



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **22 septembre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur LE BRETON Guillaume**

Titre de la thèse : « *Génération de Second Harmonique non-résonnant de liquides : de la Réponse Moléculaire à la Mesure Expérimentale* »

Résumé



L'organisation des liquides aux échelles moléculaires joue un rôle primordial dans de nombreux phénomènes physiques, chimiques ou biologiques. La structure et la dynamique des liquides ont été intensivement étudiés, aussi bien expérimentalement, par des méthodes de diffusion de neutrons, rayons X ou de spectroscopie infrarouge, que théoriquement, via les théories de physique des liquides, ou bien numériquement par dynamique moléculaire par exemple. Dans ce contexte, nous avons appliqué la technique de Génération de Second Harmonique (SHG) pour sonder la structure de liquide de l'interface au volume. En effet, cette technique d'optique non linéaire est intrinsèquement sensible aux interfaces, mais également à l'organisation des espèces ou à leur environnement électrostatique. L'utilisation de la SHG est de plus en plus répandue même si de nombreuses questions subsistent quant à l'interprétation des résultats. En effet, la réponse individuelle des molécules est complexe et dépend fortement de son environnement.

L'apport principal de cette thèse est le développement et l'utilisation de modélisation multiéchelle dans le but de mieux comprendre les signaux SHG émis par des liquides, en volume ou aux interfaces. Cette thèse est le fruit d'une collaboration étroite entre plusieurs équipes de l'Institut Lumière Matière mêlant modélisation et expérience. Elle peut se décomposer suivant 2 parties: numérique et expérimentale.

La première partie s'intéresse au lien entre la réponse SHG des molécules individuelle et les signaux expérimentaux observés. Une méthode numérique multiéchelle a été développée et appliquée en volume et à l'interface liquide-gaz. Elle se base sur la résolution des degrés de liberté électroniques d'une molécule au niveau quantique tout en prenant en compte son environnement - c'est-à-dire l'effet de la phase condensée. Pour ce faire, j'ai effectué une implémentation robuste et automatique de cette méthode via le développement d'un code, nommé FROG. Ce travail a permis de déterminer de nombreuses valeurs microscopiques relatives à la réponse SHG de l'eau: la première hyperpolarisabilité aux ordres dipolaire et quadrupolaire ainsi que la seconde hyperpolarisabilité en phase liquide et ceci aux fréquences optiques. Au-delà de la comparaison avec les résultats expérimentaux, nous avons testé et quantifié de nombreuses hypothèses couramment utilisées, parfois en les confirmant, en y apportant un nouvel éclairage ou en les réfutant. Enfin, nous avons pu reproduire quantitativement, et sans paramètre ajustable, les résultats expérimentaux de SHG en volume pour l'eau pure.

La partie expérimentale propose un nouveau montage ayant pour but de confiner des liquides entre 2 surfaces de verre et de sonder ce système par SHG. Ce montage se base sur le dispositif déjà bien établi d'Appareil à Force de Surface (SFA).

L'apport de la microscopie SHG pourrait nous permettre d'obtenir de nouvelles informations quant à l'évolution de la structure des liquides lors du confinement. Aujourd'hui nous sommes capables de mesurer la réponse SHG de films de liquide d'épaisseur de l'ordre de la dizaine de micromètres. Ces résultats préliminaires sont prometteurs et confirment la faisabilité de ce montage.