

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **26 juin 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Fabien RONDEPIERRE**

Titre de la thèse : Corrélations orientationnelles des liquides explorées par diffusion de seconde harmonique

Résumé



Le doublage de fréquence, ou génération de second harmonique (SHG), phénomène par lequel deux photons de fréquence fondamentale sont convertis en un photon à la fréquence harmonique, est interdite dans les matériaux possédant une symétrie présentant un centre d'inversion. Ce phénomène est donc principalement exploité pour la conversion de fréquence dans des cristaux en physique des lasers non centrosymétriques ou pour sonder les interfaces. Cependant, les liquides, bien que présentant une symétrie d'inversion à l'échelle macroscopique, subissent des fluctuations instantanées d'orientation moléculaire qui brisent localement cette symétrie. De ce fait, un intérêt croissant s'est récemment porté sur l'étude des corrélations moléculaires à l'échelle nanométrique au moyen de la diffusion de second harmonique (SHS), notamment dans l'eau et les électrolytes. Des corrélations d'orientation à longue portée ont été observées grâce à la SHS résolue en polarisation, opérée dans une configuration à angle droit. Ces corrélations s'étendent sur plusieurs dizaines de nanomètres et résultent de la présence d'un moment dipolaire permanent élevé de la molécule d'eau ainsi que des liaisons hydrogène entre les molécules. Elles se manifestent alors sous la forme d'une déviation par rapport à la SHS incohérente, également appelée diffusion Hyper-Rayleigh (HRS). Au cours de ce travail de thèse, nous avons déterminé expérimentalement les corrélations à longue portée dans l'eau pure et avons analysé leurs modifications dans les solutions aqueuses d'électrolytes, où elles sont progressivement remplacées par des corrélations induites par l'hydratation des ions, en fonction de la concentration en sel. Nous avons observé en particulier que la corrélation à longue portée, présente dans l'eau pure, disparaît brusquement et cède la place à une corrélation de plus courte portée, centrée autour des ions, à mesure que la concentration en sel augmente. Afin de quantifier ces corrélations d'orientation, nous avons développé une description théorique de l'intensité de la diffusion de seconde harmonique résolue en polarisation, en fonction des invariants rotationnels décrivant les interactions intermoléculaires dipolaires et octupolaires. Une étude a été menée sur l'eau pure pour deux configurations angulaires distinctes de diffusion : la géométrie à angle droit et la géométrie en transmission, offrant ainsi de nouveaux éléments de compréhension du phénomène. Des expériences ont également été réalisées sur des solutions

electrolytiques des sel de chlorure de sodium et de lithium, couvrant une large gamme de concentrations, de solutions très diluées jusqu'à des concentrations très élevées. Les développements théoriques de la réponse SHS sur l'ensemble de cette gamme de concentrations ont été réalisés et seront présentés, mettant en évidence une évolution significative des effets d'écrantage induits par les ions ainsi qu'une signature de la nature des ions eux-mêmes.

Mots-clés : second,harmonique,corrélation,liquide,diffusion