

Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques.

I) Introduction

Ce chapitre est centré sur la génération de second harmonique par des nanoparticules métalliques.

Afin d'approfondir la compréhension de la réponse des nanoparticules à l'aide des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité, nous allons réaliser des mesures HRS avec d'autres angles d'incidence par rapport à la détection. En plus de la configuration usuelle à 90° , nous avons la possibilité d'effectuer des mesures à 180° (en transmission) et 135° avec des polarisations d'excitation linéaires et elliptiques

Nous nous intéresserons ensuite à l'évolution de l'intensité du signal de second harmonique en présence de particules diffusantes dans une solution de nanoparticules d'argent de diamètre 80 nm.

II) Génération de second harmonique de nanoparticules d'or

Les premières expériences de diffusion hyper Rayleigh sur des nanoparticules métalliques datent de 1989 [1]. Depuis, ces nanoparticules ont été très largement étudiées [2]–[10] afin de déterminer leur hyperpolarisabilité, notamment en fonction de leur taille, leur forme ou leur morphologie. Dans ce cadre général, le montage expérimental que nous avons développé est très adapté à ces mesures par HRS. En effet, la dispersion des nanoparticules au sein d'une phase liquide permet de s'affranchir de la présence d'un substrat. Ce dernier brise en effet la centrosymétrie pour des nanoparticules sphériques par exemple, cas le plus couramment rencontré, et ne permet pas une mesure intrinsèque de l'hyperpolarisabilité des nanoparticules. Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur des mesures de sensibilité et reproductibilité afin de poursuivre le développement du montage expérimental. Dans une seconde partie, nous avons abordé un cas particulier consistant à plonger les nanoparticules métalliques dans une phase liquide fortement diffusante.

A) Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour les mesures de sensibilité et reproductibilité est basé sur le montage de diffusion Hyper Rayleigh en rétro-réflexion. La source lumineuse utilisée dans

ce dispositif expérimental est la même que décrit au Chapitre I. Le laser est envoyé à travers une lame demi-onde permettant le contrôle en polarisation du faisceau incident. Un filtre passe-bas est placé immédiatement après cette lame demi-onde afin de supprimer tout signal à la fréquence harmonique ne provenant pas de la cellule. Le faisceau laser à la fréquence fondamentale est ensuite envoyé à travers un miroir dichroïque qui laisse passer la fréquence fondamentale et réfléchit la fréquence harmonique lors de son retour. Le faisceau incident est focalisé, à l'aide d'un objectif de microscope (Olympus X10, NA=0.25), dans la cellule de détection. Cette cellule est en fait un puits appartenant à une plaque composée 96 puits identiques mais indépendants. Cette plaque est montée sur un système de translation permettant de placer le puits désiré au-dessus de l'objectif. Ce montage permet donc d'analyser 96 échantillons de manière répétée mais automatisée. Le signal généré est ensuite collecté en rétro-réflexion par l'objectif puis réfléchi par le dichroïque vers le système de détection. Un système d'analyse en polarisation, composé d'une lame demi-onde et d'un cube polariseur adaptés à la longueur d'onde de 400 nm, peut être placé sur la ligne de détection afin de sélectionner un état de polarisation défini de l'onde harmonique diffusée. L'intensité à la fréquence harmonique est alors détectée à l'aide d'un tube photomultiplicateur (Perkin Elmer, MP 993 CL) placé à la sortie du spectromètre (Horiba Jobin-Yvon, iHR320).

B) Expérience et résultats

Afin de tester la sensibilité et la reproductibilité des résultats obtenus avec ce nouveau montage expérimental, nous avons effectué des acquisitions sur plusieurs tailles et concentrations de nanoparticules d'or. Les nanoparticules de 5, 20, 50, 100 nm de diamètre ont été étudiées tout en restant sur la seule forme sphérique. Pour chaque taille, cinq solutions de dilution différente ont ainsi été préparées. Les mesures ont été répétées deux fois pour chaque solution. La solution de solvant pur a aussi été effectuée en complément.

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur des nanoparticules d'or, y compris au sein de l'équipe. Ces travaux de référence ont permis de rapporter les valeurs de l'hyperpolarisabilité pour ces nanoparticules d'or [5], [6], [11]. Toutefois, l'ensemble de ces travaux ont utilisé comme valeur de référence l'hyperpolarisabilité de l'eau à $\beta_w=0.56 \times 10^{-30}$ esu [12]. Cette valeur ancienne est surévaluée, comme cela a été démontré dans des travaux ultérieurs de l'équipe. Nous présenterons donc nos résultats en utilisant cette ancienne valeur dans un premier temps, puis nous recalculerons et exposerons nos valeurs en utilisant la nouvelle référence de l'hyperpolarisabilité de l'eau à $\beta_w=0.087 \times 10^{-30}$ esu [13].

En utilisant la méthode de la référence interne décrite auparavant, on peut écrire :

$$\sqrt{\langle \beta_{NP}^2 \rangle} = \sqrt{b * \langle \beta_{Eau}^2 \rangle * N_{Eau}} \quad (\text{III-1})$$

où b est la pente de la droite obtenue par dilution des nanoparticules dans l'eau.

En prenant la valeur de l'hyperpolarisabilité à $\beta_w=0.56 \times 10^{-30}$ esu, nous obtenons le tableau suivant :

Diamètre (nm)	β référence $\times 10^{-25}$ (esu)	β_{moyen} mesuré $\times 10^{-25}$ (esu)
5	0.6	0.45
20	2.7	1.79
50	8	12.41
100	43	49.27

Table 1 : Comparaison de l'hyperpolarisabilité des nanoparticules d'or de différents diamètres avec les résultats publiés précédemment avec $\beta_w=0.56 \times 10^{-30}$ esu.

après avoir recalculé les valeurs d'hyperpolarisabilité suivantes pour ces nanoparticules avec la référence pour l'eau prise à $\beta_w=0.087 \times 10^{-30}$ esu sont obtenues.

Diamètre (nm)	β référence $\times 10^{-26}$ (esu)	β_{moyen} mesuré $\times 10^{-26}$ (esu)
5	0.9	0.7
20	4.2	2.8
50	12.4	19.3
100	66.8	76.5

Table 2 : Comparaison de l'hyperpolarisabilité des nanoparticules d'or de différents diamètres avec les résultats publiés précédemment avec $\beta_w=0.087 \times 10^{-30}$ esu.

Indépendamment de la référence, les valeurs obtenues lors de nos expériences sont en bon accord avec les valeurs de référence et mettent en évidence la robustesse du montage expérimental vis-à-vis de ces mesures (voir Figure 33).

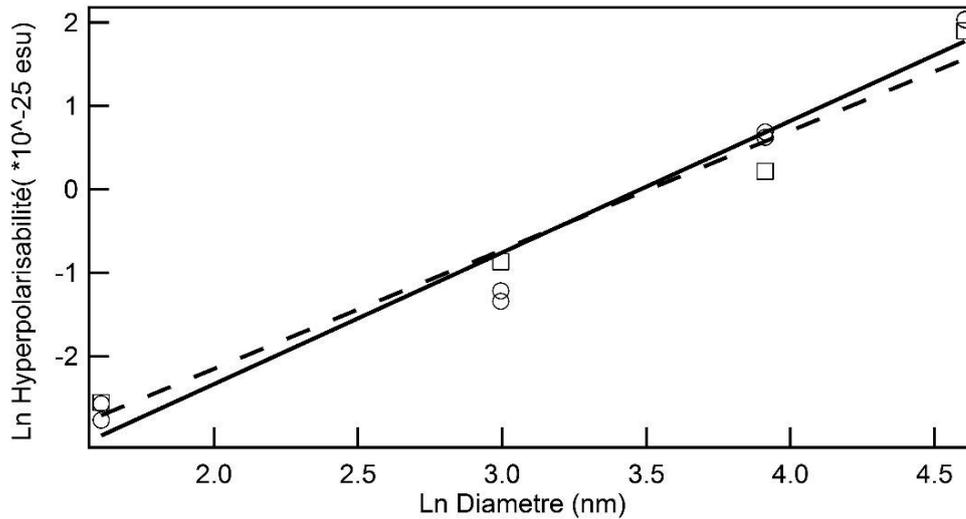


Figure 33 : Valeur de l'hyperpolarisabilité des nanoparticules d'or en fonction du diamètre. Sont représentées par des cercles les valeurs expérimentales, les carrés représentant les valeurs de référence. Ce graphe est en échelle Log pour montrer la dépendance de l'hyperpolarisabilité avec la taille des particules.

Néanmoins des améliorations doivent être apportées à ce montage expérimental. Nous devons en effet effectuer des mesures résolues en polarisation afin de mieux contraindre le modèle de la description de la réponse des nanoparticules métalliques. En particulier, nous observons bien sur la Figure 33 que l'hyperpolarisabilité des nanoparticules dépend linéairement du diamètre de la particule tant que la taille reste inférieure à 100 nm environ. La pente mesurée de 1.6 ± 0.1 est légèrement inférieure à 2 ce qui indique une dépendance de l'hyperpolarisabilité avec l'aire de la surface de la nanoparticule. Cette dépendance signifie bien une réponse d'origine surfacique, en effet liée à la brisure de centrosymétrie. Toutefois, cette brisure est modeste, car la forme de ces nanoparticules est globalement proche d'une sphère. Néanmoins, une mesure résolue en polarisation permet de mieux contraindre le modèle et les différents termes de cette réponse surfacique. Bien entendu, comme décrits dans la littérature, aux plus grands diamètres, les effets retardés deviennent importants et imposent une dépendance avec le volume de la nanoparticule [6].

Cette nécessité de réaliser des mesures complètes résolues en polarisation nous a conduits à mettre en œuvre d'autres géométries que la seule géométrie à angle droit.

III) Configuration à plusieurs angles d'incidence

A) Théorie

Afin de pouvoir déterminer plus d'éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique, nous avons doté l'expérience de diffusion hyper Rayleigh de trois angles de collection différents. En

III) Configuration à plusieurs angles d'incidence

effet, en outre l'expérience utilisée précédemment, avec un angle entre le faisceau d'excitation et la collection de 90° , deux autres angles ont été ajoutés. Un premier, formant un angle de 180° (transmission) entre l'excitation et la collection, et un second formant un angle de 135° . Le premier n'est pas primordial par contre le second est essentiel pour cette étude. Ce dernier bras nécessite l'utilisation de cellules de mesure à géométrie triangulaire. En effet, une telle cellule permet d'avoir un angle de 135° entre la face d'entrée et de sortie. Le faisceau incident est donc en incidence normale par rapport à la paroi de la cellule. En sortie, la collection se fait alors également sur une face plane.

$$I_{\text{HRS}}^\Gamma = a^\Gamma \cos^4 \gamma + b^\Gamma \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + c^\Gamma \sin^4 \gamma \quad (\text{III-2})$$

On rappelle que la théorie HRS à 90° donne pour un analyseur en position V une intensité collectée :

$$\begin{aligned} I_{\text{HRS}}^V = G N I_\omega^2 & \left(\langle \beta_{L,XXX} \beta_{L,XXX}^* \rangle \cos^4 \gamma \right. \\ & + \langle 4 \beta_{L,XXY} \beta_{L,XXY}^* + 2 \beta_{L,XXX} \beta_{L,XYX}^* \cos 2\delta \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \\ & \left. + \langle \beta_{L,XYX} \beta_{L,XYX}^* \rangle \sin^4 \gamma \right) \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

Pour un analyseur en H, l'intensité collectée vaut :

$$\begin{aligned} I_{\text{HRS}}^H = G N I_\omega^2 & \left(\langle \beta_{L,ZXX} \beta_{L,ZXX}^* \rangle \cos^4 \gamma \right. \\ & + \langle 4 \beta_{L,ZXY} \beta_{L,ZXY}^* + 2 \beta_{L,ZXX} \beta_{L,ZYX}^* \cos 2\delta \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \\ & \left. + \langle \beta_{L,ZYX} \beta_{L,ZYX}^* \rangle \sin^4 \gamma \right) \end{aligned} \quad (\text{III-4})$$

Les coefficients pour un analyseur en V sont donc :

$$a^V = G N I_\omega^2 \langle \beta_{L,XXX} \beta_{L,XXX}^* \rangle \quad (\text{III-5})$$

$$b^V = G N I_\omega^2 \langle 4 \beta_{L,XXY} \beta_{L,XXY}^* + 2 \beta_{L,XXX} \beta_{L,XYX}^* \cos 2\delta \rangle \quad (\text{III-6})$$

$$c^V = G N I_\omega^2 \langle \beta_{L,XYX} \beta_{L,XYX}^* \rangle \quad (\text{III-7})$$

Chapitre III :Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques.

Les coefficients pour un analyseur en H sont :

$$a^H = G N I_{\omega}^2 \langle \beta_{L,ZXX} \beta_{L,ZXX}^* \rangle \quad (\text{III-8})$$

$$b^H = G N I_{\omega}^2 \langle 4 \beta_{L,ZXY} \beta_{L,ZXY}^* + 2 \beta_{L,ZXX} \beta_{L,ZYY}^* \cos 2\delta \rangle \quad (\text{III-9})$$

$$c^H = G N I_{\omega}^2 \langle \beta_{L,ZYY} \beta_{L,ZYY}^* \rangle \quad (\text{III-10})$$

On peut réécrire cette théorie dans le cas d'un angle de 180° entre le faisceau incident et le détecteur. On obtient alors pour un analyseur en V, l'intensité collectée vaut :

$$I_{\text{HRS}}^V = G N I_{\omega}^2 \left(\langle \beta_{L,XXX} \beta_{L,XXX}^* \rangle \cos^4 \gamma \right. \\ \left. + \langle 4 \beta_{L,XXY} \beta_{L,XXY}^* + 2 \beta_{L,XXX} \beta_{L,XYX}^* \cos 2\delta \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \right. \\ \left. + \langle \beta_{L,XYX} \beta_{L,XYX}^* \rangle \sin^4 \gamma \right) \quad (\text{III-11})$$

Pour un analyseur en V, l'intensité collectée vaut :

$$I_{\text{HRS}}^H = G N I_{\omega}^2 \left(\langle \beta_{L,YXX} \beta_{L,YXX}^* \rangle \cos^4 \gamma \right. \\ \left. + \langle 4 \beta_{L,YXY} \beta_{L,YXY}^* + 2 \beta_{L,YXX} \beta_{L,YYY}^* \cos 2\delta \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \right. \\ \left. + \langle \beta_{L,YYY} \beta_{L,YYY}^* \rangle \sin^4 \gamma \right) \quad (\text{III-12})$$

Les coefficients pour un analyseur en V sont :

$$a^V = G N I_{\omega}^2 \langle \beta_{L,XXX} \beta_{L,XXX}^* \rangle \quad (\text{III-13})$$

$$b^V = G N I_{\omega}^2 \langle 4 \beta_{L,XXY} \beta_{L,XXY}^* + 2 \beta_{L,XXX} \beta_{L,XYX}^* \cos 2\delta \rangle \quad (\text{III-14})$$

$$c^V = G N I_{\omega}^2 \langle \beta_{L,XYX} \beta_{L,XYX}^* \rangle \quad (\text{III-15})$$

Les coefficients pour un analyseur en H sont :

$$a^H = G N I_{\omega}^2 \langle \beta_{L,YXX} \beta_{L,YXX}^* \rangle \quad (\text{III-16})$$

$$b^H = G N I_{\omega}^2 \langle 4 \beta_{L,YXY} \beta_{L,YXY}^* + 2 \beta_{L,YXX} \beta_{L,YYY}^* \cos 2\delta \rangle \quad (\text{III-17})$$

$$c^H = G N I_{\omega}^2 \langle \beta_{L,YYY} \beta_{L,YYY}^* \rangle \quad (\text{III-18})$$

Enfin, pour un angle de 135° entre le faisceau incident et la détection, on obtient pour un analyseur en V, l'intensité collectée suivante :

$$\begin{aligned} I_{\text{HRS}}^V = G N I_{\omega}^2 & \left(\langle \beta_{L,XXX} \beta_{L,XXX}^* \rangle \cos^4 \gamma \right. \\ & + \langle 4 \beta_{L,XXY} \beta_{L,XXY}^* + 2 \beta_{L,XXX} \beta_{L,XYX}^* \cos 2\delta \rangle \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \\ & \left. + \langle \beta_{L,XYX} \beta_{L,XYX}^* \rangle \sin^4 \gamma \right) \quad (\text{III-19}) \end{aligned}$$

Pour un analyseur en H, l'intensité collectée est :

$$\begin{aligned} I_{\text{HRS}}^H & = G N I_{\omega}^2 \left(\left[\frac{1}{4} \langle \beta_{L,ZXX} \beta_{L,ZXX}^* \rangle + \frac{1}{4} \langle \beta_{L,YXX} \beta_{L,YXX}^* \rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{1}{2} \langle \beta_{L,ZXX} \beta_{L,YXX}^* \rangle \right] \cos^4 \gamma \right. \\ & + \left[\frac{1}{2} \langle 2 \beta_{L,ZXY} \beta_{L,ZXY}^* + \beta_{L,ZYY} \beta_{L,ZXX}^* \cos 2\delta \rangle \right. \\ & + \frac{1}{2} \langle 2 \beta_{L,YXY} \beta_{L,YXY}^* + \beta_{L,YXX} \beta_{L,YYY}^* \cos 2\delta \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle 4 \beta_{L,ZXY} \beta_{L,YXY}^* + (\beta_{L,ZXX} \beta_{L,YYY}^* + \beta_{L,ZYY} \beta_{L,YXX}^*) \cos 2\delta \rangle \left. \right] \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \\ & + \left[\frac{1}{4} \langle \beta_{L,ZYY} \beta_{L,ZYY}^* \rangle + \frac{1}{4} \langle \beta_{L,YYY} \beta_{L,YYY}^* \rangle + \frac{1}{2} \langle \beta_{L,ZYY} \beta_{L,YYY}^* \rangle \right] \sin^4 \gamma \left. \right) \times \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (\text{III-20}) \end{aligned}$$

Les coefficients pour un analyseur en V sont donc :

$$a^V = G N I_{\omega}^2 \langle \beta_{L,XXX} \beta_{L,XXX}^* \rangle \quad (\text{III-21})$$

$$b^V = G N I_{\omega}^2 \langle 4 \beta_{L,XXY} \beta_{L,XXY}^* + 2 \beta_{L,XXX} \beta_{L,XYX}^* \cos 2\delta \rangle \quad (\text{III-22})$$

$$c^V = G N I_{\omega}^2 \langle \beta_{L,XYX} \beta_{L,XYX}^* \rangle \quad (\text{III-23})$$

Les coefficients pour un analyseur en H sont :

$$a^H = G N I_{\omega}^2 \left[\frac{1}{4} \langle \beta_{L,ZXX} \beta_{L,ZXX}^* \rangle + \frac{1}{4} \langle \beta_{L,YXX} \beta_{L,YXX}^* \rangle + \frac{1}{2} \langle \beta_{L,ZXX} \beta_{L,YXX}^* \rangle \right] \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (\text{III-24})$$

$$\begin{aligned} b^H &= G N I_{\omega}^2 \left[\frac{1}{2} \langle 2\beta_{L,ZXY} \beta_{L,ZXY}^* + \beta_{L,ZYY} \beta_{L,ZXX}^* \cos 2\delta \rangle \right. \\ &+ \frac{1}{2} \langle 2\beta_{L,YXY} \beta_{L,YXY}^* + \beta_{L,YXX} \beta_{L,YYY}^* \cos 2\delta \rangle \\ &\left. + \frac{1}{2} \langle 4\beta_{L,ZXY} \beta_{L,YXY}^* + (\beta_{L,ZXX} \beta_{L,YYY}^* + \beta_{L,ZYY} \beta_{L,YXX}^*) \cos 2\delta \rangle \right] \times \frac{\sqrt{2}}{2} \end{aligned} \quad (\text{III-25})$$

$$c^H = G N I_{\omega}^2 \left[\frac{1}{4} \langle \beta_{L,ZYY} \beta_{L,ZYY}^* \rangle + \frac{1}{4} \langle \beta_{L,YYY} \beta_{L,YYY}^* \rangle + \frac{1}{2} \langle \beta_{L,ZYY} \beta_{L,YYY}^* \rangle \right] \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (\text{III-26})$$

B) Application expérimentale

Afin de tester chacune de ces configurations expérimentales, nous avons décidé de choisir des systèmes bien connus, à savoir la molécule de DiA dispersée dans le chloroforme, l'eau pure et les nanoparticules d'or de différents diamètres. Sur chacun de ces systèmes, des mesures de polarisation V et H sont effectuées à 0°, 180° et 135° avec une polarisation d'entrée rectiligne et elliptique.

Le passage du composé DiA aux nanoparticules en passant par l'eau pure permet d'observer les contributions des éléments supplémentaires dans la configuration géométrique à 135°. Cette configuration est en effet un peu particulière, car elle mélange les polarisations à la différence des deux autres qui sont des cas particuliers. Pour le DiA, en première approximation, le seul élément dominant de l'hyperpolarisabilité moléculaire est l'élément β_{zzz} alors que l'élément β_{zxx} est beaucoup plus faible. Pour l'eau, plusieurs éléments sont attendus en raison de sa géométrie alors que dans le cas des nanoparticules d'or de 5 et 100 nm, nous nous attacherons aux effets quadrupolaires.

1) Le DiA

Le DiA est dispersé dans le Chloroforme. En effet, le DiA est insoluble dans l'eau en raison de ses deux longues chaînes alkyl. Le premier graphe, 90° Polar V et H rectiligne, la réponse présentée sur la Figure 34 en représentation polaire est conforme à la réponse attendue. Le rapport de dépolarisation approche 0.2 et nous observons que l'intensité en configuration vH est égale à l'intensité hH (ici, v ou h représente la polarisation à la fréquence fondamentale et V ou H la polarisation à la fréquence harmonique). De même, à 180° , c'est-à-dire en transmission, on observe bien les deux graphes polaires croisés en polarisation V et H à la fréquence harmonique. Pour les autres graphes, la théorie est en cours de développement et permettra de construire tous les invariants qu'il est possible de déterminer.

En particulier, six invariants sont disponibles à la détermination et une analyse poussée en symétrie sphérique peut être utile.

Chapitre III :Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques.

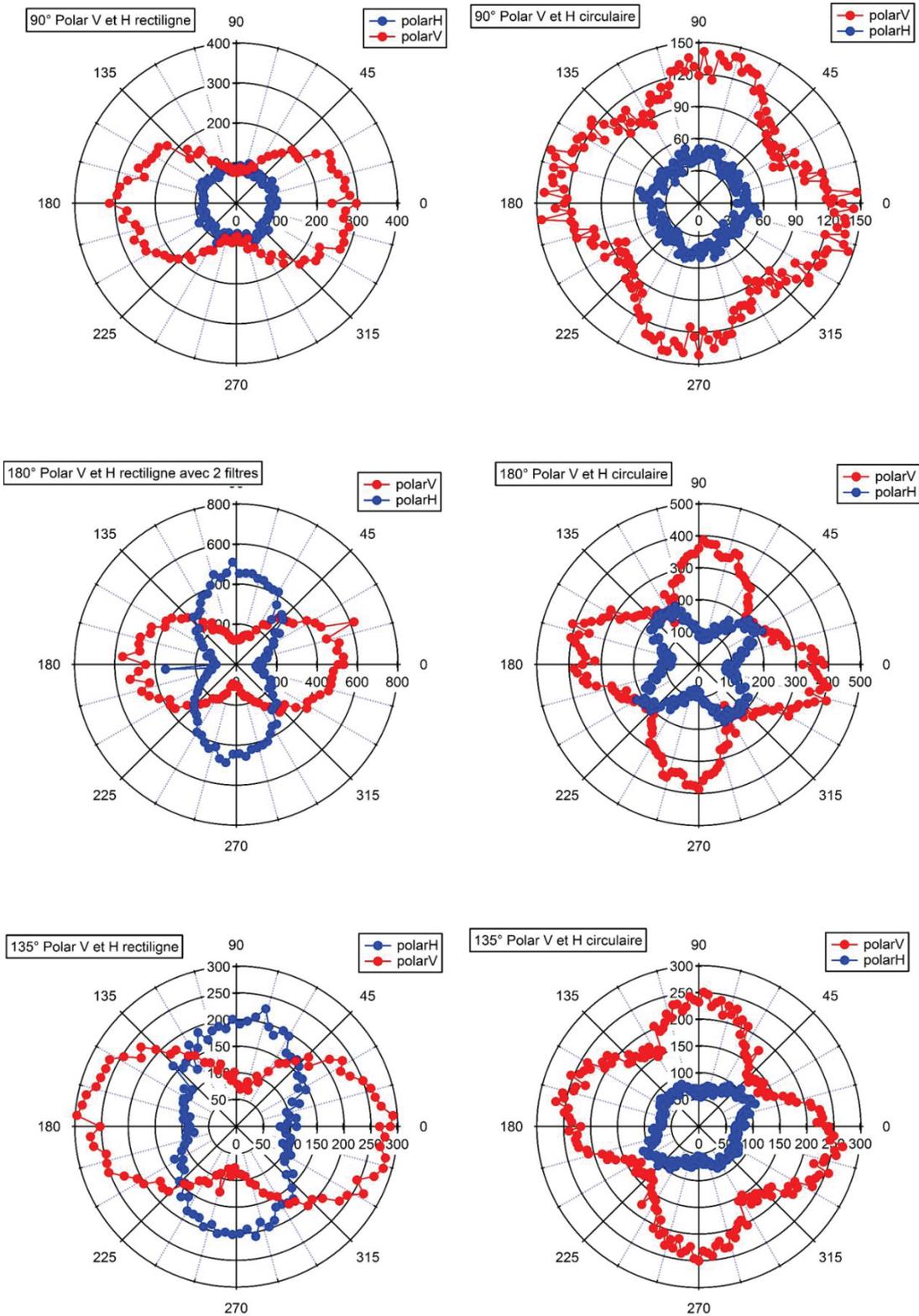


Figure 34 : Graphe polaire du DiA en configuration d'analyse V (en rouge) et H (en bleu), pour les configurations à 90° (première ligne), 180° (deuxième ligne) et 135° (troisième ligne), pour des polarisations incidentes rectiligne (première colonne) et circulaire (deuxième colonne).

2) Eau

Pour l'eau pure (Figure 35), le premier graphe, 90° Polar V et H rectiligne, montre une réponse en représentation polaire conforme à la réponse attendue et déjà obtenue dans des travaux antérieurs. À 180° , on observe à nouveau deux graphes polaires croisés en polarisation V et H à la fréquence harmonique.

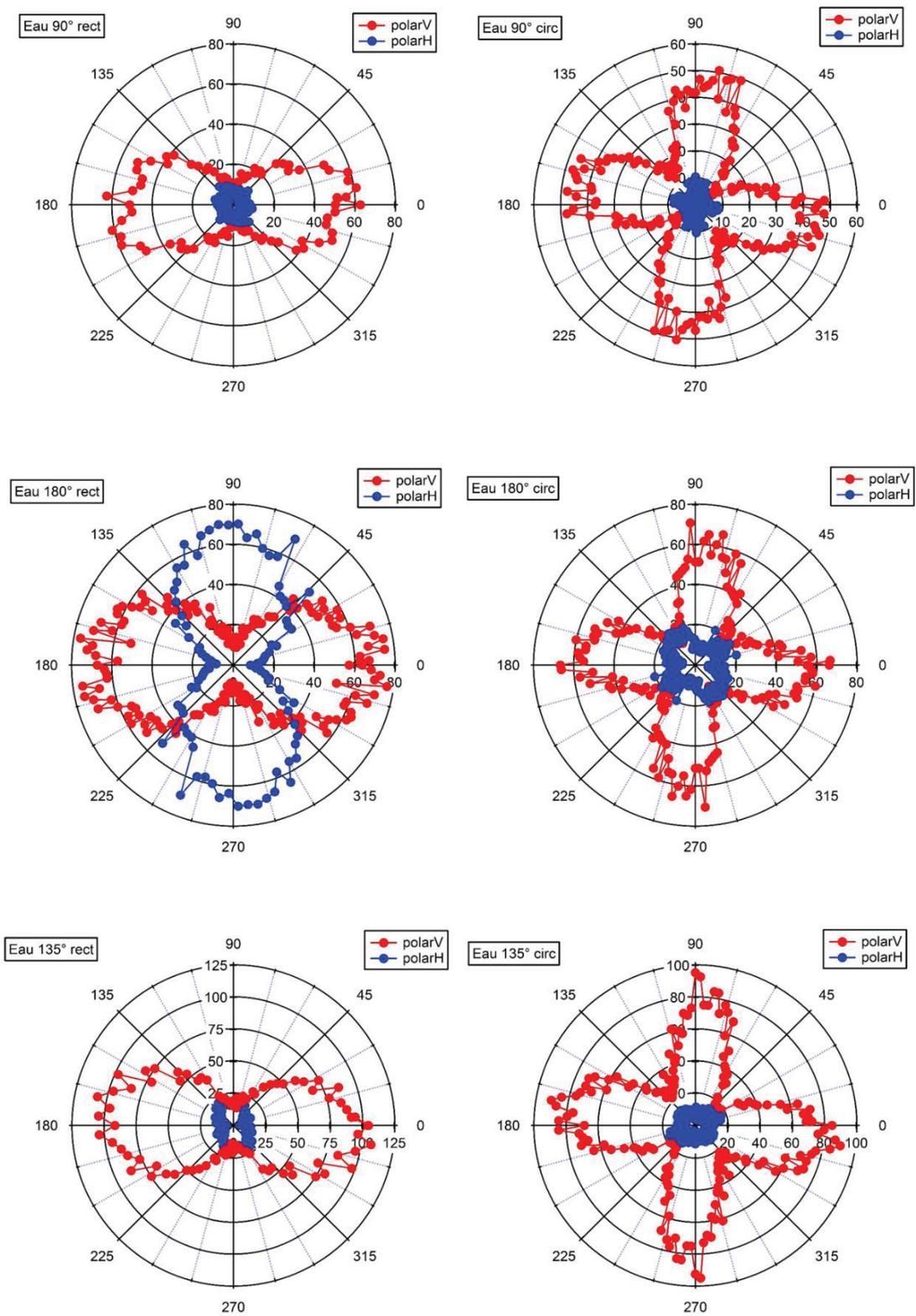


Figure 35 : Graphe polaire de l'eau en configuration d'analyse V (en rouge) et H (en bleu), pour les configurations à 90° (première ligne), 180° (deuxième ligne) et 135° (troisième ligne), pour des polarisations incidentes rectiligne (première colonne) et circulaire (deuxième colonne).

3) Nanoparticules d'or

Pour les nanoparticules métalliques d'or, nous nous intéressons à la contribution quadrupolaire. Celle-ci est absente pour les nanoparticules de diamètre 5 nm (Figure 36). Dans ce cas, la réponse HRS correspond à celle d'un composé moléculaire dont les graphes déterminent les symétries et les éléments dominants. Le premier graphe, 90° Polar V et H rectiligne, montre ainsi une réponse en représentation polaire conforme à une réponse moléculaire comme celle du DiA ou de l'eau. À 180° , on observe à nouveau les deux graphes polaires croisés en polarisation V et H à la fréquence harmonique. Par contre, pour les nanoparticules d'or de diamètre 100 nm (Figure 37), on observe bien dans le graphe 90° Polar V et H rectiligne le quadrupôle sur la polarisation V. Cette contribution n'apparaît pas sur les graphes en transmission comme il a déjà été montré par le passé. Là encore, une analyse fine permettra de déterminer tous les invariants et de contraindre au mieux les modèles de réponse pour ces nano-objets.

(a) 5 nm

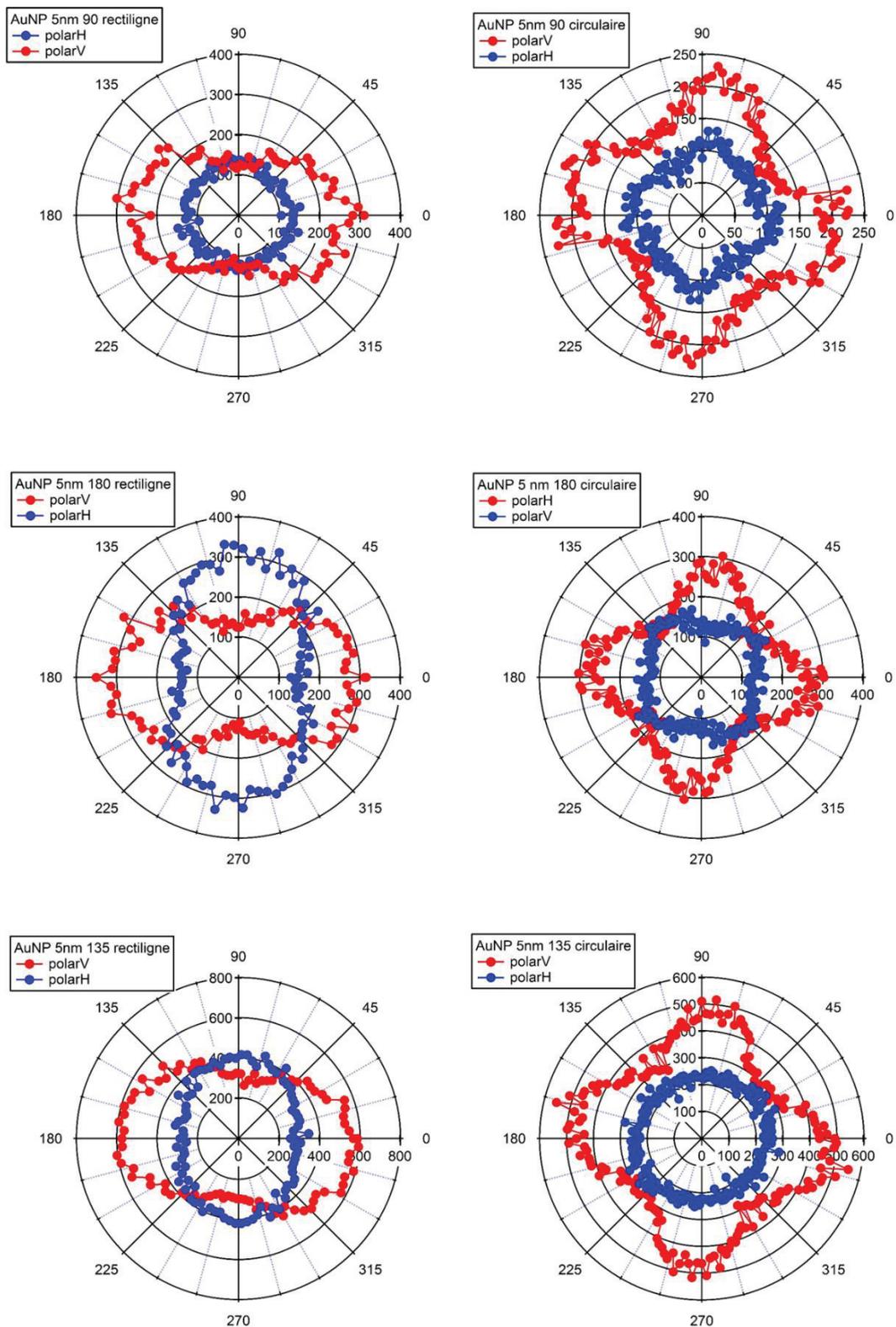


Figure 36 : Graphe polaire de nanoparticules d'or de 5nm de diamètre en configuration d'analyse V (en rouge) et H (en bleu), pour les configurations à 90° (première ligne), 180° (deuxième ligne) et 135° (troisième ligne), pour des polarisations incidentes rectiligne (première colonne) et circulaire (deuxième colonne).

III) Configuration à plusieurs angles d'incidence

(b) 100 nm

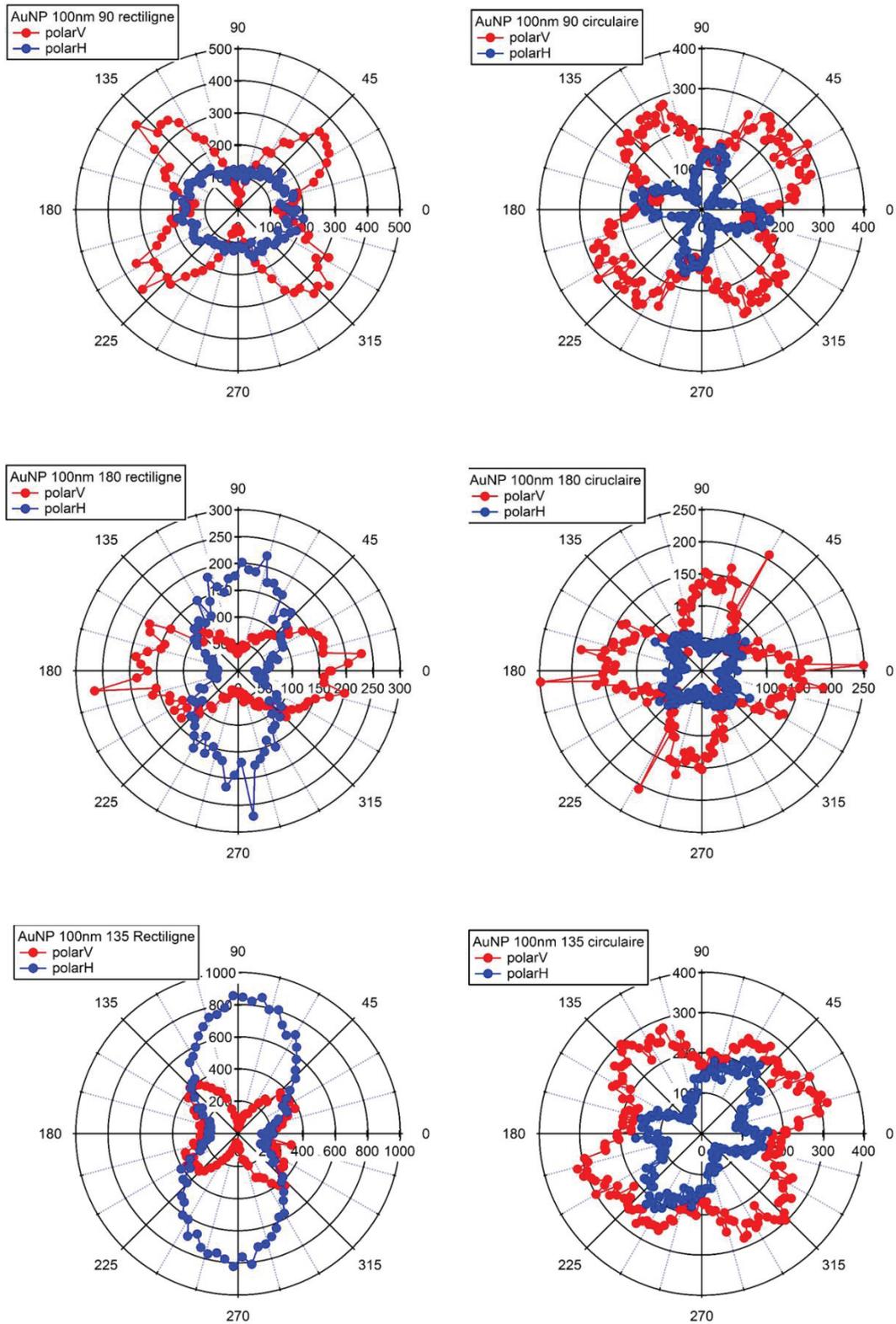


Figure 37 : Graphe polaire de nanoparticules d'or de 100nm de diamètre en configuration d'analyse V (en rouge) et H (en bleu), pour les configurations à 90° (première ligne), 180° (deuxième ligne) et 135° (troisième ligne), pour des polarisations incidentes rectiligne (première colonne) et circulaire (deuxième colonne).

IV) Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques en milieux diffusant

A) Introduction

Au cours de ces dernières années, le comportement des processus élémentaires de l'interaction lumière - matière dans les milieux désordonnés a suscité l'intérêt de nombreux groupes de recherche à travers le monde. En effet, la compréhension complète de ces processus élémentaires est essentielle si l'on souhaite développer des applications dans ces milieux. Or celles-ci sont nombreuses, en particulier en biophotonique où la propagation de la lumière dans les tissus biologiques est considérablement gênée, voire supprimée en raison de la forte diffusion de la lumière. Afin d'espérer réaliser des images riches d'informations dans ces milieux dans le domaine optique, une étude de ces processus est donc nécessaire. La maîtrise de ces processus peut cependant ouvrir de nouvelles perspectives. Ainsi, la réalisation de lasers aléatoires bénéficie de ces progrès, ces lasers à très courte longueur de cohérence permettant de supprimer en grande partie le speckle des images [14], [15]. Les processus non linéaires bénéficient aussi de ces avantages lorsqu'ils sont réalisés dans un milieu aléatoire [16]. En effet, la forte diffusion des ondes dans ces milieux permet de s'affranchir de l'accord de phase qui impose par exemple une direction privilégiée d'émission dans le cas de la conversion de fréquence dans les milieux non diffusants [17], [18]. D'autres phénomènes très caractéristiques ont aussi été identifiés dans le régime non linéaire, comme la rétrodiffusion cohérente bien qu'aucune application n'ait été proposée encore [19], [20]. Parmi tous les phénomènes non linéaires, l'un des plus simples est la génération de second harmonique. Le processus de SHG est obtenu de manière efficace dans les milieux non centrosymétriques, c'est-à-dire ne possédant pas de centre d'inversion. Dans ce cas, de manière théorique, pour une onde plane l'efficacité de conversion peut atteindre 100 % lorsque l'accord de phase est obtenu. En pratique, cette efficacité atteint généralement autour de 80 % ce qui est déjà remarquable. Ces conditions sont obtenues sans grande difficulté dans les cristaux anisotropes pour lesquels la dispersion normale de l'indice de réfraction peut être compensée par la biréfringence. L'accord de phase est donc réalisé pour une direction de propagation de l'onde fondamentale bien choisie par rapport à la structure cristalline du cristal. D'autres moyens pour obtenir une forte intensité SHG ont été proposés toutefois afin d'obtenir une efficacité de conversion optimale. Le processus SHG est ainsi réalisé à l'intérieur d'une cavité, appelé résonateur [21]. Cette méthode très efficace est connue sous le nom de SHG intra-cavité et permet de réaliser ce doublage de fréquence avec des lasers continus par exemple. Une application bien connue de cette proposition est le laser pointeur vert. Dès que l'accord de phase n'est plus réalisé, l'efficacité

IV) Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques en milieu diffusant de conversion chute de manière dramatique. Si le principe du résonateur permet de compenser une efficacité faible, une proposition a été faite à l'aide des milieux aléatoires. En effet, dans un milieu aléatoire ou désordonné constitué par une assemblée de cristallites dont l'orientation relative du réseau cristallin est aléatoire, l'accord de phase est ainsi perdu. Toutefois, chacune des cristallites agit comme un résonateur d'orientation aléatoire dès que la lumière est piégée pendant un temps suffisant [22]. L'utilisation des milieux aléatoires permet ainsi une efficacité certes moindre, mais très largement utilisable pour des applications. Cet affranchissement de l'accord de phase se fait néanmoins au détriment de la directionalité de l'onde harmonique qui est alors diffusée dans toutes les directions de l'espace. Un tel exemple expérimental est constitué par un milieu non linéaire formé de domaines ferroélectriques désordonnés [23]. La perte de l'accord de phase, qui est usuellement réalisé pour une longueur d'onde bien définie, devient toutefois un avantage précieux. En effet, le système n'est plus tributaire d'une longueur d'onde de fonctionnement. Un tel milieu non linéaire avec une structure en domaines aléatoires a été proposé récemment à l'aide d'un cristal non polarisé de Niobate de Strontium et Barium. Il a ainsi été montré que l'impulsion d'un laser femtoseconde large bande pouvait alors être doublée dans ce milieu avec une très bonne efficacité [24].

La théorie du processus SHG dans les milieux aléatoires a été proposée par le passé en se basant sur les propriétés linéaires et non linéaires des milieux aléatoires dans le but de décrire les résultats expérimentaux alors disponibles [25]. Il existe essentiellement trois modèles pour décrire l'essentiel des résultats expérimentaux actuels. Le premier modèle, dit du milieu non linéaire homogène, considère une polarisation non linéaire homogène qui n'est pas modifiée par la présence des éléments diffusants ponctuels distribués spatialement et de manière aléatoire dans le milieu [18]. Dans l'approximation des ondes planes, l'efficacité SHG ne dépend pas des propriétés de diffusion linéaire du milieu sous fortes conditions de diffusion. En effet, l'accord de phase est toujours réalisé, car il existe toujours un choix approprié des angles entre les deux vecteurs d'onde fondamental et harmonique parmi tous les vecteurs d'onde disponibles en raison de la diffusion. En régime de diffusion faible par contre, pour un milieu à dispersion normale, c'est-à-dire tel que l'indice de réfraction est une fonction monotone croissante de la fréquence, l'efficacité de conversion s'annule, car il est impossible de réaliser l'accord de phase quel que soit la direction des deux vecteurs d'onde des photons de fréquence fondamentale. Le second modèle est celui du milieu non linéaire sous forme de poudre [18]. Ce modèle décrit les résultats qui ont été obtenus pour des susceptibilités quadratiques aléatoires ainsi que des propriétés optiques linéaires d'un milieu aléatoire. Dans ce cas, l'intensité SHG varie avec la taille des grains constituant la poudre et avec le libre parcours moyen des photons à la fréquence

fondamentale dans le milieu. Ce modèle décrit en particulier la méthode de Kurz et Perry permettant la mesure de la susceptibilité quadratique des matériaux en s'affranchissant des problèmes d'accord de phase. Enfin, le dernier modèle disponible dans la littérature décrit les solutions colloïdales denses pour lesquels une phase liquide contient des éléments diffusant qui sont aussi des sources de non linéarité. L'intensité SHG varie alors avec la longueur de l'échantillon et la densité volumique de particules colloïdales [26]. Ainsi, ces modèles permettent de décrire les travaux réalisés jusqu'à présent [27]–[29].

Toutefois, certains éléments critiques des expériences ne sont pas correctement pris en compte par ces différents modèles ni discutés dans les différentes expériences. Ainsi, ni l'extension transverse finie du faisceau laser ni son profil d'intensité transverse ne sont vraiment pris en compte. De même, il peut être intéressant de séparer de manière totalement indépendante les propriétés de diffusion linéaire du milieu et ses propriétés non linéaires, en particulier dans le cas des solutions colloïdales. Ainsi, il est possible d'ajuster séparément le libre parcours moyen ainsi que l'efficacité non linéaire du milieu. Une telle séparation peut être obtenue de manière très simple dans les solutions colloïdales. Les propriétés linéaires de diffusion sont ainsi contrôlées par la concentration de nanosphères de latex dont on peut négliger les propriétés optiques non linéaires. De même, les propriétés optiques non linéaires peuvent être contrôlées par la concentration en nanoparticules métalliques, par exemple d'or ou d'argent. Aux concentrations suffisamment faibles, la diffusion linéaire par ces nanoparticules métalliques peut être négligée devant celle des nanosphères de latex. De plus, la taille des nanoparticules métalliques permet aussi de contrôler l'efficacité non linéaire de la solution à concentration fixe en nanoparticules métalliques. Il est alors important de souligner que le problème du processus SHG obtenu dans une solution liquide de nanoparticules métalliques en absence de diffusion linéaire est maintenant bien compris et constitue donc une configuration initiale adaptée. L'intensité SHG varie ainsi linéairement avec la concentration en nanoparticules métalliques ainsi qu'avec la section efficace par nanoparticules égale au carré de l'hyperpolarisabilité quadratique des nanoparticules.

B) Méthode expérimentale

La mesure de l'intensité SHG diffusée par une solution colloïdale est basée sur le montage expérimental classique, dit de diffusion Hyper Rayleigh décrit précédemment (Voir Chapitres I-II). Des mesures d'absorbance UV-Visible complémentaires aux fréquences fondamentale et harmonique utilisées ont notamment été effectuées à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible compact standard. Les échantillons étudiés ont été constitués par un mélange de solution

IV) Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques en milieu diffusant aqueuse d'eau pure (Millipore, résistivité 18.5 M Ω), de nanoparticules d'argent de 80 nm de diamètre (British Biocell Inc, Royaume-Uni, diamètre moyen 80 nm, déviation standard 7 nm) et de nanosphères de latex d'un diamètre de 200 nm (ThermoScientific, États Unis, diamètre moyen 203 nm, déviation standard 5 nm). La concentration de la solution aqueuse de nanoparticules d'argent a été ajustée afin d'obtenir un maximum d'intensité SHG pour un minimum d'absorbance linéaire. Ainsi une concentration de 7×10^{10} particules/cm³ a été choisie. La valeur de l'absorbance est alors de 0.2 à 400 nm, la fréquence harmonique, et est négligeable à 800 nm, la fréquence fondamentale. La concentration en nanosphères de latex a alors été variée entre 0 et 3.25×10^8 particules/cm³ par ajout successif de petits volumes de solution aqueuse de nanosphères de latex contenant 2.5×10^9 particules/cm³ dans un volume de 1 mL de solution aqueuse de nanoparticules d'argent. Ce processus induit une faible décroissance de la concentration en nanoparticules d'argent dans la solution. Cette variation est prise en compte par correction de l'intensité SHG diffusée puisque la dépendance linéaire est bien établie pour l'ensemble des données présentées ci-après.

Nous avons dans un premier temps étudié les propriétés de diffusion linéaire des différents échantillons afin de déterminer le libre parcours moyen des photons à la fréquence fondamentale $l^{(\omega)}$ et à la fréquence harmonique $l^{(2\omega)}$.

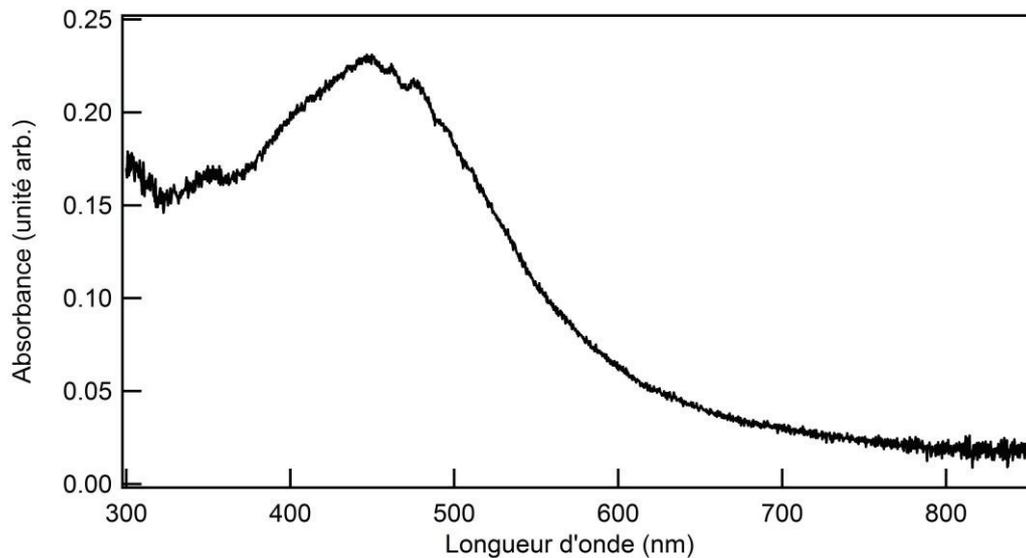


Figure 38 : Spectre d'absorbance UV-visible d'une solution aqueuse de nanoparticules d'argent de diamètre 80 nm et de concentration 7×10^{10} cm⁻³.

La Figure 38 décrit l'un de ces spectres d'extinction obtenus pour une solution aqueuse pure de nanosphères d'argent de 80 nm de diamètre. On observe nettement la résonance de plasmon de surface vers 450 nm associée à l'excitation collective des électrons de conduction des

nanoparticules d'argent. Cette résonance est assez large en raison de la taille et la distribution de taille des nanoparticules. La largeur de cette distribution est typiquement de 10 %. Des spectres d'extinction ont ensuite été réalisés pour différents ajouts de nanosphères de latex. Étant donné que les nanosphères de latex n'absorbent pas, la section efficace d'extinction pour ces nanosphères est supposée égale à la section efficace de diffusion.

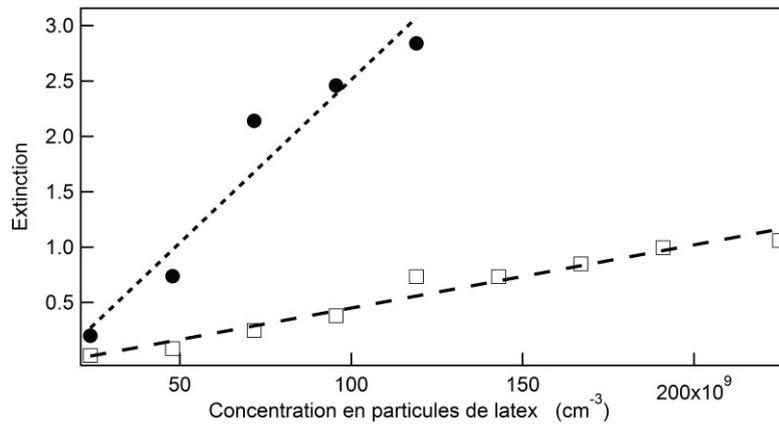


Figure 39 : Extinction des solutions aqueuses de nanoparticules d'argent pour différentes concentrations en nanosphères de latex aux longueurs d'onde de 800 nm (carrés évidés) et 400 nm (cercles pleins). Les droites pointillées sont des ajustements linéaires.

La Figure 39 représente l'extinction à la fréquence fondamentale ainsi qu'à la fréquence harmonique des solutions aqueuses de nanoparticules d'argent en fonction de la concentration en nanosphères de latex. On observe ainsi distinctement un comportement linéaire, par ailleurs attendu dans le cas de la diffusion linéaire, permettant de définir les valeurs des sections efficaces de diffusion linéaire à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique. On obtient respectivement $\sigma^{(\omega)} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ et $\sigma^{(2\omega)} = 5.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ aux deux fréquences fondamentale et harmonique. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par calcul de section efficace selon la théorie de la diffusion de Mie pour des nanosphères de latex. Du fait d'une section efficace plus élevée à 400 nm, les valeurs d'extinction ne peuvent être obtenues que dans une gamme de plus faibles concentrations en nanosphères de latex. À partir de ces résultats, le libre parcours moyen l^ω à la longueur d'onde fondamentale et $l^{2\omega}$ à la longueur d'onde harmonique sont déduits en fonction de la concentration en nanosphères de latex dans la solution, voir Figure 40. Ces valeurs de libre parcours moyen sont à comparer à la distance parcourue par les photons en régime balistique dans la cellule. Les cellules utilisées ont une section carrée et un chemin optique d'une paroi à l'autre d'une longueur de 0.5 cm. Toutefois, le faisceau incident à la fréquence fondamentale est focalisé au centre de la cellule, c'est-à-dire à une distance de 0.25 cm de la face d'entrée de la cellule. La distance balistique

IV) Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques en milieu diffusant parcourue à la fréquence fondamentale est donc de 0.25 cm. La section géométrique de la cellule étant carrée, la distance balistique à la fréquence harmonique est identique du point focal à la face de sortie de la cellule. La condition $l^{(\omega)}, l^{(2\omega)} < L$ où L est la longueur du chemin balistique dans la cellule n'est obtenue que pour les photons harmoniques et dans le cas où la concentration en nanosphères de latex est supérieure à la valeur seuil critique de $c_{crit}^{(2\omega)} = 68 \times 10^9$ particules/cm³.

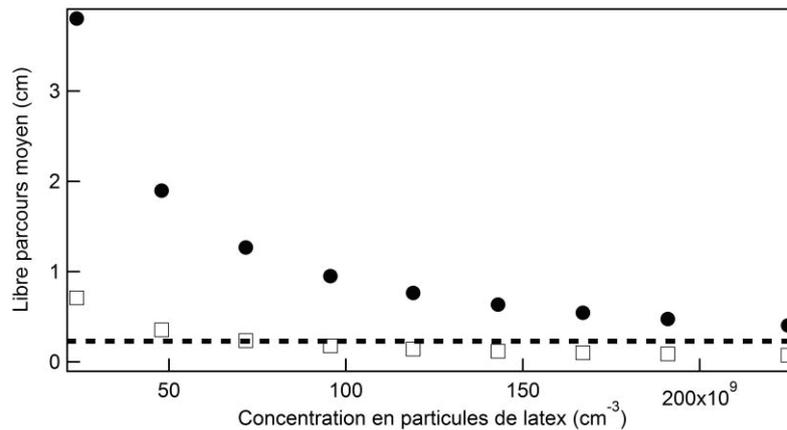


Figure 40 : Libre parcours moyen des photons aux fréquences fondamentale (cercles pleins) et harmonique (carrés évidés) dans la cellule en fonction de la concentration des nanoparticules de latex. La ligne horizontale en pointillés noirs correspond au chemin balistique dans la cellule.

L'intensité SHG diffusée a alors été mesurée à la longueur d'onde harmonique, c'est-à-dire 400 nm, en fonction de la concentration en nanosphères de latex, voir Figure 41. Ces intensités sont déterminées à partir de l'ajustement gaussien d'un spectre en longueur d'onde autour de 400 nm. Une telle opération est essentielle pour correctement déterminer l'intensité non linéaire diffusée sans contribution non souhaitée d'un fond de luminescence large bande. Cette procédure d'ajustement est de plus nécessaire lors des acquisitions à forte concentration en nanosphères de latex afin de bien s'assurer qu'une intensité SHG diffusée est bien détectée. Aux faibles concentrations de nanosphères de latex, l'intensité SHG mesurée décroît de manière exponentielle avec un taux de décroissance $c_{decroissance}^{(2\omega)} = 8.3 \times 10^{10}$ particules/cm³, valeur obtenue par un ajustement exponentiel sur les cinq premières concentrations en nanoparticules de latex. Cette décroissance est principalement due à la perte des photons balistiques, aux fréquences fondamentale et harmonique, dans la cellule. Par photons balistiques, on entend ici les photons se propageant en ligne droite, à la fréquence fondamentale, de la face d'entrée de la cellule directement au point focal, et à la fréquence harmonique, directement du point focal, où la conversion de fréquence SHG est effectuée, à la face de sortie de la cellule. Ces photons sont appelés balistiques quand bien même ils subissent un événement unique de diffusion non

linéaire par les nanoparticules métalliques dans le volume focal du laser. La perte possible de photons due à l'absorption ou la diffusion par les nanoparticules d'argent est ici considérée négligeable du fait des faibles sections efficaces des processus de diffusion et d'absorption linéaires. Ces photons balistiques ne subissent ainsi aucun processus de diffusion linéaire sur les nanosphères de latex. Le déclin initial de l'intensité SHG aux faibles concentrations de latex est ainsi attribué à la perte de l'intensité des faisceaux fondamental et harmonique due à la présence des particules de latex. Plus précisément, cette perte est attribuée à des événements de diffusion linéaire sur les nanosphères de latex aux deux fréquences concernées.

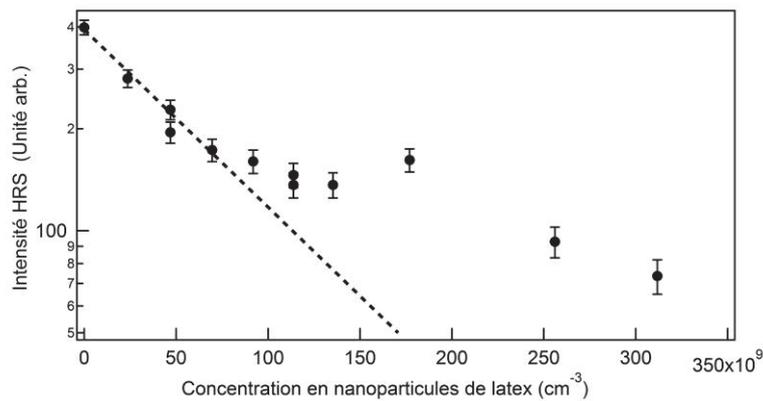


Figure 41 : Intensité SHG diffusée en fonction de la concentration en nanosphères de latex. Le déclin en pointillés correspond au déclin exponentiel à faible concentration de nanosphères de latex extrapolé à une intensité HRS inexistante.

Une analyse quantitative de ce taux de décroissance est ainsi effectuée en utilisant les sections efficaces de diffusion précédemment mentionnées. On obtient alors une valeur de :

$$c_{\text{décroissance}}^{(2\omega)} = \frac{1}{(\sigma^{(2\omega)} + 2\sigma^{(\omega)})L}$$

On notera la nécessité d'un facteur deux sur le terme à la fréquence fondamentale, car deux photons à la fréquence fondamentale sont impliqués dans le processus de conversion de fréquence. Numériquement, en utilisant les sections efficaces de diffusion linéaire trouvées précédemment lors des mesures d'extinction, on trouve une valeur de $c_{\text{décroissance}}^{(2\omega)} = 4.9 \times 10^{10}$ particules/cm³. Cette valeur attendue est en assez bon accord avec la valeur expérimentale observée aux faibles concentrations de nanosphères de latex.

Cependant, on remarque que la décroissance initiale de l'intensité SHG a tendance à se stabiliser à une valeur non nulle au lieu de suivre une décroissance exponentielle comme attendue sur l'ensemble de la plage de concentration. Cette stabilisation ne peut pas être attribuée aux nanosphères de latex, comme observé par comparaison de l'intensité SHG

IV) Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques en milieu diffusant collectée en présence et en l'absence de particules d'argent, et ce pour la concentration en nanosphères de latex la plus élevée (voir Figure 42).

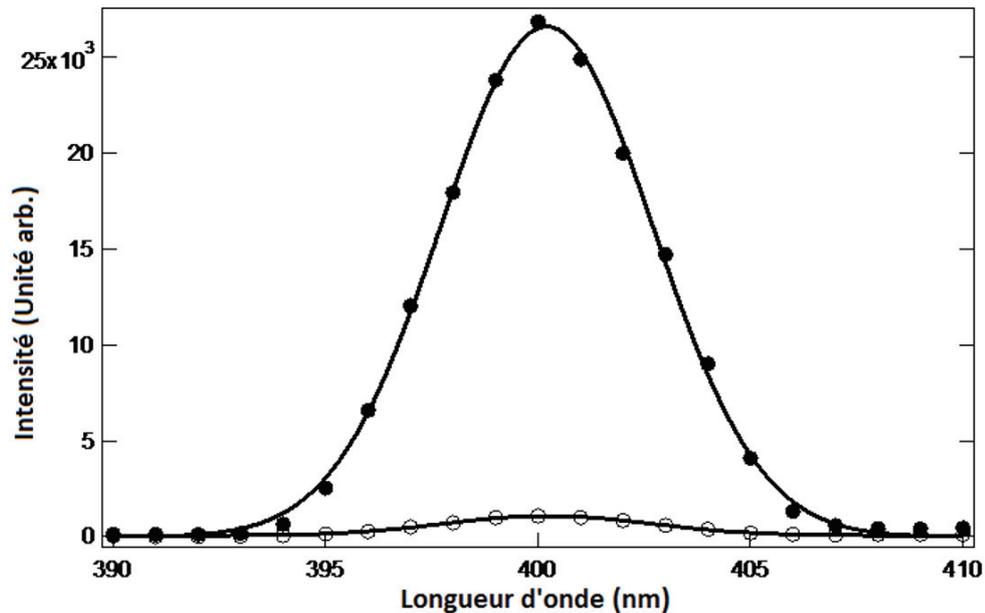


Figure 42 : Intensité SHG mesurée en fonction de la longueur d'onde de détection, pour une longueur d'onde fondamentale de 800 nm, et une concentration de latex de $3.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. En présence d'une concentration de $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ nanosphère d'argent (disques pleins) et en l'absence de nanoparticules d'argent (disques évidés)

En effet, l'ajout de plus particules diffusantes de latex dans la solution ne fait pas décroître l'intensité SHG aussi fortement qu'initialement. Ce résultat démontre qu'un autre phénomène compense les pertes dues à la diffusion linéaire des faisceaux fondamental et harmonique. Le processus de diffusion de second harmonique dans une solution de nanoparticules métallique en suspension est un processus totalement incohérent. Cela a été démontré dans le passé par la dépendance linéaire de l'intensité en fonction de la concentration en nanoparticules métalliques [30]. L'intensité doit aussi dépendre linéairement de la durée de l'impulsion à une intensité crête constante, en supposant qu'il n'y ait pas déplétion de la pompe. La durée de l'impulsion définit le temps d'interaction entre les photons à la fréquence fondamentale et le milieu non linéaire, dans le point focal du faisceau fondamental. Le rapport entre l'intensité harmonique effectivement observée et celle attendue en considérant le processus de diffusion linéaire devient très grand. À la concentration de nanosphères de latex la plus élevée utilisée lors de ces expériences, on s'attendrait à une intensité harmonique nulle. Selon cette interprétation, il apparaîtrait donc que le temps d'interaction a été augmenté. On peut alors suggérer que l'allongement du temps d'interaction entre les photons et le milieu non linéaire dû à la dispersion peut contribuer au comportement observé de l'intensité.

Afin d'évaluer l'augmentation du temps d'interaction, on peut essayer de discuter, de manière qualitative, les résultats à la plus haute concentration en nanosphères de latex à l'aide de l'approximation de la diffusion pour le transport de la lumière. C'est une forte approximation, car le libre parcours moyen des photons est toujours trop grand à cette concentration en nanosphères de latex pour que ce régime de diffusion soit réellement atteint. Ainsi, si on considère que le régime de diffusion est développé dans l'ensemble de la cellule, le coefficient de diffusion D peut être écrit comme $L = \sqrt{D\tau}$ où L est la longueur de la cellule et τ est défini comme le temps que mettent les photons à être diffusés de la face d'entrée de la cellule à travers de la totalité de la longueur de la cellule. En l'absence de particules de latex, le temps d'interaction dans la cellule est $\tau_0 = L/v$ où v est la vitesse de la lumière dans la solution aqueuse. Le rapport entre le temps d'interaction en présence et en absence de nanosphères de latex est donc : $\tau/\tau_0 \propto L/l^{(\omega)}$, en utilisant la relation $D = vl^{(\omega)}/3$ pour la constante de diffusion [26]. On ne considère ici que le libre parcours moyen à la fréquence fondamentale, car on ne tient compte ici que des photons à la fréquence fondamentale.

Ce modèle simple prédit un étalement du temps d'interaction dans ce cas d'un facteur d'environ 10 pour la plus forte concentration en nanosphères de latex. D'autres facteurs doivent cependant être pris en considération pour la section efficace SHG. Par exemple, la direction de propagation des photons devient aléatoire dans le régime diffusif alors qu'elle ne l'est pas dans le cas du régime balistique et la densité volumique de photons décroît alors. Par conséquent, la section efficace non linéaire doit être recalculée, car elle est déterminée pour une direction bien définie du faisceau fondamental. Les résultats expérimentaux montrent clairement qu'une amélioration de cette description est nécessaire.

C) SHG résolue en polarisation

Afin d'approfondir l'étude sur ces milieux diffusants, nous avons effectué des mesures d'intensité SHG résolue en polarisation en fonction de la polarisation de l'onde incidente (voir Chapitre I). La Figure 43 procure deux représentations de l'intensité SHG résolue en polarisation pour une concentration nulle et une forte concentration en nanosphères de latex. L'intensité SHG résolue en polarisation mesurée est donnée par :

$$I_{HRS}^{\Gamma}(\gamma) = a_{\Gamma}\cos^4\gamma + b_{\Gamma}\cos^2\gamma\sin^2\gamma + c_{\Gamma}\sin^4\gamma$$

où a_{Γ} , b_{Γ} etc c_{Γ} sont des coefficients réels. Du fait du diamètre de 80 nm des nanosphères d'argent, l'approximation dipolaire électrique n'est plus valide, et les effets de retard doivent

IV) Génération de second harmonique de nanoparticules métalliques en milieu diffusant être pris en compte. Dans ce cas, il est possible de décrire les courbes de polarisation avec le seul paramètre ζ_{Γ} que l'on peut écrire en fonction des coefficients a_{Γ} , b_{Γ} et c_{Γ} sous la forme :

$$\zeta_{\Gamma} = 1 - \frac{a_{\Gamma} + c_{\Gamma}}{b_{\Gamma}}$$

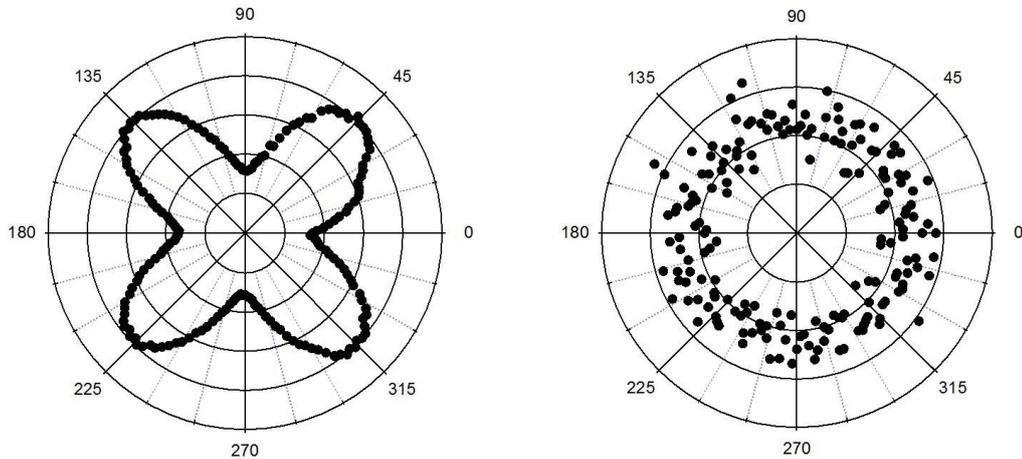


Figure 43 : Courbes polaires de l'intensité SHG en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente en l'absence de nanosphères de latex (gauche) et pour une concentration de 1.67×10^{11} part./cm³ de nanosphères de latex (droite).

Dans le cas d'une nanosphère d'argent de 80 nm parfaite, la réponse SHG attendue est celle d'un pur quadrupôle électrique et le paramètre ζ_{Γ} peut prendre des valeurs proches de l'unité en l'absence de nanosphères de latex dans la solution. Cependant, ce paramètre devient nul pour une réponse non polarisée [8], [31]. Sur le graphe de gauche de la Figure 43, en l'absence de nanosphères de latex, les photons suivent un régime purement balistique et le paramètre ζ_{Γ} atteint la valeur de 0.73. Ce paramètre décroît jusqu'à la valeur de seulement 0.1 pour une concentration de nanosphères de latex de 1.67×10^{11} part./cm³. La Figure 44 décrit alors la perte de l'état de polarisation des photons harmoniques en fonction de la concentration en nanosphères de latex.

Deux cas extrêmes peuvent être discutés. Dans le premier, la perte de la polarisation peut être due à la diffusion linéaire des photons harmoniques alors que les photons fondamentaux suivent un régime balistique. Dans ce cas, on considère que la diffusion des photons harmoniques détruit leur état bien défini de polarisation. La perte de la polarisation peut également être due à la diffusion linéaire des photons fondamentaux avant qu'ils n'effectuent des événements non linéaires de diffusion de second harmonique. Ils suivent ensuite un régime balistique à la fréquence harmonique. Dans ce cas, on considère que la diffusion des photons fondamentaux

détruit leur état bien défini de polarisation. Il est également possible que la diffusion linéaire intervienne à la fois à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique. Dans tous les cas, nous considérons ici que la diffusion linéaire ne supprime pas les photons des faisceaux directs ou balistiques. Dans tous les cas, la diminution du paramètre ζ_{Γ} indique une transition d'un régime purement balistique à un régime de diffusion.

Numériquement, la constante de décroissance pour le paramètre ζ_{Γ} est $c_{\zeta_{\Gamma} decay}^{(2\omega)} = 5.5 \times 10^{10}$ part./cm³. Cette constante de décroissance est proche de celle déterminée en utilisant la section efficace de diffusion linéaire obtenue à la fréquence fondamentale et harmonique. Elle est aussi proche de celle caractérisant la décroissance initiale de l'intensité SHG avec la concentration en nanosphères de latex.

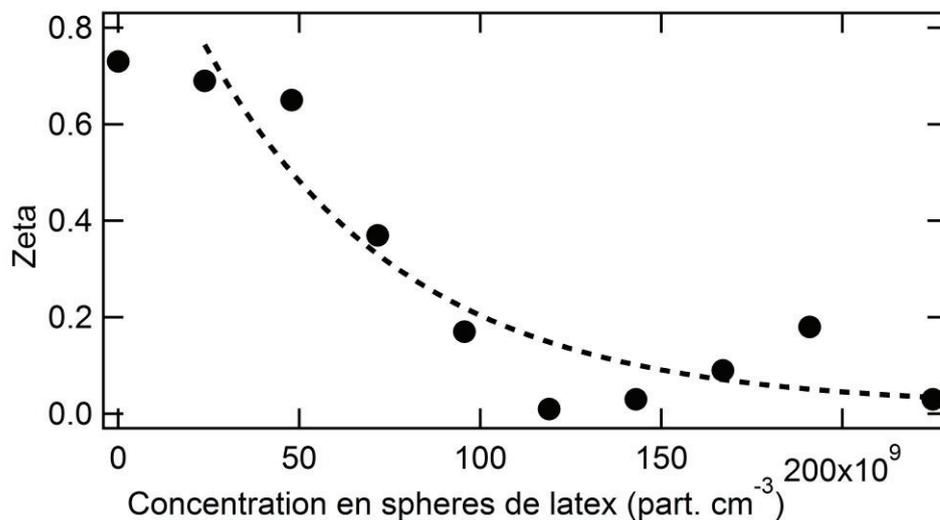


Figure 44 : Paramètre ζ_{Γ} en fonction de la concentration en nanosphères de latex. En cercles pleins les valeurs expérimentales, en hachuré l'ajustement théorique.

D) Conclusions

Nous avons étudié la diffusion du second harmonique de nanosphères d'argent en fonction de la concentration en particules de latex dans la solution. Nous avons, à l'aide des mesures d'intensité et de polarisation de l'intensité harmonique, pu observer la transition entre un régime purement balistique et un régime dans lequel la diffusion est très importante.

Nous avons pu observer que, pour des concentrations en particules de latex élevées, l'intensité SHG n'est pas totalement nulle. En effet, un signal résiduel non polarisé peut être mesuré. Nous suggérons ainsi que le temps d'interaction des photons fondamentaux avec le milieu diffusant et non linéaire pourrait être allongé et donc induire un signal SHG plus intense que prévu. Cette

observation pour un processus non linéaire dans un milieu désordonné ouvre de nouvelles possibilités pour les études des processus optiques non linéaires dans ces milieux. Une application directe pourrait être les tissus biologiques ou bien les systèmes aléatoires.

V) Conclusion

Ce chapitre est centré sur la génération de second harmonique par des nanoparticules métalliques. Dans un premier temps, nous avons discuté de la reproductibilité d'un nouveau montage expérimental en rétro-réflexion permettant de systématiser l'étude de solutions inconnues. Bien que pouvant être amélioré, ce montage permet d'obtenir des résultats en accord avec les expériences précédemment effectuées dans l'équipe et rapportées dans la littérature.

Néanmoins, afin d'approfondir la compréhension de la réponse des nanoparticules à l'aide des éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité, nous avons mis en place la possibilité de réaliser des mesures HRS avec d'autres angles d'incidence par rapport à la détection. En plus de la configuration usuelle à 90° , nous avons désormais la possibilité d'effectuer des mesures à 180° (en transmission) et 135° avec des polarisations d'excitation linéaires et elliptiques. Des mesures sur l'eau, le DiA et des nanoparticules d'or de diamètre 5 et 10 nm ont été effectuées dans ce but. Néanmoins, la théorie permettant de comprendre l'ensemble des résultats expérimentaux n'est pas encore tout à fait développée. Elle nécessitera de prendre en compte des travaux antérieurs de la littérature ayant montré l'utilité de passer en symétrie sphérique [32].

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'intensité du signal de second harmonique en présence d'ajouts de particules diffusantes dans une solution de nanoparticules d'argent de diamètre 80 nm. L'ajout de ces particules diffusantes a pour effet de diminuer l'intensité diffusée et de faire perdre l'état de polarisation du le signal détecté. Néanmoins, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le signal HRS généré ne décroît pas jusqu'à zéro. En effet, une intensité est toujours collectée malgré les multidiffusions des photons aux fréquences fondamentales et harmoniques dans la solution étudiée. Deux modèles sont proposés, balistique qui permet de bien expliquer la décroissance initiale de l'intensité HRS avec la concentration en particules diffusantes, et un modèle extrême de diffusion de photons. Ce dernier régime n'est pas atteint et un modèle décrivant le régime de diffusion étudié n'est pas encore disponible. Il reste à développer ce modèle à l'aide de spécialistes du domaine.

VI) Bibliographie

- [1] J. P. Nedderson, S. A. Mounter, J. M. Bostick, and C. K. Johnson, “Nonresonant hyper-Raman and hyper-Rayleigh scattering in benzene and pyridine,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 9, p. 4719, 1989.
- [2] H. Wang, E. C. Y. Yan, E. Borguet, and K. B. Eisenthal, “Second harmonic generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 15–20, Aug. 1996.
- [3] E. C. Hao, G. C. Schatz, R. C. Johnson, and J. T. Hupp, “Hyper-Rayleigh scattering from silver nanoparticles,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 13, pp. 5963–5966, 2002.
- [4] J. Nappa, G. Revillod, J.-P. Abid, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, H. H. Girault, and P. F. Brevet, “Hyper-Rayleigh scattering of gold nanorods and their relationship with linear assemblies of gold nanospheres,” *Faraday Discuss.*, vol. 125, pp. 145-156-219, 2004.
- [5] J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 16, p. 165407, Apr. 2005.
- [6] I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Multipolar Contributions of the Second Harmonic Generation from Silver and Gold Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 26, pp. 9044–9048, Jul. 2007.
- [7] G. Revillod, J. Duboisset, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Multipolar contributions to the second harmonic response from mixed DiA-SDS molecular aggregates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 7, pp. 2716–2723, 2008.
- [8] J. Nappa, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Second harmonic generation from small gold metallic particles: From the dipolar to the quadrupolar response,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 18, p. 184712, 2006.
- [9] J. Butet, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, and P. F. Brevet, “Interference between selected dipoles and octupoles in the optical second-harmonic generation from spherical gold nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 7, pp. 1–4, 2010.
- [10] K. Clays and A. Persoons, “Hyper-Rayleigh scattering in solution,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, pp. 2980–2983, Jun. 1991.
- [11] P. Galletto, P. F. Brevet, H. H. Girault, R. Antoine, and M. Broyer, “Size dependence of the surface plasmon enhanced second harmonic response of gold colloids: towards a new calibration method,” *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 581–582, 1999.
- [12] F. W. Vance, B. I. Lemon, and J. T. Hupp, “Enormous Hyper-Rayleigh Scattering from Nanocrystalline Gold Particle Suspensions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 50, pp. 10091–10093, Dec. 1998.

- [13] J. Duboisset, G. Matar, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, D. Ficheux, F. Besson, and P. F. Brevet, “First hyperpolarizability of the natural aromatic amino acids tryptophan, tyrosine, and phenylalanine and the tripeptide lysine-tryptophan-lysine determined by hyper-Rayleigh scattering,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 43, pp. 13861–13865, 2010.
- [14] D. S. Wiersma, “The physics and applications of random lasers,” *Nat. Phys.*, vol. 4, no. 5, pp. 359–367, May 2008.
- [15] B. Redding, M. A. Choma, and H. Cao, “Speckle-free laser imaging using random laser illumination,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 6, pp. 355–359, Apr. 2012.
- [16] V. M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media*, vol. 158. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [17] A. S. L. Gomes, M. T. Carvalho, C. T. Dominguez, C. B. de Araújo, and P. N. Prasad, “Direct three-photon excitation of upconversion random laser emission in a weakly scattering organic colloidal system,” *Opt. Express*, vol. 22, no. 12, p. 14305, Jun. 2014.
- [18] V. E. Kravtsov, V. M. Agranovich, and K. I. Grigorishin, “Theory of second-harmonic generation in strongly scattering media,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 10, pp. 4931–4942, Sep. 1991.
- [19] V. M. Agranovich and V. E. Kravtsov, “Nonlinear backscattering from opaque media,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 16, pp. 13691–13694, Jun. 1991.
- [20] A. Heiderich, R. Maynard, and B. A. van Tiggelen, “Coherent backscattering in nonlinear media,” *Opt. Commun.*, vol. 115, no. 3–4, pp. 392–400, Mar. 1995.
- [21] V. Magni, G. Cerullo, S. De Silvestri, O. Svelto, L. J. Qian, and M. Danailov, “Intracavity frequency doubling of a cw high-power TEM₀₀ Nd:YLF laser,” *Opt. Lett.*, vol. 18, no. 24, p. 2111, Dec. 1993.
- [22] P. Hewageegana and V. Apalkov, “Second harmonic generation in disordered media: Random resonators,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 7, p. 75132, Feb. 2008.
- [23] V. Roppo, D. Dumay, J. Trull, C. Cojocar, S. M. Saltiel, K. Staliunas, R. Vilaseca, D. N. Neshev, W. Krolikowski, and Y. S. Kivshar, “Planar second-harmonic generation with noncollinear pumps in disordered media,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 18, p. 14192, Sep. 2008.
- [24] R. Fischer, S. M. Saltiel, D. N. Neshev, W. Krolikowski, and Y. S. Kivshar, “Broadband femtosecond frequency doubling in random media,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 19, p. 191105, 2006.
- [25] S. Faez, P. M. Johnson, D. A. Mazurenko, and A. Lagendijk, “Experimental observation of second-harmonic generation and diffusion inside random media,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 26, no. 2, p. 235, Feb. 2009.
- [26] E. V. Makeev and S. E. Skipetrov, “Second harmonic generation in suspensions of spherical particles,” *Opt. Commun.*, vol. 224, no. 1–3, pp. 139–147, Aug. 2003.

- [27] K. M. Yoo, S. Lee, Y. Takiguchi, and R. R. Alfano, “Search for the effect of weak photon localization in second-harmonic waves generated in a disordered anisotropic nonlinear medium,” *Opt. Lett.*, vol. 14, no. 15, p. 800, Aug. 1989.
- [28] S. K. Kurtz and T. T. Perry, “A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 8, p. 3798, 1968.
- [29] I. Aramburu, J. Ortega, C. L. Folcia, and J. Etxebarria, “Second-harmonic generation in dry powders: A simple experimental method to determine nonlinear efficiencies under strong light scattering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 7, p. 71107, Feb. 2014.
- [30] J. Duboisset, I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, “Single Metallic Nanoparticle Sensitivity with Hyper Rayleigh Scattering,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 31, pp. 13477–13481, Aug. 2009.
- [31] J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal, and T. F. Heinz, “Second-Harmonic Rayleigh Scattering from a Sphere of Centrosymmetric Material,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 20, pp. 4045–4048, Nov. 1999.
- [32] V. Ostroverkhov, R. G. Petschek, K. D. Singer, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, S.-X. Wang, and L. C. Chien, “Measurements of the hyperpolarizability tensor by means of hyper-Rayleigh scattering,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 17, no. 9, p. 1531, 2000.