible de réaliser des profils air/liquide ainsi qu'air/liquide/liquide. De plus, le signal de fluorescence, s'il est présent, peut également être enregistré.

Nous avons, par la suite, étudié des solutions aqueuses de sels, que nous avons comparées avec les résultats des méthodes standards de SHG de surface et de HRS.

Dans le cas des expériences de SHG de surface, nous n'arrivons pas, avec la profilométrie, à mettre en évidence des différences d'intensité sur les sels étudiés, pourtant vues en SHG de surface. La cause probable est vraisemblablement liée à l'angle d'incidence normal utilisé en profilométrie ne permettant pas de générer de SHG. Ici, seul le fait d'avoir une forte ouverture numérique sur l'objectif nous permet de collecter du signal SHG. Une polarisation incidente radiale permettrait néanmoins de générer un meilleur signal SHG en incidence normale.

Dans le cas des expériences de Diffusion Hyper Rayleigh, les données obtenues avec la profilométrie sont bien en accord avec celles obtenues avec des mesures HRS standard. Nous avons alors pu mettre en évidence les effets de restructuration aux échelles très locales des molécules d'eau en présence d'ions.

VIII) Bibliographie

- [1] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, and Y. R. Shen, "Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 15, pp. 2313–2316, 1993.
- [2] Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, "Surface Vibrational Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding and Hydrophobicity," *Science (80-.)*, vol. 264, no. 5160, pp. 826–828, May 1994.
- [3] D. E. Gragson, B. M. McCarty, and G. L. Richmond, "Surfactant/Water Interactions at the Air/Water Interface Probed by Vibrational Sum Frequency Generation," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 34, pp. 14272–14275, 1996.
- [4] S. Baldelli, C. Schnitzer, and M. Shultz, "Sum frequency generation investigation of water at the surface of H₂O/H₂SO₄ binary systems," *J. Phys.*, vol. 5647, no. 2, pp. 10435–10441, 1997.
- [5] D. Liu, G. Ma, L. M. Levering, and H. C. Allen, "Vibrational Spectroscopy of Aqueous Sodium Halide Solutions and Air-Liquid Interfaces: Observation of Increased Interfacial Depth," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 7, pp. 2252–2260, 2004.
- [6] W. Gan, D. Wu, Z. Zhang, R. R. Feng, and H. F. Wang, "Polarization and experimental configuration analyses of sum frequency generation vibrational spectra, structure, and orientational motion of the air/water interface," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 11, 2006.
- [7] X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen, "Surface vibrational spectroscopic study of surface melting of ice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 8, pp. 1554–1557, 2001.
- [8] E. A. Raymond, T. L. Tarbuck, and G. L. Richmond, "Isotopic dilution studies of the vapor/water interface as investigated by vibrational sum-frequency spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 11, pp. 2817–2820, 2002.
- [9] E. a Raymond and G. L. Richmond, "Probing the molecular structure and bonding of the surface of aqueous salt solutions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 16, pp. 5051–5059, 2004.
- [10] M. G. Brown, E. A. Raymond, H. C. Allen, L. F. Scatena, and G. L. Richmond, "The Analysis of Interference Effects in the Sum Frequency Spectra of Water Interfaces," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 45, pp. 10220–10226, Nov. 2000.
- [11] A. Bruyère, "Génération de second harmonique sur des films moléculaires chiraux," Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016.
- [12] G. Matar, E. Benichou, M. N. Nasir, Y. El Harfouch, P. F. Brevet, and F. Besson, "Reorientation of the helix of the tryptophan-rich gp41W peptide from HIV-1 at interfaces," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 22, 2013.
- [13] W. Zhang, D. Zheng, Y. Xu, H. Bian, Y. Guo, and H. Wang, "Reconsideration of second-harmonic generation from isotropic liquid interface: Broken Kleinman symmetry of neat air/water interface from dipolar contribution," *J. Chem. Phys.*, vol.

- 123, no. 22, p. 224713, 2005.
- [14] A. C. Belch, M. Berkowitz, and J. a. McCammon, "Solvation structure of a sodium chloride ion pair in water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 8, pp. 1755–1761, Apr. 1986.
- [15] X. Bin Wang, X. Yang, L. S. Wang, and J. B. Nicholas, "Photodetachment and theoretical study of free and water-solvated nitrate anions, $\text{NO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0-6$)," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 2, pp. 561–570, 2002.

